

Қазақстан Республикасы  
Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті

ӘОЖ 66.097:662.749:665.6

Қолжазба құқығында

## **ТЯНАХ САЙРАГУЛ**

**Біріншілік таскөмір шайырын және мұнай шламын  
гидроконверсиялауға арналған микросиликатқа негізделген  
нанокатализатор**

8D05301 – Химия

Философия докторы (PhD)  
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер  
химия ғылымдарының докторы,  
профессор  
Байкенов М.И.

химия ғылымдарының кандидаты,  
қауымдастырылған профессор  
Мусина Г.Н.

PhD,  
профессор  
Ма Фэнь Юн  
(Шыңжаң университеті)

химия ғылымдарының докторы,  
профессор  
Гюльмалиев А.М.  
(РҒА А.В. Топчиев атындағы МХСИ)

Қарағанды 2024

## МАЗМҰНЫ

<b>НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР</b> .....	4
<b>БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР</b> .....	5
<b>КІРІСПЕ</b> .....	6
<b>1 ӘДЕБИЕТТІК ШОЛУ</b> .....	14
1.1 Төмен температуралы таскөмір шайырының жалпы сипаттамасы және өңдеу әдістері.....	14
1.2 Мұнай шламының жалпы сипаттамасы және өңдеу әдістері.....	17
1.3 Ауыр көмірсутекті шикізатты гидрлеу реакциясындағы наногетерогенді катализдің ерекшеліктері.....	21
1.4 Ауыр көмірсутекті шикізаттың термиялық деструкция кинетикасы.....	31
<b>2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ</b> .....	35
2.1 Бастапқы заттар мен реагенттердің сипаттамасы.....	35
2.1.1 Төмен температуралы таскөмір шайыры және физика-химиялық қасиеттері.....	35
2.1.2 Мұнай шламдарының физика-химиялық сипаттамалары (Атасу-Алашанькоу).....	36
2.2 Нанокатализаторларды дайындау әдістемесі.....	37
2.2.1 Микросиликат негізінде катализаторлар дайындау.....	37
2.2.2 Дайындалған катализаторлардың бөлшектерінің өлшемін анықтау.....	38
2.2.3 Катализаторлардың беттік қабатын анықтау әдістемесі.....	40
2.3 Тәжірибелердің аппаратурасы мен әдістемесі.....	40
2.3.1 ТТТКШ және мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) дифференциалдық термиялық анализі.....	40
2.3.2 Термобағдарламаланған десорбция әдісі.....	41
2.3.3 Нанокатализатордың термобағдарламаланған тотықсыздандыру әдісі.....	41
2.3.4 Мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизациясы.....	42
2.3.5 Хромато-масс-спектрометриялық анализ.....	42
2.3.6 Мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) кең фракциясының кинематикалық тұтқырлығын анықтау.....	43
2.4 Өлшеу нәтижелерінің қателігін есептеу.....	43
<b>3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ</b> .....	45
3.1 Құрамында никель, кобальт және темір бар нанокатализаторлардың қатысуымен жүргізілетін біріншілік таскөмір шайырының термиялық ыдырауы.....	45

3.2	Никель, кобальт және темір қондырылған микросиликат пен мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) термолиз процесін кинетикалық зерттеу.....	57
3.2.1	Дайындалған нанокатализаторлардың абсорбциясы және термобағдарламаланған десорбциясы.....	65
3.2.2	Құрамында никель, кобальт және темір бар нанокатализаторлардың қатысуымен мұнай шламының термолиз процесінің кинетикасы.....	72
3.3	Металдар қондырылған нанокатализаторлардың қатысуымен жүргізілетін төмен температуралы шайырлардың термиялық деструкциясының кинетикасы.....	80
3.4	Мұнай шламын (Атасу-Алашанькоу) каталикалық гидрогенизациялау процесінің оңтайлы шарттарын анықтау.....	86
3.5	Кластерлік ассоциация негізіндегі мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) орта фракциясының тұтқырлық моделі.....	95
	<b>ҚОРЫТЫНДЫ</b>	106
	<b>ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ</b> .....	111
	<b>ҚОСЫМША А – Мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизатының жеңіл және орта фракцияларының хроматограммалары</b> .....	129

## НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

МЕМСТ 2146-2017. Төмен температуралы таскөмір шайыры. Су мөлшерін анықтау

МЕМСТ 33-2016. Мұнай шламы. Кинематикалық тығыздықты анықтау.

МЕМСТ 9965-76 Мұнай өңдеу зауыттарына арналған мұнай (техникалық шарттар).

МЕМСТ 2477-2014. Мұнай және мұнай өнімдері. Су мөлшерін анықтау әдісі.

МЕМСТ 2642.2-2014 Отқа төзімді және отқа төзімді шикізаттар. Термиялық өңдеу (күйдіру) кезіндегі массаның өзгеруі салыстырмалы анықтау әдісі.

МЕМСТ 2517-2012. Мұнай және мұнай өнімдері. Сынама алу әдістері.

МЕМСТ 3900-85. Мұнай және мұнай өнімдері. Тығыздықты анықтау әдістері.

МЕМСТ 2177-99 (ИСО 3405-88). Мұнай өнімдері. Фракциялық құрамды анықтау әдістері.

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

АКШ	– ауыр көмірсутекті шикізат
АҚ	– акционерлік қоғам
АД	– анықтамалық дерек
АҚШ	– Америка Құрама Штаттары
БТКШ	– біріншілік таскөмір шайыры
БЭТ	– Брунауэр-Эммет-Теллер
ДТА	– дифференциалдық термиялық анализ
ЖШС	– жауапкершілігі шектеулі серіктестік
ЖТТКШ	– жоғары температуралы таскөмір шайыры
ККШ	– күйдіру кезіндегі шығын
ҚХР	– Қытай Халық Республикасы
МШ	– мұнай шламы
ТТТКШ	– төмен температуралы таскөмір шайыры
м.а.б.	– массаның атомдық бірлігі
МЕМСТ	– мемлекеттік стандарт
МАЭС	– многоканальный анализатор эмиссионных спектров (эмиссионды спектрдің көпканалды анализаторы)
ОФУ	– Озавы-Флинн –Уолл әдісі
ПМР	– протонды магниттік резонанс
РФА	– рентгенфазалық анализ
РФТ	– рентгендік флуоресценттік талдау
СРМ	– көпканалды рентгендік спектрометр (спектрометр рентгеновский многоканальный)
СЭМ	– сканирлеуші электронды микроскопия
ТБД	– термобағдарламаланған десорбция әдісі
ТГ	– термогравиметрия
ТГА	– термогравиметриялық анализ
ТМД	– Тәуелсіз Мемлекеттер Достығы
ТКАМ	– тұтқырлықтың кластерлік-ассоциативті моделін (кластерно-ассоциатная модель вязкости)
х.т.	– химиялық таза
ХМС	– хромато-масс-спектрометрия
ЫДТЖ	– ықтималдық-детерминирленген тәжірибелік жоспарлау бағдарламасы арқылы өңделді (вероятностно-детерминированного планирования эксперимента)
DAEM	– бөлінген активтендіру энергиясының моделі; (distributed activation energy model)

## КІРІСПЕ

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы.** Жұмыс никель, кобальт және темір микросиликаты қондырылған нанокатализаторларды пайдалана отырып, біріншілік таскөмір шайырлары мен мұнай шламдарының гидроконверсиялық процесін зерттеуге арналады.

**Диссертациялық жұмыс өзектілігі.** Қазіргі уақытта көбінесе мұнай құбырлары арқылы тасымалдау кезінде пайда болатын, сондай-ақ құрамында бағалы көмірсутектері бар мұнай шламы сияқты өндірістік қалдықтар түрінде жоғалатын табиғи ресурстарды тиімді пайдалану үрдісі өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Әлемдік мұнай өнеркәсібі әр жыл сайын бір миллиард тоннадан астам мұнай шламын өндіреді. Бұл қоршаған ортаға және адам денсаулығына айтарлықтай қауіп төндіреді, өйткені мұнай шламының құрамында бактериялар, паразиттер, ауыр металдар және инертті қатты заттардан құралатын әртүрлі органикалық және бейорганикалық қосылыстар бар. Мұнай қалдықтарын өңдеу әдісін таңдау үрдісі көбінесе олардың құрамына және мұнай өнімдерінің мөлшеріне байланысты болып табылады. Газ тәріздес және сұйық отынды өндіретін термиялық өңдеу үрдістері экономикалық тұрғыда ең үнемді болып саналады. Сонымен қатар, мұнай қалдықтарын ұтымды пайдалану жолдарын табу мұнай шикізатын барынша пайдалануды қамтамасыз ететін ресурстарды үнемдейтін технологияларды дамытуға әкелуі мүмкін. Сәйкес зерттеулер вакуумдық қалдықтарды, төмен температуралы таскөмір шайырларын және мұнай шламдарын қоса алғанда, ауыр мұнай қалдықтарын өңдеуге байланысты жоғарғы энергия шығынын атап көрсетті. Соңғы жылдары мұнай шламын және төмен температуралы таскөмір шайырларын өңдеу үрдістерінің көптеген әдістері әзірленуде. Десе де, мұнай шламы мен төмен температуралы таскөмір шайырларын өңдеу үрдісіне байланысты жеңіл және орташа фракциялардың түзілуімен мұнай шламы мен төмен температуралы таскөмір шайырларының химиялық ыдырауы және ауыр көмірсутекті шикізаттың термиялық деструкциясын жеңілдету үшін гетерогенді катализаторларды қолдану сияқты әртүрлі физикалық-химиялық процестерді қамтитын тиімді тазарту әдістері әлі де қажет болып табылады.

Қазақстан Республикасында мұнай қалдықтарымен жұмыс істеу тәжірибесі алуан түрлі, атап айтқанда мұнай шламын өндірумен немесе пайдаланумен айналысатын кәсіпорындардың технологиялық ескіруіне байланысты оларды басқарудың бірыңғай кешенді тәсілі жоқ. Дегенмен, қауіпті қалдықтарды өңдеудің инновациялық қондырғыларын қамтитын мұнай шламын кәдеге жарату жөніндегі мемлекеттік бағдарламалар барған сайын жүзеге асырылуда. Бұл бағдарламалардың негізгі мақсаттары экологиялық жағдайды жақсарту, мұнай өңдеу зауыттарын экономикалық тиімділікпен қамдау, сонымен қатар табиғи ресурстардың қауіпсіздігі мен ұтымды пайдаланылуын қамтамасыз ету болып табылады. Сарапшылар бұл салада максималды нәтижелерге қол жеткізу үшін мұнай шламдарын және төмен температуралы таскөмір шайырларын өңдеудің жоғары тиімді әдістерін қалыптастыруға ықпал ете

алатын заманауи технологиялар мен тиімді катализаторларды пайдалану қажет деп санайды. Қазіргі уақытта көптеген мұнай өндіруші кәсіпорындар мұнай шламын тиімді жою мәселесімен бетпе-бет келіп отыр. Каталитикалық гидрогенизациялау әдісі мұнай шламын және төмен температуралы таскөмір шайырларын өңдеудің перспективті әдістерінің бірі ретінде қарастырылады.

Жартылай кокстеу процесі арқылы алынатын төмен температуралы таскөмір шайыры құрамындағы функционалдық топтар мен құрылымдық фрагменттердің құрылымы мен түрі бойынша мұнай шламына өте ұқсас болып келеді. Төмен температуралы таскөмір шайырлары құрамында кең ауқымды молекулалық салмақтағы органикалық заттардың болуымен сипатталады. Осылайша, төмен температуралы таскөмір шайыры мұнай өнімдері мен мұнай-химия шикізатын алудың қайнар көзі болып табылады. «Шұбаркөл Көмір» АҚ-ның төмен температуралы таскөмір шайырларын фракциялары құрамында күкірт пен кокс түзетін заттардың аздығына байланысты жоғары қосымша құнына ие болып табылатын мотор отынын (бензин, дизель отыны, майлау майлары), сондай-ақ мұнай-химия өндірісіне қажетті шикізаттар және химиялық заттарды (бензол, бензол туындылары, фенол, фенол туындылары және нафталин туындылары) алу үшін қолданылады. Шет елдер, сондай-ақ ТМД елдері төмен температуралы таскөмір шайырларды термиялық әдістермен (кокстеу, висбрекинг, ультрадыбыстық кавитация) емес, керісінше гидрогенизациялау процестерімен өңдеу әдістерін ұсынып отыр. Қазіргі уақытта АҚШ, Жапония, ҚХР және Ресей Федерациясы елдерінде төмен температуралы таскөмір шайырларын каталитикалық гидрогенизациялық өңдеу әдісі тек зертханалық және тәжірибелік өнеркәсіптік стендтік жағдайларда жүзеге асырылады. Төмен температуралы таскөмір шайырлар құрамында төмен пиролизді шайырлар мен жалпы фенолдардың жоғары мөлшерде болуына байланысты гидрогенизациялық өңдеуді енгізу процестеріне кедергі келтіреді, сонымен қатар гидрогенизация технологияларын қолдана отырып, төмен температуралы таскөмір шайырларын және мұнай шламдарын өңдеу процесі жаңа, тиімді және таңдамалы нанокатализаторларды әзірлеуді талап ететіні сөзсіз.

Мұнай шламдарын және төмен температуралы таскөмір шайырларды жеңіл және орташа фракцияларға терең өңдеудің өзекті мәселесін шешу жолдарының бірі тиімді нанокатализаторларды әзірлеу үшін перспективті ресурстарды іздеу болып табылады. Ауыр көмірсутек шикізатын өңдеуге арналған жаңа катализаторлар қарапайым және қолжетімді болуы тиіс, ал оларды дайындау әдістері «жасыл химия» қағидаттарына сәйкес келуі міндетті.

Микросиликат – «*Tau-Ken.Temir*» ЖШС Қарағанды кремний зауытының экологиялық және экономикалық тұрғыдан қолжетімді өнімі болып есептеледі. Қазіргі уақытта нанотехнологиялық әдістер катализатор ретінде пайдалануға болатын жоғары реактивтілікке ие металл нанобөлшектерін алуға мүмкіндік береді. VIII топ металдарын (никель, кобальт және темір) микросиликатқа қондыру тәсілі катализаторлардың белсенділігі мен таңдамалылық қасиеттеріне жауап беретін металл нанобөлшектерінің түзілуіне әкеледі.

Сонымен, осы диссертациялық зерттеудің өзекті міндеті – жоғары белсенділік пен таңдамалылық қасиеттерді көрсететін микросиликат негізіндегі катализаторларды әзірлеу болып табылады.

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты** – төмен температуралы таскөмір шайырларды және мұнай шламдарын гидрогенизациялау процесі үшін микросиликатқа қондырылған никель, кобальт және темір негізіндегі нанокатализаторларды пайдаланып, ауыр көмірсутекті шикізаттарды (мұнай шламы және төмен температуралы таскөмір шайырды) термокаталитикалық түрлендіру, сондай-ақ осы катализаторлардың жеңіл фракциялардың шығымына деген әсерін анықтау болып табылады.

#### **Зерттеу міндеттері.**

*Зерттеу мақсатына жету үшін келесі міндеттер қойылды:*

- микросиликаттың, мұнай шламының және металдар (никель, кобальт және темір) қондырылған микросиликаттың жеке және химиялық құрамын анықтау;

- дайындалған нанокатализаторлардың меншікті беттік ауданын, беттік морфологиясын, қондырылған металл нанобөлшектерінің өлшемін, қышқылдық санын, адсорбция изотермаларын, термобағдарламаланған тотықсыздандыру әдісі және термобағдарламаланған десорбциясын анықтау;

- Озава-Флинн-Уолл әдісін қолдана отырып, микросиликатқа қондырылған металдармен (никель, кобальт және темір) әзірленген катализатордың қатысуымен жүргізілетін мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) термиялық деструкциялық кинетикасын зерттеу;

- микросиликатқа қондырылған никель, кобальт және темірдің металл оксидтерінен құралған катализаторлар қатысында төмен температуралы таскөмір шайырларының термиялық деструкциясының кинетикалық параметрлерін келесі әдістермен анықтау: Озава-Флинн-Уолл, интегралдық әдіс және термогравиметриялық талдау қисығындағы иілу нүктесін қолдана отырып, термокинетикалық параметрлерді анықтау әдісі;

- мұнай шламдарын (Атасу-Алашанькоу) каталитикалық гидрогенизациялау процесін жүргізу және катализаторлардың каталитикалық белсенділігін салыстыру (микросиликатқа қолданылған никель мен кобальт) үшін процестің оңтайлы шарттарын, процесті жүргізу параметрлерін: температураны, сутегінің бастапқы қысымын, процестің ұзақтығын, катализатор шығынын анықтау;

- қайнау температурасы 200°C және 200 - 350°C дейінгі мұнай шламы фракциясының жеке және химиялық құрамын анықтау;

- қайнау температурасы 350°C дейінгі мұнай шламының кең фракциясының тұтқырлығының кластерлік-ассоциативті моделін әзірлеу.

**Зерттеу нысаны және пәні.** Зерттеу нысаны Қазақстан Республикасы Батыс Қазақстан мұнайының «Қазтрансойл» кәсіпорнында мұнайды құбыр арқылы тасымалдау кезінде алынған мұнай шламдары болып табылады. Мұнай шламын конверсиялау үшін тасымалдаушы және катализатор ретінде Қарағанды



кремний зауыты «*Tau-Ken.Temir*» ЖШС-нің өнімі (микросиликат) пайдаланылды.

Төмен температуралы таскөмір шайырларының термокинетикалық ыдырау процесін зерттеу үшін «Шұбаркөл Көмір» АҚ-ның кокс-химиялық өндіріс кәсіпорнында көмірді кокстеу процесінде алынған шикізат пайдаланылды.

Зерттеу пәні – мұнай шламы және төмен температуралы таскөмір шайырларын термохимиялық және каталитикалық гидрогенизациялау болып табылады.

**Зерттеу әдістері.** Бастапқы шикізат ретінде алынған төмен температуралы таскөмір шайыры мен мұнай шламын, дайындалған катализаторларды, төмен температуралы таскөмір шайырлары мен мұнай шламының термодеструкциясы және гидрогенизация процестерін зерттеу кезінде келесідей физика-химиялық әдістер пайдаланылды: дифференциалдық термиялық талдау (ДТТ), Озава-Флинн-Уолл әдісі (ОФУ), сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ), рентгендік фазалық анализ (РФА), рентгендік флуоресценттік талдау (РФТ), сканерлеуші зондтық микроскопия (СЗМ), атомды-эмиссиялық спектроскопия (АЭС), Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) әдісі, термобағдарламаланған десорбция әдісі (ТБД), хромато-масс-спектрометрия, ықтималды-детерминацияланған жоспарлау әдісі, термобағдарламаланған тотықсыздандыру әдісі, тұтқырлықтың кластерлік-ассоциативті моделі және эмиссионды спектрдің көпканалды анализатор әдісі.

#### **Алынған нәтижелердің ғылыми жаңалығы.**

- Микросиликаттың, мұнай шламының және металдармен (никель, кобальт және темір) қондырылған микросиликаттың жеке және химиялық құрамы анықталды.

- Дайындалған нанокатализаторлардың меншікті беттік ауданы, беттік морфологиясы, қондырылған металл нанобөлшектерінің өлшемі, қышқылдық саны, адсорбция изотермалары, термобағдарламаланған тотықсыздандыру әдісі және термобағдарламаланған десорбция әдісімен анықталды.

- Алғаш рет Озава-Флинн-Уолл әдісін қолданып, микросиликатқа қондырылған металдармен (никель, кобальт және темір) дайындалған катализатордың қатысуымен мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) термиялық деструкциялық кинетикасы зерттелді.

- Алғаш рет микросиликатқа қондырылған никель, кобальт және темір оксидтерімен дайындалған катализаторлардың қатысуымен төмен температуралы таскөмір шайырының термиялық деструкциясының кинетикалық параметрлері келесі әдістермен анықталды: Озава-Флинн-Уолл, интегралдық әдіс және термогравиметриялық талдау қисығындағы иілу нүктесін қолдана отырып, термокинетикалық параметрлерді анықтау әдісі.

- Алғаш рет мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) каталитикалық гидрогенизациялау процесі үшін, катализаторлардың каталитикалық белсенділігін салыстыру үшін (микросиликатқа қондырылған никель және кобальт) процесстің оңтайлы шарттары, процессті жүргізу параметрлері:

температура, сутегінің бастапқы қысымы, процесс ұзақтығы, катализатор шығыны және уақыт анықталды.

- Алғаш рет қайнау температурасы 200°C және 200 - 350°C дейінгі мұнай шламының фракциясының жеке және химиялық құрамы анықталды.

- Алғаш рет қайнау температурасы 350°C дейінгі мұнай шламының кең фракциясының тұтқырлығының кластерлік-ассоциативті моделі әзірленді.

Бұл диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы никель және кобальт нанобөлшектері орналасқан тасымалдағыш (микросиликат) бетінде белсенді орталықтардың болуымен сипатталатын катализаторларды әзірлеу болып табылады.

Зерттеу нәтижелері мұнай шламын өңдеудің тиімді технологияларын әзірлеу және қоршаған ортаны қорғауды арттыру үшін пайдалы болуы әбден мүмкін.

**Диссертациялық жұмыстың ғылыми зерттеу жұмыстарымен, мемлекеттік бағдарламалармен байланысы.** Жұмыс «Ауыр көмірсутекті шикізатты гидроөңдеудің нанокаталитикалық жүйесі» (2022-2024 жж., мемлекеттік тіркеу нөмірі №0122РК00092 ) атты жоба тақырыбы бойынша іргелі ғылыми-зерттеу бағдарламасы аясында және «Шұбаркөл Көмір» АҚ мұнай тақтатастарын және төмен температуралы фракциялық шайырларды гидродеметаллизациялау» (2023-2025 жж., мемлекеттік тіркеу нөмірі № 0123РК00217) атты жоба тақырыбы бойынша қолданбалы ғылыми-зерттеу бағдарламасы аясында жүргізілді.

Зертханалық талдаулар Томск мемлекеттік университетінің органикалық синтез зертханасы негізінде (Томск қ., Ресей Федерациясы); Томск мемлекеттік университетінің каталитикалық зерттеулер зертханасы негізінде; мұнай химиясы институты, көмірсутектер және мұнайдың жоғары молекулалық қосылыстары зертханасы негізінде (Томск қ., Ресей Федерациясы); «Центргеоланалит» ЖШС (Қарағанды); «Азимут Геология» ЖШС химия-талдау зертханасында (Қарағанды); «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрхимия институты» АҚ және академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті жанындағы химиялық мәселелер ғылыми-зерттеу институты, «Физика-химиялық зерттеулердің әдістері» инженерлік бейіндегі зертханасы, Молекулалық нанофотоника институты; Нанотехнология және функционалды наноматериалдар ғылыми орталығында орындалды.

**Зерттеу жұмысының теориялық және тәжірибелік маңызы.** Бұл зерттеудің теориялық және тәжірибелік маңыздылығы төмен температуралы таскөмір шайыры мен мұнай шламын гидроконверсиялау процесі үшін белсенді металдар қондырылған микросиликат негізіндегі нанокатализаторды әзірлеу және зерттеу болып табылады. Алынған нәтижелер мұнай шламдары мен төмен температуралы таскөмір шайырларды термиялық деструкциялау және гидrogenизациялау механизмдерін түсінуге, Қазақстан Республикасының энергетикалық, мұнай өңдеу және мұнай-химия өнеркәсібі үшін елеулі маңызы бар көмірсутекті материалдарды өңдеудің жаңа әдістерін құруға маңызды үлес қоса алады.

### **Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидаттар:**

1. Озава-Флинн-Уолл әдісімен микросиликатқа қондырылған металдармен (никель, кобальт және темір) әзірленген катализаторды пайдаланып, мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) термиялық ыдырау жылдамдығын зерттеу нәтижелері келтірілді.

Микросиликатқа қондырылған металдардың құрамы (масс.%) сипатталды: сәйкесінше никель – 1.5, кобальт – 1.5, темір – 1.5. Бастапқы мұнай шламының және мұнай шламының катализаторлармен қоспасының активтендіру энергиясының мәндері 59-дан 158 кДж/мольге дейінгі аралықта ауытқыды. Корреляция коэффициентінің мәні ( $R^2 \geq 0,99$ ) тәжірибе нәтижелерімен жақсы сәйкестікті қамтамасыз етеді.

2. Өртүрлі әдістермен, соның ішінде Озава-Флинн-Уолл әдісі, интегралдық әдіс және термогравиметриялық талдау қисығындағы иілу нүктесін пайдалана отырып, термокинетикалық параметрлерді анықтау әдістерін қолдана отырып, микросиликатқа қондырылған никель, кобальт және темір металл оксидтері бар катализаторлардың қатысуымен төмен температуралы таскөмір шайырының термиялық ыдырауының кинетикалық сипаттамаларын зерттеу нәтижелері көрсетілді.

Нанокатализаторсыз төмен температуарлы таскөмір шайырының термиялық деструкциясы үшін активтендіру энергиясы 297,5 кДж/моль, ал нанокатализатор қатысқан кездегі алынған мән сәйкесінше 54,0 кДж/моль құрады. Термиялық деструкция нәтижесінде бастапқы біріншілік таскөмір шайырынан бастап құрамында катализатор мен шайыр бар қоспаларға дейінгі есептелген активтендіру энергиясының және экспоненталық фактордың мәндері сәйкесінше 39,4 кДж/мольден 54,42 кДж/мольге дейін және  $1.86 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ -дан  $1.1 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  дейін артады.

3. Микросиликатқа қондырылған катализаторлардың (1.5 % никель және 1.5% кобальт) каталитикалық белсенділігін салыстыру және мұнай шламын (Атасу-Алашанькоу) каталитикалық гидрогенизациялау үрдісінің оңтайлы шарттары анықталды. Протодьяконов-Малышев әдісімен мұнай шламын каталиткалық гидрогенизациялау үрдісінің оңтайлы шарттары белгіленді: қондырылған нанокатализатордың мөлшері – 1.2-1.5%; бастапқы сутегі қысымы 2.5-3 МПа; температура 400-410°C; процестің ұзақтығы 50-60 минут құрайды. Мұнай шламын гидрогенизациялау үрдісінде жеңіл фракциялардың ең жоғары жиынтық шығымы 62,1% құрады және кинематикалық тұтқырлық мәні 2,2-ден 1,2 мм<sup>2</sup>/с дейін төмендеді.

4. Қайнау температурасы 350°C дейінгі мұнай шламының кең фракциясының тұтқырлығының кластерлік-ассоциативті моделі әзірленді. Алғаш рет тұтқыр ағынның меншікті активтендіру энергиясының мәні  $E/\bar{a}$  сәйкесінше Ван-дер-Ваальс тарту энергиясы 2-20 кДж/моль аймағында қалғандығы анықталды. Френкель теңдеуіне сүйене отырып, мұнай шламы үшін 2,499 кДж/моль, гидрогенизаттың екі фракциясы үшін 2,803 және 3,141 кДж/моль құрайтын активтендіру энергиясының ( $E/\bar{a}$ ) мәндері есептеліп алынды.

**Автордың жеке үлесі** – автор орындалатын диссертациялық жұмыстың алға қойылған міндеттері мен мақсатын белгілеуге; металл қондырылған микросиликатты катализаторларды әзірлеу бойынша және ауыр көмірсутекті шикізатты термокаталитикалық түрлендіруге қолданылған катализаторлардың әсерін зерттеу процестеріне тікелей қатысып, сонымен қатар өз бетінше тәжірибелер жүргізді; катализаторларды және олардың қатысуымен түзілетін өнімдерді зерттеудің физикалық-химиялық әдістерін қолдану арқылы алынған мәліметтерді өңдеуге және түсіндіруге қатысты; әр түрлі ғылыми конференцияларда алынған нәтижелермен бөлісті; ғылыми журналдарда жариялауға дайындалған материалдарды әзірлеумен айналысты.

1. «Determination of optimal conditions for processing oil bottom sediments using electrohydraulic effect» <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.241763>

2. «A kinetic study of the thermal decomposition of primary coal tar in the presence of catalysts with nickel, cobalt, and iron oxides supported onto microsilicate» <https://doi.org/10.3103/S0361521922010086>

3. «Kinetic study of the thermolysis process of oil sludge (Atasu-Alashankou) with nickel, cobalt and iron deposited on microsilicate» <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.255666>

4. «Kinetic of oil sludge thermolysis process in presence of nickel, cobalt and iron-supported microsilicate» <https://doi.org/10.2478/pjct-2023-0030>

5. «Viscosity model for the middle fraction of Atasu-Alashankou oil sludge» <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.04043>

6. «Kinetics of Thermolysis of a Low-Temperature Tar in the Presence of a Catalyzer Agent with Deposited Metals» <https://doi.org/10.31489/2022Ch4/4-22-19>

7. «Determination of Optimal Conditions for Catalytic Hydrogenation of Oil Sludge (Atasu-Alashankou)» <https://doi.org/10.31489/2959-0663/2-23-15> және 6 баяндама тезистерімен халықаралық конференцияларға қатысты.

**Жұмыстың талқылануы мен жариялануы.** Жалпы докторлық диссертацияны орындауды қамтитын докторанттың ғылыми-зерттеу жұмысының орындалуының негізгі нәтижелері 13 басылымда жарық көрді, оның ішінде Web of Science және Scopus деректер қорында индекстелетін рецензияланатын ғылыми басылымдарда 5 мақала: Solid fuel chemistry (IF 0.937, квартиль Q4); Eastern-European Journal of Enterprise Technologies (IF Q2, процентиль 47%, 2021); Eastern-European Journal of Enterprise Technologies (процентиль 51%, IF Q2, 2022); Polish Journal of Chemical Technology (IF Q3, процентиль 41%); Mendeleev Communications (IF Q3, процентиль 47%); ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті бекіткен басылымда 2 мақала (Bulletin of the Karaganda University (IF 0.5, квартиль Q4); Eurasian Journal of Chemistry (IF 0.5, квартиль Q4), халықаралық конференцияларда 6 баяндама тезистері жарияланды.

Жұмыс нәтижелері келесі халықаралық конференцияларда талқыланды: «Микросиликум –катализатор для процесса гидрогенизации антрацена» Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся

химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, (Томск, 2021); «Кинетика термической деструкции низкотемпературной смолы каталитической добавкой с нанесенными металлами» VIII Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», организованная совместно с Казахским национальным университетом им. Аль-Фараби (Факультет химии и химической технологии КазНУ) и Новосибирским государственным техническим университетом (Новосибирск, 2022); «Кинетика термической деструкции первичной каменноугольной смолы в присутствии микросиликата содержащий Ni, Co, Fe» Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, (Томск, 2022); XI Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекислотная химия и экология Кузбасса» «Термическая деструкция нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) в присутствии гетерогенного катализатора» (Кемерово, 2022); XII Международная конференция «Химия нефти и газа», «Кинетика термической деструкции первичной каменноугольной смолы с нанесенными на микросиликат никеля, кобальта и железа» (Томск, 2022); XI Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекислотная химия и экология Кузбасса» «Влияние бинарного катализатора (CoFe) на кинетику термической деструкции нефтешлама (Атасу-Алашанькоу)» (Кемерово, 2023).

**Жұмыстың құрылымы және көлемі.** Диссертациялық жұмыс көлемі 136 бет және стандартты бөлімдерден құралған: нормативтік сілтемелер, белгілеулер мен қысқартулар, кіріспе, әдебиеттік шолу, тәжірибелік бөлім, тәжірибе нәтижелері және оларды талқылау, оның ішінде 21 сурет, 22 кесте, қорытынды, 265 пайдаланылған әдебиеттер тізімі және қосымша.

## 1 ӘДЕБИЕТТІК ШОЛУ

### 1.1 Төмен температуралы таскөмір шайырының жалпы сипаттамасы және өңдеу әдістері

Көмірді пиролиздеу және газдандыру нәтижесінде алынған көмір шайыры ұзақ уақыт бойы нашар қолданылған [1, 2]. Қытай Халық Республикасы (ҚХР) тұрақты даму аясында көмір шайырын жоғары тиімді және таза пайдалану маңызды мәселе болып отыр [2, Р.435-436]. Осыған байланысты көмір шайыры мотор отыны мен мұнай-химия өнімдерін өндіруге арналған мұнай өңдеу зауыттары үшін шикізаттың балама көзіне айналууда. Көмір шайыры алифатты, ароматты, алициклді және гетероциклді қосылыстардан тұратын күрделі қоспа болып табылады [3, 4]. Көмірді пиролиздеу кезінде қолданылатын әртүрлі температуралар мен процестерге байланысты оны жоғары температуралы таскөмір шайырына (ЖТТКШ 900-1000°C), орташа температуралы таскөмір шайырына (ОТТКШ 650-900°C) және төмен температуралы таскөмір шайырына (ТТТКШ 450-650°C) бөлуге болады [5, 6].

ЖТТКШ жоғары тығыздыққа және асфальтендер мен гетероциклді қосылыстардың көптігіне байланысты катализатор мен гидротазарту реакторына қайта өңдеу кезінде қатаң талаптарды қажет етеді, сонымен қатар реакция жылдамдығын бақылау қиын [6, с.3]. Орташа және төмен температуралы таскөмір шайырларының құрамы мен қасиеттері ЖТТКШ-дан ерекшеленеді. Олар оттегі бар қосылыстар мен тізбекті көмірсутектерге бай. Фенол мен оның туындыларының мөлшері 10-30% құрайды. Ауыр мұнайдың мөлшері салыстырмалы түрде аз болғандықтан, орташа және төмен температуралы көмір шайырлары гидротазалау үшін қолайлы [3, с.2]. Көмірсутек шайырларының көпшілігі мономерлер қоспасынан тұрады және оларды молекулалық деңгейде толық сипаттау өте қиын. Шайырлардың сипаттамалары әдетте жұмсарту температурасы, түсі, молекулалық салмағы, балқыманың тұтқырлығы және ерігіштік параметрі сияқты физикалық қасиеттермен анықталады. Бұл қасиеттер өнімділікті болжайды [5, с.3].

ТТТКШ көмір пиролизінің жанама өнімі болып табылады, көбінесе 700°C-тан төмен температурада түзіледі, оның құрамында көмірсутектердің, гетероциклді қосылыстардың және қоспалардың күрделі қоспасы бар, бұл оны тиімді өңдеуді қиындатады. Бұл мәселені шешу үшін әдебиетте әртүрлі өңдеу әдістері зерттелді. 100-ге жуық көмір шайыры зауыттары химиялық шикізат пен басқа да ароматты өнімдер үшін көмір шайырын қайта өңдейді. Қуаттылықтың көп бөлігі ірі болат өндірісі бар индустриалды елдерге тиесілі: Азияда 60%, әсіресе ҚХР, Еуропада 25% және Солтүстік Америкада 10%. Мысалы, Үндістанда ТТТКШ түтінсіз отын алу үшін төмен температуралы көмір карбонизациясының жанама өнімі ретінде алынады [7].

Дистилляция және фракциялау: көмір шайырын өңдеудің алғашқы әдістері оны жеңіл майлар, орташа майлар және ауыр майлар сияқты фракцияларға бөлу

үшін фракциялық дистилляцияны қамтиды. Алайда, бұл әдіс төмен температуралы көмір шайырын қайта өңдеуге шектеулі мүмкіндіктерге ие.

Гидроконверсия, атап айтқанда гидрокрекинг және гидротазарту, төмен температуралы көмір шайырын байытудың тиімді әдісі ретінде танымал болды. Бұл процестер ауыр көмірсутектерді ыдырату, қоспаларды азайту және өнім сапасын жақсарту үшін сутегі мен катализаторларды қолдануды қамтиды [7, с.32].

Шайырлар - мұнай-химия көздерінен, табиғи органикалық заттардың термиялық ыдырауынан алынған сұйық немесе жартылай қатты өнімдер, материалдар, органикалық қосылыстар. Әдетте бұл тұтқыр сұйықтықтар немесе қатты заттар, оларды өнеркәсіптік қолдану үшін әртүрлі формаларға айналдыруға болады. Көмір шайыры, шайырлар, төмен температуралы көміртектену, кокстеу немесе газдандыру көмір, қоңыр көмір, шымтезек, ағаш және тақтатас сияқты қазба шикізаты немесе биомасса өнеркәсіптік мөлшерде өндіріледі. Сонымен қатар, шайырлар жоғары қайнаған сұйықтықтың пиролизінен пайда болады, органикалық термиялық ыдырау өнімдері қайталама шикізат және қалдықтар, мысалы, қалдық пиролиз майлары жанама өнімдер ретінде бу крекингі мұнай фракцияларынан алкендерге дейін және қоқыс пен пластик пиролизінен жаратуға болады. Шайырлар мен көмір шайырларының қасиеттері мен құрамы тек шикізатқа ғана емес, сонымен қатар термиялық экстракция кезінде температуралық режимге де байланысты [8].

Шайырды төмен температурада өңдеу дәстүрлі жоғары температуралық процестермен салыстырғанда салыстырмалы түрде төмен температурада шайыр өндірісін білдіреді [9-12]. Бұл бірнеше себептерге байланысты пайдалы болуы мүмкін, соның ішінде энергия тиімділігі мен температураға сезімтал материалдармен жұмыс істеу мүмкіндігі [13-15].

ТТТКШ қайта өңдеудің екі негізгі әдісі бар:

1. Барлық шайырды жоғары температуралы пиролизге, гидрокрекингке және баяулатылған кокстеуге ұшырату, бұл кезде жоғары пиролизденген шайырлар, жанғыш өнімдер және кокс алынады. Сонымен қатар, төмен температуралы шайырларды тұрақты сапалы техникалық өнімдерді сәулелендіре отырып, жұмсақ жағдайларда термиялық өңдеу арқылы тұрақтандыру әдістері де әзірленді [16-20].

2. Шайырды фракцияларға бөледі және әрбір фракцияны жеке өңдейді. Жеңіл фракциялар фенолсыздандырылғаннан кейін техникалық өнімдер ретінде пайдаланылады немесе жанармай алу үшін деструктивті гидрогенизацияға ұшыратылады. Жоғары қайнайтын фракциялар мұнай және кокс химиясында қолданылатын әдістермен өңделеді. Қатты қышқылдық катализаторларды қолдану арқылы каталитикалық пиролиз көмір шайырын бағалы көмірсутек өнімдеріне айналдыру әдісі ретінде зерттелді. Бұл әдіс селективтілікті жақсарты алады және көмір шайырынан құндырақ химиялық заттарды шығарады [21-26]. Термототықтыру және кокстеу арқылы пек, жол құрылысына арналған қара май және кокс алынады [14, с.10, 22-30].

Қазіргі уақытта Қазақстан Республикасында мұнай өңдеу өнеркәсібі үшін ҚР "Шұбаркөл Көмір" АҚ кокс-химия зауытында көмірді жартылай кокстеу процесінде алынатын төмен температуралы көмір шайыры үлкен қызығушылық тудырады. «Шұбаркөл Көмір» АҚ төмен температуралы көмір шайыры мұнай өңдеу өнеркәсібінде қолданылмайды. Төмен температуралы шайыр болғандықтан, жартылай кокстар минималды термиялық әсерге ұшырайды, сондықтан олардың құрамындағы қосылыстардың функционалдық топтары мен түрлері көмірдің органикалық массасын бөлетін фрагменттерге жақын болады. Осы себепті, олар молекулалық массалардың кең ауқымындағы қосылыстардың, гетероатомдардың, фенолды гидроксилдердің және қос байланыстардың салыстырмалы түрде тұрақсыз қосылыстардың болуымен сипатталады [17, Р. 128].

Патентте [18, с.2] ароматты қосылыстар бір-төрт сақинасы бар жоғары алмастырылған көмірсутектермен ұсынылған. Жартылай кокстелген шайыр фенолдарының құрамы мақалада [19, р. 575] талқыланған. Жартылай кокстелген фенолдар құрамында фенолмен бірге *o*-крезол және *n*-крезолдың көп мөлшері (80-85%) бар. Сонымен қатар, оларда 1,3,5-ксиленол, сондай-ақ отқа төзімді турбиналық сұйықтық - триксиленилфосфат өндіруге қажетті тапшы шикізат көп. Жартылай кокстеу шайырлары мен жоғары температуралы кокстеу шайырларының негізгі айырмашылығы – олардың құрамында жоғары көміртекті компоненттердің болмауы. Бұл компоненттер 800°C-тан жоғары температурада кокс батареяларының су асты кеңістігіндегі шайыр буларынан түзілетін фракцияға (хиолинде ерімейтін заттар) жатады [20, с. 222]. Жартылай кокстелген шайыр екінші термиялық реакцияларға аз ұшырағандықтан, оның сипаттамалары мен өнімділігі көмірдің табиғатына әлдеқайда тәуелді [31].

Энергетикалық дағдарыс индустриалды елдердің мұнай импортына үлкен тәуелділігіне байланысты осал күйде екенін және болашақта мұнай бағасының одан әрі өсуін күтуге тура келетінін көрсетті. Көмірден түрлі сұйық өнімдерді алу қазіргі уақытта мұнайдан алынатын мұнай өнімдерінің алмастырғыштарын алуға мүмкіндік береді. Экономиканың қарқынды дамуымен энергияға деген сұраныс өсуде. Мұнай әлемдегі энергияны тұтынудың үштен бірін құрайтын жетекші отын болып қала береді [32]. Мазутқа сұраныс артып келеді, ал отын сапасына қойылатын талаптар барған сайын күшейе түседі. Көмірді жоюдың тиімдірек және экологиялық таза технологияларын әзірлеу ресурстар мен қоршаған орта арасындағы қайшылықтарды шешу үшін маңызды. Пиролиз – көмірді тиімді және экологиялық таза кәдеге жаратудың маңызды технологияларының бірі [33].

Алайда, көмір шайыры, көмір пиролизінің өнімі ретінде, ауыр мұнайдың жоғары үлесін (қайнау температурасы 360°C жоғары фракция) камтиды, нәтижесінде құбыр бітеліп, май мен шаңды бөлу қиынға соғады. Бұл көмір пиролизі технологиясының өнеркәсіптік қолданылуына да әсер етеді [34-36].

Көмір шайырынан қазандықтарға, қозғалтқыштарға және мұнай-химияға арналған отын өндіру мұнай ресурстарының тапшылығын өтеп қана қоймайды, сонымен қатар көмір қорларын тиімді пайдаланып, көмір ресурстарын пайдаланудың төмен деңгейіне және қоршаған ортаның елеулі ластануына



байланысты мәселелерді шеше алады. Қосымша энергия көзі ретінде мұнайдың практикалық және стратегиялық маңызы зор.

## **1.2 Мұнай шламының жалпы сипаттамасы және өңдеу әдістері**

Мұнай өңдеу өнеркәсібі кәсіпорындарында жыл сайын көптеген қалдықтар жиналады, олардың үштен бірі мұнай шламдары болып табылады. Көбінесе мұнай шламдары арнайы полигондарда сақталады, кейде рұқсат етілмеген жерлерде көміліп, қоршаған ортаның ластануына ықпал етеді.

XXI ғасырдан бері тұндыру, жағу, сүзу сияқты әдістер ескіргенімен әлі қолданыста [37]. Бұл, біз білгеніміздей, қалдықтардың бұл түрін залалсыздандырудың ең заманауи технологияларынан алыс, тиімсіз және экологиялық тұрғыдан қауіпті. Осылайша, қазіргі уақытта мұнай-шлам қалдықтарын өңдеудің көптеген әдістері бар.

Жыл сайын олар өздерінің танымалдылығын жоғалтады және қазіргі заманауи және экономикалық тиімді әдістермен алмастырылады, олардың көмегімен МШ мен мұнай қалдықтарының басқа түрлерін қайта өңдеуге болады, сонымен бірге олардың қоршаған ортаға және адамдардың денсаулығына тигізетін кері әсерін жояды [38]. Құрамында мұнайы бар қалдықтардың ішінде мұнай шламы өнеркәсіптік қалдықтардың ең көп таралған түрлеріне жатады. Бір тонна мұнай 7 тоннаға дейін шламды құрайды [39, 40].

Мұнай шламы – мұнай өнеркәсібінде пайда болатын, резервуарларды тазарту кезінде алынған асфальт-шайыр-парафинді шөгінділер және қатты эмульсияланған қауіпті қалдықтардың бір түрі [41, 42]. Құрамы бойынша бұл күрделі физика-химиялық қоспалар, олар суспензияланған механикалық қоспалары бар (саз, металл оксидтері, құм) тұрақты су-мұнай эмульсиясынан тұрады. Элементтердің арақатынасы әр түрлі болуы мүмкін. су-30-85%, мұнай өнімдері - 10-55 %, қатты қоспалар - 45 % [43].

МШ тиімді өңдеу қоршаған ортаны қорғау және ресурстарды қалпына келтіру үшін өте маңызды.

Өңдеу әдістеріне сәйкес барлық белгілі технологиялар дәстүрлі түрде келесі топтарға бөлінеді [44-46]:

- механикалық - қатты және сұйық фазаларға бөлу;
- термиялық – ашық алаңдарда, әртүрлі типтегі пештерде жағу, битуминозды қалдықтарды алу;
- физикалық – арнайы қорымдарда көму, орталықтан тепкіш өрісте бөлу, вакуумды сүзу және қысыммен сүзу;
- химиялық – еріткіштердің көмегімен экстракциялау, (цемент, сұйық шыны, саз) және органикалық (эпоксидті және полистирол шайырлары, полиуретандар және т. б.) қоспаларды қолдану арқылы қатайту;
- физика – химиялық-физика-химиялық қасиеттерін өзгертетін арнайы таңдалған реагенттерді қолдану, содан кейін арнайы жабдықта өңдеу;
- биохимиялық – тікелей сақтау орындарында топырақтағы микробиологиялық ыдырау, биотермиялық ыдырау;

- сорбциялық – әртүрлі сорбциялық материалдарды пайдалануды көздейді;  
- жоғарыда аталған әдістердің комбинациясына негізделген аралас әдістер [47].

МШ құрамында [48-52] циклоалкандар, бензол сақиналары, полициклді ароматты көмірсутектер және басқа да улы және зиянды заттар көп болғандықтан, ол адам денсаулығы мен қоршаған ортаға айтарлықтай қауіп төндіреді; сондықтан оның уыттылығын төмендету үшін оны тазарту керек. Алайда, мұнай шламының көп бөлігі шикі мұнайдан тұрады, бұл қайта өңдеу үшін үлкен маңызға ие. Осылайша, еріткіш экстракциясы, пиролиз, центрифугалау, ультрадыбыстық өңдеу, жоғары электронды өңдеу, флотация, сияқты шикі мұнайды алудың әртүрлі технологиялары критикалық өңдеу және аралас процестер мұнай шламын өңдеуге арналған [53, 54].

Қалыптасу әдісіне және сәйкесінше физика-химиялық құрамына байланысты мұнай шламдары бірнеше топқа немесе түрге бөлінеді:

- өндіру (кәсіпшілік), дайындау процесінде түзілетін мұнай шламдары,
- тасымалдау (құбыр)
- мұнайды сақтау (резервуарлық)
- мұнай зауыттарының қалдық суларын тазарту.

Құрамында көптеген тұздар, қалдық қатты көмірсутектер, механикалық қоспалар (соның ішінде тау жыныстарының бөлшектері) бар. Қалдықтардың бұл түрі қоршаған ортаға үлкен қауіп төндіреді және көмуге немесе қайта өңдеуге жатады.

- әр түрлі аварияларды (төгілулерді) жою нәтижесінде пайда болатын мұнай шламдары. Мұнайдың төгілуінен кейін әр түрлі су қоймаларының түбінен жиналған түбі мен топырақ, топырақ пен оған төгілген мұнай қосылыстарының өнімі, сондай-ақ теңіздер мен мұхиттардың бетінен жиналған мұнай шламдары бөлінеді. Мұнай шламдарын одан әрі кәдеге жарату мақсатында арнайы бөлінген жерлерде – шлам жинағыштарда (алаңдарда, бункерлерде, амбарада) жиналады және жинақталады [55-57].

ҚХР жыл сайынғы шлам өндірісі 5 миллион тоннаға жақындайды [58, 59]. Мұнай өнеркәсібінің үздіксіз өсуімен [60] дәстүрлі емес мұнай және газ кен орындарын игеру жалғасуда және мұнай шламының өндірісі бар [61]. МШ әдетте судан, гетероатомдардан (N, O, S) [62, 63], ауыр металдардан (Ca, V, Fe, Ni) [64-67], шикі мұнайдан, қатты заттардан және әртүрлі беттік белсенді заттардан тұратын күрделі эмульгациялаушы қоспа болып табылады [68, 69]. Сондықтан МШ қоршаған ортаға және адам денсаулығына үлкен қауіп төндіреді [66, р. 330-340], ҚХР және басқа да көптеген елдер МШ қауіпті қатты қалдық ретінде анықтады [70-72].

Жұмыста [73, 74] құрамында мұнай бар қалдықтарды алдын ала жоғары энергиямен өңдеуді (кавитация, электр импульсі, гидродинамикалық) ұсынады. Бұл өңдеу бұрын жеңіл қалдықтармен (майлар, жуу сұйықтары, жағармайлар) сұйылтылған ауыр мұнайы бар қалдықтарды өңдеу арқылы мазут, қыздыру мазут және жол-құрылыс материалдарын алуға мүмкіндік береді. Қалдықтарда сілтілі, сілтілі жер және ауыр металдардың тұздары бар, бұл олардың

уыттылығын арттырады [75]. Мұнай өңдеу зауыттарының шлам жинағыштарынан іріктелген мұнай шламдарының фазалық және фракциялық құрамы [76, 77] жұмыстарда зерттелген. Негізінен тармақталған құрылымның  $C_{13}$ -тен  $C_{30}$ -ға дейінгі жоғары молекулалық шекті көмірсутектерінің құрамы анықталды [78].

Мұнай өндіру кәсіпорнының құбыр жүйесі арқылы мұнайды дайындау және тасымалдау процесінде әртүрлі құрамдағы қалдықтар, мұнай шламдары физика-химиялық қасиеттері бойынша келесі санаттарға бөлінеді [79, 80]:

- өндіруші кәсіпорындарда мұнай дайындау кезіндегі қалдықтар;
- мұнай резервуарларын тазарту кезіндегі қалдықтар;
- бұрғылау жұмыстарын дайындау кезінде қолданылатын құрамында мұнай бар жуу сұйықтықтары;
- ұңғымаларды сынау және ұңғымаларды күрделі жөндеу кезіндегі қалдықтар;
- мұнай өндіру және тасымалдау кезіндегі авариялық төгілулер (құбырлардың жарылуы);
- амбарадағы деградацияланған мұнайлар.

Құбырларды тазартудан алынған шламдар парафиндердің көптігімен, ал резервуарларды тазартудан алынған шламдар көмірсутек бөлігінің құрамындағы механикалық қоспалар мен шайырлы-асфальтенді тұтқыр фракциялардың көптігімен ерекшеленеді [81].

Мұнай фракцияларында кездесетін көмірсутектердің барлық топтары мұнай шламдарында да кездеседі, бірақ көмірсутектердің жеңіл фракцияларының құрамы бастапқы мұнайға қарағанда аз болатынын және ауыр (жоғары қайнаған фракциялардың) мөлшері жоғары болатынын ескеру қажет [82-85].

Егер жыл сайынғы мұнай өндіру шамамен 500 млн.тоннаны құрайтынын ескерсек, онда әртүрлі жағдайларда пайда болатын мұнай шламының массасы жыл сайын 30-50 млн. тоннаға тең болады [86-88]. Қарапайым, тасымалдау, өңдеу кезінде мұнай шламының булану және тотығу процестері және ауыр қалдықтардың пайда болуымен жүреді, олар негізінен асфальт шайырлы заттардан тұрады [89].

Мұнай шламының едәуір мөлшері мұнай өндіру, дайындау, тасымалдау және өңдеу процесінде өндіріледі [90, 91]. Олар резервуар тік болат түбінде жиналады және одан әрі кәдеге жарату үшін бөлек резервуарларға жиналады [92]. Мұнай шламдарының рН мәні әдетте 6,5-тен 7,5-ке дейін болады [93, 94]. Химиялық құрамы бастапқы тауарлық мұнайға, өңдеу технологиясына, қолданылған жабдықтар мен реагенттерге байланысты өзгереді [95-97]. Бірақ мұнай шламдарының күрделі құрылымын ескере отырып, аталған әдістердің [98-101] бірнешеуі ғана қоршаған ортаны қорғаудың қатаң талаптарына және өңдеу шығындарының төмендігіне сәйкес келуі мүмкін. Осылайша, мұнай шламын жоюдың жаңа жолдары мен әдістерін іздеу өзекті болып табылады.

Мерзімді әдебиеттерді шолу негізінде [102] металдар, әдетте мұнайда және олардың қалдықтарында термиялық тұрақты және мұнайда еритін металлорганикалық комплекстер түрінде болады.

Жұмыс авторлары [103-112] мұнай шламы ауыр металдарды кетіру үшін ион алмасу мембранасымен өңделген еріткішті (ацетон) алудың аралас әдісі өте тиімді: кадмий, мырыш, никель, темір және мыс 99%, 96%, 94%, 92% және сәйкесінше 89% көрсетті. Сондықтан мұнай шламын өңдеу кезінде ауыр металдардың концентрациясын өзгерту мәселесін зерттеу, сондай-ақ мұнай шламын өңдеу кезінде ауыр металдарды алудың жаңа қолжетімді технологияларын әзірлеу ерекше назар аударуды қажет етеді. Мұнай өндіру үшін өңдеу экологиялық және экономикалық тұрғыдан ең перспективті болып табылады, өйткені ол қайта өңдеу үшін қалдықтардан бағалы шикізатты алуға мүмкіндік береді.

Мұнай шламын тікелей немесе қайта өңдеуден кейін пайдаланудың әлемдік тәжірибесі келесі бағыттарды әзірледі:

1) мұнай шламдары дәстүрлі қиыршық тас пен топырақ қоспасының орнына жол киімдерін жасау үшін пайдаланылуы мүмкін.

2) ескі мұнай шламдарындағы асфальтендер мен шайырлардың көп мөлшері оларды асфальт өндірісінде байланыстырушы зат ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Жол төсемінің сапасы артып, құны төмендейді.

3) көмірсутегі жоғары мұнай шламдары Ұлыбританияда көмір электр станциясында қосымша отын ретінде пайдаланылды [113].

Осылайша, әдеби шолуды талдай отырып, келесі қорытынды жасауға болады:

1. Мұнай шламын кәдеге жарату шламның түрі мен құрамына, сондай-ақ қолжетімді ресурстарға байланысты қолданылуы мүмкін әртүрлі әдістерді пайдалана отырып жүргізіледі. Алайда, жоюдың жоғарыда аталған әдістері мұнай шламын зиянды қоспалардан жоғары тиімділікпен тазартуға және қоршаған ортаға улы заттардың шығарылуын азайтуға мүмкіндік бермейді.

2. Мұнай шламын өңдеудің гидрогенизациялық әдістерінің маңызды кемшілігі:

- құрамында молибден бар қымбат катализаторларды қолдану;
- жеңіл және орташа фракцияның мұнай шламынан шығуы төмен;
- сүзуді (яғни, механикалық қоспаларды мұнай шламынан бөлуді), экстракцияны, жеңіл еріткіштерді қолдануды қамтитын процестің көп сатылылығы;

3. Сутегінің бастапқы қысымының жоғарлығы.

Сонымен қатар, каталитикалық гидрогенизацияның бірқатар кемшіліктері бар: біріншіден, катализаторлар тез деградацияға ұшырауы мүмкін, бұл процестің тиімділігінің төмендеуіне әкеледі. Екіншіден, катализаторлар қымбат болуы мүмкін, бұл өндіріс шығындарын арттырады.

Дегенмен, каталитикалық гидрогенизация мұнай өңдеу өнеркәсібінде кеңінен қолданылатын мұнай өнімдері мен мұнай шламын өңдеудің маңызды әдісі болып табылады. Осы әдіс арқылы ауыр мұнай шламдарын жеңіл және

тұтқырлығы аз мұнай өнімдеріне айналдыруға, сондай-ақ мұнайдан күкірт пен басқа ластаушы заттарды кетіруге болады. Бұл таза және экологиялық таза соңғы өнімді алуға мүмкіндік береді.

### **1.3 Ауыр көмірсутекті шикізатты гидрлеу реакциясындағы наногетерогенді катализдің ерекшеліктері**

Катализаторлар гидрогенизация процесінде маңызды рөл атқарады, өйткені олар мұнай өнімдері мен сутегі арасындағы реакцияны тездетеді. Гидрогенизацияда қолданылатын көптеген катализаторлар бар, олардың әрқайсысының өзіндік артықшылықтары мен кемшіліктері бар.

Гидрогенизация процесіне арналған ең көп таралған катализаторлардың кейбірі мыналарды қамтиды [114]:

1. Никель катализаторлары: никель – гидрогенизация процесінде қолданылатын ең кең таралған катализаторлардың бірі. Никель катализаторлары әдетте алюминий оксиді сияқты тасымалдаушыға қолданылатын металл никельден тұрады. Олар салыстырмалы түрде арзан және жақсы белсенділікке ие, бірақ деградацияға және көміртектің түзілуіне сезімтал болуы мүмкін.

2. Платина катализаторлары: платина өте белсенді металл болып табылады және әдетте бензол мен толуол сияқты күрделі молекулаларды гидрогенизациялау үшін катализатор ретінде қолданылады. Олар, әдетте, никель катализаторларына қарағанда қымбаттырақ, бірақ тұрақтылығы жоғары және көміртегі түзілуіне сезімталдығы төмен.

3. Кобальт катализаторлары: кобальт әдетте катализаторларда шайырлар мен битум сияқты ауыр мұнай өнімдерін гидрогенизациялау үшін қолданылады. Олар жақсы тұрақтылық пен беріктікке ие, бірақ никель катализаторларына қарағанда қымбатырақ болуы мүмкін.

4. Молибден катализаторлары: молибден дизель отыны сияқты күкірті жоғары мұнай өнімдерін гидрогенизациялау үшін катализаторларда қолданылады. Олар жақсы белсенділік пен селективтілікке ие, бірақ басқа катализаторларға қарағанда қымбатырақ болуы мүмкін.

5. Микросиликат негізіндегі катализаторлар: микросиликат гидрогенизация үшін катализаторлардың тасымалдаушысы ретінде қолданылады. Ол жоғары беттік белсенділікке және химиялық тұрақтылыққа бейім болып табылады. Микросиликатты металл оксидтерімен сіңдіру арқылы гидрогенизация кезінде жоғары белсенділік пен тұрақтылыққа ие катализаторларды алуға мүмкіндік береді.

Жалпы мақалада [115] микросиликаттарды катализатор ретінде пайдаланудың бір мысалы – мұнай мен мұнай өнімдерін гидроөңдеуі көрсетілген. Мұнайды гидроөңдеу процесінде мұнай шламдары катализатор қабаты арқылы өтеді, ол әдетте микросиликат тасымалдағышқа қолданылатын никель немесе кобальт сияқты металл қосылыстарынан тұрады.

Микросиликат негізіндегі катализаторлар катализаторлардың басқа түрлеріне қарағанда бірнеше артықшылықтарға ие. Олар жоғары белсенділік пен

тұрақтылыққа ие, бұл оларды ұзақ уақыт бойы ауыстырусыз пайдалануға мүмкіндік береді. Олардың уыттылығы төмен және әртүрлі мұнай мен мұнай өнімдерін өндеу үшін пайдалануға болады.

Микросиликат (сонымен қатар «түтіндік кремний» диоксиді деп те аталады) кремний, ферроқорытпалар және басқа металл материалдарын өндіру кезінде кремнийлі материалдарды жоғары температурада жану нәтижесінде пайда болатын кремний немесе оның қосылыстары өндірісінің өнімі. Бұл сумен тез әрекеттесетін ұсақ кремний бөлшектерінен тұратын жұқа ұнтақ.

Микросиликат әртүрлі салаларда, соның ішінде бетон, керамика, шыны, құю қорытпалары, резеңке бұйымдар, бояулар мен жабындар өндірісінде қолданылады. Оны бетонға беріктік, абразивті тозуға төзімділік, коррозияға төзімділік және жақсартылған өнімділік сияқты қасиеттерін жақсарту үшін қосуға болады. Сонымен қатар, микросиликат бетондағы цемент мөлшерін азайту үшін толтырғыш ретінде пайдаланылуы мүмкін, бұл өндіріс құнын төмендетеді. Микросиликат электроника мен жартылай өткізгіштер өндірісінде де қолданылады. Оны механикалық қасиеттерін және термиялық ыдырауға төзімділігін жақсарту үшін пластмассалар мен шайырларға қосуға болады.

Сонымен қатар, микросиликат су мен топырақты тазарту сияқты экологиялық қосымшаларда қолданылады. Оны судан улы металдарды кетіру немесе топырақты ластанудан тазарту үшін пайдалануға болады. Аморфты кремний диоксиді немесе силикагель [115, с. 262] деп те аталатын микросиликаттарды әртүрлі процестерде катализатор ретінде пайдалануға болады. Бұл материалдар жоғары беттік белсенділік пен тұрақтылыққа ие және оларды катализатор ретінде пайдалануға ұсыныс тудырады.

Микросиликаттарды метил эфирін өндіру үшін катализатор ретінде де пайдалануға болады. Метил эфирі биоотын ретінде пайдаланылады және оны өндіру катализатордың қатысуымен метанолды этанолмен немесе изобутанмен әрекеттесу арқылы жүзеге асырылады. Микросиликаттарға негізделген катализатор жоғары белсенділік пен ерекшелікке ие, бұл жоғары тазалықтағы метил эфирін шығаруға мүмкіндік береді. Микросиликаттарды катализатор ретінде пайдаланудың бір мысалы – мұнай мен мұнай өнімдерін гидроөндеу. Мұнайды гидроөндеу процесінде мұнай шламдары катализатор қабаты арқылы өтеді, ол әдетте микросиликат тасымалдағышқа қолданылатын никель немесе кобальт сияқты металл қосылыстардан тұрады [116].

Сондай-ақ, микросиликаттарды полимерлеу, гидрокрекинг, гидроформация және басқалары сияқты әр түрлі процестерде катализатор ретінде пайдалануға болады. Тұтастай алғанда, микросиликаттарды катализатор ретінде пайдалану таза және экологиялық таза өнімдерді өндірудің перспективті бағыты болып табылады.

Микросиликат негізіндегі катализаторлар басқа материалдарға негізделген катализаторларға қарағанда бірнеше артықшылықтарға ие. Бұл артықшылықтардың кейбірі мыналарды қамтиды:

- Жоғары белсенділік: Микросиликаттардың беттік белсенділігі мен қышқылдығы жоғары, бұл оларды өте тиімді катализатор етеді. Олардың

микрокеуекті құрылымы катализатордың реакция компоненттерімен байланысын арттыруға мүмкіндік береді және процестің тиімділігін арттырады.

- Жоғары тұрақтылық: Микросиликаттар өте тұрақты және жоғары температура мен қышқыл немесе сілтілі жағдайларға төтеп бере алады. Олар сондай-ақ тотығуға және коррозияға ұшырамайды, бұл оларды берік етеді.

- Экологиялық қауіпсіздік: Микросиликаттар экологиялық таза материалдар болып табылады, өйткені олардың құрамында улы заттар жоқ және қоршаған ортаға теріс әсер етпейді. Бұл оларды әртүрлі өндірістік процестерде қолдануға артықшылық береді.

- Қолжетімділік: Микросиликаттар кең таралған және нарықта қолжетімді. Олар катализатор ретінде пайдаланылуы мүмкін платина немесе алтын сияқты кейбір басқа материалдармен салыстырғанда салыстырмалы түрде арзан.

- Қайта өңдеу мүмкіндігі: микросиликаттарды катализатор ретінде пайдаланғаннан кейін қайта өңдеуге және қайта пайдалануға болады, бұл процесті үнемді етеді.

Тұтастай алғанда, микросиликаттарды катализатор ретінде пайдаланудың көптеген артықшылықтары бар, бұл оларды өнеркәсіптегі әртүрлі процестерде пайдалану үшін тиімді етеді [117].

Микросиликатты металл оксидтерімен сіндіру-бұл микросиликаттың бетінде металл оксидтерінің жұқа қабатының тұнбаға түсу процесі. Бұл процесс жақсартылған каталитикалық қасиеттері бар микросиликат негізіндегі катализаторларды жасау үшін қолданылады. Микросиликаттарды сіндіру үшін никель, платина, родий, кобальт және мыс сияқты металл оксидтерін пайдалануға болады. Бұл металдардың әрқайсысының өзіндік ерекше қасиеттері бар және оларды белгілі бір реакция түрлеріне жарамды етеді. Микросиликаттың металл оксидтерімен сіндірілуі қарапайым микросиликатпен салыстырғанда жақсартылған қасиеттері бар катализатордың пайда болуына әкеледі. Металл оксидтерімен сіндірілген микросиликат катализаторы каталитикалық реакция процестерінде жоғары белсенділікті, селективтілікті және тұрақтылықты қамтамасыз ете алады.

Металл оксидтерімен сіндірілген микросиликат катализаторының негізгі артықшылықтарының бірі – оның жоғары беттік белсенділігі болып табылады. Микросиликаттың жоғары беттік белсенді қабаты бар соның нәтижесінде реакциялар жүруі мүмкін, ал металл оксидтерімен сіндіру – бетіндегі белсенді орталықтардың санын көбейтеді, бұл катализатордың тиімділігін арттырады.

Сонымен қатар, металл оксидтерімен сіндірілген микросиликат негізіндегі катализаторлар басқа катализаторлармен салыстырғанда үнемді болуы мүмкін. Мысалы, микросиликатты тасымалдаушы ретінде пайдалану платина немесе родий сияқты қымбат металдарды пайдалану құнын төмендетуі мүмкін.

Ақырында, металл оксидтерімен сіндірілген микросиликат негізіндегі катализаторлар басқа катализаторларға қарағанда тұрақты және берік болуы мүмкін. Микросиликат термиялық тұрақтылықтың жоғары деңгейіне ие, бұл катализаторға жоғары температурада өз қасиеттерін сақтауға мүмкіндік береді, бұл жоғары температураны қажет ететін процестерде маңызды болуы мүмкін.

Осылайша, микросиликатты металл оксидтерімен сіңдіру – микросиликаттың каталитикалық қасиеттерін жақсартудың тиімді әдісі болып табылады. Металл оксидтерімен сіңдірілген микросиликат негізіндегі катализаторлар басқа катализаторлармен салыстырғанда белсенді, селективті, тұрақты және үнемді болуы мүмкін. Бұл оларды өнеркәсіптегі әртүрлі каталитикалық процестерде қолдануға перспективті етеді.

Техникалық аспектілерден басқа, мұнай шөгіндісін каталитикалық гидрлеудің әлеуметтік-экономикалық салдары да бар. Шөгінділерден мұнай өндіру және өңдеу жаңа жұмыс орындарын ашып, аймақтың экономикалық дамуына септігін тигізеді.

Дегенмен, мұнай шөгіндісін каталитикалық гидрлеу әлі де ғылыми-зерттеу және тәжірибелік-конструкторлық сатыда тұрған технология екенін және оны сәтті енгізу үшін бірқатар қиындықтарды жеңу қажет екенін атап өткен жөн [118].

Гидрогенизацияда қолданылатын бірқатар басқа катализаторлар бар, мысалы, алтын, родий, рутений, палладий, темір және т.б. олардың әрқайсысының өзіндік ерекше қасиеттері бар, бұл белгілі бір процесс пен өнімнің талаптарына сай ең қолайлы катализаторды таңдауға мүмкіндік береді. Әдеби мәліметтерге сәйкес [119], электрофильді процестердегі металл хлоридтерінің каталитикалық белсенділігі олардың салыстырмалы қышқылдығымен байланысты, бұл сұйық және газ тәрізді өнімдер түзу үшін С-С байланысының үзілу реакцияларының, сондай - ақ шайыр мен кокс түзілу реакцияларының жүруіне ықпал етеді. Салыстырмалы қышқылдығы бойынша зерттелетін катализаторларды 3 топқа бөлуге болады:

1. пиролиз процесінде белсенді емес немесе белсенді емес қышқылдығы төмен катализаторлар ( $KCl$ ,  $NaCl$ ) ;

2. қатты өнімдердің басым түзілуімен пиролиз процестерінде жоғары белсенділігі бар жоғары қышқылды катализаторлар ( $MgCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ .);

3.  $MgCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ -пен салыстырғанда аз қышқылдықпен сипатталатын, бірақ сұйық өнімдердің ( $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_2$ ) басым түзілуімен салыстырмалы түрде жоғары белсенділікті көрсететін катализаторлар.

Натрий мен калий хлоридтері мұнай шламының сұйық және газ тәрізді өнімдерге айналуына іс жүзінде әсер етпеді. Темір (III) хлориді, сондай-ақ магний және алюминий хлоридтері жоғары белсенділік көрсетті, бұл қатты және газ тәрізді өнімдердің шығымының жоғарылауына әкелді, мүмкін, ұшқыш өнімдердің пайда болуымен С-С байланысының ыдырау реакцияларының жылдамдауына байланысты және шайыр түзілу реакциялары әсері болуы мүмкін. Темір (II) хлориді, кобальт, никель және мырыш хлоридтері мұнай шламының пиролизі процесінде айтарлықтай жоғары белсенділік көрсетті, бұл мұнай шламының сұйық және газ тәрізді өнімдерге айналуының жоғарылауына әкелді, бұл практикалық тұрғыдан маңызды [120]. Газ және сұйық өнімдердің массалық үлесінің ең жоғары мәні кобальт хлоридін пайдаланған кезде байқалды және каталитикалық емес процесспен салыстырғанда сәйкесінше 41 және 9 мас.% құрады. [121].



Гидрлеуде катализаторды таңдау көптеген факторларға, соның ішінде мұнай өнімінің түріне, реакция жағдайларына, өнімге қойылатын талаптарға және т.б. сондай-ақ катализатор үшін дұрыс тасымалдаушыны таңдау маңызды, ол катализатордың тұрақтылығын және оның бетінде біркелкі таралуын қамтамасыз етуі керек. Жалпы алғанда, гидрлеу әртүрлі мұнай өнімдерін алу үшін маңызды процесс болып табылады және бұл процесте катализаторлар маңызды рөл атқарады. Ең қолайлы катализаторды таңдау жоғары тиімділік пен өнім сапасына қол жеткізудің кілті болып табылады [122].

Барған сайын өзекті экологиялық проблемаларға және жеңіл мұнай ресурстарының сарқылуына байланысты ауыр мұнайды экологиялық таза пайдалану ғылыми зерттеулердің орталық бағытына айналды. Орташа және төмен температуралы көмір шайырынан гидрлеу және өндіру тәжірибелері Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы бар тұрақты қабаттағы реакторда зерттелді [123].

С.Н. Хаджиев өзінің патентінде [124] температурасы 520°C аспайтын дистиллят фракцияларын алу үшін мұнай шламын қайта өңдеу әдісін ұсынды. Мұнай шламы алдын ала инертті газбен тазартылды және еріткішпен экстракция жүргізілді, содан кейін сығындыдан су, еріткіштің бір бөлігі және 350°C қайнаған жеңіл көмірсутектердің фракциялары бөлініп алынады. Мұнай шламынан алынған жеңіл және орташа фракциялар катализатор – аммоний парамолибдатының қатысуымен гидрлеуге ұшырады. Ультрадыбыстық экстракция тек мұнай көмірсутектерінің шамамен 76% алады. Осылайша, мұнай шламының құрамындағы көмірсутектердің төрттен бір бөлігі дерлік өңдеуге жарамсыз, ал көмірсутектері бар өңделген шлам қоршаған ортаға қауіпті болып қала береді. 520°C фракциясының конверсиясы 51,3-тен 79,6 масса % аралығында болды. Техникалық нәтиже – мұнай шламын, оның ішінде ең ауыр көмірсутекті фракцияларын пайдалану дәрежесін арттыру, жабдықтың коррозиясын және мұнай шламының құрамындағы минералды қоспалармен катализатордың улануын жою, дистиллят фракцияларының шығымдылығын арттыру, мұнай шламын гидроконверсиялау кезінде кокс шығымының төмендеуі. Жұмыстарда [125-127] мұнай өңдеу және мұнай химиясында нанотехнологиялардың дамуын көрсетеді, сонымен қатар жүргізіліп жатқан зерттеулердің бағыттарын көрсетеді.

Әдебиеттерде келтірілген мәліметтерде, авторлар [127, с. 45; 128, с. 168] бөлшектер мөлшерінің меншікті каталитикалық белсенділікке әсер ету сипатына қарай оларды келесі топтарға бөледі: а) меншікті каталитикалық белсенділік қолданылған металл бөлшектерінің мөлшеріне әлсіз тәуелді - құрылымдық сезімтал емес реакциялар; б) меншікті каталитикалық бөлшектер мөлшерінің төмендеуімен белсенділік төмендейді - теріс өлшемді әсер; в) меншікті каталитикалық белсенділік бөлшектердің мөлшерінің азаюымен өседі - оң өлшемді әсер; г) аралық өлшемдегі бөлшектер максималды меншікті каталитикалық белсенділікке ие. Химия мен мұнай химиясының гетерогенді каталитикалық процестеріндегі нанотехнология секторлары бойынша [126, с.34; 128] әдебиеттерде келтірілген мәліметтерді жалпылау өлшемдік әсердің көріну аймақтарын анықтауға мүмкіндік береді.

Мұнай химиясы саласында өлшем эффектінің ашылуымен наногетерогенді катализ дами бастады. Жұмыста [125, с.3-16] атап өтілгендей, наноөлшемді каталитикалық жүйелер қасиеттері бойынша дәстүрлі катализаторларға жақын, бірақ мұнай мен көмір шикізатының жоғары молекулалық құрамдастарын гидротермиялық өңдеу процесінде ұзақ уақыт бойы жоғары белсенділік көрсетуге қабілетті [129]. V.I. Bukhtiyarov және әріптестері әзірлеген жұмыстарында [130, 131] моноөлшемді платина бөлшектерін синтездеу әдістері зерттелетін реакцияда айқын өлшемдік әсер орнатуға мүмкіндік берді, мұнда белсенді компоненттің орташа мөлшері шамамен 2 нм болатын катализатор үлгісі үшін максималды нақты каталитикалық белсенділік байқалады. Бұл жағдайда меншікті белсенділіктің өзгеру ауқымы бірнеше реттерден асатын маңызды мәндерге жетеді. Белсенді компонент бөлшектерінің мөлшері зерттелетін катализаторлардың белсенділігіне ғана емес, сонымен қатар олардың селективтілігіне де айтарлықтай әсер етеді. Мысалы, [132] мәліметтері бойынша, металл нанобөлшектерінің мөлшері азайған кезде Pt/U\_цеолит катализаторларындағы *n*-пентан гидрогенолизінің селективтілігі сызықтық түрде артады.

Өткен ғасырдың 60-шы жылдарының соңында [133] ұсынылған бұл жіктеу қолда бар тәжірибелік деректерді толығымен қамтиды. Алайда, бұл тұжырымдама бөлшектердің мөлшерінің әсерімен байланысты ең қызықты мүмкіндіктердің бірін - бөлшектердің мөлшері өзгерген кезде берілген белсенді компонент үшін жаңа каталитикалық қасиеттердің пайда болуын ескермейді. Бұл белгілі реакциялар үшін жаңа жолдардың ашылуына әкелуі мүмкін немесе тіпті мүлдем жаңа химиялық түрлендірулер жасауға мүмкіндік береді. Реакциялық ортада "in situ" синтезделетін наногетерогенді катализаторды пайдаланған кезде C-C байланысының үзілуінің бірінші және ең көп зерттелген процесі мазут пен гудрон сияқты ауыр мұнай фракцияларының гидроконверсиясы болып табылады [134]. Бұл ауыр фракцияларда асфальтендердің, шайырлардың және металдардың болуы дәстүрлі гетерогенді катализаторларды (түйіршікті және микросфералық) пайдалану кезінде каталитикалық гидроконверсияны едәуір қиындатады. Металл шөгінділерінің жылдам түзілуі, асфальтендер мен шайырларды түрлендіру кезінде кокстың түзілуі және ірі молекулалар мен шикізат компоненттерінің ассоциацияларын (өлшемі 100 нм-ге дейін) түрлендіру үшін гетерогенді катализаторлардың кеуектерінде айтарлықтай диффузиялық баяулау олардың тез дезактивациясына әкеледі [135, 136].

Шикізатта ауыр компоненттердің бір мезгілде болуы химосорбцияны және сутектің активтенуін айтарлықтай төмендетеді, бұл процестердің қажетті деңгейін ұстап тұру үшін сутектің ішінара қысымын жоғарылатуды қажет етеді. Шикізат неғұрлым ауыр болса, шикізаттың конверсиясының қолайлы дәрежесіне жету үшін сутектің ішінара қысымы соғұрлым жоғары болады. Мазутты, тіпті Батыс-Сібір сияқты орташа мұнайды өңдеу үшін 15,0–18,0 МПа шегінде қысым қажет [137, 138]. Осыған байланысты сларриреакторларда каталитикалық гидроконверсия үшін ультрадисперсті катализаторларды қолдану қажеттілігі туындады. Алайда шешуші жақсартуларға катализатордың

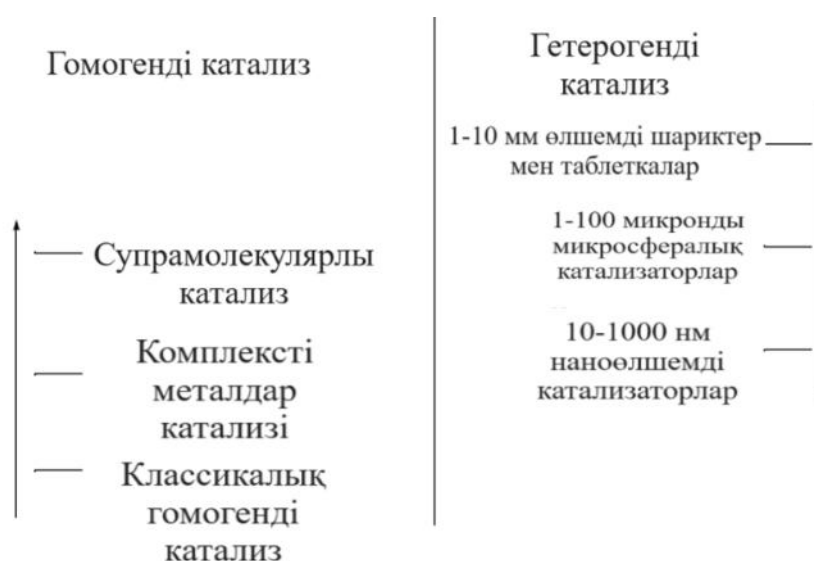
наногетерогенді бөлшектерін қолдану және оларды синтездеудің қарапайым және қайталанатын әдісін жасау арқылы қол жеткізілді. Бұл табысқа мұнайдың ауыр фракцияларында агломерацияны және нанобөлшектердің кейіннен тұндырылуын болдырмайтын жергілікті беттік белсенді заттардың болуы да ықпал етті [139].

Химия мен мұнай химиясында гетерогенді каталитикалық процестерде нанотехнологияларды қолданудың екінші саласындағы ғылыми-зерттеу және тәжірибелік нәтижелер, атап айтқанда каталитикалық белсенді нанокұрылымды кеуекті материалдарда, әсіресе молекулалық електерде өлшем эффектісін қолдану кең ауқымды қамтиды және әсерлі жетістіктерді көрсетеді. Цеолиттер [140, 141] сияқты кристалды алюмосиликаттардың екі және үш валентті алмасу формаларының каталитикалық белсенділігін анықтау мұнай өңдеу, мұнай химиясы және химия саласындағы әртүрлі реакциялар бойынша көптеген зерттеулер жүргізудің бастапқы нүктесі болды. Цеолит катализаторлары каталитикалық крекинг, гидрокрекинг, гидродепарафинизация, гидроизомеризация және т.б. сияқты ауқымды мұнай өңдеу процестерінде практикалық қолдануды сәтті тапты. Олар сондай-ақ этилбензол, изопропилбензол, пара-диэтилбензол және басқалардың синтезі сияқты әртүрлі мұнай-химия процестерінде кеңінен қолданылады.

Әдебиеттерде [142] әртүрлі типтегі нанокұрылымды цеолиттердің формоселективтілігін көрсететін деректер келтірілген. Химия және мұнай химиясындағы гетерогенді каталитикалық процестерде қолданудың үшінші бағыты – бұл нанореакторларды жасау және пайдалану, ол бірінші және екінші бағыттардың ерекше симбиозы болып табылады. Нанотехнологияның бұл нұсқасында нанокұрылымды кеуекті материалдың орнына әртүрлі типтегі мембраналар қолданылады, олардың үстіне каталитикалық белсенді материал қолданылады (мембрананың бетінде немесе олардың кеуектерінің бетінде) [143-145]. Нәтижесінде нанореакторлардың саны, мысалы, тиімді көлденең қимасы 3-тен 0,1 мкм-ге дейінгі арналар үшін мембрананың 1 см<sup>2</sup>-ге 10<sup>7</sup>-ден 10<sup>9</sup>-ға дейін жетеді. Қолданылған каталитикалық белсенді материалдың бөлшектерінің мөлшері мен таралуын өзгерту мүмкіндігімен, сондай-ақ кейбір жағдайларда анизотропия әсерінің көрінісімен бірге [146] нанотехнологияның бұл нұсқасы теориялық және қолданбалы зерттеулер үшін өте қызықты зерттеу.

Наноөлшемді гетерогенді катализаторларды, атап айтқанда, цеолиттер мен металл оксидтерін [147–149] қолдануға арналған әдебиеттерде [150] катализатор бөлшектерінің мөлшері гидрлеу процесінің барысына әсері талқыланғанын атап өткен жөн. Наногетерогенді катализді анықтаудың негізгі элементі гетерогенді наноөлшемді бөлшектерді (каталитикалық қасиеттерді көрсететін және тасымалдаушы, тірек немесе лигандтармен тұрақтанбаған) химиялық процесте олардың агломерациясын барынша азайтатын жағдайларда пайдалану болып табылады [148]. Бұл талап наногетерогенді катализ нұсқасында жүзеге асырылуы мүмкін процестердің ауқымын тарылтып, реакциялық ортада немесе реакциялық ортаның құрамдастарының бірінде наноөлшемді бөлшектерді «in situ» синтездеу қажеттілігіне әкеледі [144].

Гетерогенді катализде наногетерогенді катализ бағытының пайда болуы, әрине, каталитикалық белсенді нанобөлшектерді синтездеу және зерттеудің заманауи әдістерінен туындайды. Гетерогенді катализдің дамуы дәстүрлі түйіршіктер мен түйіршіктер катализаторларындағы катализден микросфералық катализаторларды сұйық қабатта немесе көтергіш реакторда жүргізілетін процестер арқылы, содан кейін фазалардың бірі сұйық болып табылатын суспензия реакторларында қолдану мүмкіндігін арттырады. Гетерогенді катализ дамуының келесі кезеңі – наногетерогенді катализ болып табылады, ол наноөлшемді бөлшектермен жұмыс істейді. Бұл жағдайда фазалардың бірі де сұйық болуы керек, бірақ катализатор бөлшектерін жоғары сызықтық ағындар кезінде тоқтатылған күйде ұстау қажеттілігіне байланысты шектеулер жоқ, бұл қолданбалы есептердегі маңызды аспект болып табылады [134, С.559; 135, С. 193] (1- сурет)



Сурет – 1. Гетерогенді және гомогенді катализдегі каталитикалық жүйелердің иерархиясы

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [134]

Авторлардың жұмыстарында [138, Р. 118; 151] ультрадыбыстық дисперсиямен және әр түрлі температурада термиялық өңдеумен пентадекандағы әртүрлі су/беттік белсенді зат қатынасы бар молибден тұзының сулы ерітіндісінің модельдік кері эмульсиясынан алынған молибден оксидтерінің нанобөлшектерінің орташа өлшемдері мен мөлшерлері бойынша таралуы туралы эксперименттік деректер келтірілген.

Металлдардың және олардың қосылыстарының наноөлшемді ұнтақтарын пайдалану энергия мен материал шығындарын азайту арқылы химиялық процестердің тиімділігін арттыруға көмектесетіндіктен көбірек назар аударуда. Органикалық шикізатты отынның бағалы түрлеріне өңдеу – кезек күттірмейтін мәселе [152, 153]. Темір негізіндегі катализаторлар әртүрлі органикалық материалдарды синтездеу және ыдырату үшін қолданылады [154]. Бірегей

қасиеттеріне байланысты темір наноұнтақтары кейбір жағдайларда палладий катализаторларына балама ретінде қарастырылуы мүмкін [155] және биоотын өндірісінде қолданылады [156].

Метилді эфирлердің жоғары өнімділігі метанолмен рапс майын трансэтерификациялау процесінде  $\text{CaO/NaY} - \text{Fe}_3\text{O}_4$  қолданған кезде байқалады [157]. Наноөлшемді темір ұнтақтары анаэробтардың метаболизміне оң әсер етеді, осылайша процесті жақсартады [158].  $\text{TiO}_2$ -ге темір қосу алынған жүйенің фотокаталитикалық белсенділігін арттырады және ағынды суларды фенолдардан тазарту үшін пайдаланылуы мүмкін [159, 160]. Алюминийді ішінара темірмен және индиймен алмастыратын цеолит шикі мұнайдың бензин фракциясының сапасын жақсартуға мүмкіндік береді [161].  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  және  $\beta$ - $\text{FeOON}$  антрацен/фенантрен қоспасының [162] және бастапқы көмір шайырының жеңіл фракциясының [163] гидрлеу процестеріндегі гидроөнімдер құрамын арттыруға қабілетті.

АҚШ-та су буының, азоттың, аммиактың, галогендердің қатысуымен 800-1000°C температурада төмен температуралы шайырды тез пиролиздеу әдісі жасалды [16]. Пиролиз кезінде шайырлар нафталин, хинолин, изохинолин және одан да көп конденсацияланған көмірсутектердің жинақталуына әкелетін өзгерістерге ұшырайтыны көрсетілген. Отын өнімдерін алу үшін төмен температуралы шайырларды гидрокрекинг жасау бұрын оларды өндеудің ең ұтымды әдісі ретінде танылған. Өзінің жоғары құны мен күрделілігіне байланысты бұл процесс өнеркәсіпте кеңінен қолданылмаған. Зертханалық жағдайларда [17, p.128] никель-молибден және кобальт-молибден катализаторларының қатысуымен қоңыр көмір брикеттерінің пиролиз шайырын гидрлеу мүмкіндігі зерттелді. Патент [18] бойынша қоңыр көмір шайырларына не гудронды дистилляттарды, кокстеу және жартылай кокстеу процестерінен алынған жеңіл және орташа майларды немесе сутегі беретін мұнай фракцияларын қосу арқылы гидрлеу ұсынылады. Гидрогенизация 280-480°C және 200-350 кг/см<sup>2</sup> қысымда жүргізіледі. Катализатор ретінде алюминий тотығында молибден триоксиді мен никель оксиді бар контакт қолданылады.

Жанармай институтының (Бельгия) әдісі бойынша коксты үздіксіз алу процесінің төмен температуралы шайырын крекинг бойынша тәжірибелер [19, p. 575] крекинг ағынды қондырғыда 40 кг/см<sup>2</sup> қысыммен 600-750°C температурада жүргізілді. Әдістер күкіртсіз отын алуға мүмкіндік береді, бірақ процестің жоғары құны мен аппараттық дизайнының күрделілігі олардың өнеркәсіптік орындалуын шектейді.

А.А. Кричко және әріптестері [20, с. 222] 525°C температурада тотықты алюминий/молибден катализаторының қатысуымен 40-100 ат қысыммен құйылған кокс шайырларына қатысты 360°C дейін қайнайтын шайыр фракциясын деструктивті гидроароматизациялау процесін әзірледі.

Бұл әдістердің кемшіліктері қымбаттылығында, жоғары температура және қысым процестері орындау кезінде, молибден негізіндегі катализаторларды және көп сатылы процестер қолдану болып табылады.

Сонымен қатар, патентте [16, с.3] технологиялық қиындықтар төмен температуралы шайырлардың термиялық тұрақсыздығымен байланысты екенін атап өткен жөн, нәтижесінде аппаратура мен катализатордың кокстелуі жүреді. Бұл асқынуларды болдырмау үшін зерттеушілер [17, р.128] төмен температуралы шайырларды тұрақтандырудың әртүрлі әдістерін ұсынды.

Тұрақтандыру үшін төмен температуралы шайырлар процесі Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> немесе Co–Mo/Al<sub>2</sub>O [164-167] сияқты гидротазартқыш катализатор қолданылды. Бұл катализаторларды қолдану гетероатомдардың құрамын азайтады және таза отын алуға мүмкіндік береді [168]. Көміртекті шайыр шикізат ретінде пайдаланылатындықтан, азот пен күкіртті алып тастау ғана емес, сонымен қатар бензин мен дизель отыны сияқты өнімдердің өнімділігі мен сапасын арттыру қажет [169-171].

Көмір шайырын гидрогенизациялау технологиясы Германияда 1930 жылдары пайда болды. Реакцияның жоғары қысымына байланысты бұл технология сол кезде игерілмеген. Содан кейін технологияны зерттеу мұнайдың ашылуы және көптеген тау-кен жұмыстарына байланысты тоқтатуға мәжбүр болды. XXI ғасырға енгеннен кейін Қытайдың көмір химия өнеркәсібінің қарқынды дамуы көмір шайырын гидрогенизациялаудың отандық технологиясының дамуына ықпал етті. Мемлекеттік Кеңес жариялаған энергетиканы дамыту жөніндегі стратегиялық іс-қимыл жоспарында (2014-2020): «Шыңжаң, Ішкі Моңғолия, Шэньси, Шаньси провинциясы өмірлік маңызды аймақтар ретінде қарастырылуы керек. Көмір шайырын гидрогенизациялау технологиясын зерттеу, әзірлеу және өнеркәсіпті жаңғырту бойынша демонстрациялық жоба, оны ақылмен алға жылжыту және негізгі технологияны пайдалану керек» деп көрсетілген [172].

Ауыр мұнай қалдықтарын, төмен температуралы көмір шайырларын өңдеу тереңдігін арттыру және нәтижесінде алынған төмен қайнайтын төмен молекулалы қосылыстардың сапасын жақсарту көмір мен мұнай өңдеудің негізгі бағыттарына жатады [173, 174]. Осыған байланысты көмір және мұнай өңдеу құрамына ауыр мұнай қалдықтары мен төмен температуралы таскөмір шайырларын гидротазалау үрдісі енгізілуде, бұл жоғары сұранысқа ие өнімдердің кең ауқымын алуға мүмкіндік береді.

Ауыр мұнай қалдықтары мен өңделмеген көмір шайыры әдетте көп мөлшерде жағымсыз ароматты қосылыстардан тұрады және оларды таза автомобильдік отын мен авиакеросинге айналдыру әлдеқайда қиын [175, 176].

Қазіргі уақытта ауыр көмірсутек шикізатын гидроконверсиялау үшін катализаторлардың кең спектрі бар, олар әртүрлі мақсаттарға байланысты. Белгілі болғандай, периодтық жүйенің VIII тобының металдары (никель, кобальт, темір) [177, 178], сонымен қатар IV, VI және VIII топтағы кейбір металдардың оксидтері мен сульфидтері (титан, молибден, вольфрам және темір) әдетте гидрлеуші компоненттер ретінде пайдаланылады [177, 179]. Әдеби дереккөздерінен [179, 180] никель мен вольфрам қосындысының гидрлеуші белсенділігі жоғары екені белгілі.

Көмір шайыры мен ауыр мұнай шикізатының сипаттамаларын ескере отырып, баламалы шикізатты өңдеу процесінде катализаторлар жасау үшін әлеуетті материалдарға қойылатын белгілі талаптарды анықтауға болады: жоғары белсенділік, күкіртпен (S), азотпен (N) улануға химиялық төзімділік, қосылыстар мен металдар, механикалық беріктік, сондай-ақ технологиялық жағдайда термиялық тұрақтылық.

Бұл зерттеуде осы талаптарға сәйкес келетін және бұрын көмір шайыры мен ауыр мұнай шикізатын өңдеу процесінде қолданылмаған әлеуетті материалдар ретінде микросиликатты («*Tau-Ken.temir*» ЖШС Қарағанды кремний зауытының өнімі), оған никель, кобальт пен темір тауарлық тұздарын «дымқыл араластыру» енгізу арқылы қолданылды.

#### **1.4 Ауыр көмірсутекті шикізаттың термиялық деструкция кинетикасы**

Органикалық шикізаттың термиялық ыдырауының кинетикалық параметрлерін анықтау маңызды процедура болып табылады, өйткені ол реакция механизмдері, сатылары, энергия деректері және т.б. туралы ақпарат бере алады. Әдебиетте [181-185] көмірдің термиялық ыдырау процестерін және оларды қайта өңдеу қалдықтарын, қарағай үгінділерімен шайыр қоспасын, кинетикалық талдау әдістерімен шырша қабығын зерттеуге көп көңіл бөлінеді. Бұл ғылыми әдебиеттердегі қатты және ауыр көмірсутек шикізатын жою процесінің кинетикалық параметрлерін анықтауға деген қызығушылықтың артуын түсіндіруі мүмкін [186].

Мұндай жүйелерді модельдеудің айтарлықтай күрделілігі, сондай-ақ асфальт-шайырлы заттардың жоғары мөлшері сипатталған процестердің орташа сипаттамалары болып табылатын формальды кинетикалық параметрлерді белсенді қолдануға әкелді.

Кинетикалық параметрлерді анықтау үшін изотермиялық және изотермиялық емес әдістер қолданылады. Изотермиялық емес әдістер осы процестер туралы толығырақ ақпарат береді [187]. Термогравиметрия және дериватография деректері негізінде жұмыстар кеңінен таралды. Бұл өлшеулердің жеткілікті жоғары дәлдігімен және стандартты зертханалық жабдықты пайдалану мүмкіндігімен байланысты.

Термогравиметрия және дериватография деректері негізінде жұмыстар кеңінен таралды. Бұл өлшеулердің жеткілікті жоғары дәлдігімен және стандартты зертханалық жабдықты пайдалану мүмкіндігімен байланысты.

Aswin Usup әріптестерімен термогравиметриялық (ТГА) және дифференциалды термиялық анализ (ДТА) және т.б. әдістерін қолдана отырып, Индонезияның орман шымтезегінің ауада ыдырау процесін зерттеді [188].

Cancellieri және басқалары [189] пиролиз процесінің кинетикасын зерттеу үшін белгілі бір кинетикалық модель туралы болжамсыз Киссинджер – Акахира-Сунос (Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)) [190] изоконверсиялық әдісін қолданды. Бұл тәсіл Аррениус заңына негізделген. Аррениус теңдеуі қарапайым бір сатылы реакцияның тұрақты жылдамдығын активтендіру энергиясы мен экспоненциал

алды көбейткіш арқылы температурамен байланыстырады. Түрлендіру дәрежесіне байланысты эксперименттік деректерге ие бола отырып [191], көп сатылы процестерді анықтауға және кең температура диапазонында реакция кинетикасын болжауға болады.

Осының нәтижесінде ғылыми басылымдарда [192, 193] қатты және ауыр көмірсутек шикізатының термиялық бұзылу процесінің негізгі сипаттамаларын анықтаудың көптеген әдістері келтірілген [194, 195]. Жұмыстарда [196, 197-200] термогравиметриялық анализатор көмегімен көмір отынының және оның ауадағы кокс қалдығының тотығу параметрлерін зерттеу кезінде ТГ және ДТА деректері ұсынылған.

Жұмыстарда [201, 202] химиялық реакциялардың константаларын, негізінен активтену энергиясы мен экспоненциал алды көбейткішті анықтауға баса назар аударылған. Бұл зерттеудің келесі сатысына ТГА деректерін пайдалана отырып формальды кинетикалық константаларды талдауға әкеледі. Зерттеулерде [203-207] ТГА көмегімен көмірді конверсиялау процестерінің формальды кинетикасының тұрақтыларын анықтауға бағытталған, әрі бұл түрі кең таралған. Мұндай зерттеулер Аррениус теңдеуін [208] түсіндіріп және қатты отынның массалық азаю жылдамдығы тек температура мен конверсия дәрежесіне байланысты деген болжамға негізделген [208, p. 163-176; 209].

Бір немесе бірнеше тұрақты емес пішінді шыңдар болған жағдайда үлестірілген активтендіру энергиясының модельдері (DAEM – distributed activation energy model) [205] немесе күрделі реакция модельдері [206] қолданылады. DAEM моделі түрлендіру процесі кезінде реакция жылдамдығының өзгеруі процестің кинетикалық параметрлерінің өзгеруіне байланысты болады деп болжайды, яғни түрлендіру дәрежесінің әрбір мәні өзінің активтену энергиясына және экспоненциал алды мәнге дейінгі мәнге сәйкес келеді [208, p. 163-176]. Бұл модельде кинетикалық тұрақтылар функцияны таңдауды қажет етпей анықталатынын ескерген жөн [209, p. 1-19]. DAEM-де ең көп қолданылатын теңдеулер Фридман [207-209] және Озава-Флинн-Уолл (*Ozawa-Flynn-Wall*) ОФУ) теңдеулері [210, p.1881; 211 58, 59].

Кинетикалық параметрлердің мәндерін дұрыс өңдеу және анықтау (реакцияның ең ықтимал моделі және түрі) [212], әртүрлі қыздыру жылдамдығымен кем дегенде үш термиялық өлшем болған жағдайда жүзеге асырылуы мүмкін. ДТА шыңдарының ауданы қыздыру жылдамдығына айтарлықтай тәуелді, әдебиетте [213] реакциялардың көп сатылы бәсекелестік (тармақталған) сипатқа ие екенін көрсетеді.

Кинетикалық есептеулерді жүргізу кезінде екі негізгі болжамды тәсіл қолданылады: кинетикалық модель туралы болжамсыз талдау (алдын-ала емес) және кинетикалық модельге негізделген талдау. Алдын ала кинетикалық талдаудың бірнеше әдістері бар: Киссинджер әдісі, Озава–Флинн–Уолл, Фридман. Бұл топтың әдістерінің біріншісі максимум нүктесінің температурасы мен қыздыру жылдамдығы арасындағы байланысты беретін Киссинджер формуласына негізделген және қисықтардың сандық деректерінің әрбір қисығынан тек бір өлшенген нүктені – максимум нүктесін пайдаланады.



Аррениус графигін салу кезінде (максималды температураның кері температурасынан қыздыру жылдамдығының табиғи логарифмі) барлық нүктелер бір түзу сызықта болады, ал осы түзудің көлденеңінен көлбеу бұрышы активтендіру энергиясына пропорционалды. Интегралдық әдістер (Озава–Флинн–Уолл және Фридман) термиялық қисықтардан максималды ақпаратты пайдаланады және активтендіру энергиясының конверсия дәрежесіне тәуелділігін береді [214].

Бұл әдістің кемшіліктерінің бірі – изотермиялық процестерді модельдеудің мүмкін еместігі болып табылады (нөлдік қыздыру жылдамдығымен), өйткені Аррениус сызбасындағы ординат осі қыздыру жылдамдығының логарифмін білдіреді.

Параллель түзулердің әр тобы активтендіру энергиясының тұрақты мәнімен бір сатыға сәйкес келеді. Бір мезгілде бірнеше параллель немесе тәуелсіз элементар сатыларды қамтитын көп сатылы процестерді талдау кезінде алдынала кинетикалық талдау әдістері әр саты үшін активтендіру энергиясының мәнін дәл анықтай алмайды, тек әр түрлендіру дәрежесі үшін аралық мән береді. Кинетикалық модельге негізделген талдау берілген кинетикалық параметрлерде термогравиметрия қисығын модельдеуді қамтиды: реакция түрі, оның реті, активтену энергиясы, экспоненциал алды көбейткіш [213, р. 641–658]. Модельдік және эксперименттік қисықтардың сәйкестігі берілген параметрлердің белгілі бір ықтималдықпен нақты сәйкестігін көрсетеді. Реакциялардың көптеген механизмдері бар, олардың әрқайсысының өзіндік математикалық сипаттамасы бар.

Дифференциалдық теңдеулер арқылы бір және көп сатылы реакциялар үшін сызықтық және сызықтық емес регрессия әдістерін қолдана отырып компьютерлік модельдеу кезінде реакция жылдамдығының температураға және ағымдағы концентрацияларға күрделі тәуелділігі есептеледі; параллель, бәсекелес және қайтымды реакциялар ескеріледі. Есептеулерді жеңілдету мақсатында, бастапқы заттардың бір-біріне тәуелсіз ыдырайтыны және ыдырау реакциясының сатылары тәуелсіз өтеді деп болжанады (егер бұл шарттар орындалмаса, алынған кинетикалық модельді түзетуге болады).

Мақалада зерттеушілер [215] пиролиз процесінде құрамында мұнай шламы бар қатты минералдардың әсерін көрсетті. Мұнай шламында қатты минералдардың болуы активтендіру энергиясын төмендетіп қана қоймай, пиролиз процесінде экспоненциал алды көбейткіштің мөлшерін арттырып, сонымен қатар фазалық шекараны және мұнай шламының термиялық ыдырауы кезінде ұшпа органикалық қосылыстардың жойылуын қамтамасыз ететіндігі анықталды.

К.В.Чаловтың еңбегінде [216] мұнай шламының термиялық бұзылу кинетикасына кобальт, никель және мырыш хлоридтерінің әсерін зерттеу үшін ТГА әдісін қолдануды көрсеткен. Кобальт хлоридін қолдану мұнай шламының ыдырау температурасын төмендетеді. Әдеби деректерге сәйкес [217], электрофильді процестерде металл хлоридтерінің каталитикалық белсенділігі олардың салыстырмалы қышқылдығымен байланысты, бұл С-С байланысының

үзілу реакцияларының сұйық және газ тәрізді өнімдер түзілуіне, сондай-ақ шайыр мен кокстың реакцияларының пайда болуына ықпал етеді.

Модельден тәуелсіз талдау әдістерін қолдана отырып, каталитикалық емес және каталитикалық МШ пиролизі кем дегенде үш кезеңді қамтитын көп сатылы процестер екендігі анықталды. Фридман әдісін [218, Р.933-941] қолданып, мұнай шламының ыдырауының бастапқы кезеңі кобальт хлоридінің қатысында және қатысынсыз, онсыз да диффузиялық аймақта болатыны анықталды [216, с.10]. Аррениус кинетикалық параметрлерінің мәндері үлгінің қалдық массасына байланысты анықталды, ал каталитикалық емес және каталитикалық пиролиз үшін есептелген белсендіру энергиясы сәйкесінше 132 және 113 кДж/моль болды. К.В.Чаловтың еңбегінде кобальт хлоридін мұнай шламының пиролиз процесі қолдану кезінде активтену энергиясының шамамен 20 кДж/мольге төмендеуіне әкеліп соқты, әрі бұл кобальт хлоридінің қатысуымен процес механизмінің өзгеруіне байланысты болуы мүмкін деп көрсетілген [219].

Осылайша, ғылыми әдебиеттерде нанокатализаторлардың қатысында ауыр көмірсутекті шикізатын термиялық талдау әдісімен, әсіресе мұнай шламын пайдалана отырып, зерттеуге жеткілікті көңіл бөлінбейді. Сонымен қатар, мұнай шламын және төмен температуралы таскөмір шайырын термиялық деструкциялаудың жоғарыда аталған барлық әдістерінің негізгі кемшілігі оларды қолданудың шектеулілігі және ғылыми әдебиеттерде айтарлықтай жетіспейтін ауыр көмірсутекті шикізаттарды конверсиялау процесінің кинетикалық параметрлерін бағалау кезінде наногетерогенді катализаторлар мен каталитикалық қоспаларды пайдалану туралы ақпараттар жеткіліксіз болып табылады. Сонымен қатар, термогравиметриялық талдау процесінің ерекшеліктерін міндетті түрде атап өткен жөн, өйткені олар энергетикалық қондырғылардың нақты жұмыс жағдайларынан айтарлықтай ерекшеленіп, қыздыру жылдамдығында көрінеді.

## 2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

### 2.1 Бастапқы заттар мен реагенттердің сипаттамасы

Бастапқы шикізат ретінде қолданылған заттар:

1. «Шұбаркөл Көмір» АҚ алынған төмен температуралы таскөмір шайыры.
2. ҚР Батыс Қазақстан мұнайының «Қазтрансойл» АҚ мұнай құбырынан алынған «Атасу-Алашонькоу» мұнай шламы.
3. «Tau-Ken.temir» ЖШС Қарағанды техникалық кремнийдің өндірушісінен алынған микросиликат.
4. Тұз қышқылы, «талдау үшін таза», МЕМСТ 3118-77 (СТ СЭВ 4276-83), Ресей Федерациясы.
5. Бензол, «талдау үшін таза», МЕМСТ 5955-75, Ресей Федерациясы.
6. Хлороформ ( $CCl_3$ ) «талдау үшін таза», ТУ/МЕМСТ 2631-066-44493179-01, Ресей Федерациясы.
7. Дистилденген су «х.т» МЕМСТ 6709-72, Ресей Федерациясы.
8.  $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$  никель (II) нитратының кристаллогидраттары (талдау үшін таза, МЕМСТ 4055-78 Ресей Федерациясы).
9.  $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$  кобальт (II) нитратының кристаллогидраттары (талдау үшін таза, МЕМСТ 4528-78 Ресей Федерациясы).
10.  $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  темір (III) нитраты кристаллогидраттары (талдау үшін таза, ТУ/МЕМСТ 6-09-02-553-96 Ресей Федерациясы).

2.1.1 Төмен температуралы таскөмір шайыры және физика-химиялық қасиеттері

Қарағанды облысындағы Шұбаркөл кенішінің көмірінен алынған таскөмір шайыры, қайталама термиялық процестерге ұшырамаған, біріншілік шайырлар қатарына жатады. Біріншілік таскөмір шайыры (БТКШ) қазіргі уақытта төмен температуралы таскөмір шайыры (ТТТКШ) деп аталады. Төмен температуралы таскөмір шайырының техникалық сипаттамасы 1-кестеде келтірілген.

Кесте 1 – Төмен температуралы таскөмір шайырының техникалық сипаттамасы

Сипаттамасы, өлшем бірлігі	Мәні
20°C температурадағы тығыздығы, кг/м <sup>3</sup>	1046
Су мөлшері, %	1,5

*Төмен температуралы таскөмір шайырының элементтік құрамы.*

Фракциялардың элементтік құрамы келтірілген:

- фракциялардағы көміртегі мөлшері 81,2-84,6%
- фракциялардағы сутегінің мөлшері 9,4-9,8%
- фракциялардағы Н:С атомдық қатынасы 1,4-1,3 деңгейінде

– фракциялардағы оттегі мен күкірт қосындысы 9-10% құрайды, оның ішінде күкірттің мөлшері 0,3%-дан төмен, дистилляция қалдықтарында оттегі мөлшері едәуір төмендейді.

Төмен температуралы таскөмір шайырының 300°C температурасына дейінгі фракциясында парафинді көмірсутектер 34%, фенолдар 25% және полиароматты көмірсутектер 16% массалық үлесті құрайды.

### 2.1.2. Мұнай шламдарының физика-химиялық сипаттамалары (Атасу-Алашанькоу)

Бастапқы шикізат ретінде мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу) пайдаланылды. Бастапқы шикізат мұнайды құбыр арқылы тасымалдау процесінде пайда болды (Қазақстан Республикасының Батыс Қазақстан мұнайының "Қазстрансойл" АҚ).

Мұнай шламының химиялық құрамы және физика-химиялық қасиеттері (Атасу-Алашанькоу) 2 – кестеде келтірілген

Кесте 2 – Мұнай шламының химиялық құрамы және физика-химиялық қасиеттері (Атасу-Алашанькоу)

Сипаттамасы, өлшем бірлігі	Мәні
20°C температурадағы тығыздығы, кг/м <sup>3</sup>	873,0
15°C температурадағы мұнай шламының тығыздығы, кг/м <sup>3</sup>	865,8
Қату температурасы, °C	25
70°C температурадағы тұтқырлығы, сСт	30
Күлділігі А, %	0,36
Су құрамы, % масс.	10,2
Жалпы күкірт құрамы S, %	0,21
Көміртегі мөлшері С, %	72,4
Сутегі мөлшері Н, %	11,2
Азот мөлшері N, %	0,12
Оттегі мөлшері О, %	17,2
Хлор тұздардың құрамы, мг/дм <sup>3</sup>	16,4
Мұнай шламындағы сутектің көміртегіге атомдық қатынасы	1.8
Парафиндердің массалық үлесі, %	3,0
Метил – және этилмеркаптандар, млн <sup>-1</sup> (ppm)	0,9
Кинематикалық тұтқырлық, мм <sup>2</sup> /с (сСт)	29,1
Фракциялық құрамы, массалық үлесі, %	-
200°C -на дейін	23
300°C	42
350°C	19

Кинематикалық тұтқырлық МЕМСТ 33-2016 [220] сәйкес SYD-265B-1 автоматты вискозиметрінің көмегімен анықталды.

Мұнай шламы (Атасу – Алашанькоу) бастапқы шикізатының тығыздығы МЕМСТ 3900-85 [221] сәйкес жүргізілді.

Мұнай шламының элементтерінің микроэлементтік құрамы (Атасу – Алашаькоу) талдаудың атомдық эмиссиялық (спектрлік) жартылай сандық әдісімен жүргізілді.

Үлгілер параллель орындалды. Жұмыс үлгісі, 30 мг. Құрылғы: DFS-8, STE-1 эмиссионды спектрдің көпканалды анализаторы (МАЭС) қондырмасы.

3-кестеде мұнай шламының күліндегі сирек микроэлементтердің мөлшері көрсетілген.

Кесте 3 – Мұнай шламының күлінің микроэлементтік құрамы, г/т

Атауы	Ag	Bi	Co	Ga	Ge	Li	Mo	Nb	Ni	Pb	Sc	Sn	Sr	Ti	V
Мұнай шламы	<0,05	<2	1,24	<1	<1,5	<20,0	<1	2,7	13	11,5	<1	57	<100	<100	11

3-кестеде мұнай шламының күліндегі (Атасу-Алашанькоу) ең жоғары металл мөлшері титан, ванадий, қалайы және никельге тән.

## 2.2 Нанокатализаторларды дайындау әдістемесі

### 2.2.1 Микросиликат негізінде катализаторлар дайындау

Қолданылатын микросиликат тасымалдаушы және катализатор қызметін атқарады – Қарағанды кремний зауыты «Тау-Кен.Темір» ЖШС өнімі.

*Микросиликаттың магниттік сепарациясы.* Қарағанды ЖЭО-3 кремний күлінен алынған микросиликаттар 138Т роликті магниттік сепараторда 6 А ток күші, 8900 эрстед магниттік өрістің кернеуі жағдайында магниттік және магниттік емес бөлікке бөлінді. Магниттік бөлік микросиликаттың 20,43%-ын құрады.

*NiO/микросиликат, CoO/микросиликат FeO/микросиликат катализаторларын дайындау.* Микросиликатқа қолданылатын никель, кобальт пен темір тұздары «дымқыл араластыру» арқылы алынды. Ол үшін никель (II) нитраты  $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ , кобальт (II) нитраты  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  мен темір (III) нитраты  $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  кристаллогидраттарынан жекелеп 15% сулы ерітінділері дайындалды. Алынған ерітіндіге никель, кобальт пен темір мөлшері процесс соңында алынатын катализатордың жалпы массасының 1% құрайтындай есептеліп, сілтіленген микросиликат (20 г) қосылды. Қоспа 80–90°C температурада 2 сағат көлемінде қыздырыла отырып, мұқият араластырылды. Қою масса пайда болғаннан кейін 105°C температурада кептіргіш шкафта кептірілді. Алынған үлгілер 2 сағат ішінде 550°C температурада муфель пешінде термиялық өндеуден өтті.

Бастапқы микросиликат алдын ала ұсақталып, содан кейін үлгілер 0,063 мм және 0,1 мм бөлшектердің өлшемдері бар електен талдау арқылы алынды. Микросиликаттың құрамындағы магний мен кальций тұздарын кетіру үшін тұз қышқылының 20% ерітіндісімен алдын-ала шаймалау жүргізілді. Катализаторды

дайындау алдымен суда никель (II) нитратының кристаллогидратын (15%); кобальт (II) нитратының кристаллогидратын (15%) және темір (III) нитраты кристаллогидраттарын (15%) қыздыру арқылы ерітіп, содан кейін алынған ерітіндіге әр қайсысына жеке-жеке сілтісізденген микросиликатты (20 г) қосу арқылы жүзеге асырылды. Алынған қоспаларды 80–90°C температурада 2 сағат көлемінде қыздыра отырып, қою масса түзілгенге дейін мұқият араластырылды. Түзілген қою масса одан әрі кептіргіш шкафта 2 сағат көлемінде 105°C температурада тұрақты массаға дейін кептірілді.

Одан әрі никель, кобальт пен темір тұздары қондырылған микросиликатты термиялық өңдеу муфель пешінде 2 сағат ішінде 650°C температурада жүргізілді.

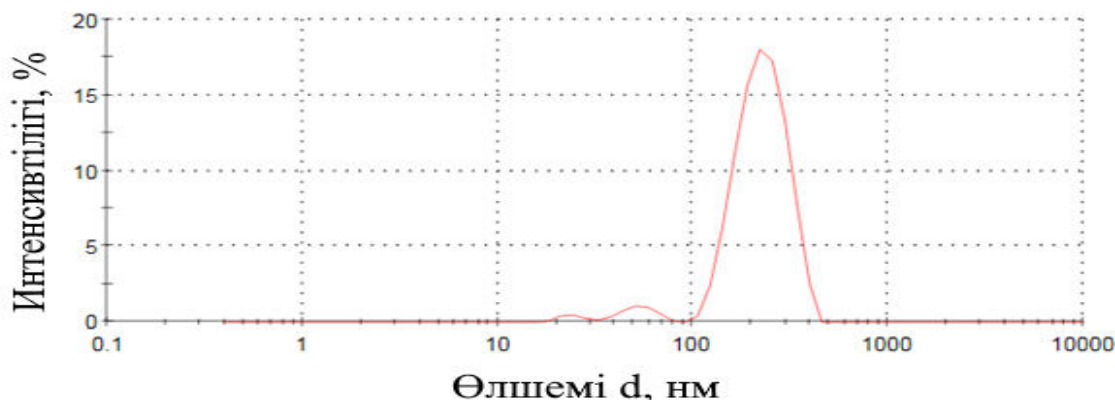
Осындай жолмен никель (II) нитраты, кобальт (II) нитраты мен темір (II) нитратының әрқайсысының массалық үлесі 1, 1.5, 10, 15% (сәйкесінше, *NiO/микросиликат-1%, 5%, 10%, 15%, CoO/микросиликат-1%, 5%, 10%, 15%, FeO/микросиликат-1%, 5%, 10%, 15%, CoFe/микросиликат-1%* құрайтын ерітіндіде микросиликат массасында нанокатализаторлар алынды.

### 2.2.2 Дайындалған катализаторлардың бөлшектерінің өлшемін анықтау [222]

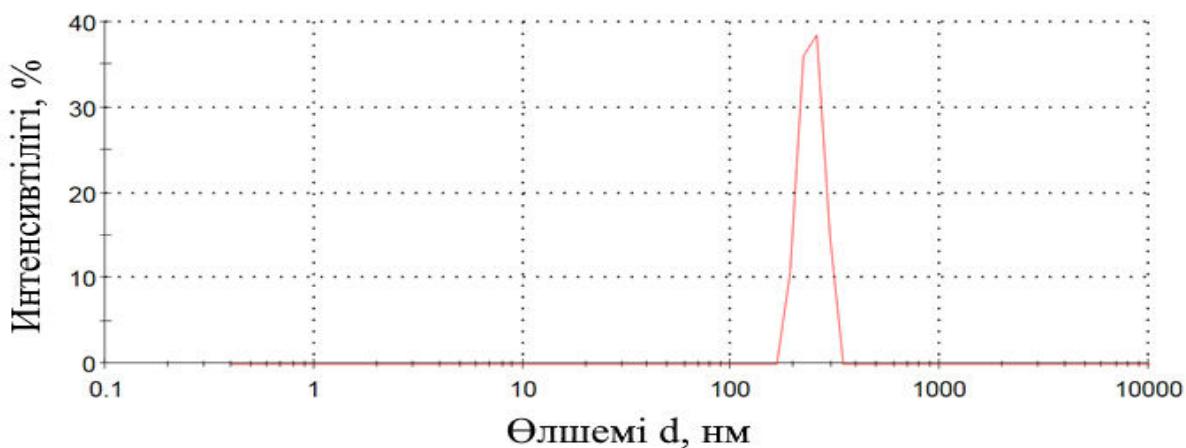
Катализатор бөлшектерінің өлшемі Nano-S90 лазерлік бөлшектердің өлшемдері арқылы анықталды. Сулы ортада катализатор үлгісі бар қақпағы жабық кювета орналастырылып, *Zetasizer Nano (DTS)* бағдарламалық жасақтамасы іске қосылады. Өлшеу басталар алдында өлшеу параметрлерін инициализациялау және оңтайландыру, содан кейін температураны тұрақтандыру жүзеге асырылады.

Бөлшектердің мөлшерін анықтау 25°C температурада 8 минут бойы, 90° бұрышта жүргізілді. Қолданылған лазердің толқын ұзындығы – 633 нм. Кювета көлемі – 20 мл. Судағы үлгілер ультрадыбыстық ваннада өңделеді.

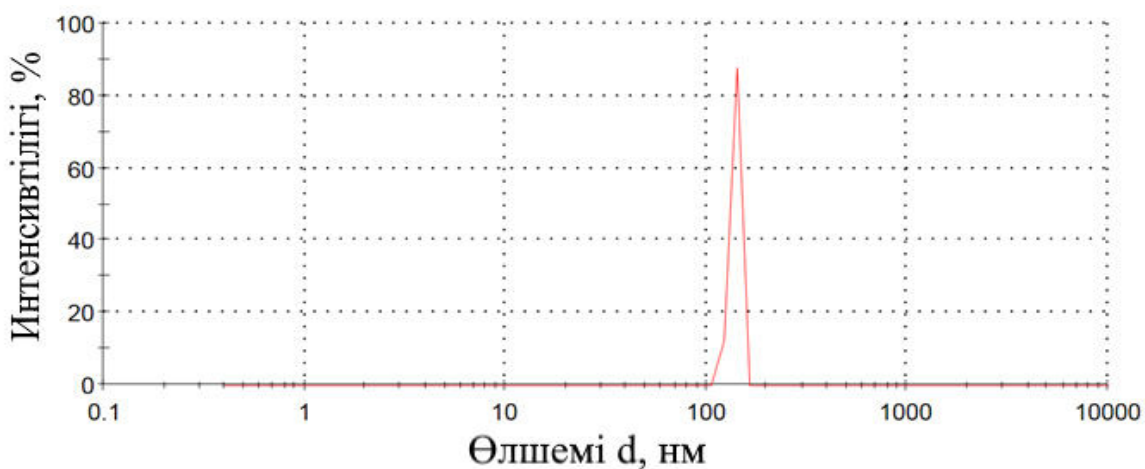
2а, 2ә, 2б, 2в суреттерде бастапқы микросиликаттың және дайындалған катализаторлардың бөлшектерінің өлшемі көрсетілген.



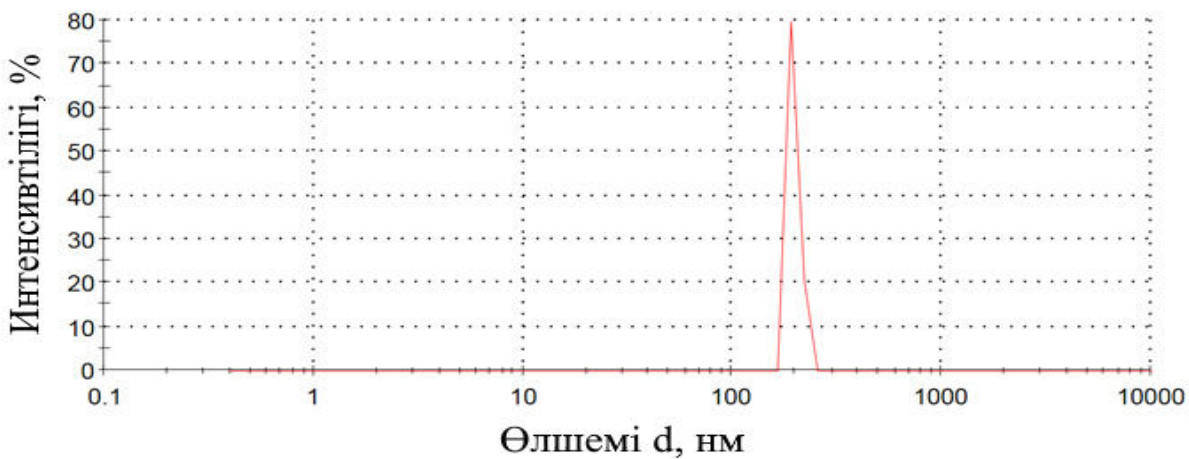
а) Бастапқы микросиликат бөлшектерінің өлшемі



ә) NiO/микросиликат бөлшектерінің өлшемі



б) CoO/микросиликат бөлшектерінің өлшемі



в) FeO/микросиликат бөлшектерінің өлшемі

Сурет 2 – Катализатор бөлшектерінің өлшемдері

2 – суретте а – үлгі бастапқы микросиликат бөлшектерінің өлшемі ( $\text{SiO}_2$ ) – 231,9 нм, орнықтырылған металдары бар катализатор бөлшектерінің өлшемдері: ә – үлгі (микросиликат+NiO) – 324.2 нм, б – үлгі (микросиликат + CoO) – 139.4 нм, в – үлгі (микросиликат + FeO) - 196.3 нм көрсетілген.

Гетерогенді катализдегі каталитикалық жүйелердің иерархиясына сәйкес өлшемі 10-нан 1000 нм-ге дейінгі катализаторларды нанокатализаторларға жатқызуға болады [125, с.3-16].

### 2.2.3 Катализаторлардың беттік морфологиясын анықтау әдістемесі

Катализаторлар тасымалдаушы бастапқы микросиликат және дайындалған катализаторлар бетінің микрофотографияларын зерттеу *MIRA3 TESCAN* сканирлеуші электронды микроскопия көмегімен жүзеге асырылды. Сканирлеуші электронды микроскопия *MIRA3 TESCAN* – микро- және нанометрлік деңгейлерде материалдардың беткі морфологиясын зерттеуге арналған құрал болып табылады. Ол бастапқы электрондық сәуле үлгінің бетін сканирлеу нәтижесінде пайда болатын кері шашыраған электрондардың (backscattered electrons, BSE) әсеріне негізделген. Катализаторлар тасымалдаушы бастапқы микросиликат және дайындалған катализаторлар бетінің морфологиясын зерттеу үлгінің бетіне электронды сәулені түсіру және BSE жазу арқылы жүзеге асырылады. Арнайы детекторларды пайдалана отырып, жоғары ажыратымдылық пен контрастпен үлгі бетінің кескіндерін (микрофотографияларын) алуға болады. Микросиликат және дайындалған катализаторлар бетінің морфологиясын зерттеу кезінде сканирлеуші электронды микроскопия арқылы үлгі бетінің құрылымы, оның кеуектілігі, бөлшектердің пішіні мен өлшемі, беттегі элементтердің орналасуы, сондай-ақ олардың күйі туралы ақпаратты алуға мүмкіндік береді.

## 2.3 Тәжірибелердің аппаратурасы мен әдістемесі

### 2.3.1 ТТТКШ және мұнай шламының дифференциалдық термиялық анализі

Мұнай шламы (Атасу-Алашоныкоу) мен төмен температуралы таскөмір шайырының термодеструкциясының кинетикалық параметрлерін және катализаторлардың әсерін анықтау *LABSYS™ EVO TG, DTA, DSC 1600°C (Setaram, Франция)* дериватографының көмегімен азот ағынында 30-дан 600°C (қорғанис және үрлеу газдарының ағынының жылдамдығы 20 мл/мин<sup>-1</sup>, 30 мл/мин<sup>-1</sup> және 50 мл/мин сәйкесінше болды) дейінгі температура аралығындағы корунд тигельдерінде термогравиметриялық зерттеу әдісімен анықталды.

Кинетикалық сипаттамалар термогравиметриялық деректері негізінде 10, 20 және 30 градус/мин<sup>-1</sup> үш түрлі қыздыру жылдамдығында анықталды. Қателерді болдырмау үшін өлшеу нәтижелері «*OriginLab*» бағдарламалық пакеті мен *Python* дистрибутивінің «*Anaconda3*» көмегімен өңделді.



### 2.3.2 Термобағдарламаланған десорбция әдісі

Микросиликат үлгілерінің және дайындалған катализаторлар үлгілерінің қышқылдық қасиеттері зонд ретінде аммиак молекулаларын пайдалану арқылы термобағдарламаланған десорбция (ТБД) арқылы зерттелді.

ТБД әдісі зонд заттарының адсорбциясы негізінде катализатордың энергетикалық спектрін тіркеуге және десорбцияның әртүрлі формаларында белсенді орталықтардың концентрацияларын сандық түрде анықтауға мүмкіндік береді. Аммиакты таңдау оның жоғары негізділігіне байланысты, бұл тек күшті қышқылдық орталықтарды ғана емес, әлсіз орталықтарды да, сонымен қатар молекуланың шағын өлшемі мен қарапайым мөлшерлеуді (дозалауды) анықтауға мүмкіндік береді.

Бағдарламаланған термиялық десорбцияның хроматографиялық түрі белгілі бір тұрақты жылдамдық арқылы газ ағынымен тасымалданатын зонды зат молекулалары адсорбцияланған катализатор үлгісінің температурасын біртіндеп арттыру үрдісін қамтиды. Десорбция үрдісінде газ түріндегі зат катарометрлік ұяшық арқылы өтеді де, нәтижесінде алынған сигнал құжатталады, сонымен қатар потенциометриялық диаграмма парағында жазылады.

Сынақ үлгісі (0,5 г) кварцті реакторға салынып, 1 сағат бойы үздіксіз тасымалдаушы газ (He) ағынында 600 °С температурада күйдірілді. Тасымалдаушы газдың жылдамдығы 0,7 мл/с деңгейінде сақталды. Сынақ үлгісін тәжірибеге дайындау деңгейі «нөлдік» сызыққа жетумен реттелетін потенциометрлік қаламның орналасуымен бақыланды. «Жаттығудан» кейін реактор 100 °С дейін салқындатылды, сонымен қатар аммиакты адсорбциялау үрдісі сынақ үлгісі толығымен қаныққанға дейін жүргізілді. Келесі сатыда потенциометрлік қалам «нөлдік» сызыққа оралғанға дейін әлсіз байланысқан аммиакты (физикалық адсорбция) жою үшін сынақ үлгісі сол температура бойымен гелий арқылы тазартылды. Кейіннен зерттелетін сынақ үлгісі сақталған реактор бөлме температурасына дейін салқындатылып, минутына 10 градус жылдамдықпен 600°С-қа дейін бағдарламаланған пештің қыздыру үрдісі іске қосылды, ал гелийдің жылдамдығы 0,7 мл/с құрады.

Десорбция шыңдарын бекіту сәтінде, зерттелетін үлгілердегі қышқыл орталықтарының концентрациясы десорбцияланған аммиак мөлшерін өлшеу арқылы анықталды, сонымен бірге катализатордың 1 грамм мөлшері микрольмен сипатталды. Газды хроматографиялық әдістің көмегімен десорбцияланған аммиак мөлшерін анықтау дәлдігі  $\pm 5\%$  құрады.

### 2.3.3 Нанокатализатордың термобағдарламаланған тотықсыздандыру әдісі

Температуралық-бағдарламаланған тотықсыздандыру (ТБТ) әдісі жылу өткізгіштік детекторы бар ChemiSorb 2750 (Micromeritics, АҚШ) хемосорбциялық анализаторын қолдану арқылы жүзеге асырылды. Нанокатализатор үлгісі реакторға орналастырылып, 10°С/мин жылдамдықпен инертті газ Ar атмосферасында 500°С дейін қыздырылды. Содан кейін сынақ

үлгісі белгіленген температурада 30 минут бойы сақталады. Осыдан кейін ол Аг ағынында бөлме температурасына дейін салқындатылады. Кейіннен үлгі Аг-дағы 10% Н<sub>2</sub> қоспасынан өтеді (қоспа ағынының жылдамдығы 60 мл/мин), ал ТБТ процесі 10°С/мин қыздыру жылдамдығымен 700°С-қа дейін жүргізіледі.

#### 2.3.4 Мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизациясы

Жоғары қысымды реактордың (Қытайда өндірілген) сыйымдылығы 0,5 л құрайды. Мұнай шламын гидрогенизациялау бойынша тәжірибелер сутегінің бастапқы қысымы 3,0 – 6,0 МПа кезінде сыйымдылығы 0,05 л және 0,5 л болып табылатын ішкі араластырғышы бар жоғары қысымды реакторда жүргізілді.

Алдын ала араластырылған бастапқы заттар (құрамында нанокатализатор бар мұнай шламы) жоғары қысымды реакторға орналастырылып (нанокатализатордың массалық мөлшері бастапқы мұнай шламының 1,0% құрайды), содан кейін реактор жабылды, ары қарай сутегімен тазартылып, сонымен қатар сутегінің артық қысымы берілді. Реактор қажетті температураға дейін қыздырылды (қыздыру жылдамдығы 10°С/мин) және белгілі бір уақыт бойы ұсталып, содан кейін бөлме температурасына дейін салқындатылды. Реактор 24 сағаттан кейін ашылып, сұйық өнімдер қатты өнімдерден қағаз сүзгінің көмегімен бөлініп алынып, бензолмен жуылды.

#### 2.3.5 Хромато-масс-спектрометриялық талдау

Мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) 350°С дейінгі фракциясының химиялық құрамын анықтау үшін хромато-масс-спектрометрия (ХМС) әдісі қолданылды. ХМС арқылы гидрогенизатты талдау процесі жүргізілді, ал 200°С және 200-350°С дейінгі фракцияларды талдау 5975С масс-спектрометриялық детекторының көмегімен AgilentTechnologies7890А (АҚШ) газды хроматографында жүзеге асырылды.

Талдауды жүргізу үшін А маркалы жылжымалы фаза SE, ұзындығы 30 м, қалыңдығы 0,25 мм, капилляр ішіндегі адсорбенттің қалыңдығы 0,25 мм құрайтын HP=5HS хроматографиялық бағана қолданды. Бағананың температурасы уақыт өте келе 60-тан 350°С-қа дейін біркелкі түрде өзгерді; гелий 8 мл/с жылдамдықпен қамтамасыз етілді.

Сынама үлгісі бағанаға көлемі 1 мкл құрайтын 7683В автоүлгілеу құрылғысын пайдаланып енгізілді. Бағанадағы бөліну процесінен кейін зерттелетін үлгі масс-спектрометрдің иондану камерасына түсті. Камераға енген кезде молекулалар 250°С температурада энергиясы 70 эВ болатын электронды әсер ету арқылы фрагменттерге бөлінеді. Электростатикалық өріс арқылы иондану камерасынан шығарылған фрагменттер төрт полюсті конденсаторға еніп, оның көмегімен зерттелетін үлгі компоненттерінің масс-спектрлері алынды.

Хроматограммалар мен масс-спектрлер MSDChemStationE 02.00.493 бағдарламасының көмегімен өңделді. Масс-спектрлер арқылы заттарды анықтау үшін NIST-8 масс-спектрлік деректер базасы пайдаланылды.

2.3.6 Мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) кең фракциясының кинематикалық тұтқырлығын анықтау

Соңғы қайнау температурасы 350 °С дейінгі мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) кең фракциясының кинематикалық тұтқырлығын анықтау үрдісі MEMST – 33-2016 сәйкес жүргізілді. Мұнай шламы фракциясының (Атасу-Алашанькоу) және гидрогенизаттың кинематикалық тұтқырлығын анықтау SYD-265B-1 (Қытайда өндірілген) автоматты вискозиметр арқылы 25°С, 30°С, 35°С температурада жүргізілді.

## 2.4 Өлшеу нәтижелерінің қателігін есептеу

Таңдап алынған стандартты ауытқуы оң таңбамен алынған дисперсияның квадрат түбіріне тең және өлшенген мәннің өлшеміне ие [223]: Мәліметтік нәтиженің дәлдігі  $s$  қолданылатын стандартты ауытқуды айқындайды:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(X_i - X)^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{(\sum X_i^2) - \left[\frac{\sum X_i}{N}\right]^2}{N-1}}, \quad (1)$$

мұнда  $s$  – стандартты ауытқу;

$X_i$  – анықталатын шама;

$X$  – орташа арифметикалық мәні;

$N$  – өлшеулер саны.

Стандартты ауытқу әдістерінің тиімділігі стандартты ауытқудың нақтылығын көрсетеді (бұл нәтижелердің шашыраңқылығын белгілейді). Өлшеу нәтижелерін көбінесе арифметикалық орташа±стандартты ауытқу ретінде жазады. Дегенмен нақтысы арифметикалық орташа±арифметикалық ортадан стандартты ауытқу болып табылады.

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}}, \quad (2)$$

мұнда  $s_m$  – арифметикалық ортадан стандартты ауытқу;

$s$  – стандартты ауытқу;

$N$  – өлшеулер саны.

Осы тәсілмен анықталған сенімділік дәрежесін арттыру үшін Стьюденттің  $t$ -таралу мәнін қолданады [224].

Мұнай шламының Ni/микросиликат-1%, Со/микросиликат -1% нанокатализаторы қатысындағы гидрогенизациясы өнімінің жеңіл және орта

фракциясының шығымын анықтаудың дәлдігін бағалау жоғарыдағы әдебиеттерде келтірілген есептеу бойынша жүргізілді (кесте 4).

Кесте 4 – Мұнай шламының гидрогенизациясында жеңіл және орта фракция шығымының стандартты ауытқуы

$X_i$ (%)	$X_i^2$
62,1	3856,41
63,4	4019,56
63,6	4044,96
64,5	4160,25
61,8	3819,24
$\sum X_i=315,4$	$\sum X_i^2 =19900,42$

Мұнай шламының катализдік гидрогенизациясы нәтижесіндегі 350°C-на дейінгі кең фракция шығымының орташа арифметикалық мәні 62.1% құрайды. Кестедегі мәліметтер бойынша стандартты ауытқу (1) мен арифметикалық орта мәнінен стандартты ауытқу (2) мәндерін табамыз:

$$s = \sqrt{\frac{19900,42 - \frac{99477,16}{5}}{4}} = 1,116;$$

$$s_m = \frac{1,116}{\sqrt{5}} = 0,50.$$

5 өлшемнен тұратын серия сенімділігінің (сенімді ықтималдығының) 95%-дық деңгейі үшін түзету коэффициенті  $t=2,57$  екенін ескеріп [224, С. 146; 225], мұнай шламының кең фракциясы шығымының арифметикалық ортадан стандартты ауытқуы түзетіледі. Алынып отырған гидрогенизаттың 350°C дейінгі фракциясы шығымы шамасының шын мәні  $63,08 \pm 1,285\%$  аралығында орналасқан.

Қорытындылай келе, мұнай шламының гидрогенизация процесі кезіндегі 350°C дейінгі кең фракцияның шығымын анықтау қателігі 2,03% құрайды.

### **3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ**

Әдебиеттік шолу (1.1 бөлім б.14) бөлімінде көмірдің органикалық салмағын ТТТКШ (БТКШ) 400-600°C температурада термиялық өңдеу арқылы алынғаны көрсетіледі. ТТТКШ жоғары температуралы шайырлармен салыстырғанда екіншілік термиялық реакцияларға ұшырамайтындығымен ерекшеленеді.

Қазіргі уақытта қоршаған ортаның ластануына байланысты мұнай өндіру және мұнай өңдеу өнеркәсібі маңызды рөл атқарады. 1.2 бөлімде б.17 көрсетілгендей, мұнай шламы – құрамында мұнай бар қалдықтардың ішінде ең көп таралған өндірістік қалдықтардың бірі болып табылады. Мұнай шламы – тығыздығы жоғары шөгінді болып есептеледі. 1.2 бөлімде б.17 көрсетілген мұнай шламын өңдеудің механикалық, термиялық, физикалық, химиялық, физикалық-химиялық және биохимиялық әдістерді қамтитын барлық белгілі әдістері әртүрлі аралас әдістерді қолдануды талап етеді. Бұл процестердің бәрі өңдеудің экологиялық, технологиялық процесіне де, экономикалық жағынан да қиындықтар туғызады. Әдебиеттік шолуға (1.1 б.14 және 1.2 б.17 бөлімдер) негізделе отырып, ТТТКШ және мұнай шламын өңдеудің перспективті бағыты каталикалық гидрогенизациялау әдісі болып табылатынын атап өткен жөн.

Ауыр көмірсутекті шикізатты (ТТТКШ, мұнай шламы) өңдеу үшін әртүрлі гетерогенді катализаторлар әзірленді (1.3 бөлім б.21), олардың беттік белсенділігі және химиялық тұрақтылығы жоғары, бірақ олар баға жағынан қымбатырақ болып келеді. Сондықтан қазіргі уақытта периодтық жүйенің VIII тобының металдары қондырылған микросиликаттарды қолдану бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстары жүргізілуде, оларды пайдалана отырып, ауыр көмірсутек шикізатын гидрогенизациялау кезінде жоғары белсенділік пен тұрақтылық қасиеттеріне ие нанокатализаторларды алуға болады.

#### **3.1 Құрамында никель, кобальт және темір бар нанокатализаторлардың қатысуымен жүргізілетін біріншілік таскөмір шайырының термиялық ыдырауы [222]**

Қазіргі уақытта гетерогенді катализаторлардың қатысуымен полимер және көмір сияқты органикалық материалдардың термиялық ыдырау кинетикасын зерттеу үшін [226] әдебиеттерде көрсетілгендей интегралдық әдіс және термогравиметриялық талдау қисығындағы иілу нүктесін пайдалана отырып, термокинетикалық параметрлерді анықтау әдістері кеңінен қолданылады [227, 228-230].

Әдебиеттердегі [181, Р.3-10; 231] деректерге сай, полимерлердің деструкциясының кинетикалық сипаттамаларын анықтау үшін қолданылатын математикалық модельдерді БТКШ-ларды термиялық ыдыратуға қолданғанда, олардың күрделі құрылымына, химиялық байланыс түрлерінің әртүрлілігіне және бір мезгілде болатын реакцияларға байланысты қиындықтар туғызатыны белгілі екендігін сипатталады. Осы жағдайларға байланысты катализатордың

қатысуымен БТКШ термиялық деструкциясының өзіне сәйкес кинетикалық моделін таңдау және дайындау бойынша ұсыныстар әзірлеу және кинетикалық сипаттамалардың деректер қорын қалыптастыру процестері зерттеушілердің алдында тұрған маңызды міндеттердің бірі болып табылады.

БТКШ-лардың күрделі құрамына байланысты құрамында металл оксидтері (темір, никель, кобальт) бар катализаторлардың қатысуымен БТКШ-лардың термиялық ыдырауының кинетикалық параметрлерін анықтау үшін Д.И.Менделеевтің периодтық жүйесінің VIII тобындағы металл оксидтері қондырылған әртүрлі катализаторлардың қатысуымен БТКШ-ларды ыдырау кинетикасы туралы мәліметтер алу өте маңызды мәселе екені сөзсіз.

БТКШ-лардың термокинетикалық ыдырауын зерттеу үшін «Шұбаркөл Көмір» АҚ кокс-химиялық өндіріс кәсіпорнындағы көмірді кокстеу процесінде алынған шикізаттар пайдаланылды. «Шұбаркөл Көмір» АҚ БТКШ-лардың физика-химиялық сипаттамалары туралы мәліметтер жұмыстың 2.1.1 б.35 тармақшасында көрсетілген.

Қарағанды кремний зауыты «*Tau-Ken.temir*» ЖШС өнімі – қондырылған микросиликат ретінде тасымалдаушы және катализатор қызметін атқарады. Катализаторларды дайындау әдісі 2.2.1 б.37 тармақшада келтірілген.

XXI ғасырдағы химия және химиялық технология бойынша халықаралық конференцияда жасалған баяндамада алынған, қолданылған нанокатализатор антрацен үлгісіндегі органикалық нысанды жоғары жылдамдықпен гидрлеуге, изомерлеуге және крекингтеуге мүмкіндік беретіні көрсетілген (гидрлеу өнімдерінің шығымы 52,8%, ал деструкциялық өнімдерінің шығымы 9,4% құрады). Антраценді гидрогенизациялау өнімдерінің жоғары шығымдылығы нанокатализаторды тасымалдаушы қызметін атқаратын микросиликаттың жоғары қышқылдығына байланысты болуы мүмкін деген болжам жасалынды [232].

Микросиликаттың бастапқы және сілтісіздендіруден кейінгі құрамдас химиялық құрамы рентгенді-спектрлік флуоресценция әдісімен анықталды (5-кесте). Микросиликаттың жеке химиялық құрамы МЕМСТ 2642.2-2014 [233] арқылы анықталды (5-кесте).

Гравиметриялық рентгенді-спектрлік флуоресценттік талдау арқылы микросиликат минералының жеке химиялық құрамы анықталды. Рентгенді-спектрлі флуоресценттік талдау *СРМ-25* көпканалды рентгендік спектрометрінің көмегімен жүргізілді (5-кесте).

Кесте 5 – Тасымалдағыштардың химиялық құрамы

Үлгі	Компоненттер, мас. %										
	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>MnO</i>	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	ЖКШ
Микросиликат	95,5	0,02	<0,95	<1,0	0,5	0,4	0,04	0,06	<0,1	0,3	-
Сілтіленген микросиликат	97,4	0,023	<0,95	<1,0	0,4	0,3	0,033	0,057	<0,1	0,276	2,70

\* – Күйдіру кезіндегі шығындар: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, C, H<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, микроэлементтер

5-кестедегі мәліметтерден көрініп тұрғандай, сілтiсiздендiруден кейiнгi бастапқы микросиликаттың құрамы дерлiктей өзгерiссiз қалғаны белгiлi болды.

Ni/микросиликат, Co/микросиликат және Fe/микросиликат - нанокатализаторларындағы никель, кобальт пен темiрдiң сандық құрамы 6-кестеде келтiрiлген. Никель, кобальт және темiрдiң құрамы 20°C температурада, 720 мм сын. бағ. атмосфералық қысым кезiнде *Profile Plus* индуктивтi байланысқан плазмасы бар атомды-эмиссиялық спектрометрдiң көмегiмен анықталды.

Кесте 6 – Микросиликат негiзiндегi катализаторда никель, кобальт пен темiрдiң мөлшерi

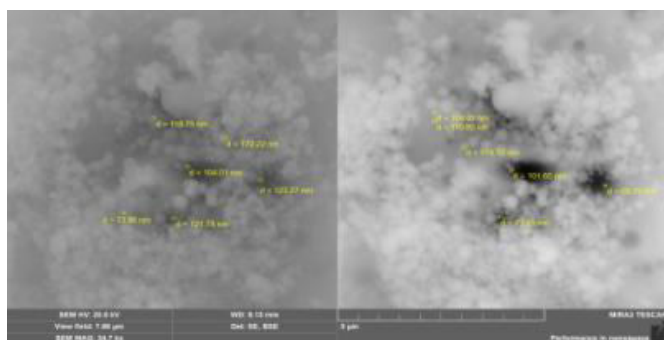
Катализатор	Компонент мөлшерi, %		
	Никель (Ni)	Кобальт (Co)	Темiр (Fe)
Ni/микросиликат	16,2		
Co/микросиликат		17,3	
Fe/микросиликат			10,9

Катализатор бөлшектерiнiң өлшемi Nano-S90 (2.2.2. тармақша б.38, 2а, ә, б, в-суреттер) лазерлiк бөлшектердi өлшегiш көмегiмен анықталды.

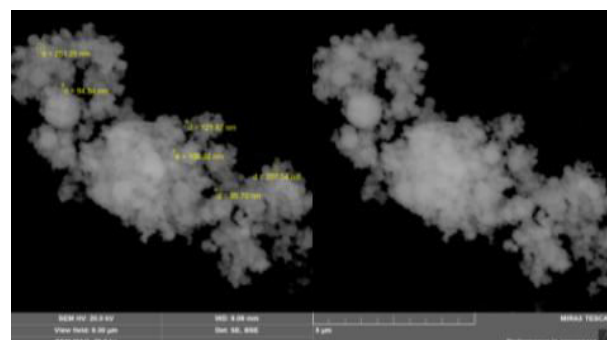
2.2.3. тармақшада б.40 катализаторлардың беткi қабатын анықтау әдiсi көрсетiлген. Бастапқы микросиликат пен қолданылған катализатордың беткi морфологиясын зерттеу *MIRA3 TESCAN* жоғары ажыратымдылықтағы өткiзгiш электронды микроскоптың көмегiмен жүзеге асырылды.

Катализатор бетiнiң морфологиясын зерттеу және бөлшектердiң өлшемiн бағалау үшiн әртүрлi катализатор үлгiлерiнiң бетiнiң микросуреттерi түсiрiлдi.

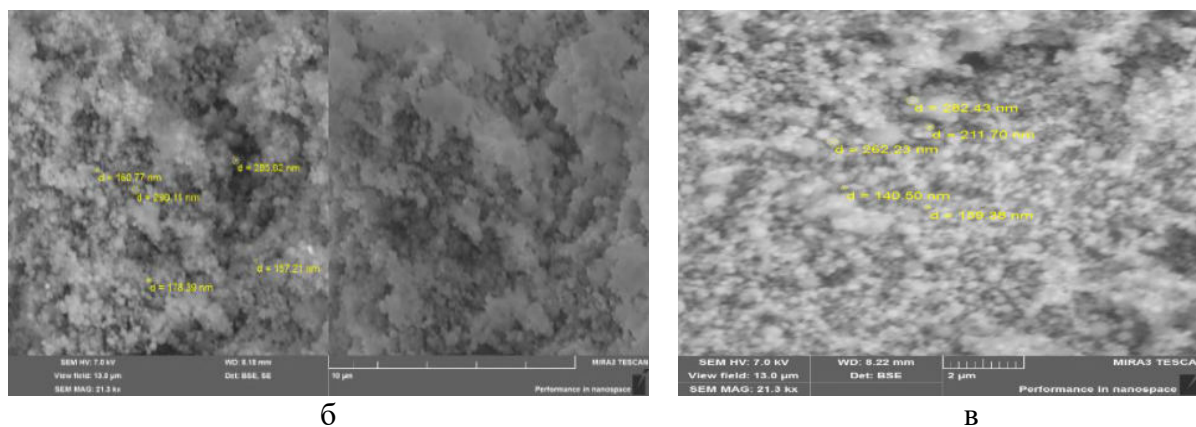
Катализаторлар тасымалдаушысы болып табылатын микросиликат және дайындалған катализаторлар бетiнiң микросуреттерi *MIRA3 TESCAN* сканерлеушi электронды микроскопия әдiсiмен алынды (3а, 3ә, 3б, 3в-суреттер).



а



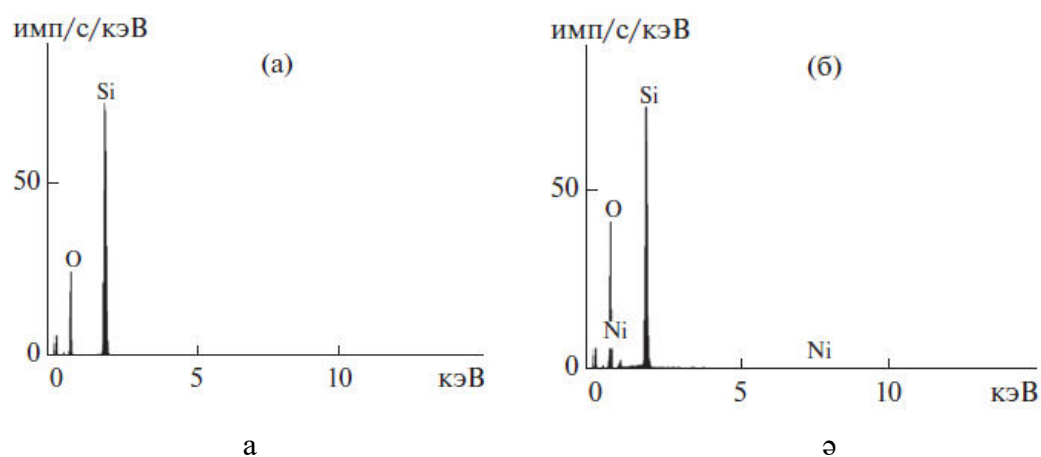
ә



Сурет 3 – Бастапқы катализатор бетінің микросуреттері (а) және микросиликатқа қондырылған катализаторлардың микросуреттері (ә) - NiO бөлшектері, (б) - FeO бөлшектері, (в) - CoO бөлшектері.

Бастапқы катализатор бетінің микросуреттері (3а-сурет) SiO<sub>2</sub> бөлшектерінің мөлшері 73,96-дан 123,27 нм-ге дейін болатын аймақтарды көрсетеді. Қондырылған катализаторлардың бетінде (3ә-сурет) өлшемдері 85,70, 94,84 және 106,32 нм болатын NiO бөлшектері (5-үлгі) шоғырланған аймақтар бар, 3б-суретте өлшемдері 157,2, 160,8 және 178,4 нм болатын FeO бөлшектері (3-үлгі) шоғырланған аймақтар бар, сонымен қатар 3в-суретте өлшемдері 140,5, 159,4 және 211,7 нм болатын CoO бөлшектері (4-үлгі) шоғырланған аймақтар байқалады.

Бастапқы микросиликат және микросиликатқа қондырылған (никель) катализаторлар үлгілерінің беткі морфологиясы рентгендік флуоресценттік талдау (РФТ) әдісі арқылы зерттелді (4а, 4ә – сурет).



Сурет 4 – Бастапқы микросиликат (а) және микросиликатқа қондырылған никель (ә) катализаторлардың рентгендік флуоресценттік спектрлері

4-суретте бастапқы микросиликат (а) және микросиликатқа қондырылған никель (ә) катализаторлардың рентгендік флуоресценция спектрлері көрсетілген.



4ә – суретінен көрсетілгендей, қондырылған катализатор үлгісінің спектрінде никельдің бар екенін көрсететін сигнал пайда болады.

2.3.1. тармақшада б.40 БТКШ (ТТТКШ) термокинетикалық талдауын жүргізу шарттары келтірілген.

Катализаторлармен және микросиликаттармен БТКШ қоспасының термиялық ыдырауының кинетикалық параметрлері (жылдамдық тұрақтысы, активтендіру энергиясы және экспоненталық фактор) [226], [227] жұмыстарда көрсетілген әдістермен есептелді. Өлшеу нәтижелерін өңдеу процесі «OriginLab» және «Anaconda3» бағдарламалық пакеті арқылы орындалды.

Катализатордың қатысында БТКШ термиялық деструкциясының кинетикалық параметрлерін есептеу кезінде келесі әдістер қолданылды [234].

### 1. Интегралдық әдіс

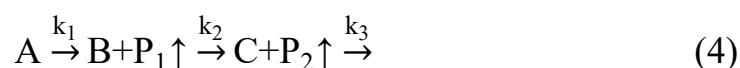
Термогравиметриялық талдау деректері негізінде термиялық деструкция процестерінің кинетикасын зерттеудің бірқатар тәсілдері бар. Олар процесс бір сатыда өтетін немесе кезеңдердің температуралық интервалдар бойынша кең аралықта болатын жағдайлары үшін әзірленген, сондықтан жеке жалпы процестерге оңай бөлуге болады. Әдетте, процесс реакция жылдамдығы теңдеуіне сәйкес жүреді деп сипатталады, реакция реті Аррениус тәуелділігіне бағынады:

$$\frac{dm}{dt} = -k_0 e^{-E/RT} \cdot m^n \quad (3)$$

мұнда,  $m$  –  $\tau$  уақытындағы үлгідегі ұшпайтын заттың салмағы;  $E$  – активтендіру энергиясы;  $k_0$  – экспоненталық фактор;  $R$  – әмбебап газ тұрақтысы;  $T$  – абсолютті температура;  $n$  – реакция реті.

Алғашқы әдіс процестің кинетикалық параметрлерін анықтау үшін бір жалпы кезеңге қатысты термогравиметриялық қисығының барлық бөлімін пайдаланады. Бұл әдіс компьютерді қолдану арқылы көп есептеу жұмыстарын қажет еткенімен, оларды анықтаудың сенімділігін айтарлықтай арттыруға мүмкіндік береді.

Алынған қисықтарды өңдеу үшін БТКШ термиялық деструкция процесін келесі түрде сипаттауға болады: бастапқы А зат ретімен ыдырап, сонымен қатар В аралық қатты өнімін және  $P_1$  ұшпа өнімін түзеді. Содан кейін В келесі аралық өнім С-ға өтіп, сондай-ақ ұшпа  $P_2$  өнімін тудырады және т.б.:



Термиялық деструкция процесі тұтастай бірінші ретті реакциялар схемасымен сипатталады. Процестің жылдамдығы ұшпа заттардың жалпы түрде жинақталуымен бақыланады және олардың салмағы белгілі бір уақыт аралығында өлшенеді, бөлінген ұшпа заттардың салмағы қатты үлгінің жоғалған салмақ мөлшеріне тең болады.

Әрбір кезеңдегі ұшпа заттардың бөліну жылдамдығын, әдетте, одан кейінгі сатылардың жылдамдық тұрақтыларын анықтау үшін бірінші ретті реакция теңдеуі арқылы сипаттауға болады.

Осы сатыда  $m_i$  бөлінетін ұшпа заттардың ағымдағы салмағы  $n_{p_i}$  (мұндағы  $i$  - ұшпа заттардың бөлінуіне арналған кинетикалық қисық сатысының саны) мольдердің ағымдағы санына пропорционал:

$$\frac{m_i}{m_{i_{\max}}} = \frac{n_{p_i}}{n_{p_{i_{\max}}}} = \frac{n_{p_i}}{n_{A,0}}, \quad (5)$$

Ыдыраудың кейбір сатысында ұшпа заттардың бөліну жылдамдығы бастапқы БТКШ немесе аралық заттың моль санымен анықталады. Содан кейін БТКШ термиялық деструкциясының екі сатылы процесін сипаттайтын теңдеулер жүйесін келесідей өрнектеуге болады:

$$\frac{dn_A}{dt} = -k_1 n_A; \quad \frac{dn_B}{dt} = k_1 n_A - k_2 n_B; \quad \frac{dn_C}{dt} = k_2 n_B \quad (6)$$

Ұшпа заттардың бөліну жылдамдығы:

$$\frac{dn_{p1}}{dt} = k_1 n_A; \quad \frac{dn_{p2}}{dt} = k_2 n_B \quad (7)$$

Зерттелетін процесс изотермиялық емес жағдайларда да бір сатыда жүреді, сондықтан тәжірибе кезінде  $k$  жылдамдық тұрақтысы Аррениус теңдеуіне сәйкес өзгереді. Әдетте, процесс үлгінің көлемін өзгертпей, үлгінің температурасы реакция уақытына сызықты түрде тәуелді болатындай етіп жүзеге асырылады:

$$T = T_0 + \beta\tau \quad (8)$$

мұнда  $T_0$  – бастапқы температура,  $K$ ;  $\beta$  – температураның көтерілу жылдамдығы,  $K/\text{мин}$ .

Сонымен,  $i$  -кезеңдегі тұрақтылардың Аррениуска тәуелділігі келесәдей жазылады:

$$k_i = k_{0_i} \exp\left(-\frac{E}{R(T_0 + \beta\tau)}\right), \quad (9)$$

ал бірінші ретті реакция жылдамдығының теңдеуі:

$$r_i = \frac{dm_i}{dt} = \exp\left(a_i - \frac{b_i}{T_0 + \beta\tau}\right) (m_{i_{\max}} - m_i), \quad (10)$$

мұндағы  $a_i = \ln k_{0_i}$ ;  $b_i = \frac{E_i}{R}$ .

Сынақ үлгісінің салмағының өзгеру жылдамдығы берілген нүктелердегі жанаманың қисыққа көлбеу бұрышының тангенсі ретінде тәжірибе жүзінде

анықталады.  $a_i = \ln k_{0i}$  және  $b_i = \frac{E_i}{R}$  параметрлерін таңдау процесі соған сәйкес кезеңнің жылдамдық теңдеуін сызықтандыру арқылы жүзеге асырылады:

$$\ln \frac{r_i}{m_{i\max} - m_i} = a_i - \frac{b_i}{T_0 + \beta t} \quad (11)$$

Соңғы өрнек координаттардағы түзу сызықты теңдеуді көрсетеді

$$\ln \frac{r_i}{m_{i\max} - m_i} = f\left(\frac{1}{T}\right), \quad (12)$$

мұндағы  $a_i$  – кесілген ордината кесіндісі,  $b_i$  – көлбеу бұрышының тангенсі.

Координаталық сызықтардың көлбеу бұрышының тангенсінен үлгілердің салмақ жоғалту дәрежесіне байланысты болып табылатын термиялық деструкция процесінің активтендіру энергиясының  $E$  мәндері есептеледі.

Аррениус координатасында активтендіру энергиялары графикалық түрде есептелінеді және тәжірибелік мәліметтерді пайдалана отырып, жылдамдық тұрақтысының  $\ln \frac{r_i}{m_{i\max} - m_i}$  температураға  $\left(\frac{1}{T}\right)$  тәуелділігі тұрғызылады.

2. Термогравиметриялық қисықтағы иілу нүктесін пайдаланып, термокинетикалық параметрлерді анықтау әдісі

Екінші әдіс [227 б., 228-230] термогравиметриялық талдаудағы иілу нүктесі үшін әрекет ететін үш теңдеуді пайдалану арқылы сипатталады. Қыздырудың тұрақты жылдамдығы  $\frac{dT}{dt} = \beta$  ( $T = T_0 + \beta t$ ) көмегімен (13) теңдеуді алуға болады:

$$\left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_{\text{өту}}} = -\frac{Z}{\beta} e^{-\frac{E}{RT_{\text{пер}}}} \cdot C_{\text{иілу}}^n \quad (14)$$

Иілу нүктесінде  $\left(\frac{d^2C}{dt^2}\right)_{T=T_{\text{өту}}} = 0$  болғандықтан, (14) нүктесінен он төртінші теңдеуді алуға болады:

$$E = -\frac{nRT_{\text{өту}}^2}{C_{\text{иілу}}} \left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_{\text{өту}}} \quad (15)$$

Он бесінші теңдеуді (14) айнымалыларды бөлу және 1-ден  $T_{\text{өту}}$  және  $T_0$  - дан  $T_{\text{өту}}$  диапазонында келесі интегралдау арқылы алуға болады:

$$\int_1^{C_{\text{иілу}}} \frac{dC}{C^n} = -\frac{Z}{\beta} \int_{T_0}^{T_{\text{өту}}} e^{-\frac{E}{RT_{\text{пер}}}} dT \quad (16)$$

Бірқатар түрлендірулерден кейін мынаны көрсетуге болады [228, 229]:

$$\int_1^{C_{\text{иілу}}} \frac{dC}{C^n} = -\frac{1}{nC_{\text{иілу}}^{n-1}} \left( x - x^2 e^x \int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \right), \quad (17)$$

және (15)-тен алуға болады:

$$\frac{e^{-x}}{x^2} = \frac{R\beta}{E n Z C_{\text{иілу}}^{n-1}}, \quad (18)$$

мұндағы  $x = E/RT$ .

(17) теңдеуден:

$$\text{сонда } n=1 - \ln C_{\text{өту}} = -1 + \Pi(x); \quad (18)$$

$$\text{сонда } n \neq 1 - nC^{n-1} = 1 + (n-1)\Pi(x), \quad (19)$$

мұндағы  $\Pi(x) = 1 - x + x^2 e^x \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du$ .

Анықталған интегралдың кестелік мәндерін қолдана отырып [230]:

$$E_i(x) = \int_0^\infty \frac{e^{-u}}{u} du \quad (20)$$

$\Pi(x)$  функциясын есептеу үшін,  $1 \leq x \leq 80$  аймағы үшін корреляция теңдеуін алдық:

$$\Pi(x) = 0,0096 + \frac{1,576}{x} - \frac{0,9896}{x^2}, (r = 0,99995) \quad (21)$$

Осылайша,  $n \neq 1$  жағдайында  $E$ ,  $n$ ,  $k$  және  $Z$  параметрлерін анықтау үшін итерациялық әдіспен сандық түрде шешілетін (14), (15) және (19) үш теңдеу жүйесі бар. Итерациялық процедураның сызбасы ұсынылады.

1. Бастапқы деректер қойылады:  $C_{\text{иілу}}, T_{\text{өту}}, \left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_{\text{өту}}}, \beta$ .
2. Бастапқы жуықтау ретінде алынады:  $n=1,01$  және итерация қадамы  $h=0,01$ .
3. Келесі функциялар есептеледі:

$$E = - \frac{nRT_{\text{өту}}^2}{C_{\text{иілу}}} \left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_{\text{өту}}}; \quad x = \frac{E}{RT_{\text{өту}}}; \quad (22)$$

$$\Pi(x) = 0,0096 + \frac{1,576}{x} - \frac{0,9896}{x^2}; \quad Z = \frac{x^2 R \beta}{n E e^{-x} C_{\text{иілу}}^{n-1}};$$

$$y = 1 + (n-1)(x) - n C_{\text{иілу}}^{n-1}; \quad k = Z e^{\frac{-E}{RT}}.$$

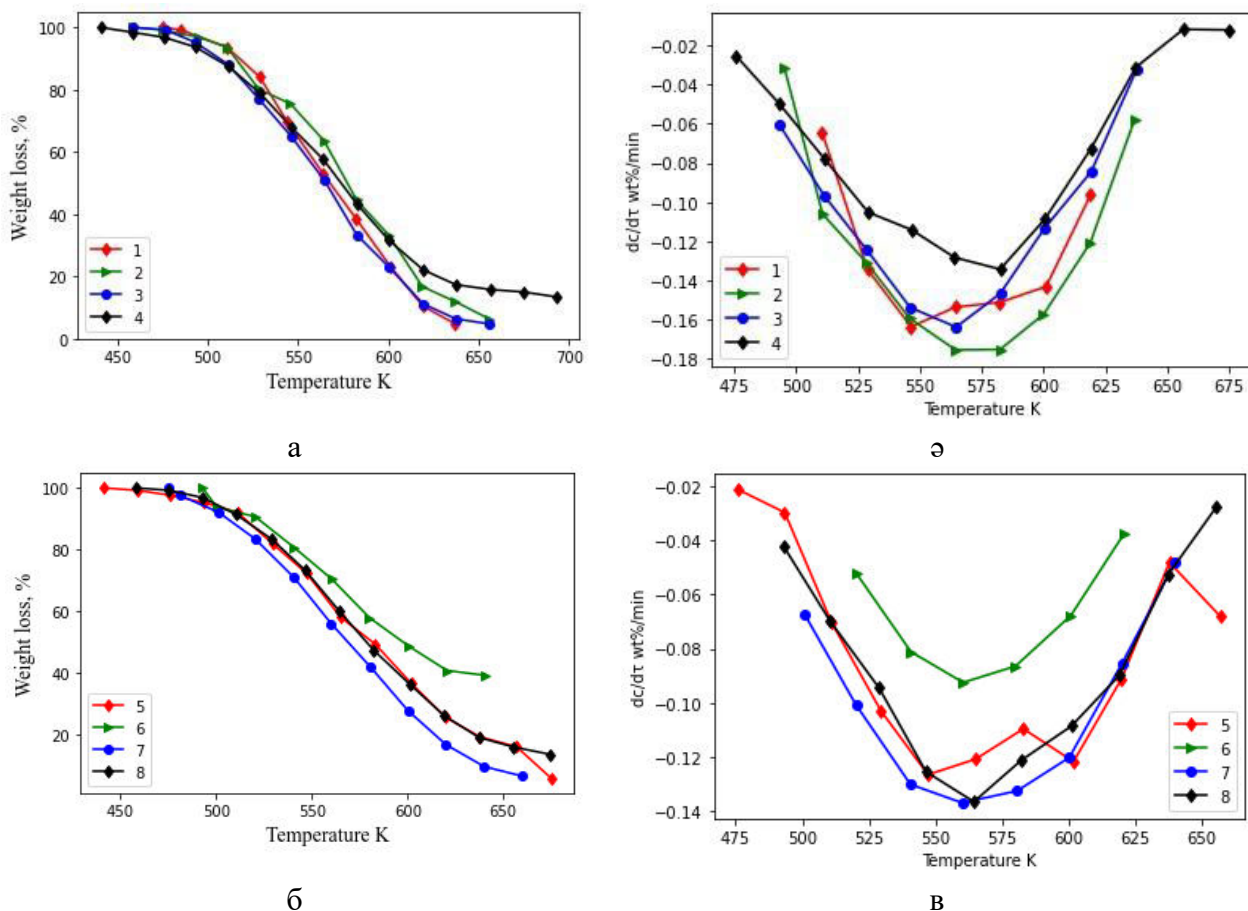
$y^2 \leq 0,01$  (есептеу дәлдігі) болғанда, итерация аяқталады.

Есептеу нәтижелері  $n$ ,  $E$ ,  $Z$ ,  $k$  шамаларының мәндері болып табылады. Жалпы (22) формуласында:  $T_{\text{өту}}$  – өту температурасы, К;  $\beta$  – қыздыру жылдамдығы, К/с;  $E$  – активтендіру энергиясы, кДж/моль;  $R$  – газ тұрақтысы ( $R = 8,314 \cdot 10^{-3}$  кДж/моль);  $C_{\text{иілу}}$  – иілу нүктесіндегі ыдырамаған заттың үлесі;  $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_{\text{өту}}}$  – иілу нүктесіндегі ыдырау жылдамдығы;  $n$ - процес дәрежесінің көрсеткіші (өлшемсіз шама);  $Z$  – экспоненталық фактор,  $c^{-1}$ ;  $k$  – процесс жылдамдығының тұрақтысы,  $c^{-1}$ .

Активтендіру энергиясын анықтау әдісі Аррениус теңдеуіне сәйкес келетін жылдамдық тұрақтысының температураға тәуелділігіне негізделеді.

5а, 5ә, 5б, 5в – суретте Д.И.Менделеевтің периодтық жүйесінің VIII тобындағы әр түрлі металдар (темір, никель, кобальт) қондырылған

микросиликаттың қатысуымен сегіз БТКШ үлгісі үшін типтік термогравиметриялық қисықтар көрсетілген.



Сурет 5 – Әртүрлі VIII топ металдары қондырылған микросиликаттың қатысуымен зерттелетін БТКШ үлгілерінің салмақ жоғалту процесінің термогравиметриялық қисықтары (а), (б) және салмақ жоғалту жылдамдығы (ә), (в).

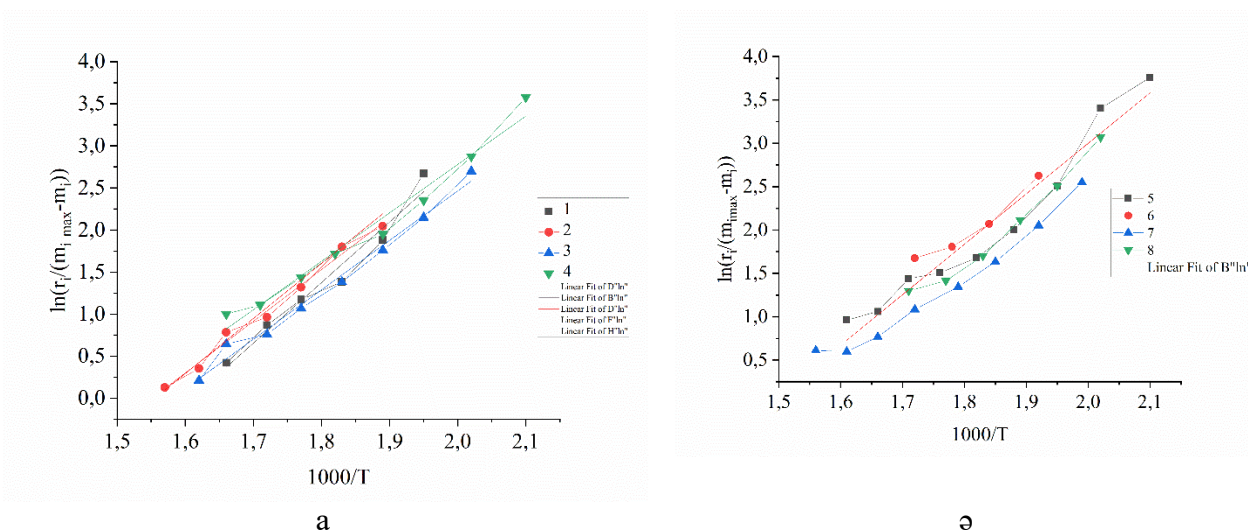
5а-суреттен 3-үлгінің термиялық деструкциясы кезінде (7-кесте) тәжірибелік салмақ жоғалту үрдісі төменгі температура аймағына ауысқаны анық көрінеді. Салмақ жоғалту жылдамдығының қисық сызығының талдауы арқылы (5ә, 5в – сурет) үлгілердегі салмақ жоғалту ұшпа заттардың түзілуімен бірге металдар қондырылған микросиликаттың қатысуымен БТКШ деструкциясымен байланысты екендігі дәлелденеді. Микросиликаттың және қондырылған металдары бар катализаторлардың БТКШ деструкциясына әсер ету дәрежесін бағалау процесі көрсеткендей, қондырылмаған катализаторлар сияқты қондырылған катализаторлар да БТКШ термиялық ыдырау процесіне әсер етеді.

Салмақ жоғалту жылдамдығы (5ә-сурет) катализатордың БТКШ термиялық деструкция кинетикасына әсерін растайды. Ең жоғары салмақ жоғалту жылдамдығы 3-үлгіде, ал ең аз салмақ жоғалту жылдамдығы 2-үлгіде байқалады (7-кесте).

Кесте 7 – Интегралдық әдіспен есептелетін БТКШ қоспасының катализатор арқылы жүргізілетін деструкциясының термокинетикалық параметрлері

Зерттелетін қоспа	$k_0, c^{-1}$	$E, кДж/моль$
БТКШ (катализаторсыз)	$1.86 \cdot 10^3$	39.4
1 үлгі (микросиликат + Ni 5%+БТКШ, бастапқы шикізат микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0.063 мм)	$1.1 \cdot 10^5$	59.84
2 үлгі (микросиликат + Fe 1% + БТКШ, бастапқы шикізат микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0.063 мм)	$2.6 \cdot 10^4$	54.42
3 үлгі (микросиликат + Ni 1%+ БТКШ, бастапқы шикізат микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0.063 мм)	$1.2 \cdot 10^4$	48.82
4 үлгі (микросиликат + Co 1% + БТКШ, бастапқы шикізат микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0.063 мм)	$6.1 \cdot 10^3$	47.82
5 үлгі (микросиликат + Ni 5% + БТКШ, бастапқы шикізат микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0.063 мм, сілтісіздендірілген)	$5.6 \cdot 10^3$	48.38
6 үлгі (микросиликат + БТКШ, бастапқы шикізат микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0.063 мм)	$7 \cdot 10^2$	39.92
7 үлгі (микросиликат + БТКШ, бастапқы шикізат микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.1 мм)	$8.7 \cdot 10^2$	38.24
8 үлгі (микросиликат + Fe 1% + БТКШ, бастапқы шикізат микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0.1 мм)	$5.7 \cdot 10^1$	41.04

Интегралдық әдісті қолдана отырып, (20) теңдеудің көмегімен БТКШ+катализатор қоспасының термиялық деструкция жылдамдығының кері температураға тәуелділігін есептеу үшін активтендіру энергиясы және экспоненталық фактор есептелді (6-сурет).



Сурет 6 – Катализатор мен бастапқы таскөмір шайыры қоспасының термиялық деструкция жылдамдығының кері температураға тәуелділігі

Катализатор мен БТКШ қоспасының термиялық деструкциясының кинетикалық параметрлері бойынша есептелген мәліметтер 7-кестеде келтірілген, сәйкесінше 5-, 8- үлгілері үшін есептелген экспоненталық фактор мен активтендіру энергиясының мәндері  $5.7 \cdot 10^1$  ден  $5.6 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$  -ге және 38,24-тен 48,38 кДж/мольге дейін артқаны белгілі болды. 5-үлгінің салмақ жоғалту қисығы (5б-сурет) 8-үлгінің қисығымен салыстырғанда температурасы төменірек аймаққа ауысады. 5б, в-суреттен көрсетілгендей 5-үлгінің термиялық деструкциясы кезінде салмақ жоғалтуы мен оның жылдамдығы 6-үлгінің ыдырауымен салыстырғанда жоғары болатыны анықталды. Назар аударатын болсақ, 7-үлгінің деструкция процесінде шайырдың органикалық салмағының жоғары белсенділікпен ыдырауы пайда болғандығын атап өтуге болады. Бұл құбылыстың пайда болуы, шамасы, 232 нм-ді құрайтын бастапқы микросиликаттың ұсақ бөлшектерімен байланысты болуы мүмкін (2-сурет). Термиялық деструкция нәтижесінде бастапқы БТКШ-дан бастап құрамында катализатор мен шайыр бар қоспаларға дейінгі есептелген активтендіру энергиясының және экспоненталық фактордың мәндері сәйкесінше 39,4 кДж/мольден 54,42 кДж/мольге дейін және  $1.86 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ -дан  $1.1 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  дейін артады. Бөлшектердің өлшемі 0,1 мм-ге тең болатын 7-үлгінің есептелген активтендіру энергиясы және экспоненталық фактор мәндері төмен екендігі салмақ жоғалту қисығының төменгі температура аймағына ығысуын және жоғары салмақ жоғалту жылдамдығын көрсететін 5-суретке (б, в) сәйкес келеді. 7-кестедегі мәліметтерге сәйкес, катализатор мен БТКШ қоспасының термиялық деструкциясының термокинетикалық параметрлері микросиликаттың бетінде қондырылған катализатор (темір және никель) бөлшектерінің өлшеміне және бастапқы микросиликаттың бөлшектерінің өлшеміне байланысты болып табылады.

Осылайша, катализатор мен БТКШ қоспасы үшін интегралдық әдіспен есептелген термокинетикалық параметрлер микросиликат бетінде орналасқан темір мен никельдің наноөлшемді бөлшектерінің шамасына байланысты екендігі анықталды.

8-кестеде термогравиметриялық талдау қисығындағы иілу нүктесіне негізделген термокинетикалық параметрлерді анықтау әдісін қолдану арқылы алынған катализатор мен БТКШ қоспасының термиялық деструкциясының параметрлері келтірілген.

Кесте 8 – Термогравиметриялық қисықтағы иілу нүктесін пайдалана отырып, термокинетикалық параметрлерді анықтау әдісімен есептелетін БТКШ+катализатор қоспасының деструкциясының термокинетикалық параметрлері.

Зертелетін қоспа	$k_0, \text{c}^{-1}$	$k$	$E, \text{кДж/моль}$
1	2	3	4
1 үлгі (микросиликат + Ni 5%+БТКШ, бастапқы шикізат микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.063 мм)	$5.2 \cdot 10^1$	$4.27 \cdot 10^{-3}$	32.09

## 8 кестенің жалғасы

1	2	3	4
2 үлгі (микросиликат + Fe 1% + БТКШ, бастапқы шикізат микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.063 мм)	$3.04 \cdot 10^1$	$4.91 \cdot 10^{-3}$	42.52
3 үлгі (микросиликат + Ni 1%+ БТКШ, бастапқы шикізат микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.063 мм)	$4.70 \cdot 10^1$	$3.10 \cdot 10^{-3}$	22.24
4 үлгі (микросиликат + Co 1% + БТКШ, бастапқы шикізат микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.063 мм)	$3.12 \cdot 10^1$	$5.02 \cdot 10^{-3}$	41.60
5 үлгі (микросиликат + Ni 5% + БТКШ, бастапқы шикізат микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.063 мм, сілтісіздендірілген)	$8.38 \cdot 10^2$	$2.21 \cdot 10^{-3}$	16.41
6 үлгі (бастапқы микросиликат + БТКШ, бастапқы шикізат микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.063 мм)	$8.18 \cdot 10^1$	$3.19 \cdot 10^{-3}$	26.41
7 үлгі (микросиликат исходный + БТКШ, бастапқы шикізат микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.1 мм)	$1.99 \cdot 10^0$	$3.74 \cdot 10^{-3}$	28.84
8 үлгі (микросиликат + Fe 1% + БТКШ, бастапқы шикізат микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.1 мм)	$1.71 \cdot 10^2$	$1.52 \cdot 10^{-3}$	10.54

БТКШ күрделі органикалық жүйе болғандықтан, сонымен қатар оның кинетикалық параметрлерінің мәндері формалды кинетиканың тиімді параметрлері ретінде қарастырылатындықтан, 8-кестеде сипатталған жылдамдық тұрақтысы мен активтендіру энергиясының есептелген мәндері арқылы таңдалған катализаторлардың белсенділігі туралы біржақты қорытынды жасау мүмкін еместігін көрсетеді. Жылдамдық тұрақтысы және активтендіру энергиясы сияқты тиімді параметрлердің ең жоғары мәндерін таңдалған катализаторлардың белсенділігін бағалау критерийлері ретінде қарастыруға болады. 8-кестегі мәліметтерге сәйкес 2-үлгіде ең жоғары каталитикалық белсенділік, ал 8-үлгіде ең төмен екендігі анықталды.

Осылайша, термогравиметриялық қисықтағы иілу нүктесіне негізделген термокинетикалық параметрлерді анықтау әдісін қолдану нәтижесінде катализатор мен БТКШ қоспасының деструкциясының термокинетикалық параметрлерінің мәндері есептелді, сондай-ақ активтендіру энергиясы мәндерін пайдалан отырып, таңдалған катализаторлардың белсенділік қатары құрастырылды.

Дайындалған катализаторлар БТКШ термиялық деструкциясының кинетикасына әртүрлі үлес қоса алады деп қорытындылауға болады. Катализатор (5% Ni қондырылған микросиликат, микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0,063 мм, сілтісіздірілген) термиялық деструкция процесіне жоғары сенімділікпен ықпал етеді, сонымен қатар салмақ жоғалту қисығын төмен температура аймағына қарай жылжытады. Интегралдық әдісті қолдана отырып,



активтендіру энергияларының мәндері және экспоненталық факторлардың мәндері есептелді, сондай-ақ катализатор мен БТКШ қоспасын термиялық деструкциялау үшін таңдалған катализаторлардың белсенділік қатары сарапталды, атап айтқанда: №2 үлгі > №4 үлгі > №1 үлгі > №7 үлгі > №6 үлгі > №3 үлгі > №5 үлгі > №8 үлгі.

### **3.2 Никель, кобальт және темір қондырылған микросиликат пен мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) термолиз процесін кинетикалық зерттеу [235 ]**

Құрамында мұнай бар қалдықтар мұнай өндірудің, тасымалдаудың және өңдеудің барлық кезеңдерінде пайда болады, сондай-ақ сақтау және тұндырғыш құрылғыларымен айтарлықтай аумақтарды алып жатқаны белгілі болып табылады. Әлемдік мұнай өндіру өнеркәсібі жыл сайын дамуда және қазіргі уақытта жыл сайын шамамен 49 млрд тоннаны құрайды. Дүние жүзі бойынша мұнай өндіру жылына 500 миллион тоннадан асады, ал мұнай қалдықтарының көлемі өндірілген мұнайдың жалпы көлемінің 10%-на жетуі мүмкін. Бұл мәселелер өмір сүру жағдайларының айтарлықтай нашарлауына әкеліп соғатын мұнайдың төгілуі, ағынды сулардың шығарындылары және мұнай қалдықтарын жағу немесе көму салдарынан қоршаған ортаның қатты ластануына әкеліп соғары сөзсіз.

Әдебиеттік шолуда (1.2 бөлім б.16) өнеркәсіптік масштабта қолданылатын мұнай қалдықтарын өңдеу әдістері айтарлықтай қымбат және көп еңбекті қажет ететіні айтылады. Мұнай қалдықтарын өңдеу және залалсыздандыру әдісін таңдау процесі негізінен оның құрамындағы мұнай өнімдерінің мөлшері мен табиғатына байланысты болып келеді. Дамыған елдердің көпшілігінде (Германия, Жапония, ҚХР, АҚШ) қазіргі таңда ауыр мұнай қалдықтары мен мұнай шламдарын өңдеудің экологиялық қауіпсіз технологияларын жетілдіру бойынша белсенді жұмыстар жүргізілуде. Ауыр көмірсутекті шикізатты термиялық өңдеу арқылы газ тәріздес және сұйық отынды алудың өңдеу әдістері экономикалық тұрғыдан тиімдірек болып табылады. Сонымен қатар, мұнай қалдықтарын ұтымды пайдалану процесі мұнай шикізатын кешенді пайдалану аясында ресурс үнемдеу технологиясын әзірлеу үшін маңызды қадам бола алар еді.

Мұнай шламының органикалық бөлігін мотор отынына, мұнай-химия шикізатына және микросиликаттарды кәдеге жарату процестері үшін өңдеудің тиімді технологиялық процестерін құру өзекті міндет және экономикалық, экологиялық тиімділікті қамтамасыз ететін маңызды шешім болып табылады.

3.1 тармақшасында б.45 дайындалған нанокатализаторлардың қатысуымен жүргізілген БТКШ термиялық деструкциясының кинетикасы көрсетілген болатын. Дегенмен, біріншілік таскөмір шайырының термокинетикалық параметрлерін анықтаудың интегралдық әдісі шайырдың термиялық деструкциясының дәрежесін толық анықтауға мүмкіндік бермейді.

Металдармен қондырылған микросиликаттың қатысуымен жүргізілген мұнай шламының термиялық деструкция процесінің жалпы кинетикалық заңдылықтарын орнату үшін Озава-Флинн-Уолл әдісі қолданылды (1.4 б.30 тармақша). Озава-Флинн-Уолл әдісінің ерекшелігі - мұнай шламының конверсиясының әрбір мәні үшін, яғни термиялық деструкцияның әртүрлі кезеңдері үшін кинетикалық параметрлерді анықтауға мүмкіндік беретіндігі болып табылады.

Мұнай шламының термокинетикалық ыдырау процесін зерттеу үшін мұнайды құбыр арқылы тасымалдау кезінде алынған шикізат пайдаланылды. Мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) физикалық-химиялық сипаттамалары 2.1.2. тармақшада б.36 келтірілген.

Мұнай шламының органикалық салмағы әртүрлі ароматты, гетероциклді қосылыстардан құралады. Мұнай шламының күрделі құрамына байланысты оны өңдеу үшін пайдаланылатын тиімді және таңдамалы катализаторды таңдау өте күрделі процес болып табылады. Катализаторды мұнай шламының органикалық салмағының ыдырау кинетикасына негізделе отырып, таңдауға болады. Органикалық заттардың пиролиз процесінің кинетикасын зерттеу жағдайында термогравиметриялық талдау әдісі (ТГТ) [236, 181, Р.3–10] кеңінен қолданылады. [218, С.933-941] зерттеу жұмысында модельді (*model-fitting*) және модельсіз (*model-free*) немесе изоконверсиялық болып бөлінетін, изотермиялық емес пиролиздің кинетикалық параметрлерін анықтаудың әртүрлі әдістері белгілі екені түсіндіріледі. Солардың бірі – әртүрлі қыздыру жылдамдықтарына байланысты кинетикалық қисықтарды тұрғызуды талап ететін, Дойл жуықтауын [238] пайдалана отырып, кинетикалық параметрлерді есептеуге арналған модельсіз әдіс Озава-Флинн-Уолл [237, 210, Р.1881-1886.] әдісі болып табылады. Озава [210, Р.1881-1886.] және Флинн мен Уолл [237] қыздыру жылдамдығының активтендіру энергиясына қатынасын алып, кейінірек активтендіру энергиясын анықтау үшін қолданған. Термиялық талдау әдісі бұл ақпаратты қарапайым және жылдам алуға мүмкіндік береді [236, С.804–811].

2.3.1. тармақшада б.40 термокинетикалық талдауды жүргізудің шарттары көрсетілген. Мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) катализаторлармен және микросиликаттармен қоспасының термиялық ыдырауының кинетикалық параметрлері (жылдамдық тұрақтысы, активтендіру энергиясы және экспоненталық фактор) Озава-Флинн-Уолл (ОФУ) әдістерімен есептелді. Кинетикалық сипаттамалар термогравиметриялық талдау деректері негізінде 5, 10 және 20°C/мин<sup>-1</sup> үш түрлі қыздыру жылдамдығында анықталды. Өлшеу нәтижелерін өңдеу процесі «*OriginLab*» бағдарламалық пакеті мен Python «*Anaconda3*» дистрибутивінің көмегімен жүргізілді.

Катализатордың қатысуымен мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) термиялық деструкциясының кинетикалық параметрлерін есептеу кезінде модельсіз Озава-Флинн-Уолл (ОФУ) әдісі қолданылды. Катализаторларды дайындау әдісі 2.2.1 б.37 тармақшасында берілген. Бастапқы микросиликат пен сілтісіздендіруден кейінгі микросиликаттың құрамдас химиялық құрамы 3.1. тармақшада б.45 келтірілген.

Активтендіру энергиясын анықтау әдісі Аррениус теңдеуі арқылы есептелетін жылдамдық тұрақтысының кері температураға тәуелділігімен негізделеді.

Үлгілердің  $\beta - 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $\beta - 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $\beta - 20^\circ\text{C}/\text{мин}$  қыздыру жылдамдығымен  $140 - 480^\circ\text{C}$  диапазоны аралығында салмақ жоғалтуының температураға тәуелді қисықтары Озава-Флинн-Уолл әдісі (ОФУ) арқылы 7а, 7ә, 7б, 7в – суретте көрсетілген. Заттың реактивтілігін оның активтендіру энергиясының шамасымен сипаттауға болады.

Активтендіру энергиясының мәнін анықтау изотермиялық емес жағдайларда қатты фазалық реакция жылдамдығының жалпыланған өрнегіне (23) сәйкес негізделледі:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (23)$$

мұндағы  $\alpha$  – шикізатты түрлендіру дәрежесі;  $\beta$  – үлгілердің сызықтық қызу жылдамдығы,  $^\circ\text{C}/\text{мин}$ ;  $A$  – экспоненталық фактор,  $\text{с}^{-1}$ ;  $T$  – абсолютті температура,  $\text{K}$ ;  $E$  – активтендіру энергиясы,  $\text{кДж}/\text{моль}$ ;  $R$  – әмбебап газ тұрақтысы,  $\text{Дж}/\text{моль K}$ ,  $f(\alpha)$  – реакцияның түрі мен механизміне байланысты өлшемсіз кинетикалық функцияның математикалық моделі. (23) теңдеудегі  $\alpha$  мәні  $\alpha = \frac{m_s - m}{m_s - m_f}$  формуласымен анықталатын мұнай шламының түрлендіруінің салыстырмалы дәрежесі болып табылады, мұндағы  $m_s$  және  $m_f$  – заттың бастапқы және соңғы салмағы, ал  $m$  – заттың өлшем нүктесіндегі салмағы [236, С.806].

*Озава – Флинн – Уолл әдісі.* Озава-Флинн-Уолл әдісі бойынша изотермиялық емес кинетиканы интегралдау және кейіннен (23) теңдеуді логарифмдеу арқылы (24) өрнекті аламыз

$$\ln G(\alpha) = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln \beta + \ln p(z) \quad (24)$$

$G(\alpha)$  бірінші ретті реакция үшін тең болады:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f\alpha} = \int_0^{\alpha} \frac{da}{1-a} = -\ln(1-a);$$

$$p(z) = \frac{e^{-z}}{z} - \int_{-\infty}^z \frac{e^{-z}}{z} dz; z = \frac{E}{RT}.$$

Дойл жуықтауын [238, 285 Б.] пайдаланып, (24) өрнекке ауыстыру арқылы (25) теңдеуді аламыз:

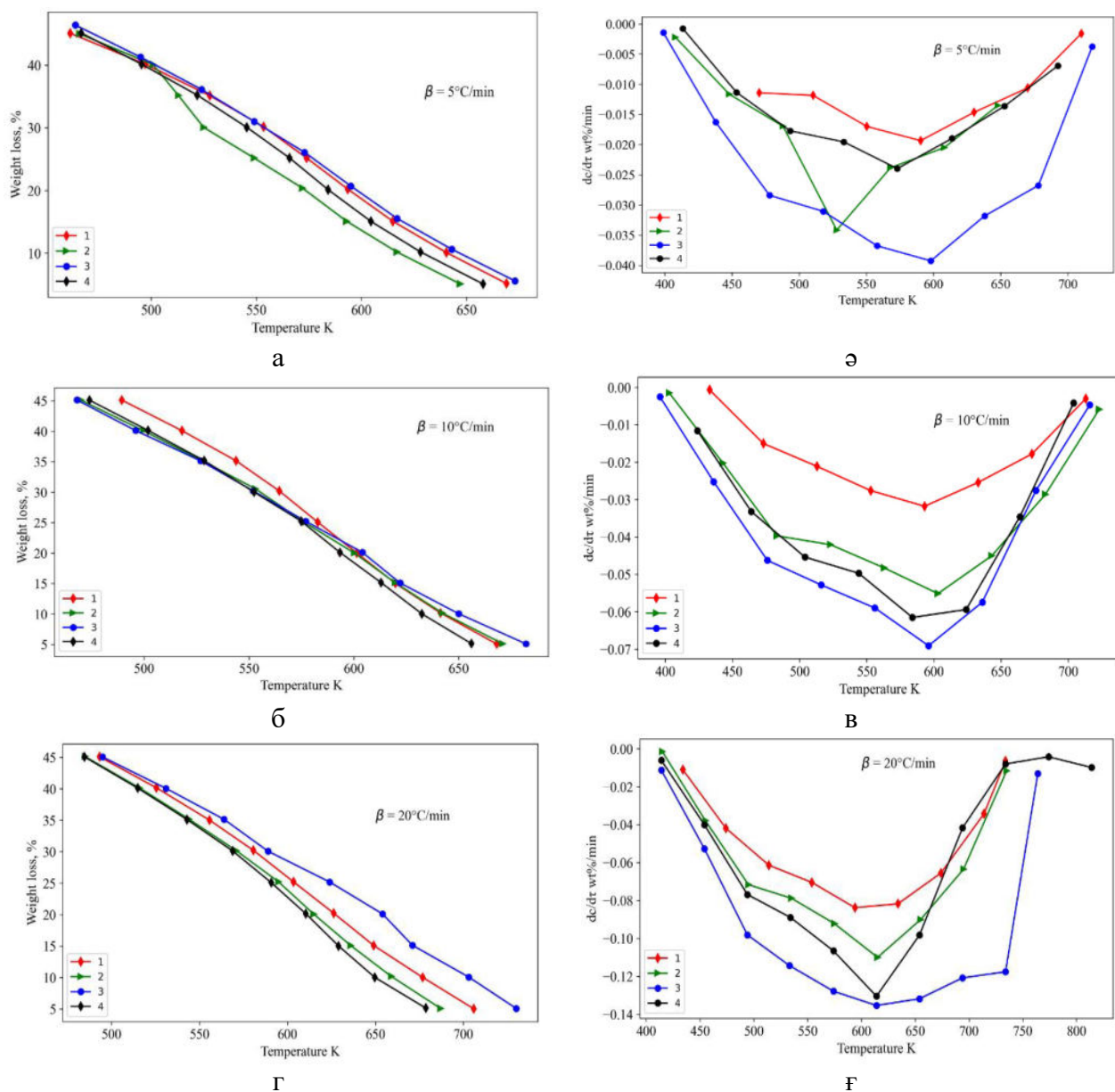
$$\ln p(z) = -5.3305 - 1.052z. \quad (25)$$

ОФУ әдісі  $\alpha$  тұрақты мәніндегі реакция жылдамдығы тек температураға тәуелді деген болжамға негізделеді. Изотермиялық емес кинетиканы талдау кезінде келесі теңдеу қолданылады:

$$\ln \beta_i = \ln\left[\frac{A_{\alpha} E_a}{Rg(\alpha)}\right] - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}}. \quad (26)$$

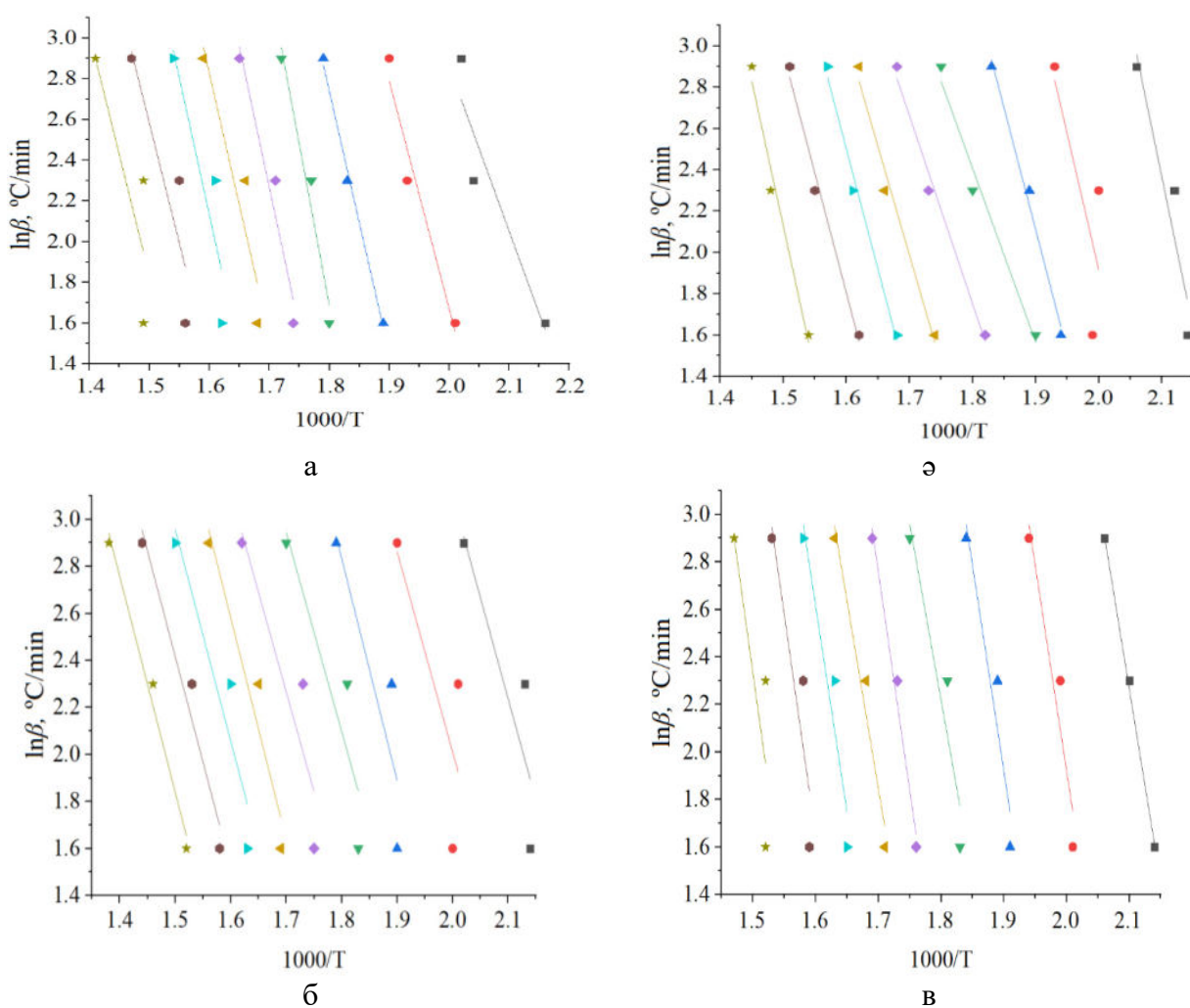
(24) пен (25) алмастыру арқылы (26) ОФУ теңдеуін алуға болады. Катализатор мен мұнай шламының (Атасу–Алашанькоу) қоспаларының термиялық деструкция жылдамдығының кері температураға тәуелділігін есептеу

арқылы активтендіру энергиясы мен экспоненталық фактор есептеледі [182, С. 477]. Металдармен (темір, никель, кобальт) қондырылған микросиликат катализаторларының мұнай шламының термиялық деструкция жылдамдығына әсер ету дәрежесін сипаттау үшін термогравиметриялық (ТГ) қисықтар тұрғызылды (7а, 7ә, 7б, 7в – сурет). Ол үшін мұнай шламы мен катализатор қоспасының термолиз процесін сипаттайтын ТГ қисық сызықтары мұнай шламы мен катализатордың белгілі құрамдағы қоспалары үшін термогравиметриялық мәліметтер негізінде есептелді (7а, 7ә, 7б, 7в – сурет).



Сурет 7 – Үлгілердің  $\beta - 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $\beta - 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $\beta - 20^\circ\text{C}/\text{мин}$  бастапқы мұнай шламының үлгілері үшін ТГ салмақ жоғалту қисықтары, никель, кобальт және темір қондырылған микросиликат пен мұнай шламының қоспасы (а), (б), (г); бастапқы мұнай шламының үлгілері үшін ТГ салмақ жоғалту жылдамдығының қисықтары, никель, кобальт және темір қондырылған микросиликат пен мұнай шламының қоспасы (ә), (в), (ф)

Ұшпа заттардың түзілуімен мұнай шламының органикалық салмағының ыдырауымен байланысты үш қыздыру жылдамдығында  $\beta$  салмақ жоғалту жылдамдығы қисықтарында бір максимум (7ә, в, г-сурет) байқалады. Микросиликатқа кобальтты қондыру процесінде (7а, б, г-сурет) мұнай шламының органикалық салмағының максималды ыдырауына қол жеткізілетіні анықталды. (26) теңдеуде көрсетілгендей, катализатор мен мұнай шламының (Атасу – Алашанькоу) қоспаларының термиялық деструкция температурасын өлшеу қатары үшін үлгілердің әртүрлі қыздыру жылдамдығында  $\beta$  және олардың түрлендіру дәрежесінің  $\alpha$  белгіленген мәндерінде алынған  $\ln\beta = f(1/T)$  функциясының графигі көлбеу бұрышының тангенсі –  $1.052E/R$  болып табылатын активтендіру энергиясына тура пропорционал болатын түзу сызықтарды (изоконверсия сызықтарын) беретіндігі анықталды [182, С. 478] (8а, 8ә, 8б, 8в – сурет).



Сурет 8 – Үлгілердің қыздыру жылдамдығының  $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$  логарифміне тәуелділігі, мұнай шламы үлгілері (а), қоспа үлгілері (ә - микросиликатқа қондырылған никель бар мұнай шламы, б - микросиликатқа қондырылған кобальт бар мұнай шламы, в - микросиликатқа қондырылған темір бар мұнай шламы)

Кинетикалық параметрлер үлгілердің конверсиялық дәрежесі бойынша анықталды: бастапқы мұнай шламы, мұнай шламының никель қондырылған микросиликатпен қоспалары, мұнай шламының кобальт қондырылған микросиликатпен қоспасы, мұнай шламының темір қондырылған микросиликатпен қоспасы,  $\alpha$  конверсия мәні 0,1-ден 0,9-ға дейінгі мәнді көрсетті (8-сурет).

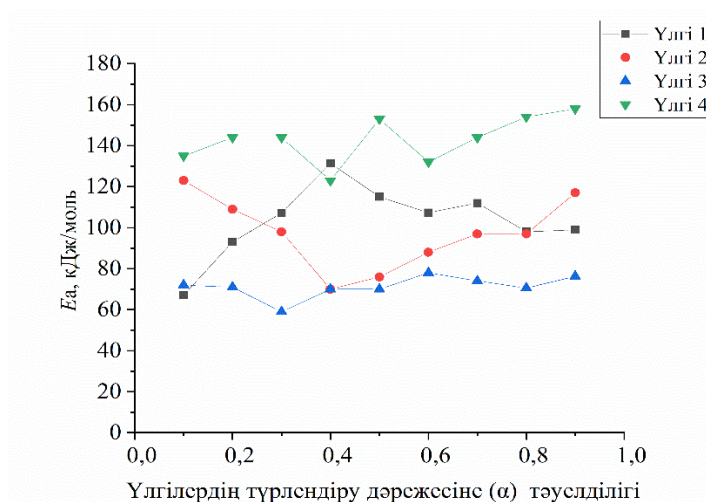
Тәжірибелік нүктелер барлық конверсиялық дәрежелердің диапазонында түзу сызықтарға айтарлықтай сәйкес келеді, бұл термогравиметриялық деректерді математикалық өңдеуде қолданылатын Дойл жуықтауының [238] дұрыс таңдалғанын көрсетеді. 9-кестедегі есептелген мәндер жоғары корреляция коэффициентін ( $R^2 \geq 0.997$ ) көрсетеді. Изоконверсиялық сызықтардың көлбеу бұрыштарының тангенстерінен (8-сурет) салмақ жоғалту дәрежесіне байланысты болып табылатын үлгілердің термиялық деструкция процесінің активтендіру энергиясының  $E$  мәндері есептелді.

ОФУ әдісімен есептелген активтендіру энергиясы мен экспоненталық фактор мәндері 9-кестеде көрсетілген.

Кесте 9 – Бастапқы мұнай шламы және мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу) мен микросиликат қондырылған катализаторлар қоспасының термиялық деструкциясының активтендіру энергиялары.

Конверсияның салыстырмалы дәрежесі, $\alpha$	1 үлгі мұнай шламы (катализаторсыз)		2 үлгі (микросиликат + Ni 1.5% + мұнай шламы, микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.1 мм)		3 үлгі (микросиликат + Co 1.5% + мұнай шламы, микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.1 мм)		4 үлгі (микросиликат + Fe 1.5% + мұнай шламы, микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.1 мм)	
	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$
0.1	67.1	19.02	123	33.46	72	20.31	135	36.39
0.2	93	24.04	109	28.19	71	19.03	144	36.53
0.3	107.2	25.95	98	24.45	59	19.86	144	34.80
0.4	131.4	30.15	70	17.57	70	17.34	123	28.87
0.5	115	25.74	76	18.14	70	16.66	153	34
0.6	107.3	23.48	88	19.89	78	17.67	132	28.73
0.7	112	23.60	97	21.07	74	16.44	144	30.30
0.8	98	20.25	97	20.38	70.6	15.87	154	31.32
0.9	99	19.64	117	23.19	76.3	15.62	158	30.83

9-суретте активтендіру энергиясының катализатор мен мұнай шламы үлгілерінің қоспасының конверсиялық дәрежесіне ( $\alpha$ ) тәуелділігі көрсетілген. Озава – Флинн – Уолл қисығы –  $E = f(\alpha)$  катализатор мен мұнай шламының қоспасын термиялық деструкциялаудың күрделі процесін сипаттайды.



Сурет 9 – Активтендіру энергиясының ( $E$ ) үлгілердің түрлендіру дәрежесіне ( $\alpha$ ) тәуелділігі (Озава – Флинн – Уолл талдауы): 1 – мұнай шламы; (2 – микросиликатқа қондырылған никель бар мұнай шламы, 3 – микросиликатқа қондырылған кобальт бар мұнай шламы, 4 – микросиликатқа қондырылған темір бар мұнай шламы).

9-суретте активтендіру энергиясының есептелген мәндері мұнай шламы үлгілерінің термиялық ыдырау дәрежесіне  $\alpha$  және мұнай шламының катализатормен қоспасына негізделіп, сондай-ақ конверсияның жоғарылауына байланысты 1-үлгі үшін активтендіру энергиясы 67,1-ден 131,4-ке дейін артады, ал конверсия мәнінің  $\alpha$  одан әрі 0,4-тен 0,9-ға дейін артуы себебінен қисық экстремумға ие болады.

9-суреттен 1-үлгі үшін термиялық ыдырау сатысы төмен молекулалық қосылыстардың (майлар) деструкциясына байланысты болуы мүмкін төмен активтендіру энергиясымен жүретінін көруге болады. Мұнай шламының органикалық бөлігінің температурасының жоғарылауына байланысты одан әрі ыдырауы жоғары активтендіру энергиясы 131,4 және 115 кДж/моль болатын ұшпа заттардың бөлінуіне әкеледі, яғни термиялық процеске мұнай шламының, шайырлардың және асфальтендердің ауыр бөліктері қатысады. Мұнай шламының микросиликатқа қондырылған никельмен, кобальтпен және темірмен қоспасының термиялық ыдырауы күрделі кинетикалық қисықтармен сипатталады. 2- және 4-үлгілердің активтендіру энергиясының бастапқы кезеңдері 3-үлгімен салыстырғанда жоғары активтендіру энергиясымен жүреді. Шамасы, бұл соңында катализатор ретінде әрекет ететін металдар қосылған органикалық құрылымның түзілуіне байланысты болуы мүмкін, яғни олар мұнай шламының органикалық салмағының деструкциялық реакциясын жылдамдатады, сондай-ақ сол арқылы активтендіру энергиясының төмендеуіне әкеледі (9-кесте және 9-сурет). Қосылған металдар қатарынан микросиликатқа кобальт пен никель ең көп әсер етті, ал темірді қосу активтендіру энергиясының және экспоненталық фактордың мәндерінің жоғарылауына әкелді.



Катализаторлардың мұнай шламын деструкциялауға әсері туралы жоғарыда келтірілген деректер арқылы термогравиметрия әдісі мұнай шламының термиялық ыдырауына қолданылатын катализаторлардың әсерін жылдам тіркеуге мүмкіндік беретіні анықталды. Мұнай шламына үш катализаторды қосу мұнай шламының термиялық деструкциясының айырмашылығына әкеледі.

Модельсіз ОФУ әдісінің артықшылығы туралы деректер [181, Р.3-10; 182, С.475-482; 236] ғылыми жұмыстарында ұсынылған. Ауыр көмірсутек шикізатының изотермиялық емес термиялық деструкциясының кинетикалық параметрлерін анықтау процесі кинетикалық қисықтарды әртүрлі қыздыру жылдамдықтарында құру керектігін көрсетті. Бұл затты конверсиялаудың әрбір мәні үшін, яғни әртүрлі ыдырау кезеңдері үшін кинетикалық сипаттамаларды анықтауға мүмкіндік беретін модельсіз әдістің сөзсіз артықшылығы болып табылады.

Біздің жағдайымызда дифференциалды термиялық талдау (ДТТ) әдісін қолданудың шектелуі сутегі атмосферасында мұнай шламын каталитикалық термиялық деструкциялау процесін жүргізу мүмкін еместігіне байланысты болып түсіндіріледі. ДТТ әдісі термиялық деструкция кезінде мұнай шламынан сұйық өнімдердің шығымын анықтауға мүмкіндік бермейді. Металдармен қондырылған микросиликаттың қатысуымен мұнай шламын термиялық деструкциялаудың кинетикалық параметрлері инертті газ атмосферасында жүргізілді.

ДТТ әдісін қолдану арқылы алынған нәтижелерді кейіннен металдармен қондырылған микросиликаттың қатысуымен мұнай шламын гидрогенизациялау процесінде қолдануға болады.

Құрамында гидрлеуші металдардан (никель, кобальт, темір) құралған каталитикалық жүйе болған кезде мұнай шламының термиялық деструкциялау кинетикасы бойынша тәжірибелік-есептеу жұмыстарының нәтижелерінен келесідей қорытынды жасауға болады:

1. Микросиликатқа қондырылған металдар мөлшері белгіленді. Қондырылған металдың мөлшері сәйкесінше никель – 1,5, кобальт – 1,5, темір – 1,5 тең болатын массалық үлесті (%) құрайды. Мұнай шламының химиялық құрамы зерттеліп, сутегі мен көміртегінің атомдық қатынасы есептелді. Мұнай шламының элементтік құрамы С – 72,4 %, Н – 11,2 %, S – 0,21 %, N – 0,12 %, О – 17,2 %, А – 0,4 % құрады. Мұнай шламындағы сутегі мен көміртегінің атомдық қатынасы 1,8 болып табылды.

2. Металмен алмастыру реакцияларына байланысты мұнай шламы мен қондырылған катализатордың органикалық құрылымын өзгерту арқылы термиялық деструкциялау процесін бақылауға, оның жылдамдығы мен кинетикалық параметрлерін өзгертуге, сонымен қатар мұнай шламының термиялық деструкциясы процесіне катализаторларды сынап көруге болады. Бастапқы мұнай шламы мен оның катализаторлармен (никель, кобальт және темір) қоспасының активтендіру энергиясының мәндері 59-158 кДж/моль аралығында болды. Сонымен бірге  $\alpha$ -0,6 мәндерінде қоспаның термиялық



деструкциясының бос активтендіру энергиясы бастапқы мұнай шламына карағанда никель мен кобальт үшін аз мәнді көрсетті, бұл гидрлеуші агенттер қосылған микросиликаттың белсенді әсер етуі туралы болжамдарды растайды.

Мұнай шламына темірдің қосылуы активтендіру энергиясының жоғарылауына әкеледі және мұнай шламының термиялық деструкциясы процесінің тежелуін сипаттайды.

Әр конверсия дәрежесі үшін ( $\alpha$ ) мұнай шламының бос активтендіру энергиясы сәйкесінше 67,1 кДж/моль, ал катализатордың қатысында 59 кДж/моль мәнін көрсететіні есептелді. Корреляция коэффициентінің мәні ( $R^2 \geq 0.997$ ) тәжірибелік нәтижелермен жақсы сәйкестікті қамтамасыз етеді.

Мұнай шламын термиялық өңдеудің басқа әдістерімен салыстырғанда каталитикалық термиялық деструкция әдісі бірқатар артықшылықтарға ие болып табылады. Атап айтсақ, олар: салыстырмалы түрде төмен технологиялық температура (400-650 °C), шикізат құрамына және өңдеу процесіне төмен сезімталдық, бұлардың барлығы химиялық өндірістің барлық заманауи талаптарына сәйкес келетіндігін көрсетеді.

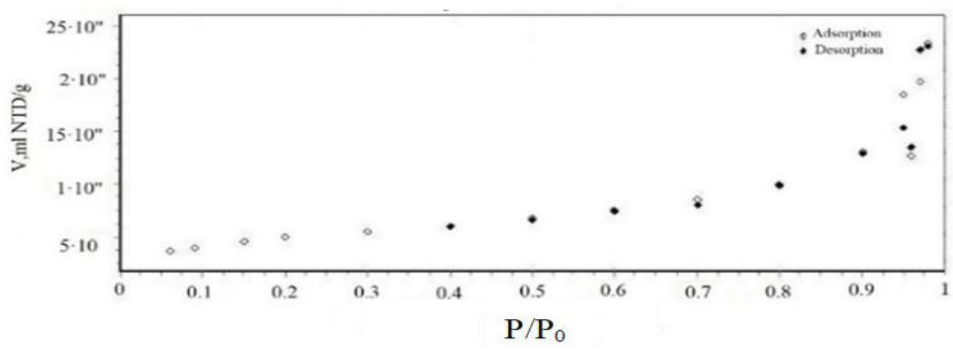
Мұнай шламының каталитикалық пиролизі отын ретінде немесе химия өнеркәсібі үшін шикізат ретінде пайдаланылуы мүмкін көмірсутектерді алуға мүмкіндік береді.

### *3.2.1 Дайындалған нанокатализаторлардың абсорбциясы және термобағдарламаланған десорбциясы [239]*

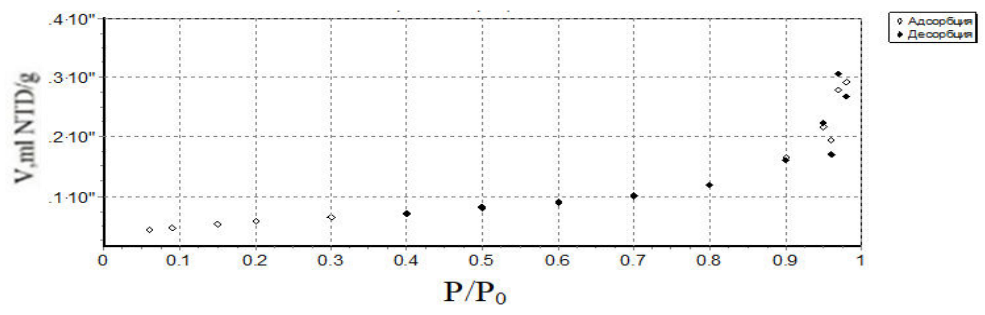
Никель, кобальт және темірден құралған нанокатализаторларды дайындау әдісі 2.2.1 б.37 тармақшасында және бөлшектердің өлшемдерін анықтау әдісі 2.2.2 тармақшасында б.38 көрсетілген, ал катализаторлардың беткі морфологиясы туралы мәліметтер 3.1 тармақшасында б. 45 берілген.

Дайындалған катализатор үлгілерінің адсорбциялық изотермасы, меншікті беттік ауданы және микрокеуек көлемі Брунауэр, Эмметт және Теллер (БЭТ) әдісімен анықталды. Брунауэр, Эмметт, Теллер (БЭТ) әдісі адсорбция изотермасының белгілі бір түріне ие адсорбенттер үшін меншікті беттік ауданын анықтаудың ең сенімді әдістерінің бірі болып табылады. Дайындалған катализатор үлгілерінің адсорбциялық жазбалары *SoftSorbi-II ver.1.0* құрылғысы арқылы жүргізілді. 10а, 10ә, 10б, 10в, суреттерде бастапқы микросиликаттың және құрамында 1% никель қондырылған микросиликаты бар нанокатализатордың, сондай-ақ 1% темір қондырылған микросиликаты бар нанокатализатордың және құрамында 5% темір қондырылған микросиликаты бар нанокатализаторлардың адсорбциялық изотермасы, ал 10-кестеде бастапқы микросиликаттың, 1% никель қондырылған микросиликаты бар нанокатализатордың, сондай-ақ 1% темір қондырылған микросиликаты бар нанокатализатордың және құрамында 5% темір қондырылған микросиликаты бар нанокатализатор қондырылған микросиликаттың БЭТ әдісімен анықталған меншікті беттік ауданы көрсетілген.

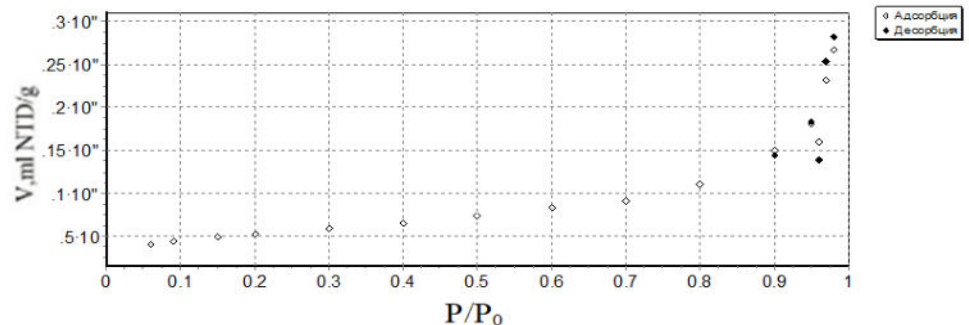
Катализатор теориясының жалпы ережелеріне сәйкес катализатордың белсенділігі меншікті беттік ауданымен анықталады. Меншікті беттік ауданының мәнінің жоғары болуы катализатор құрылымында микро-, мезо- және макрокеуектердің болуына тәуелді болып табылады.



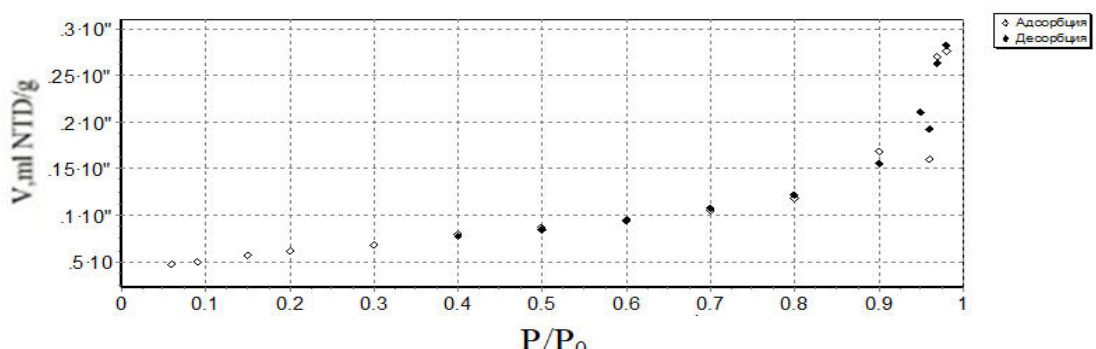
а



ә



б



в

а – микросиликат; ә – NiO/микросиликат – 1%; б – FeO/микросиликат – 5%; в – Fe/O микросиликат – 1%,

Сурет 10 – Катализаторлар адсорбциясының изотермалары

Адсорбция изотермасы (сурет 10) (ордината өсіне адсорбент салмағының бірлікке шаққандағы абсолютті мәнін саламыз: мл ҚТҚ/г (ҚТҚ – қалыпты температура мен қысым: 0<sup>0</sup>С, 760 мм сын. бағ., ал абсцисса өсіне адсорбат газының қысымын салыстырмалы бірлік мәндері келтірілген (қаныққан бу қысымына қатысты абсолютті қысым, азот үшін P<sub>0</sub> = 760 мм сын. бағ.).

Кесте 10 – Бастапқы микросиликаттың, құрамында 1% никель қондырылған микросиликаты бар нанокатализатордың, 1% темір қондырылған микросиликаты бар нанокатализатордың және 5% темір қондырылған микросиликаты бар нанокатализатордың меншікті беттік аудандары

Катализаторлар	Беттің меншікті ауданы (БЭТ әдісі)	Моноқабаттың меншікті көлемі	БЭТ константасы	Кoeffициент корреляции
Бастапқы микросиликат (тасымалдаушы)	18.3 ± 0.3 м <sup>2</sup> /г	4.20 мл ҚТҚ/г	68	0.9997
Құрамында 1% никель қондырылған микросиликаты бар нанокатализатор	20.9 ± 0.2 м <sup>2</sup> /г	4.79 мл ҚТҚ/г	85	0.9998
Құрамында 1% темір қондырылған микросиликаты бар нанокатализатор	22.2 ± 0.3 м <sup>2</sup> /г	5.09 мл ҚТҚ/г	94	0.9997
Құрамында 5% темір қондырылған микросиликаты бар нанокатализатор	19.3 ± 0.2 м <sup>2</sup> /г	4.44 мл ҚТҚ/г	98	0.9999

Ескерту: құрамында 5% темір қондырылған микросиликаты бар нанокатализатор 10-кестеде 1% темір қондырылған микросиликаты бар нанокатализатордың меншікті беттік ауданымен салыстырылу үшін берілген.

10-суретте және 10-кестеде алынған мәліметтерден [240] ғылыми жұмыстары бойынша адсорбциялық изотерма кеуекті емес адсорбенттердегі ойыс пішінді III типті изотермамен сипатталатын адсорбция екендігін көрсетеді. Бастапқы микросиликаттың меншікті беттік ауданы - 18,3 м<sup>2</sup>/г, 1% никель микросиликаты бар нанокатализатор - 20,9 м<sup>2</sup>/г, 1% темір қондырылған микросиликаты бар нанокатализатор - 22,2 м<sup>2</sup>/г, 5% темір қондырылған микросиликаты бар нанокатализатордың меншікті беттік ауданы сәйкесінше - 19,3 м<sup>2</sup>/г құрайды.

Термобағдарламаланған десорбцияны жүргізу әдістемесі 2.3.2 б.4.1 тармақшада келтірілген. Газды хроматографиялық әдіспен десорбцияланған аммиак мөлшерін анықтау дәлдігі ±5% құрайды. 1-кестеде микросиликаттың қышқылдық сипаттамалары көрсетілген. Құрамында металдар (никель, кобальт және темір) қондырылған микросиликаттары бар катализаторлардың

дайындалған үлгілері нөлдік қышқылдық концентрациясын көрсетті, ал ең жоғары 140°C температурада микросиликаттың қышқылдық орталықтарының концентрациясы 64 мкмоль/г көрсетті.

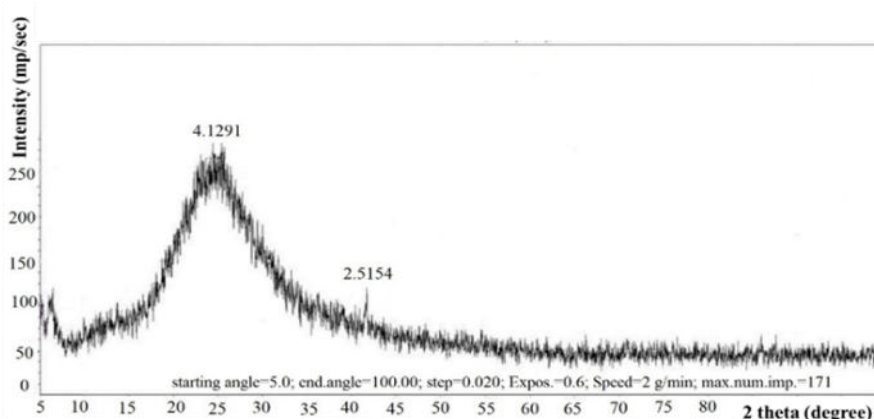
Суланған үлгідегі нөлдік қышқылдық пен қышқылдық орталықтардың пайда болуын микросиликат тірегіне металдардың (никель, кобальт және темір) қондырылуымен түсіндіруге болады. Бұл металдар қышқылдық аймақтарды жауып немесе адсорбциялай алады, осылайша қышқылдық концентрация мәнін айтарлықтай төмендете алады.

Бұл сипаттама мұнай шламының каталитикалық пиролизі процесіне айтарлықтай әсер етуі мүмкін. Қышқылдық орталықтар пиролиз кезінде ауыр мұнай фракцияларының крекингінде және конверсиясында шешуші рөл атқарады. Қышқылдық орталықтардың болмауы сұйық мұнай мен газдың төмен шығымы нәтижесіне әкелетін ұзын тізбекті көмірсутектердің жеңілдік, құндырақ өнімдерге айналуына кедергі келтіреді. Сонымен қатар, бұл кокс және көмір сияқты жағымсыз жанама өнімдердің пайда болуына әкелуі мүмкін, ал бұл жағдай катализатордың дезактивациясына және реактор беттерінің ластануына әкелуі мүмкін.

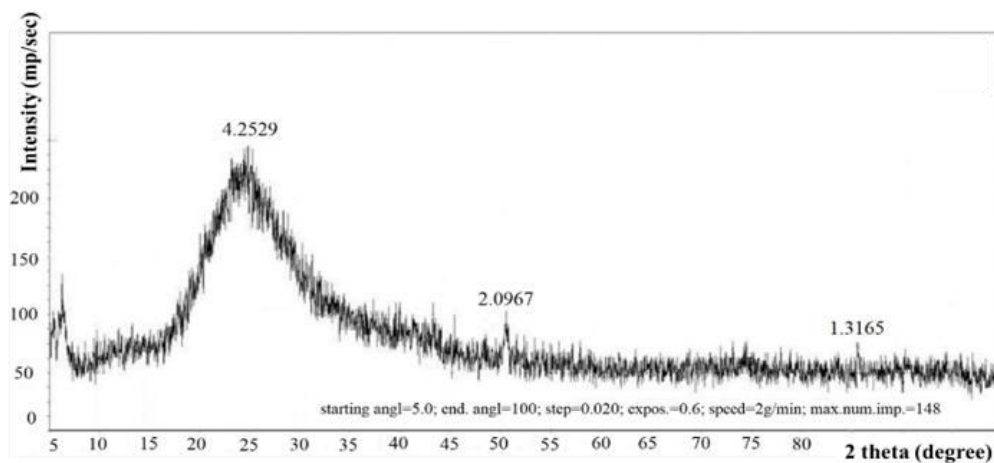
Сондықтан мұнай шламының пиролиз процесінде катализатордың тиімділігін арттыруға мүмкіндік беретін қышқылдық пен метал құрамы арасындағы тепе-теңдікке қол жеткізу үшін микросиликат тірегіне металдар қондыру процесін оңтайландыру мәселесі өте маңызды болып табылады.

Бастапқы микросиликат пен дайындалған үлгілердің рентгендік фазалық талдауы Dron-4-07 рентгендік дифрактометрде келесі жағдайларда түсірілді: кобальт аноды бар түтік, түсіру режимі: – сканерлеу жылдамдығы 4 градус/мин; – түтіктің жұмыс параметрлері: 30 кВ, 20 мА.

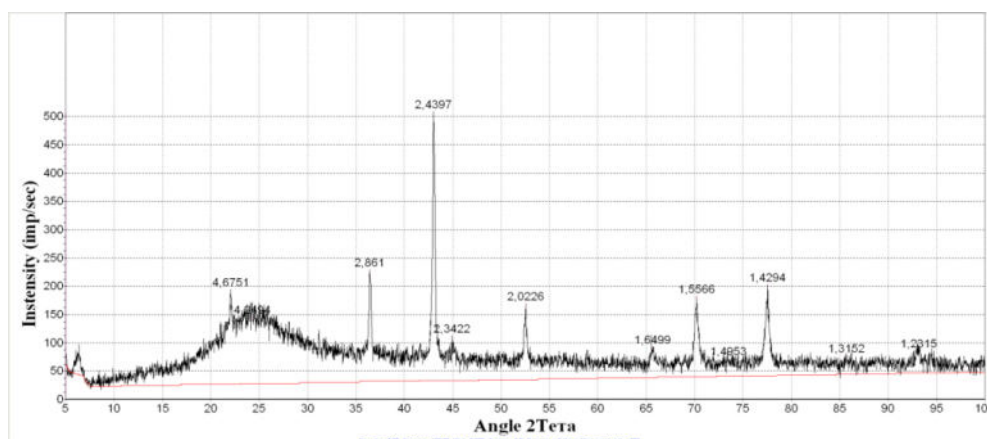
11-суретте бастапқы микросиликаттың (а) және 1% никель (ә), 1.5% кобальт (б), 1.5% никель (в) қондырылған микросиликаттың дифракциялық үлгілері көрсетілген.



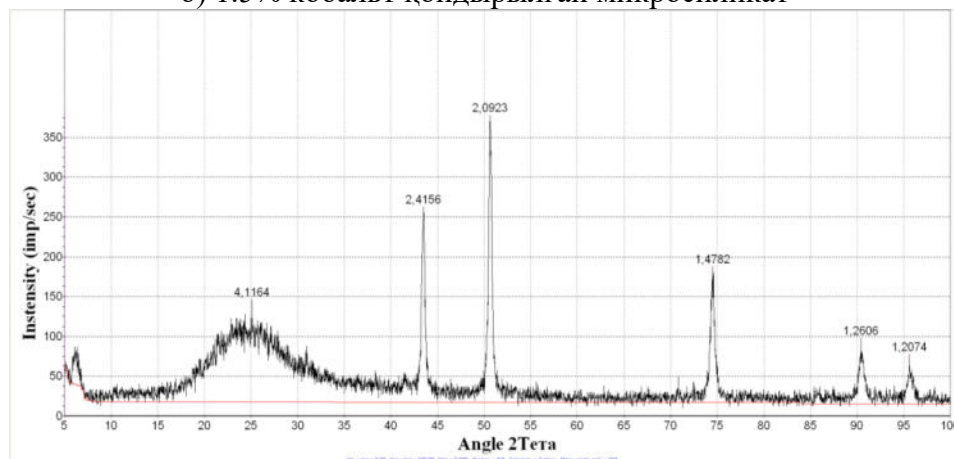
а) бастапқы микросиликат



ә) 1% никель қондырылған микросиликат



б) 1.5% кобальт қондырылған микросиликат



в) 1.5% никель қондырылған микросиликат

Сурет 11 – Бастапқы микросиликат (а) және 1% никельмен қондырылған микросиликат (ә), 1.5% кобальтпен қондырылған микросиликат (б), 1.5% никельмен қондырылған микросиликат (г) (фазалық құрам) дифрактограммасы

Дифракциялық мәліметтер бойынша 4,12; 2,51 Å рефлекстері бастапқы микросиликат (а) -  $\text{SiO}_2$  құрылымдарына сәйкес келеді, 1% никельмен қондырылған микросиликаттың (ә) рефлексі: 2,09; 1,48 Å –  $\text{NiO}$ , 4,25 Å –  $\text{SiO}_2$ , 1,5% кобальт қондырылған микросиликат (б) рефлекстері: 4,67; 2,86; 2,44; 2,02; 1,55; 1,42Å-1,42Å- $\text{CoCo}_2\text{O}_4$ - (ASTM 1-1152); ал 1,5% никель қондырылған

микросиликат (в) рефлекстері: 4,11; 2,41; 2,09; 1,48; 1,26; 1,21Å-NiO (ASTM 1-1239) құрады.

Құрамында металдар (никель, кобальт және темір) қондырылған микросиликаттары бар нанокатализаторлардың дайындалған үлгілері нөлдік қышқылдық концентрациясын көрсетті, ал ең жоғары 140°C температурада микросиликаттың қышқылдық орталықтарының концентрациясы 64 мкмоль/г көрсетті.

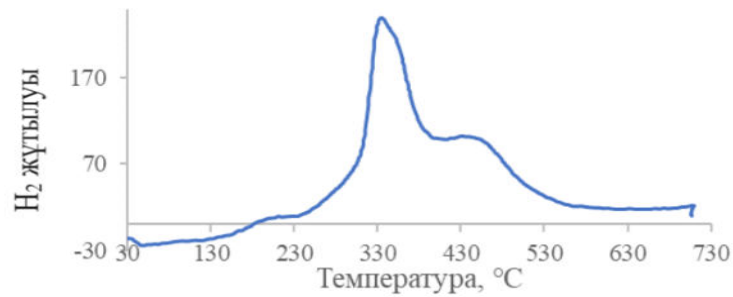
Суланған үлгідегі нөлдік қышқылдық пен қышқылдық орталықтардың пайда болуын микросиликат тірегіне металдардың (никель, кобальт және темір) қондырылуымен түсіндіруге болады. Бұл металдар қышқылдық аймақтарды жауып немесе адсорбциялай алады, осылайша қышқылдық концентрация мәнін айтарлықтай төмендете алады.

Бұл сипаттама мұнай шламының каталитикалық пиролизі процесіне айтарлықтай әсер етуі мүмкін. Қышқылдық орталықтар пиролиз кезінде ауыр мұнай фракцияларының крекингінде және конверсиясында шешуші рөл атқарады. Қышқылдық орталықтардың болмауы сұйық мұнай мен газдың төмен шығымы нәтижесіне әкелетін ұзын тізбекті көмірсутектердің жеңілрек, құндырақ өнімдерге айналуына кедергі келтіреді. Сонымен қатар, бұл кокс және көмір сияқты жағымсыз жанама өнімдердің пайда болуына әкелуі мүмкін, ал бұл жағдай катализатордың дезактивациясына және реактор беттерінің ластануына әкелуі мүмкін.

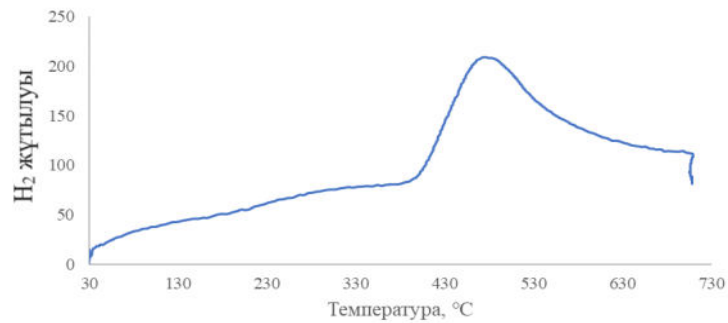
Сондықтан мұнай шламының пиролиз процесінде катализатордың тиімділігін арттыруға мүмкіндік беретін қышқылдық пен метал құрамы арасындағы тепе-теңдікке қол жеткізу үшін микросиликат тірегіне металдар қондыру процесін оңтайландыру мәселесі өте маңызды болып табылады.

12 – суретте құрамында кобальт пен никель бар нанокатализатор үлгілерінің температуралық-бағдарламаланған тотықсыздандыру профилдері көрсетілген. ТБТ әдісінің жүргізілу әдістемесі 2.3.3 тармақшада б.41 келтірілген. Жоғарыда келтірілген кобальт нанокатализатор үлгісінің рентгендік дифракциясына және әдебиеттегі деректерге сәйкес [241-244] тізбекті реакцияларға сәйкес келетін екі шынды (12а-сурет) байқауға болады: біріншісі -  $\text{Co}_2\text{O}_4$ -ның  $\text{CoO}$ -на дейін тотықсыздану реакциясы, ең жоғары температурасы 330°C; екіншісі -  $\text{CoO}$ -ның  $\text{Co}$ -ға дейін тотықсыздануы, кобальт үшін ең жоғары температурасы 430°C құрады. Құрамында кобальт бар нанокатализатор үлгісі үшін сутегінің сіңірілуі 38042 мкл/г құрады.

12ә-суретте құрамында никель бар нанокатализатор үлгілерінің температуралық бағдарламаланған тотықсыздандыру профилі көрсетілген. Никель оксидінің тотықсыздандыру реакциясы кобальт оксидімен салыстырғанда 478°C жоғары температура аймағына ауысады. Құрамында никель бар нанокатализатор үлгісі үшін сутегінің сіңірілуі 55018 мкл/г болды.



а) құрамында кобальт бар нанокатализатор



б) құрамында никель бар нанокатализатор

Сурет 12 – Құрамында кобальт пен никель бар нанокатализатор үлгілерінің температуралық бағдарламаланған тотықсыздандыру әдісінің профильдері

Екі нанокатализатордың сутегі ортасындағы тотықсыздандыру реакциясын салыстыру әдісі тотықсыздандыру реакциясында құрамында кобальт бар нанокатализатор сәйкесінше 330°C және 430°C температурада, ал құрамында никель бар нанокатализатор 478 °C жоғарырақ температурада жүретінін көрсетті. Тармақшаларда (2.2.2 тармақша б.38 және 3.1 тармақша б.45) кобальт бөлшектерінің өлшемі 139,4 нм, ал беткі қабаттың микросуретінде кобальт бөлшектерінің өлшемі сәйкесінше 140,5, 159,4 және 211,7 нм болғаны көрсетілген. Шамасы, өлшемдері 140,5, 159,4 және 211,7 нм болып табылатын кобальт бөлшектері нанокатализатор бетінде каталитикалық белсенді орталықтарды құраған болуы керек. Жоғары белсенділік тотықсыздандыру реакциясының төмен температурада жүруіне байланысты расталады. Сонымен қатар, мұнай шламы қоспасының (Атасу-Алашанькоу) құрамында кобальт бар нанокатализатордың қатысуымен жүргізілген термиялық деструкция нәтижелері бастапқы мұнай шламына қарағанда никель мен кобальт үшін қоспаның термиялық деструкциясының бос активтендіру энергиясының мәндері шикізаттың түрлендіру дәрежесінің барлық мәндерінде ( $\alpha$ ) -0,6 аз мәнде екенін көрсетті, бұл кобальт (гидрлеуші агенттер) қосылған микросиликаттың белсенді әсері (3.1 тармақша б.45) туралы болжамдарды растайды.

Осылайша, алғаш рет БЭТ, ТБД, РФТ әдістерін қолдана отырып, келесі параметрлер анықталды: микросиликаттың меншікті беттік ауданы - 18,3 м<sup>2</sup>/г, никельмен қондырылған микросиликаттың меншікті беттік ауданы - 20,9 м<sup>2</sup>/г;

дайындалған микросиликаттың қышқылдығы 64 мкмоль/г құрайды; бастапқы микросиликаттың рентгендік фазалық талдауы кремний оксиді мен никель оксидінің ең жоғары мөлшерде болғандығын көрсетті; микросиликат құрамында көп кремний және аз алюминий мөлшері бар, бұл оны жоғары термиялық тұрақтылықпен ерекшелендіреді. ТБТ әдісінің негізінде сутегінің қатысуымен екі нанокатализатор үшін тотықсыздандыру реакциясын салыстыру нәтижесінде кобальт бар нанокатализатор бұл реакцияға сәйкесінше 330°C және 430°C температурада қол жеткізетінін көрсетті, ал құрамында никель бар нанокатализатор жоғарырақ температураны 478°C талап етті. Кремний оксидінің, алюминий оксидінің құрамына және микросиликаттың тұрақталған қышқылдық мәніне (64 мкмоль/г) байланысты, оны цеолит катализаторы ретінде жіктеуге болады.

### *3.2.2 Дайындалған нанокатализаторлардың абсорбциясы және термобағдарламаланған десорбциясы [239]*

Әлемдік мұнай өнеркәсібі әр жыл сайын бір миллиард тоннадан астам мұнай шламын өндіреді. Бұл қоршаған ортаға және адам денсаулығына айтарлықтай қауіп төндіреді, өйткені мұнай шламы құрамында патогендік бактериялар, паразиттер, ауыр металдар және инертті қатты заттардан құралатын әртүрлі органикалық және бейорганикалық қалдықтардың күрделі қоспасы бар болып табылады. Мұнай қалдықтарын өңдеу және залалсыздандыру әдісін таңдау үрдісі негізінен оның құрамындағы мұнай өнімдерінің мөлшері мен сипатына байланысты болып табылады. Газ тәріздес және сұйық отынды өндіретін термиялық өңдеу үрдістері экономикалық тұрғыда ең үнемді болып саналады. Сонымен қатар, мұнай қалдықтарын ұтымды пайдалану жолдарын табу мұнай шикізатын барынша пайдалануды қамтамасыз ететін ресурстарды үнемдейтін технологияларды дамытуға әкелуі мүмкін. Сонымен қатар, мұнай қалдықтарын ұтымды пайдалану мұнай шикізатын кешенді пайдалануға негізделген ресурс үнемдеу технологиясын құруда маңызды қадам бола алады [49, 56с.; 245–247]. Жұмыста [182, С.475-482] ауыр мұнай қалдықтарының (вакуумдық қалдықтар, мұнай шламдары және т.б.) энергияны тұтыну үрдісінде жоғары қарқыны бар екендігін көрсетеді. Соңғы жылдары дүниежүзілік қоғамдастық мұнай шламын өңдеудің әртүрлі әдістерін әзірлеген болатын [248] (1.2 бөлім б.16).

Қазіргі уақытта ұшпа заттардың түзілуімен мұнай шламының химиялық ыдырауы, мұнайдың органикалық салмағының термиялық деструкциясы процесіне гетерогенды катализатордың әсері сияқты көптеген өзара байланысты физикалық және химиялық процестерді қамтитын математикалық жоспарлау әдістері әлі де әзірленбеген. Гетерогенді катализаторлардың мұнай шламының химиялық ыдырауына және органикалық заттардың термиялық деструкциясына әсері сияқты күрделі физикалық және химиялық процестердің математикалық моделін жасау бірқатар маңызды артықшылықтарға ие болуы әбден мүмкін.



Біріншіден, ол мұнай шламын өңдеуге және кәдеге жаратуға байланысты тиімділікті арттыруға, шығындарды азайтуға және тұрақты тәжірибеге әкелетін өндірістік процестерді дамытуға және оңтайландыруға көмектеседі.

Екіншіден, математикалық модель әртүрлі сценарийлердің нәтижелерін болжай алады, сондай-ақ шешім қабылдау процестеріне көмектесе алады. Бұл әсіресе эмпирикалық деректер шектеулі немесе қол жетімсіз жағдайда, сонымен қатар теориялық есептеулер негізінде болжамдар жасалуы керек жағдайларда өте құнды болуы мүмкін.

Осылайша, күрделі физикалық-химиялық процестердің математикалық моделін жасау процесі ол туралы түсінікті жақсартуға, тиімділікті арттыруға, шешім қабылдауға көмектесуге және жаңа ашылулар мен шешімдерге әкелуі мүмкін. Сандық модельдеуді жүзеге асыру үшін мұнай шламының термиялық деструкциясының термокинетикалық параметрлерінің мәндері болуы керек.

Нанокатализатордың қатысуымен жүргізілетін мұнай шламының термиялық деструкциясының термокинетикалық параметрлерін анықтауға арналған зерттеулердің бірқатар артықшылықтары бар. Олардың кейбір артықшылықтарына тоқталатын болсақ:

1. Мұнай шламының ыдырауы туралы түсініктің жақсаруы: зерттеу жұмысы нанокатализатордың қатысуымен жүргізілетін мұнай шламының термиялық ыдырауы туралы құнды ақпаратты береді. Бұл ақпаратты мұнай қалдықтарының осы түрін жою және тиімдірек басқару стратегияларын әзірлеу үшін пайдалануға болады.

2. Қоршаған ортаға зиянсыздығы: нанокатализаторларды термиялық ыдырау процесінде пайдалану үрдісі процестің қоршаған ортаға зиянсыздығын жоғарылата алады. Қалдықтарды өңдеуге тұрақты көзқараспен қарап, қоршаған ортаға зиян келтіру азайып, топырақ және су ресурстары азырақ ластанады.

3. Экономикалық тиімділігі: нанокатализаторларды пайдалану әдісі мұнай шламының ыдырау процесін үнемдірек ете алады. Нанокатализаторлардың көмегімен процесті тиімдірек аяқтауға, осылайша уақытты үнемдеуге және процедураның жалпы құнын азайтуға болады.

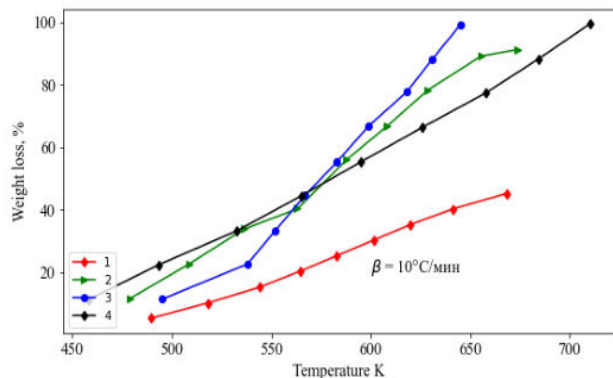
4. Масштабтылық: процесті масштабтауға мүмкіндік бере отыра, зерттеудің нәтижелерін ірі өнеркәсіптік мұнай шламының ыдырау процестерін әзірлеуде қолдануға болады.

Қорытындылай келе, зерттеу жұмысы мұнай шламының ыдырауындағы нанокатализаторлардың әлеуетін және олардың дәстүрлі әдістерге қарағанда бере алатын маңызды артықшылықтарын көрсетеді. Бұл неғұрлым тұрақты стратегияларды әзірлеуге жол ашып, осылайша мұнай бұрғылаудың қоршаған ортаға тигізетін әсерін азайтып, орнықты болашаққа жәрдемдесуі мүмкін болып табылады.

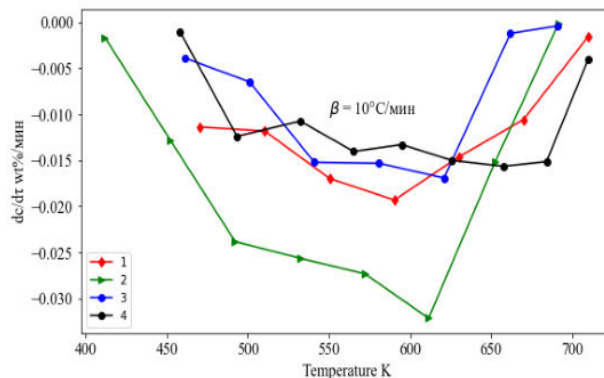
Термиялық ыдырау процесіне әсерін зерттеу үшін 5 сынақ үлгісі дайындалды: 1-үлгі - катализаторсыз мұнай шламы; 2-үлгі – микросиликатқа 1% никель қондырылған мұнай шламының қоспасы (микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0,1 мм); 3-үлгі - микросиликатқа 1% кобальт қондырылған мұнай шламының қоспасы (микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0,1 мм); 4-үлгі -

микросиликатқа 1% темір қондырылған мұнай шламының қоспасы (микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0,1 мм); 5-үлгі - металсыз микросиликат пен мұнай шламының қоспасы (микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0,1 мм). Құрамында периодтық жүйенің VIII тобының металдары бар дайындалған нанокатализаторлардың фазалық құрамы 3.2.1 тармақшада б.65 көрсетілген.

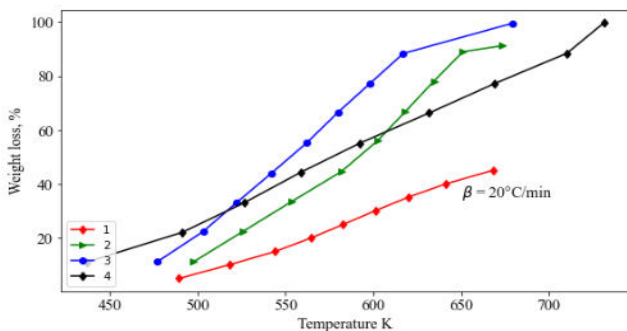
Металдармен (темір, никель, кобальт) қондырылған микросиликат катализаторларының мұнай шламының термиялық деструкция жылдамдығына әсер ету дәрежесін бағалау үшін термогравиметриялық (ТГ) қисық сызықтар тұрғызылды (13а, 13ә, 13б, 13в, 13г, 13ғ-сурет).



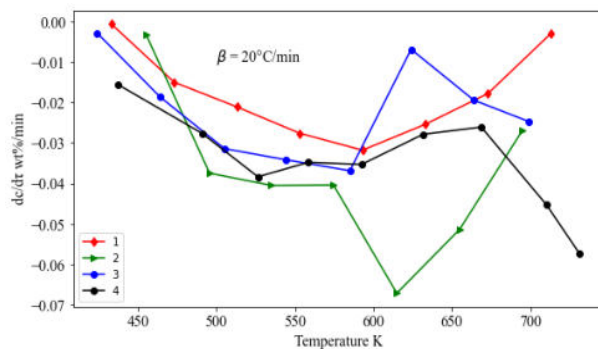
а



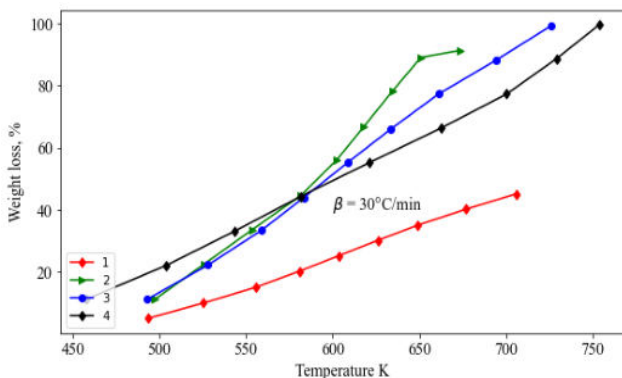
ә



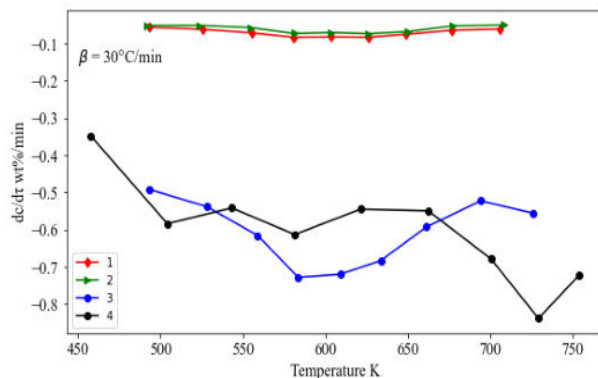
б



в



г



ғ

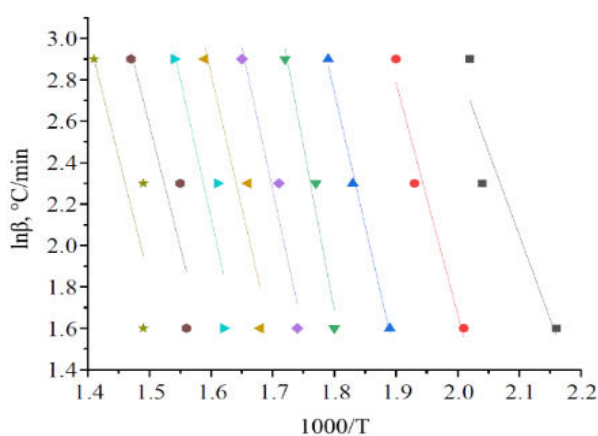
Сурет 13 – Катализатор қондырылған микросиликаттың қатысуымен зерттелетін мұнай шламының үлгілерінің салмақ жоғалту (а), (б), (г) және салмақ жоғалту жылдамдығының термогравиметриялық қисықтары (ә), (в), (ғ): 1 – бастапқы мұнай шламы, 2 – никель қондырылған мұнай шламы, 3 – кобальт қондырылған мұнай шламы, 4 – темір қондырылған мұнай шламы

Мұнай шламы мен катализатордың белгілі бір құрамдағы қоспалары үшін термогравиметриялық деректер негізінде мұнай шламы мен нанокатализатор қоспасының термоліз процесін сипаттайтын ТГ қисық сызықтары есептелді (13а, 13ә, 13б, 13в, 13г, 13ғ-сурет -сурет).

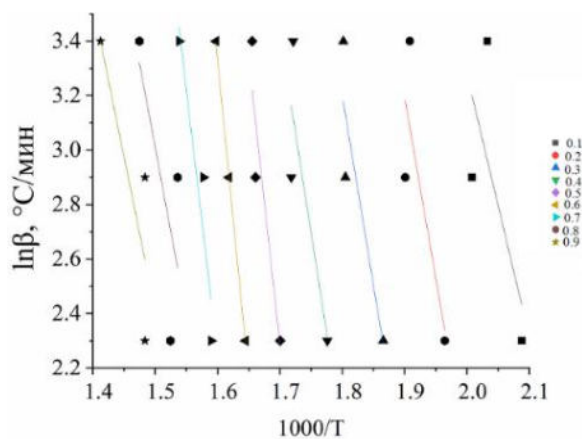
Бастапқы мұнай шламының салмақ жоғалту қисығы (1-үлгі) 668 К температурада,  $\beta$  - 10°C/мин қыздыру жылдамдығында, 45,1% ең жоғары термиялық ыдырауға қол жеткізілетінін көрсетеді. Мұнай шламына катализаторды қосқанда (3-үлгі) 645 К температурада (13а-сурет) 99% ең жоғары термиялық ыдырауға қол жеткізіледі, бұл процес мұнай шламының термиялық деструкциясына кобальттың белсенді әсер еткенін көрсетеді. 13б-суретте мұнай шламына кобальт оксидін қосқанда (3-үлгі) 679 К температурада,  $\beta$  - 20°C/мин қыздыру жылдамдығында 99,12% ең жоғары термиялық ыдырау процесі жүретіні көрсетілген. 13г-суретте мұнай шламына никель оксидін қосқанда (2-үлгі) 673 К температурада,  $\beta$  - 30°C/мин қыздыру жылдамдығында 91% ең жоғары термиялық ыдырауға қол жеткізілетіні көрсетілген. Әр түрлі қыздыру жылдамдығының қатысында  $\beta$ : 10°C/мин, 20°C/мин, 30°C/мин, мұнай шламының ең жоғары ыдырауы 45,1%-дан аспайды.

Ұшпа заттардың түзілуімен мұнай шламының органикалық салмағының ыдырауына байланысты, үш түрлі  $\beta$  10°C/мин, 20°C/мин, 30°C/мин қыздыру жылдамдығында салмақ жоғалту жылдамдығының қисық сызықтарында бір минимум байқалады (13ә, 13в, 13ғ-сурет). Микросиликатқа никельді қондырғанда (13ә,в-сурет),  $\beta$ : 10°C/мин, 20°C/мин қыздыру жылдамдықтарында мұнай шламының органикалық салмағының деструкциясының жоғары жылдамдығына қол жеткізілетіні, ал  $\beta$  - 30°C/мин температура жылдамдығында деструкция жылдамдығы ең төмен болғандығы анықталды.

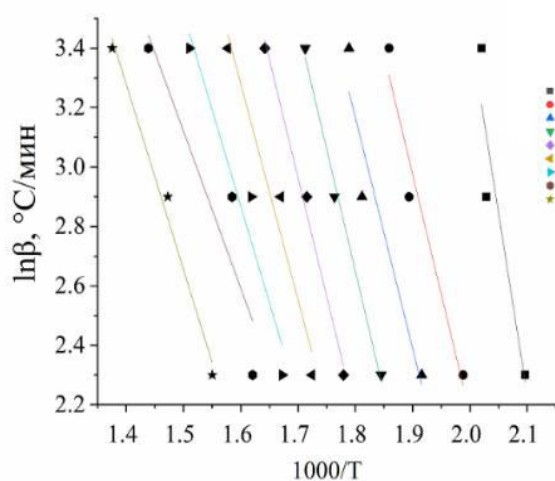
(26) теңдеуден сынақ үлгілерінің әртүрлі  $\beta$  қыздыру жылдамдығында алынған және олардың  $\alpha$  түрлендіру дәрежесінің тіркелген мәндерінде катализатор мен мұнай шламы қоспаларының термиялық деструкция температурасын өлшеу сериясы үшін,  $\ln\beta = f(1/T)$  график функциясының көлбеу бұрышының тангенсі  $1.052E/R$  активтендіру энергиясына тура пропорционал [182, С.478] түзу сызықтарды (изоконверсия сызықтарын) беретіндігін көруге болады (14-сурет).



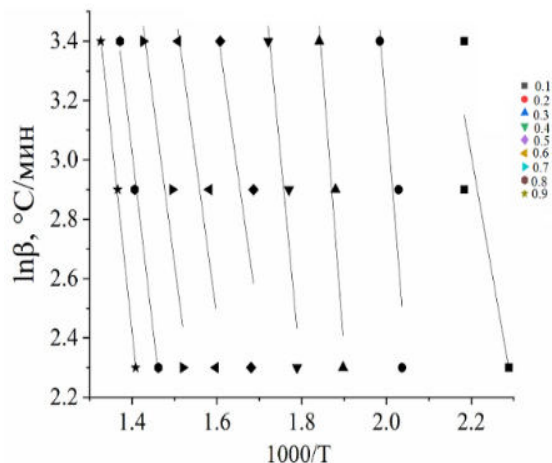
а



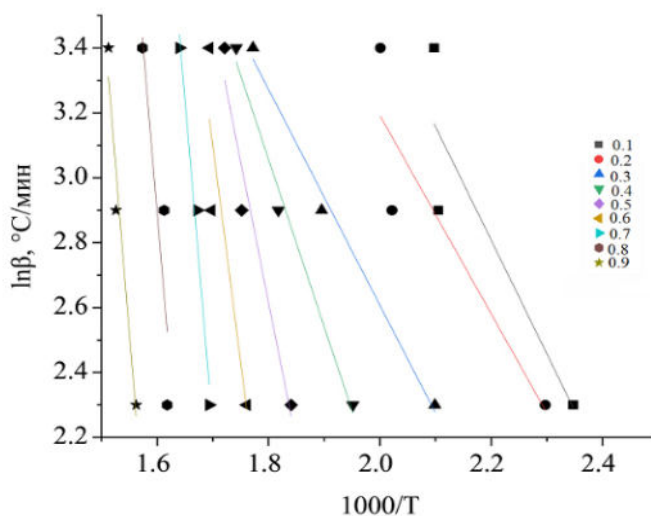
ә



б



в



г

Сурет 14 –  $\beta - 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $\beta - 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $\beta - 30^\circ\text{C}/\text{мин}$  қыздыру жылдамдығы тұрақтысының кері температураға  $K$ , тәуелділігі 1 үлгі (а), қоспа үлгілері (ә – 2 үлгі, б – 3 үлгі, в – 4 үлгі, г – 5 үлгі)

Тәжірибелік нүктелер барлық конверсия дәрежелерінің диапазонында түзу сызықтарға айтарлықтай сәйкес келеді, бұл термогравиметриялық мәліметтерді математикалық өңдеуде қолданылатын Дойл жуықтауының [238, Р.288] дұрыс таңдалғанын көрсетеді. 11-кестедегі есептелген мәндер арқылы жоғары корреляция коэффициентін ( $R^2 \geq 0.99$ ) көруге болады. Изоконверсиялық сызықтардың көлбеу бұрыштарының тангенстері (14-сурет) арқылы үлгілердің термиялық деструкция процесінің салмақ жоғалту дәрежесіне тәуелді болып табылатын активтендіру энергиясының  $E$  мәндері есептелді.

11-кестеде мұнай шламы үлгілерінің және мұнай шламының катализатормен қоспасының термиялық ыдырау дәрежесіне  $\alpha$  байланысты активтендіру энергиясының мәндерінің өзгеруі көрсетілген.

Кесте 11 – Бастапқы мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу) және катализаторлармен қондырылған микросиликат және мұнай шламы қоспасының термиялық деструкциясының активтендіру энергиясы

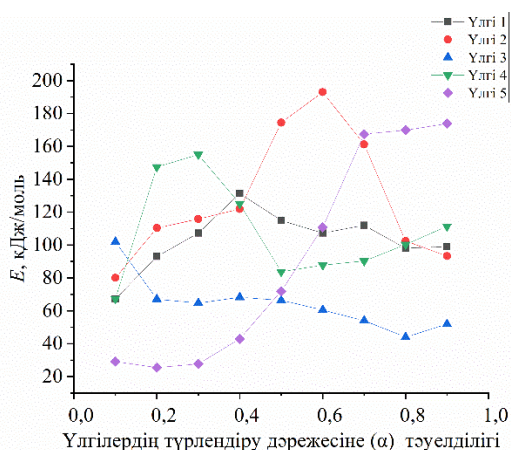
Конверсияның салыстырмалы дәрежесі, $\alpha$	1 үлгі		2 үлгі		3 үлгі		4 үлгі		5 үлгі	
	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$
0.1	67.1	19.02	80.06	22.54	101.88	27.96	67.35	20.8381	29.11	10.33
0.2	93	24.04	110.4	28.45	67.047	18.29	147.39	38.6132	25.4444	9.33
0.3	107.2	25.95	115.8	28.29	64.641	17.16	154.99	37.7841	27.6511	9.25
0.4	131.4	30.15	121.88	28.36	68.232	17.42	125.16	29.3639	42.9380	12.35
0.5	115	25.74	174.42	37.95	66.365	16.53	83.715	19.5639	71.9185	18.18
0.6	107.3	23.48	193.05	40.49	60.482	14.92	87.796	19.3685	110.7527	25.74
0.7	112	23.60	161.20	33.28	54.035	13.26	90.249	18.936	167.4285	36.47
0.8	98	20.25	102.42	21.50	43.995	11.05	100.27	19.913	169.8460	35.58
0.9	99	19.64	93.28	19.25	51.902	12.01	111.33	21.1723	173.7741	34.92
$R^2 \geq$	0.68		0.99		0.81		0.70		0.92	

1-үлгі үшін активтендіру энергиясы конверсияның жоғарылауымен 67,1 кДж/мольден 131,4 кДж/мольге дейін артады, ал  $\alpha$  конверсиясының одан әрі 0,4-тен 0,9-ға дейін жоғарылауымен қисық экстремумға ие болады. 2, 3, 4, 5-үлгілер  $\alpha$  түрлендіру дәрежесінің 0,1-ден 0,9-ға дейінгі жоғарылауы арқылы активтендіру энергиясының төмендеуіне әсер ететіндігімен сипатталады. Активтендіру энергиясының 101,88 кДж/мольден 51,9 кДж/мольге дейін айтарлықтай төмендеуі 3-үлгіні сипаттайды, бұл мұнай шламы мен кобальт қоспасының деструкциясының ең жоғары жылдамдығында алынған нәтижелерге сәйкес келеді (13Ғ-сурет).

15-суретте 1-5 үлгілердің активтендіру энергиясының  $\alpha$  түрлендіру дәрежесіне тәуелділігі көрсетілген. Мұнай шламы мен катализаторлар үлгілерінің қоспасының активтендіру энергиясының  $\alpha$  түрлендіру дәрежесіне тәуелділігі мұнай шламының катализатормен қоспасының термиялық деструкциялау процесінің күрделілігін сипаттайды. Активтендіру энергиясының есептелген мәндерінің өзгеруі әлсіз коваленттік байланыстардың үзілуімен және активтендіру энергиясының жоғары мәнімен жоғары температурада пайда болатын күшті С-С байланыстарының деструкциясымен, сондай-ақ мұнай



шламының термиялық тұрақты молекулалық фрагменттерінің қатысуымен байланысты болуы мүмкін.



Сурет – 15 Активтендіру энергиясының ( $E$ ) үлгілердің түрлендіру дәрежесіне  $\alpha$  тәуелділігі (Озава – Флинн – Уолл талдауы)

1-5 үлгілердің активтендіру энергиясының есептелген мәнінің түрлендіру дәрежесіне  $\alpha$  кешенді тәуелділігі (15-сурет) термиялық деструкция кезінде активтендіру энергиясының әртүрлі мәндері бар көптеген параллель реакциялардың пайда болуына байланысты болып табылады. Активтендіру энергиясының мәнінің төмендеуі құрамында никель, кобальт, темір және микросиликат бар дайындалған нанокатализаторлардың белсенділігімен байланысты болып келеді. Құрамында кобальт бар нанокатализатор мұнай шламын термиялық деструкциялау процесінде ең жоғары белсенділікті көрсетті. Құрамында кобальт бар нанокатализатор мұнай шламының термиялық деструкциялау реакциясының жылдамдығына және активтендіру энергиясының 60,5 кДж/моль ( $\alpha=0,6$ ) төмендеуіне көбірек әсер етті. Алынған деректер негізінде (13-сурет) құрамында металл оксидтері бар нанокатализаторлардың белсенділік қатары құрылды:  $\alpha=0,4-0,6$  жағдайында кобальт>темір>микросиликат>никель.

Никель, кобальт және темір негізіндегі микросиликаттың қатысуымен мұнай шламының термолиз процесін кинетикалық зерттеу осы процеске қатысатын негізгі механизмдер мен реакция бағыттары туралы маңызды түсініктеме берді. Алынған нәтижелер арқылы бұл металл катализаторларының болуы мұнай шламының ыдырауын жеделдетуде шешуші рөл атқаратынын, соның нәтижесінде көмірсутектер мен кокс сияқты құнды өнімдердің шығымының артатындығын анық көруге болады.

Сондықтан, осы зерттеуден алынған деректер мұнай шламының қалдықтарын өңдеу мен кәдеге жаратудың тиімді және тұрақты әдістерін әзірлеуде пайдалы болуы әбден мүмкін. Күрделі реакция кинетикасын және осы процестегі метал катализаторларының рөлін түсіну арқылы құнды өнімдердің жоғары шығымдылығына және қоршаған ортаға аз әсер етуге әкелетін оңтайландырылған реакция жағдайлары мен катализатор композицияларын жасауға болады. Жалпы алғанда, осы зерттеудің нәтижелері мұнай қалдықтарын

өңдеу процесінде метал негізіндегі микросиликатты катализаторларды қолданудың әлеуетті артықшылықтарын көрсетіп, осы бағыттағы зерттеулерге жол ашады. Бұл процестің негізінде жатқан механизмдерді толық түсіну және қоршаған ортаға ең аз кері әсер мен ең жоғары пайда әкелетін оңтайландырылған катализатор құрылымдарын әзірлеу үшін одан әрі де көп жұмыс жасау қажет екені анық.

Нанокатализатор қондырылған мұнай шламының металмен алмасу реакцияларының көмегінде оның органикалық құрылымын өзгерту арқылы термиялық деструкция процесін бақылауға, оның жылдамдығы мен кинетикалық параметрлерін өзгертуге, сонымен қатар мұнай шламын термиялық деструкциялау үшін таңдалған катализаторларды сынақтан өткізуге болады. Термогравиметриялық әдісті динамикалық режимде әртүрлі қыздыру жылдамдығында пайдалана отырып, периодтық жүйенің VIII тобының белсенді металдары арқылы дайындалған нанокатализаторлардың қатысуымен мұнай шламының ыдырау динамикасы зерттелді.

Термогравиметриялық талдау деректері негізінде мұнай шламының термиялық деструкция реакциясының негізгі кинетикалық параметрі болып табылатын активтендіру энергиясы арқылы Озава – Флинн – Уолл (ОФУ) модельсіз кинетика әдісін қолдана отырып бағаланды. Мұнай шламының никельмен қоспасын термиялық деструкциялау кезінде (2-үлгі) оның түрлендіру дәрежесі  $\alpha=0,9$ , активтендіру энергиясы 93,28 кДж/моль, мұнай шламының кобальтпен қоспасының (3-үлгі) түрлендіру дәрежесі  $\alpha=0,8$ , активтендіру энергиясы 43,9 кДж/моль, мұнай шламының темірмен қоспасының (4-үлгі) түрлендіру дәрежесі  $\alpha=0,1$ , активтендіру энергиясы – 67,3 кДж/моль, мұнай шламының микросиликатпен қоспасының (5-үлгі) түрлендіру дәрежесі  $\alpha=0,2$  активтендіру энергиясы – 25,4 кДж/моль болып табылды. Активтендіру энергиясының есептелген мәндері бойынша және мұнай шламының органикалық салмағының жоғары түрлендіру дәрежесін ескере отырып, құрамында кобальт немесе никельдің белсенді нанобөлшектері бар гетерогенды нанокатализатор басымды түрде әсер етеді деп қорытынды жасауға болады. Салыстыру кезінде 4- және 5-үлгілер жоғары активтендіру энергиясының мәнін көрсетті. Оның түрлендіру дәрежесі  $\alpha=0,3$  болғанда, активтендіру энергиясы 154,9 кДж/моль (4-үлгі) тең, ал оның түрлену дәрежесі  $\alpha=0,9$  болғанда, активтендіру энергиясы сәйкесінше 173,7 кДж/моль (5-үлгі) құрады.

Алынған кинетикалық параметрлер мұнай шламының термиялық деструкция процесіне нанокатализаторлардың өлшемдік әсерінің бастамашылық әсерін бергендігін растайды. Тәжірибелік мәліметтердің жоғары корреляция мәні ( $R^2 \geq 0.99$ ) таңдалған шарттарда дайындалған нанокатализаторлар мен микросиликаттардың қатысуымен жүргізілген мұнай шламының термиялық деструкция кинетикасын бағалаудың модельсіз әдісін қолданудың негізділігін растауға мүмкіндік береді.

### 3.3 Металдар қондырылған нанокатализаторлардың қатысуымен жүргізілетін төмен температуралы шайырлардың термиялық деструкциясының кинетикасы [249, 250]

3.1. тармақшада б.44 термогравиметриялық параметрлерді анықтау үшін интегралдық әдіс [226, с.12] және БТКШ термогравиметриялық қисығындағы иілу нүктесіне негізделген әдіс [профессор Гюльмалиев жұмысында [227, с. 397] қолданылып, дайындалған нанокатализаторлардың қатысуымен біріншілік таскөмір шайырының термиялық деструкция кинетикасын көрсеттік. Дегенмен, термокинетикалық параметрлерді анықтаудың интегралдық әдісі шайырдың термиялық ыдырау дәрежесін нақты түрде анықтауға мүмкіндік бере алмайды.

Металдармен қондырылған микросиликаттың қатысуымен жүргізілетін мұнай шламының термиялық ыдырау процесінің кинетикасының жалпы заңдылықтарын анықтау үшін Озава-Флинн-Уолл әдісі қолданылды (1.4 бөлім б.30). Бұл әдістің артықшылықтарының бірі - мұнай шламы мен ТТТКШ (БТКШ) конверсиясының әрбір деңгейін, яғни термиялық ыдыраудың әртүрлі кезеңдері үшін кинетикалық параметрлерді анықтай алу мүмкіндігі болып табылады.

16-суретте үлгілердің салмақ жоғалтуының температураға тәуелділігі туралы қисықтары  $\beta - 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $\beta - 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $\beta - 30^\circ\text{C}/\text{мин}$  қыздыру жылдамдығымен,  $140 - 480^\circ\text{C}$  температура аралығында Озава-Флинн-Уолл әдісі (ОФУ) әдісі арқылы көрсетілген. Заттың реактивтілік қабілетін оның активтендіру энергиясының мәнімен сипаттауға болады.

Активтендіру энергиясының мәнін анықтау изотермиялық емес жағдайларда қатты фазалық реакция жылдамдығының жалпыланған өрнегіне (27) сәйкес негізделеді:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha), \quad (27)$$

мұндағы  $\alpha$  – шикізатты түрлендіру дәрежесі;  $\beta$  – үлгілердің сызықтық қызу жылдамдығы,  $^\circ\text{C}/\text{мин}$ ;  $A$  – экспоненталық фактор,  $\text{с}^{-1}$ ;  $T$  – абсолютті температура,  $\text{K}$ ;  $E$  – активтендіру энергиясы,  $\text{кДж}/\text{моль}$ ;  $R$  – әмбебап газ тұрақтысы,  $\text{Дж}/\text{моль K}$ ,  $f(\alpha)$  – реакцияның түрі мен механизміне байланысты өлшемсіз кинетикалық функцияның математикалық моделі.

(27) теңдеудегі  $\alpha$  мәні  $\alpha = \frac{m_s - m}{m_s - m_f}$  формуласымен анықталатын ТТТКШ түрлендіруінің салыстырмалы дәрежесі болып табылады, мұндағы  $m_s$  және  $m_f$  – заттың бастапқы және соңғы салмағы, ал  $m$  – заттың өлшем нүктесіндегі салмағы [236, С.806].

*Озава – Флинн – Уолл әдісі.* Озава-Флинн-Уолл әдісі бойынша изотермиялық емес кинетиканы интегралдау және кейіннен (27) теңдеуді логарифмдеу арқылы (28) өрнекі аламыз:

$$\ln G(\alpha) = \ln \left( \frac{AE}{R} \right) - \ln \beta + \ln p(z), \quad (28)$$

$G(\alpha)$  бірінші ретті реакция үшін тең болады:



$$\int_0^a \frac{d\alpha}{f\alpha} = \int_0^a \frac{da}{1-a} = -\ln(1-a);$$

$$p(z) = \frac{e^{-z}}{z} - \int_{-\infty}^z \frac{e^{-z}}{z} dz; z = \frac{E}{RT}.$$

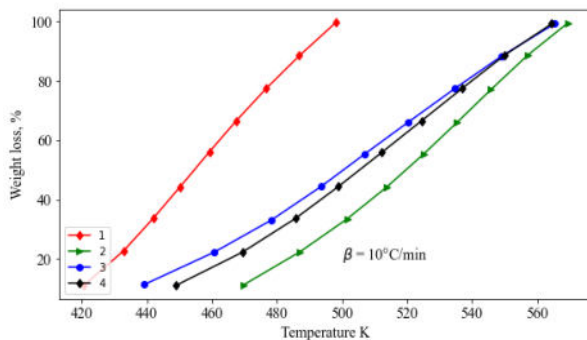
Дойл жуықтауын [238, P.288] пайдаланып, (28) өрнек арқылы, (29) теңдеуді аламыз:

$$\ln p(z) = -5.3305 - 1.052z. \quad (29)$$

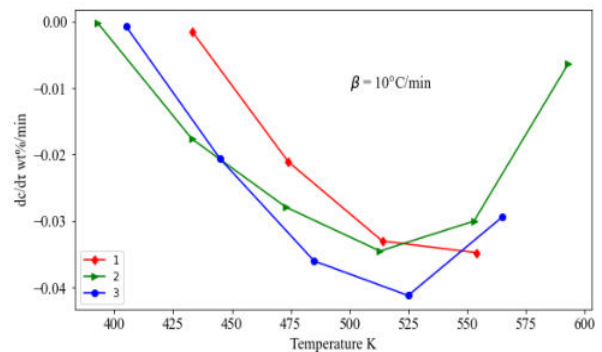
ОФУ әдісі  $\alpha$  тұрақты мәніндегі реакция жылдамдығы тек температураға тәуелді деген болжамға негізделеді. Изотермиялық емес кинетиканы талдау кезінде келесі теңдеу қолданылады:

$$\ln \beta_i = \ln \left[ \frac{A_\alpha E_a}{Rg(\alpha)} \right] - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}}. \quad (30)$$

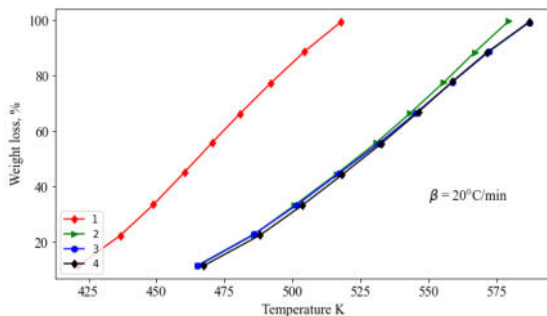
(28) пен (29) алмастыру арқылы ОФУ (30) теңдеуін алуға болады. Катализатор мен ТТТКШ қоспаларының термиялық деструкция жылдамдығының кері температураға тәуелділігін есептеу арқылы активтендіру энергиясы есептеледі [182, С.477]. Металдармен (темір, никель, кобальт) қондырылған микросиликат катализаторларының ТТТКШ термиялық деструкция жылдамдығына әсер ету дәрежесін сипаттау үшін термогравиметриялық (ТГ) қисықтар тұрғызылды (16-сурет). Ол үшін ТТТКШ мен катализатор қоспасының термолиз процесін сипаттайтын ТГ қисық сызықтары және үш түрлі қыздыру жылдамдығындағы  $\beta$  - 10°C/мин,  $\beta$  - 20°C/мин,  $\beta$  - 30°C/мин салмақ жоғалту жылдамдықтары ТТТКШ мен катализатордың белгілі құрамдағы қоспалары үшін термогравиметриялық мәліметтер негізінде есептелді (16а, 16ә, 16б, 16в, 16г, 16ғ-сурет).



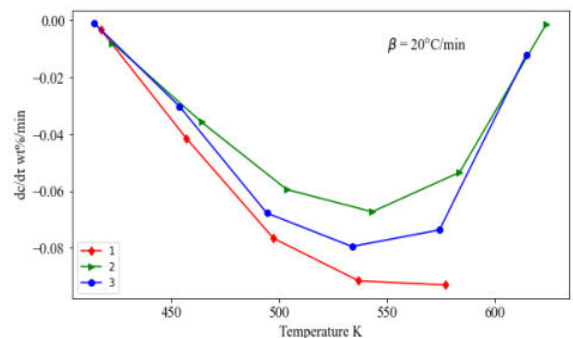
а



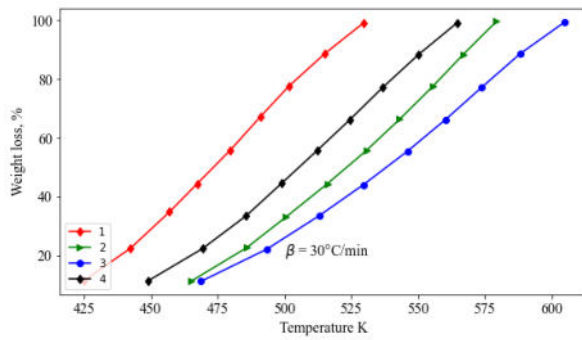
ә



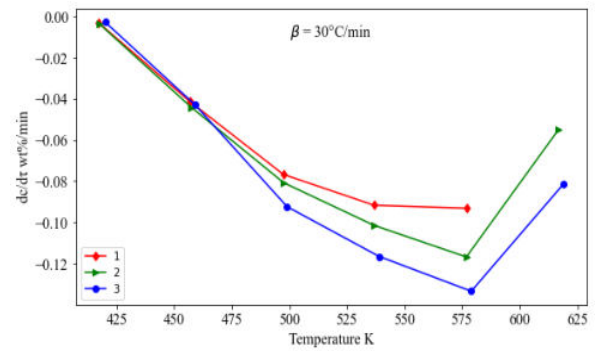
б



в



Г

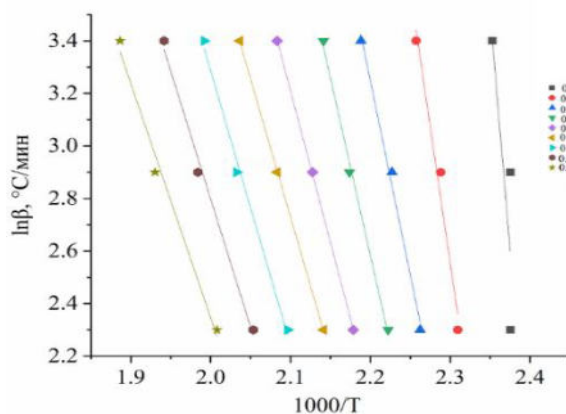


Ф

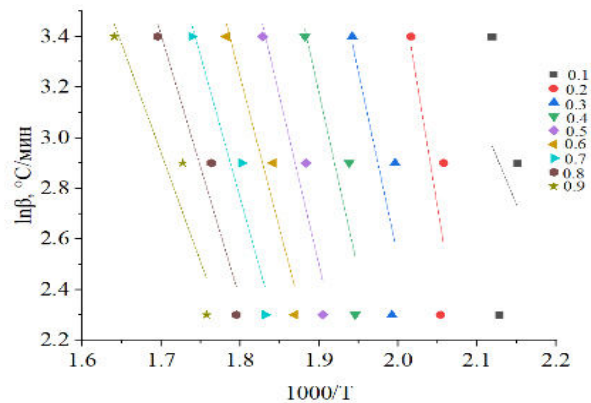
Сурет 16 – Катализатор қондырылған микросиликаттың қатысуымен зерттелетін ТТТКШ сынама үлгілерінің термогравиметриялық (ТГ) салмақ жоғалту қисықтары (а), (б), (г) және салмақ жоғалту жылдамдығы (ә), (в), (ф): 1 – бастапқы ТТТКШ, 2 – никель қондырылған ТТТКШ, 3 – кобальт қондырылған ТТТКШ, 4 – темір қондырылған ТТТКШ

Үш қыздыру  $\beta$  жылдамдығында салмақ жоғалту жылдамдығының қисық сызықтарында бір максимум байқалады (16ә, 16в, 16ғ-сурет), бұл құбылыс никель, кобальт және темір қатысуымен, ұшпа заттардың түзілуімен жүргізілетін ТТТКШ органикалық салмағының ыдырауымен байланысты болып табылады. Микросиликатқа темірді қондырғанда (16ә-сурет), 525 К температурада ТТТКШ органикалық салмағының ең жоғары ыдырауына қол жеткізілетіні анықталды. Микросиликатқа никельді қондырғанда ТТТКШ органикалық салмағының ыдырауының ең жоғары жылдамдығы 537 К температурада қол жеткізіледі (16в-сурет), ал темірді қондырғанда ТТТКШ органикалық салмағының ең жоғары ыдырауы 579 К температура аясында байқалатындығы анықталды (16ғ-сурет).

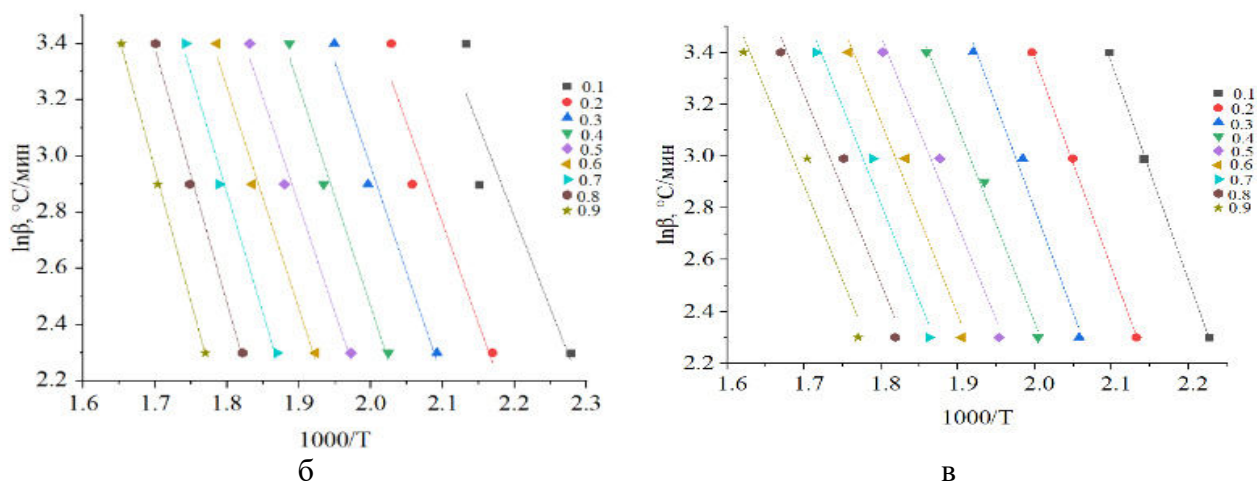
(30) теңдеуде көрсетілгендей, катализатор мен ТТТКШ қоспаларының термиялық деструкция температурасын өлшеу қатары үшін үлгілердің әртүрлі қыздыру жылдамдығында  $\beta$  және олардың түрлендіру дәрежесінің  $\alpha$  белгіленген мәндерінде алынған  $\ln\beta = f(1/T)$  функциясының графигі көлбеу бұрышының тангенсі –  $1.052E/R$  болып табылатын активтендіру энергиясына тура пропорционал болатын түзу сызықтарды (изоконверсия сызықтарын) беретіндігі анықталды [182, С.478] (17а, 17ә, 17б, 17в-сурет).



а



ә



Сурет 17 – Үлгілердің қыздыру жылдамдығының  $\beta$  - 10°C/мин,  $\beta$  - 20°C/мин,  $\beta$  - 30°C/мин логарифміне тәуелділігі, ТТТКШ қоспа үлгілері: а – ТТТКШ, ә - микросиликатқа қондырылған никель бар ТТТКШ, б - микросиликатқа қондырылған кобальт бар ТТТКШ, в - микросиликатқа қондырылған темір бар ТТТКШ

Изоконверсиялық сызықтардың көлбеу бұрыштарының тангенстерінен (17-сурет) салмақ жоғалту дәрежесіне байланысты болып табылатын үлгілердің термиялық деструкция процесінің активтендіру энергиясының  $E$  мәндері есептелді. Тәжірибелік нүктелер барлық конверсиялық дәрежелердің диапазонында түзу сызықтарға айтарлықтай сәйкес келеді, бұл термогравиметриялық деректерді математикалық өңдеуде қолданылатын Дойл жуықтауының [238, Р.288] дұрыс таңдалғанын көрсетеді. 12-кестедегі есептелген активтендіру энергиясы мен экспоненталық фактор мәндері жоғары корреляция коэффициентін ( $R^2 \geq 0.99$ ) көрсетеді.

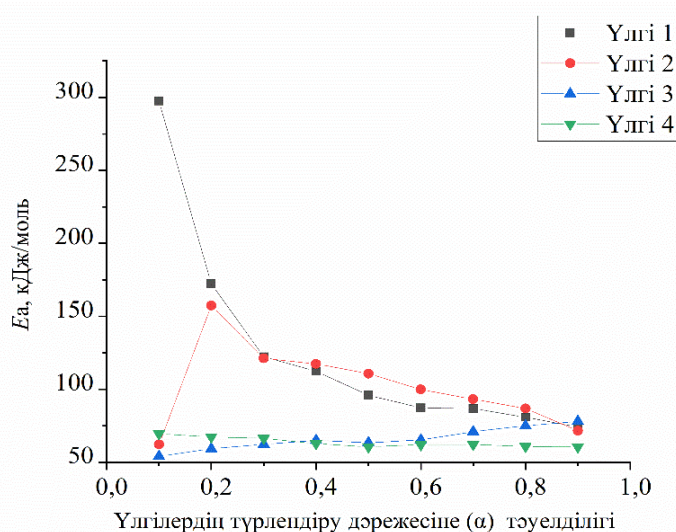
Кесте 12 – ТТТКШ мен микросиликаттың қондырылған катализаторлармен қоспасының термиялық деструкциясының активтендіру энергиясы.

Конверсияның салыстырмалы дәрежесі, $\alpha$	1 үлгі (ТТТКШ катализаторсыз)		2 үлгі (микросиликат + Ni 1.5% + ТТТКШ, микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.1 мм)		3 үлгі (микросиликат + Co 1.5% + ТТТКШ, микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.1 мм)		4 үлгі (микросиликат + Fe 1.5% + ТТТКШ, микросиликаттың бөлшектерінің өлшемі 0.1 мм)	
	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A c^{-1}$
	2	3	4	5	6	7	8	9
0.1	297.5	87.6	62.18	18.8	54.04	17.09	69.53	20.92
0.2	172.3	50.2	157.3	41.5	59.27	17.74	67.32	19.57
0.3	122.3	35.7	121.2	31.6	62.18	17.93	66.42	18.77
0.4	112.3	32.3	117.4	30.01	65.01	18.11	62.84	17.47
0.5	95.9	27.4	110.7	27.79	63.35	17.31	60.51	16.55

## 12 кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.6	87.3	24.7	99.9	24.88	65.34	17.40	62.06	16.56
0.7	86.7	24.1	93.2	22.94	70.91	18.22	62.22	16.28
0.8	80.9	22.2	86.8	21.15	74.99	18.72	60.75	15.65
0.9	74.1	20.1	71.6	17.59	77.98	18.89	60.48	15.25

18-суретте катализаторсыз ТТТКШ және катализатормен ТТТКШ үлгілерінің қоспасының активтендіру энергиясының конверсиялық дәрежесіне ( $\alpha$ ) тәуелділігі көрсетілген. Озава – Флинн – Уолл қисығы –  $E = f(\alpha)$  (18-сурет) катализатор мен ТТТКШ қоспасын термиялық деструкциялаудың күрделі процес екендігін сипаттайды.



Сурет 18 – Үлгілердің активтендіру энергиясының  $E$  түрлендіру дәрежесіне  $\alpha$  тәуелділігі (Озава – Флинн – Уолл талдауы): 1 – ТТТКШ; (2 – микросиликатқа қондырылған никель бар ТТТКШ, 3 – микросиликатқа қондырылған кобальт бар ТТТКШ, 4 – микросиликатқа қондырылған темір бар ТТТКШ)

18-суретте ТТТКШ және катализатор мен ТТТКШ қоспасына үлгілерінің термиялық ыдырау дәрежесіне  $\alpha$ , сондай-ақ конверсияның жоғарылауына негізделіп есептелген активтендіру энергиясының есептелген мәндері, 1-үлгі үшін активтендіру энергиясы 297,5-тен 74,1 кДж/мольге дейін төмендейтіндігін көрсетеді. Конверсия дәрежесі 0,1-0,2 мәнге дейін болатын 2-үлгінің активтендіру энергиясы 62,18-ден 157,3 кДж/мольге дейін артады, ал конверсия дәрежесінің одан әрі жоғарылауы активтендіру энергиясының 121,2-ден 71,6 кДж/моль дейін төмендеуіне әкеледі. 3-үлгі үшін конверсия дәрежесінің жоғарылауымен активтендіру энергиясы 54,04-тен 77,98 кДж/мольге дейін айтарлықтай өзгереді. 4-үлгі үшін конверсия дәрежесінің жоғарылауымен активтендіру энергиясының да 69,53-тен 60,48 кДж/мольге дейін аздап өзгеруі байқалады.

18-суреттен 1-үлгі үшін термиялық ыдырау сатысы асфальтендер мен шайырлардың жоғары молекулалы қосылыстарының деструкциясына байланысты болуы мүмкін жоғары активтендіру энергиясымен жүретінін көруге болады. ТТТКШ-лардың микросиликатқа қондырылған никельмен, кобальтпен және темірмен қоспасының термиялық ыдырауы күрделі кинетикалық қисықтармен сипатталады. 2-, 3- және 4-үлгілердің активтендіру энергиясының бастапқы кезеңдері 1-үлгімен салыстырғанда төмен активтендіру энергиясымен жүреді. Шамасы, бұл соңында катализатор ретінде әрекет ететін металдар қосылған органикалық құрылымның түзілуіне байланысты болуы мүмкін, яғни олар ТТТКШ органикалық салмағының деструкциялық реакциясын жылдамдатады, сондай-ақ сол арқылы активтендіру энергиясының төмендеуіне әкеледі (12-кесте және 18-сурет). Қондырылған металдар қатарынан микросиликатқа кобальт пен темір ең көп әсер етті, ал никельді қосу процесінде активтендіру энергиясының және экспоненталық фактордың мәндерінің жоғарылауы пайда болды. Қондырылған металдар санының ішінде кобальт пен темір микросиликатқа ең көп әсер етті, ал никельді қосу 0,1 – 0,2 конверсия дәрежесінің жоғарылауы арқылы активтендіру энергиясының және экспоненталық фактордың жоғарылауына әкеледі, ал конверсия дәрежесінің одан әрі 0,3-тен 0,9-ға дейін артуы активтендіру энергиясын айтарлықтай төмендетеді. Активтендіру энергиясының төмен мәндері оттегі және азот құрамды әлсіз байланыстардың ыдырауымен және каталитикалық қоспалардың ТТТКШ термиялық деструкциясына әсер етуімен байланысты болуы мүмкін. Активтендіру энергиясының жоғары мәндері бастапқы ТТТКШ құрамындағы конденсацияланған ароматты көмірсутектердің әлсіз ұшқыштығымен байланысты болуы керек. Қатты ыдырамайтын бөлшектердің конденсациялануына байланысты қатты жартылай кокс түзіледі.

Катализаторлардың ТТТКШ-ларды деструкциялау процесіне әсері туралы жоғарыда келтірілген деректер арқылы термогравиметрия әдісі ТТТКШ термиялық ыдырауына қолданылатын катализаторлардың әсерін жылдам тіркеуге мүмкіндік беретіні анықталды. Үш қыздыру жылдамдығында динамикалық режимде дифференциалды термиялық талдау (ДТТ) әдісін қолданып, каталитикалық қоспалардың қатысында ТТТКШ деструкциялық динамикасы зерттелді. ТТ талдауының негізінде кинетикалық параметрлер (активтендіру энергиясы және экспоненталық фактор) модельсіз ОФУ әдісі арқылы анықталды. ТТТКШ деструкциялық кинетикасы бойынша алынған тәжірибелік мәліметтер корреляция коэффициенттері ( $R^2 \geq 0.99$ ) арқылы дәлелденді.

Металмен алмасу реакцияларына байланысты қондырылған катализаторы бар ТТТКШ-лардың органикалық құрылымын өзгерту арқылы термиялық деструкция процесін бақылауға, оның жылдамдығы мен кинетикалық параметрлерін өзгертуге, сонымен қатар ТТТКШ термиялық деструкциясы үшін таңдалған катализаторларды сынақтан өткізуге болады.

Осылайша, азотты атмосферада 640°C-қа дейін бағдарламаланған қыздыру жағдайында ТТТКШ және ТТТКШ мен катализаторлар қоспасының кезеңді

термиялық ыдырауы жоспарланды. Термогравиметриялық талдау негізінде ТТТКШ және катализатор қосылған ТТТКШ қоспаларының пиролизінің кинетикалық параметрлері (активтендіру энергиясы, салмақ жоғалту жылдамдығы және экспоненталық фактор) анықталды. Кинетикалық параметрлерді анықтау үшін Озава – Флинн – Уоллдың модельсіз интегралдық изоконверсиялық әдісі қолданылды. Нанокатализаторсыз жағдайда ТТТКШ термиялық деструкциясы үшін есептелген активтендіру энергиясы 297,5 кДж/моль құрайды (а); нанокатализатор қатысуымен есептелген активтендіру энергиясының мәні сәйкесінше 54,0 кДж/моль құрады. Пайда болған кинетикалық компенсациялық әсер ТТТКШ-дың көпкомпонентті құрамына және ТТТКШ-ға қосылған катализаторлардың әсеріне байланысты болуы ғажап емес. Бұл әдісті қолдана отырып, әртүрлі қыздыру жылдамдықтарындағы ТТТКШ және ТТТКШ мен катализатор қоспаларының деструкция процесінің активтендіру энергиясы және экспоненталық фактор мәндері анықталды, бұл термиялық талдау деректерін егжей-тегжейлі түсіндіруге мүмкіндік береді. ТТТКШ ыдырау кинетикасынан алынған нәтижелер шикізаттың осы түрін өңдеу процесін математикалық модельдеуге қолданатын мәліметтер базасын құру үшін пайдаланылуы әбден мүмкін.

### **3.4 Мұнай шламын (Атасу-Алашанькоу) каталитикалық гидрогенизациялау процесінің оңтайлы шарттарын анықтау [251]**

1.2. б.16 тармақшадағы әдебиеттік шолуда мұнай өндіру және өңдеу кәсіпорындары, сондай-ақ мұнай құбырлары арқылы тасымалдау үрдісі қоршаған ортаны ластау көздері болып табылатыны баяндалған. Мұнай шламы сияқты мұнай қалдықтары өнеркәсіптік қалдықтардың ең кең таралған түрі болып есептеледі. Әрбір тонна мұнайға орта есеппен 7 тонна шлам тән болып табылады. Олардың құрамы шамамен келесілерден құралады: су 30-дан 80%-ға дейін, мұнай өнімдері 10-нан 50%-ға дейін, ал қатты қоспалар 1-ден 40%-ға дейінгі құрамды иеленеді. Мұнай шламының органикалық құрамдары келесідей бөліктерден құралады: 7-10% мұнай көмірсутектері, 5-10% эмульсияланған және еріген күйде болады, ал қалған көмірсутектер мұнай шламының бетінде қабықша түзеді. Мұнай шламының бейорганикалық бөлігінде кремний мен темір оксидтері (күм, коррозия өнімдері), сонымен қатар аз мөлшерде алюминий, натрий және мырыш (1%-дан аз) болады.

Қазіргі таңда мұнай шламын өңдеудің қолданыстағы технологиялары физикалық, механикалық және биологиялық әдістерден құралады. Алайда, бұл әдістердің барлығы қоршаған ортаға кері әсер етпей, мұнай шламын тиімді тазартуды және жоюды қамтамасыз ете алмайды. Біз механикалық қоспалар мен қатты қосындыларды жою үшін мұнай шламын өңдеудің құрама әдісін, атап айтар болсақ алдын ала фракциялау әдісін ұсына аламыз, содан кейін алынған кең фракция каталитикалық гидрогенизациялау процесінен өтеді.

Қазақстан мұнайын құбырлар арқылы тасымалдау кезінде пайда болған мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) құрамында бұрғылау ерітіндісі, қолданылған майлар, эмульсияланған қатты бөліктер және шикі мұнай кездеседі.



Жұмыстарда [252] мұнай шламын электрогидравликалық өңдеудің оңтайлы шарттары анықталады. Белгіленген тәуелділіктер микросфералық катализатордың қатысуымен мұнай шламының кең фракциясын гидрогенизациялау процесінде қолданылды.

Мұнай шламын каталитикалық гидрогенизациялаудың оңтайлы шарттарын анықтау үшін ықтималдық-детерминирленген тәжірибелік жоспарлау әдісі қолданылды [253, 254].

Бұл зерттеуді өзекті ететіні, мұнай шламының каталитикалық гидрогенизациялау процесін зерттеу және мұнай шламын гидрогенизациялау процесінің параметрлерін анықтау үшін тәжірибелік факторлық жоспарлау әдісін қолдану туралы әдебиеттерде деректер жоқ екендігі болып табылады.

Мұнай шламын гидрогенизациялау процесінің оңтайлы жағдайлары мен кинетикалық параметрлерін анықтау бойынша тәжірибелік жұмыстарды жүргізудің зерттеу нысаны - Қазақстан Республикасы Батыс Қазақстан мұнайының «Қазтрансойл» кәсіпорнында мұнайды құбыр арқылы тасымалдау кезінде алынған шикізат болды. Мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) физикалық-химиялық сипаттамалары 2.1.2 б.36 тармақшада келтірілген, ал нанокатализаторды синтездеу әдісі 2.2.2 б.38 тармақшада берілген. Мұнай шламын гидрогенизациялаудың оңтайлы шарттарын анықтау үшін екі нанокатализатор таңдалды. Бірінші катализаторда микросиликатқа 1% кобальт қондырылған, ал екінші катализаторда микросиликатқа 1% никель қондырылған, 1-, 2-нанокатализаторларды таңдау үрдісі мұнай шламын термиялық деструкциялау процесінде алынған нәтижелерге негізделі отырып, таңдалған катализаторлардың белсенділігін бағалау критерийі мұнай шламының жоғары жылдамдығы және төмен активтендіру энергиясы мәндерінің көрсеткіші болып бағаланды (3.2.2 б.72 тармақша).

Мұнай шламын (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизациялау процесіне қондырылған никель мен кобальт бар микросиликат негізіндегі 1 және 2 нанокатализаторлардың әсері зерттелді.

2.3.4 б.42 және 2.3.5 б.42 тармақшаларында көрсетілгендей, мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) және гидрогенизаттың 350°C дейінгі фракциясының жеке химиялық құрамын анықтау үшін хромато-масс-спектрометриялық талдау әдісі қолданылды.

Мұнай шламын (Атасу-Алашанькоу) каталитикалық гидрогенизациялау процесінен кейін алынған гидрогенизат 350°C дейін фракцияланды.

Зерттелетін үлгілердегі мұнай шламын (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизациялау кезінде алынған 350°C дейінгі фракцияның кинематикалық тұтқырлығын анықтау үрдісі МЕМСТ-33-2016 бойынша SYD-265B-1 (Қытайда өндірілген) автоматты вискозиметрі арқылы 30°C температурада жүргізілді.

Мұнай шламын гидрогенизациялаудың оңтайлы шарттарын анықтау үшін ықтималдық-детерминирленген тәжірибелік жоспарлау әдісі қолданылды [253]. Орташа фракцияның шығымы 350 °C дейін және зерттелетін факторлардан мұнай шламының кең фракциясының кинематикалық тұтқырлығы әдетте сызықты емес сипатқа ие болғандықтан, бұл жағдайда статистикалық

мәліметтерді өңдеу үшін Протодьяконов-Малышевтің сызықты емес көпше корреляциясына [253, с.262-254, с.91; 255, 256] негізделген жоспарлау әдісін қолдану тиімдірек болып табылады. Әдебиеттердің авторлары [253, с.262-264; 252 Р.30–38; 254, с.92; 255. с.47-53, 256, с.599-633] ішінара функция санынан бір дәреже кем түріндегі көпше сызықты емес корреляцияның эмпирикалық формуласын ұсынады:

$$Y_p = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{Y_{mid}^{n-1}} \quad (31)$$

Мұндағы  $Y_p$  - жалпыланған функция, ал  $Y_i$  - ішінара функция,  $\sum_{i=1}^n$  - барлық ішінара функциялардың туындысы,  $Y_p$  - барлық есепке алынған мәндердің жалпы орташа мәні болып табылады.

мұндағы  $Y_{mid}$  – жалпыланған функцияның барлық есепке алынған мәндерінің жалпы орташа мәні;

$Y_p$  –  $X_1, X_2$  факторларының жалпыланған функциялары;

$Y_i$  – жеке функция;

$\sum_{i=1}^n$  – барлық жеке функцияның (факторлардың) саны ішінара функциялардың туындысы.

Мұнай шламын каталитикалық гидрогенизациялау процесінің математикалық моделін жасау үшін Протодьяконов-Малышев әдісімен [253, с.258-263; 254, с.92-98; 255. с.47-53; 256, с.599-633], құрастырылған тәжірибені жоспарлау матрицасы арқылы тәжірибелік жұмыстар жүргізіліп, алынған нәтижелер ықтималдық-детерминирленген тәжірибелік жоспарлау бағдарламасы арқылы өңделді (ЫДТЖ) [257]. Бағдарлама жұмысының реті мұнай шламынан алынған орташа фракцияның шығымының және орташа фракцияның тұтқырлығының өзгеруінің белгілі бір тәуелділігін табуға келіп тіреледі.

Нәтижесінде теңдеу түрлері, көпше корреляция коэффициенті R [253, с.261] және  $t_r$  [253, с.261] алынды. 13- және 14-кестелерде таңдалған интервалдар, факторлардың өзгеру деңгейлері және мұнай шламын гидрогенизациялау тәжірибесінің жоспарлау матрицасы көрсетілген.

Кесте 13 – Зерттелетін факторлардың деңгейлері және олардың өзгеру интервалдары

Факторлар	Деңгейі			
	1	2	3	4
$X_1$ , вұнай шламына қосылған катализатор 1 мөлшері (катализатор 1 – микросиликатқа қондырылған Со 1.5%)	0.001	1.0	1.5	2.0
$X_2$ , бастапқы сутектің қысымы, Р=МПа	0.0	3.0	4.0	5.0
$X_3$ , температура, Т°С	350	370	390	410
$X_4$ , процесс ұзақтығы, мин	0.0	30	45	60
$X_5$ вұнай шламына қосылған катализатор 2 мөлшері (катализатор 2 – микросиликатқа қондырылған Ni 1.5%)	2.0	1.5	1.0	0.001



Кесте 14 – Төрт деңгейдегі 5-факторлы жоспарлау матрицасы

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	У <sub>экс</sub> , фракцияның шығымы 350°С дейін, %	У <sub>П</sub> фракцияның шығымы 350°С дейін,	У <sub>экс</sub> , фракцияның кинематикалық тұтқырлығы 350°С дейін, мм/с <sup>2</sup>	У <sub>П</sub> , фракцияның кинематикалық тұтқырлығы 350°С дейін, мм/с <sup>2</sup>
1	1	1	1	1	1	32.2	34.4	1.38	1.38
2	2	2	2	2	1	68.4	61.4	1.34	1.34
3	3	3	3	3	1	62.05	66.4	1.335	1.33
4	4	4	4	4	1	74.8	71.4	1.37	1.37
5	1	2	3	4	2	72.13	63.58	1.33	1.34
6	2	1	4	3	2	64.85	62.12	1.44	1.51
7	3	4	1	2	2	55.64	49.96	1.29	1.25
8	4	3	2	1	2	48.12	50.86	1.291	1.25
9	1	3	4	2	3	48.72	58.93	1.345	1.37
10	2	4	3	1	3	48.54	50.78	1.26	1.21
11	3	1	2	4	3	61.36	66.68	1.28	1.24
12	4	2	1	3	3	51.29	50.40	1.4	1.46
13	1	4	2	3	4	51.63	50.33	1.18	1.14
14	2	3	1	4	4	48.22	53.58	1.25	1.23
15	3	2	4	1	4	64.87	59.36	1.42	1.50
16	4	1	3	2	4	61.76	62.83	1.29	1.27

15-кесте және 16-кестелерде гидрогенизациялау процесі кезінде мұнай шламының 350°С дейінгі шығымдылығының фракциясының ішінара функцияларының есептелген мәндері және әртүрлі процес жағдайларының себебінен кинематикалық тұтқырлықтың өзгеруі берілген.

Кесте 15 – У<sub>П</sub> үшін есептелген ішінара функциялардың мәндері

Функциялар	Деңгейлер				Орташа мәні	R	t <sub>r</sub>
	1	2	3	4			
Y <sub>1</sub> = -3.192x <sup>2</sup> +10.615x+51.005	51.17	57.5025	60.98	59.005	57.164	0.95	13.6
Y <sub>2</sub> = - 0.5993x <sup>2</sup> +3.0321x+55.444	55.44	59.22	57.874	55.66	57.05	0.99	69.64
Y <sub>3</sub> = 0.266x – 43.911	46.83	57.37	61.12	63.32	57.164	0.88	5.6
Y <sub>4</sub> = 55.619x <sup>0.0203</sup>	48.43	58.63	57.455	64.14	57.164	0.8594	6.63
Y <sub>5</sub> = 3.4762x <sup>2</sup> - 4.756x + 56.214	56.2	57.48	59.51	60.61	58.45	0.48	0.87

Кесте 16 – У<sub>П</sub> үшін есептелген ішінара функциялардың мәндері

Функциялар	Деңгейлер				Көрсеткіш мәні		
	1	2	3	4	Орташа мәні	R	t <sub>r</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
Y <sub>1</sub> = 1.309+0.01467X <sub>1</sub>	1.31	1.32	1.33	1.34	1.325	0.99	441.5879

16-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8
$Y_2 = -0.01524X_2^2 + 0.07196X_2 + 1.3$	1.30	1.37	1.35	1.27	1.325	0.98	45.5597
$Y_3 = 6.081 \cdot 10^{-5}X_3^2 - 0.04461X_3 + 9.464$	1.30	1.27	1.32	1.39	1.325	0.96	22.2321
$Y_4 = 6.122 \cdot 10^{-5}X_4^2 - 0.00555X_4 + 1.413$	1.41	1.31	1.26	1.30	1.325	0.95	14.0683
$Y_5 = 1.285 + 0.03549X_5$	1.35	1.33	1.32	1.28	1.325	0.99	3535.1803

Тәжірибелік мәліметтерді өңдеу нәтижесінде мұнай шламын каталикалық гидрогенизациялауға арналған ішінара функциялар және алынған орташа фракцияның тұтқырлығының өзгеруі алынды.

Тәжірибелік мәліметтер негізінде мұнай шламын гидрогенизациялаудың ішінара функциялары және тұтқырлық өзгерістері алынды. Нүктелі графиктер 19- және 20-суреттерде көрсетілген. Олар Протодьяконов-Малышев теңдеуі бойынша жалпыланған болатын. Ішінара және жалпыланған тәуелділіктердің маңыздылығы сызықты емес көпше корреляция коэффициенті  $R$  [253, с.261] және оның 95% сенімділік деңгейі үшін маңызды болып табылатын  $t_r$  [253, с.261] арқылы тексерілді. Барлық ішінара тәуелділіктердің ішінде тек 5 (қосылған катализатор 2 ( $X_5$ ) мөлшерінде) шамалы екені белгілі болды. Сондықтан бұл (32) жалпыланған теңдеуге енгізілмеді.

$$R = \sqrt{1 - \frac{(N-1) \sum_1^N (Y_{\text{э}} - Y_{\text{п}})^2}{(N-K-1) \sum_1^N (Y_{\text{э}} - Y_{\text{орт}})^2}}$$

$$Y_R = 57.14^{-3} y_1 y_2 y_3 y_4; R = 0.70 \quad t_r = 5.0 \quad (32)$$

$$Y_{\text{э}} = ((1.309 + 0.01467X_1) + (-0.01524X_2^2 + 0.07196X_2 + 1.3) + (6.081 \cdot 10^{-5}X_3^2 - 0.04461X_3 + 9.464) + (6.122 \cdot 10^{-5}X_4^2 - 0.00555X_4 + 1.413) + (1.285 + 0.03549X_5)) - 5.3004;$$

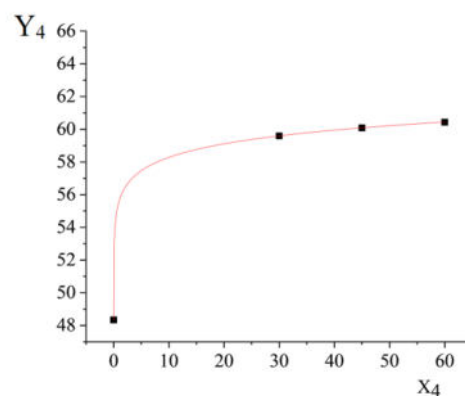
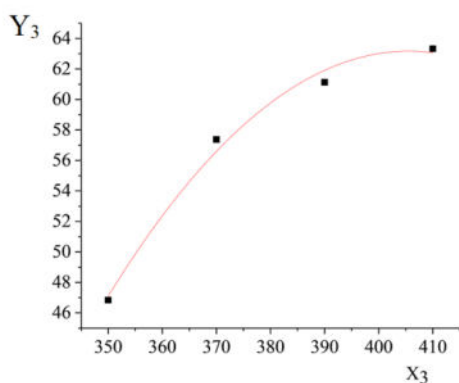
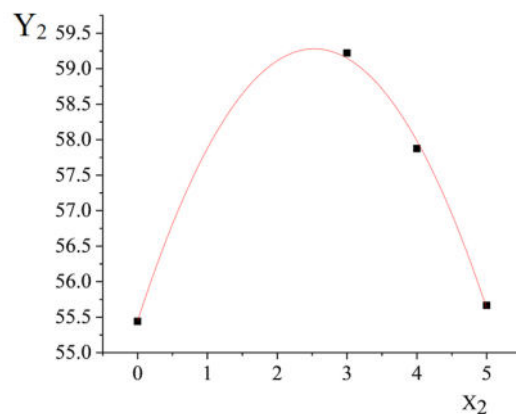
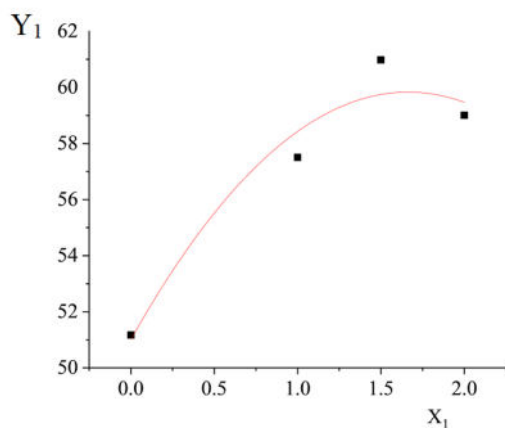
$$t_R = \frac{R\sqrt{N-K-1}}{1-R^2} > 2$$

$$R=0.66; t_r=3.7 \quad (33)$$

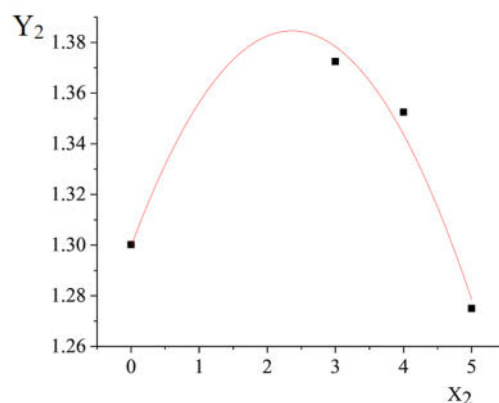
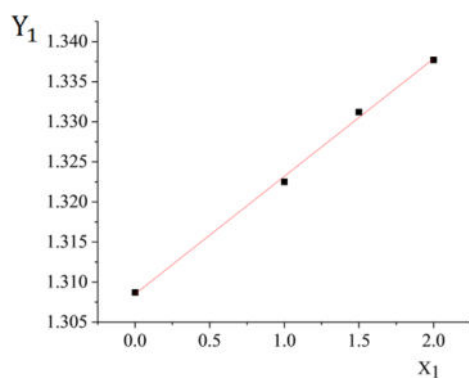
мұнда  $Y_{\text{орт}}$  – барлық есептелген мәндердің жалпы орташа мәні,

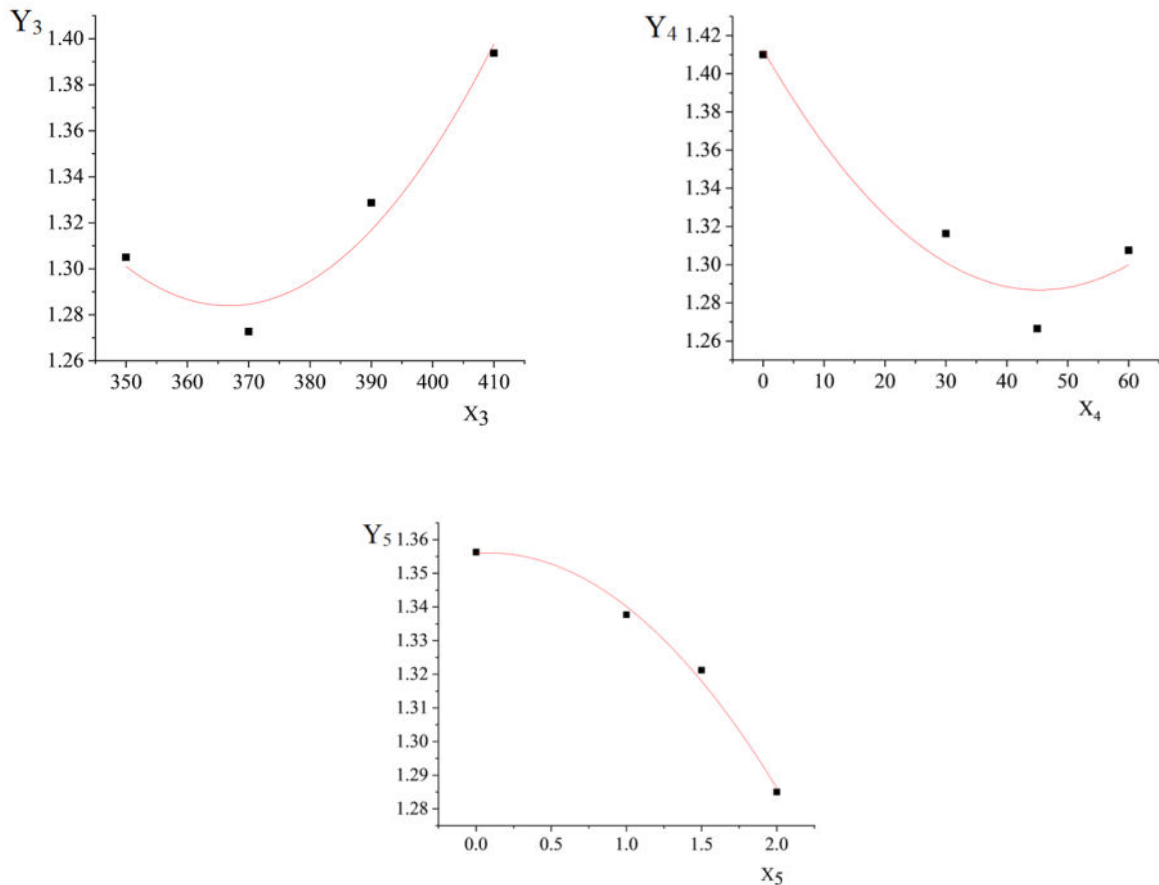
$N$  – сипатталған нүктелер саны,

$K$  – әсер етуші факторлар саны.



Сурет 19 – Мұнай шламын каталикалық гидрогенизациялаудың ерекше тәуелділіктері ( $Y_{1,2,3,4}$  – фракциялардың шығымы 350°C дейін, %).  $x_1$  – мұнай шламына қосылған катализатор 1 мөлшері;  $x_2$  – бастапқы сутегі қысымы, МПа;  $x_3$  – температура, T°C;  $x_4$  – процесс ұзақтығы, мин.





Сурет 20 – 350°С дейінгі фракциялардың кинематикалық тұтқырлығының әр түрлі факторларда өзгеруінің ерекше тәуелділіктері,  $x_1$  – мұнай шламына қосылған катализатор 1 мөлшері;  $x_2$  – бастапқы сутегі қысымы, МПа;  $x_3$  – температура, Т°С;  $x_4$  – процесс ұзақтығы, мин;  $x_5$  мұнай шламына еңгізілген катализатор 2 мөлшері

Жалпыланған (32) және (33) теңдеулерінің мәнділігі жалпыланған теңдеу нәтижелерін тәжірибелік деректермен салыстыру арқылы тексерілді. Протодьяконов-Малышевтың жалпыланған теңдеулері (32), (33) R және  $t_r$  жауап функцияларының барлығына барабар болып табылады. Алынған ішінара теңдеулерді технологиялық процестерді оңтайландыру үшін де, мұнай шламын каталитикалық гидрогенизациялау процесін ірі зертханалық жағдайларда технологиялық модельдеу үшін де қолдануға болады. Жоғарыда келтірілген мәліметтерден, тәжірибелік жағдайларда мұнай шламының орташа фракцияның шығымына сутегінің бастапқы қысымы және 1-катализатордың қосылған мөлшері көбірек әсер ететіні анықталады. Орташа фракцияның кинематикалық тұтқырлығының өзгеруіне мұнай шламына қосылған 1-катализатор мөлшері мен процестің температурасы әсер етеді.

Мұнай шламынан 350°С дейінгі фракциясының шығымы үшін жалпыланған көпфакторлы теңдеу стандартты ауытқу 1,81% жағдайында келесідей сипатталады:

$$Y_p = \frac{(-3.192x^2 + 10.615x + 51.005)(-0.5993x^2 + 3.0321x + 55.444)}{(0.266x - 43.911)^{-1}(55.619x^{0.0203})^{-1}57.14^3} \quad (34)$$

Осы теңдеуді (34) қолданып есептеу 410°C температурада, процесс ұзақтығы 60 минутта қосылған 1-нанокатализатор (1,5% кобальт қондырылған микросиликат) мөлшері 2% құрайтынын көрсетті; бастапқы сутегі қысымы 5,0 МПа, қосылған 2-нанокатализатор (1,5% никель қондырылған микросиликат) мөлшері - 2%, сәйкесінше 71,4% құрайды.

Мұнай шламынан 350°C -дағы орташа фракцияның кинематикалық тұтқырлығының өзгеруіне арналған жалпыланған көпфакторлы теңдеу стандартты ауытқу мәні 0,014% жағдайында келесідей сипатталады:

$$Y_p = \frac{(1.309 + 0.01467X_1)(-0.01524X_2^2 + 0.07196X_2 + 1.3)6.081 \cdot 10^{-5}X_3^2 - 0.04461X_3 + 9.464}{(6.122 \cdot 10^{-5}X_4^2 - 0.00555X_4 + 1.413)^{-1}(1.285 + 0.03549X_5)^{-1}1.325^4} \quad (35)$$

Осы теңдеуді (35) қолданып есептеу 410°C температурада, процесс ұзақтығы 0.0 минутта қосылған 1-нанокатализатор (1,5% кобальт қондырылған микросиликат) мөлшері 1,5% құрайтынын көрсетті; бастапқы сутегі қысымы 3,0 МПа, қосылған 2-нанокатализатор (1,5% никель қондырылған микросиликат) мөлшері - 0,000%, сәйкесінше 1,50% құрайды.

Жүргізілген тәжірибелік зерттеулердің негізінде келесі оңтайлы шарттар анықталды:

а) мұнай шламының орташа фракциясының шығымы: қосылған 1-нанокатализатордың мөлшері - 1,2-1,5%; бастапқы сутегі қысымы 2,5-3 МПа; температура 400-410 °C; процестің ұзақтығы 50-60 минут құрайды.

б) мұнай шламынан алынған орташа фракцияның кинематикалық тұтқырлығының өзгеруі: қосылған 1-нанокатализатордың мөлшері - 0,5%; бастапқы сутегі қысымы 4,5 МПа; температура 370 °C; процестің ұзақтығы 45 минут; мұнай шламына қосылатын 2- катализатор мөлшері 2,0% құрайды.

Мұнай шламын гидрогенизациялау процесінде жеңіл фракциялардың ең жоғары жиынтық шығымы 62,1% құрады, сондай-ақ кинематикалық тұтқырлығының мәні 2,2-ден 1,2 мм<sup>2</sup>/с дейін төмендеді.

Мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) бастапқы фракциясындағы ароматты көмірсутектердің мөлшері 350°C дейін - 14,1% (анықталған жеке химиялық құрамы: толуол - 0,13%, этилбензол - 0,62 және бензолдың басқа туындылары - 14,08), парафинды көмірсутектер - 57,6% (анықталған жеке химиялық құрамы: гептан - 3,02, 1-нонадецен - 1,52%, декан - 7,59, додекан - 4,51, гептадекан - 3,19, гексадекан - 2,37, нонан - 5,96, октадекан - 6,87 т.б.), қанықпаған көмірсутектер -15,7% (анықталған жеке химиялық құрамы: 1-децен - 1,09, 1-гексадецен -1,15 және т.б.), нафтенді көмірсутектер - 35,97% (анықталған жеке химиялық құрамы: 1,3-диметилциклогексан - 2,57%, 1-этил-3-метилциклогексан - 1,25%, циклододекан - 0,56%, циклогексан, (1-метилпропил)- 4,89% және т.б.), полиароматты көмірсутектер - 9,56% (анықталған жеке химиялық құрамы: нафталин, 1,4,6-триметил- 1,33%, нафталин 2,7-диметил- 2,59%, нафталин, декагидро-2-метил-1,8% және т.б.) құрады.

350 °С қайнау температурасында жүргізілген мұнай шламын каталитикалық гидрогенизациялау процесінде алынған гидрогенизаттың фракциясының топтық және жеке химиялық құрамы келесі құраммен сипатталады: ароматты көмірсутектер – 12,94% (анықталған жеке химиялық құрамы: толуол – 1,97%, бензол, 1-этил-3-метил – 1,68% және басқалары); парафинді көмірсутектер – 80,72% (анықталған жеке химиялық құрамы: 1-гептадекан – 0,36%, 2-бromo додекан - 0,22%, декан – 9,89%, додекан – 11,47%, гептадекан – 5,27%, гептан – 2,65%, гексадекан – 5,36% және басқалары); қанықпаған көмірсутектер – 9,31% (анықталған жеке химиялық құрамы: 1-децен, 5-метил- 0,19%, 1-тридецен – 0,65%, 2,4-гексадиен – 2,33%, 2-гептен – 0,14%, 2-тетрадецен – 0,66%, 3-додецен – 1,16% және басқалары); нафтенді көмірсутектер – 34,48% (анықталған жеке химиялық құрамы: циклодекан – 0,4%, циклодекан - 1,18%, 0,33 циклододекан, этил -0,8%, циклогексан, (1-метилпропил) – 0,12%, циклогексан, (2-метилпропил)- – 1,36%, циклогексан, 1,1,2,3-тетраметил- – 0,34%, циклогексан, 1,2,3-триметил- – 2,18% және басқалары); полиароматты көмірсутектер – 4,27% (анықталған жеке химиялық құрамы: нафталин, 1,2,3,4-тетрагидро-6- – 0,25%, нафталин, 1,4-диметил- – 0,26%, нафталин, 2,3,6-триметил- – 0,39%, нафталин, 2,7-диметил - 0,84%, нафталин, декагидро-2-метил- - 2,58% және басқалары); изо-алкандар – 41,19% (анықталған жеке химиялық құрамы: октан, 2,6-диметил- – 0,23%, нонан, 4-метил- – 0,22%, нонан, 2,6-диметил- – 0,57%, декан, 5- метил- – 0,33%, декан, 4-метил- – 0,18%, декан, 2-метил- – 0,41%, гептан, 3-этил-2-метил- – 0,58%, ундекан, 2-метил- – 1,78 %, ундекан, 2,6-диметил- – 1,87%, тридекан, 2-метил- – 1,23% және басқалары). Мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) 200°С дейінгі және 200-350°С температурадағы фракция гидрогенизатының ХМС талдауы А қосымшасында келтірілген.

Гидрогенизат фракциясының 350°С дейінгі алынған фракциялық құрамы 1-нанокатализаторды 1,2-1,5% мөлшерде қолдану процесінде 350°С-ге дейін фракцияның шығымын және дизельдік фракцияның құрамдас бөліктерін арттыруға мүмкіндік беретінін көрсетеді. Шамасы, мұнай шламынан (Атасу-Алашанькоу) 350 °С дейінгі фракциясының жоғары шығымы бойынша көрінетін нанокатализатордың белсенділігі мен 200°С дейін және 200 – 350°С температурадағы жеңіл фракцияның жеке химиялық құрамының өзгеруі өзара байланысты болуы мүмкін.

Осылайша, ықтималдық-детерминирленген тәжірибелік жоспарлау әдісінің негізінде нанокатализатордың (кобальтпен қондырылған микросиликат) қатысуымен жүргізілген мұнай шламын гидрогенизациялау процесінің оңтайлы шарттары және әртүрлі факторлардың әсерінен орташа фракцияның тұтқырлығының өзгеруі анықталды. Біздің тәжірибелік жағдайда мұнай шламын гидрогенизациялау процесіндегі жеңіл фракциялардың ең жоғары жиынтық шығымы 62,1% құрады. Тәжірибелік жағдайларда мұнай шламының орташа фракциясының шығымына сутегінің бастапқы қысымы және кобальтпен (1-катализатор) қондырылған микросиликат нанокатализаторының мөлшері

көбірек әсер ететіні анықталды. 1-катализатор дизельдік фракция компоненттерінің шығымын арттыратыны көрсетілген.

Ықтималдық-детерминирленген тәжірибелік жоспарлау әдісін пайдалана отырып, мұнай шламын (Атасу-Алашанькоу) каталитикалық гидрогенизациялау процесінің оңтайлы шарттары және зерттелетін факторларға байланысты 350°C дейінгі фракцияның кинематикалық тұтқырлығының өзгеруі анықталды. Мұнай шламын гидрогенизациялау процесінде жеңіл фракциялардың ең жоғары жиынтық шығымы 62,1% құрады, сондай-ақ кинематикалық тұтқырлық мәні 2,2-ден 1,2 мм<sup>2</sup>/с дейін төмендеді. Тәжірибелік жағдайларда мұнай шламынан орташа фракцияның шығымына сутегінің бастапқы қысымы және кобальтпен (1-катализатор) қондырылған микросиликат нанокатализаторының мөлшері көбірек әсер ететіні анықталды. Мұнай шламын гидрогенизациялау кезінде 1-катализатор дизельдік фракция компоненттерінің шығымын арттыратыны көрсетілген. Алғаш рет өңдеуге дейін және кейін 350°C дейінгі фракцияның жеке және топтық химиялық құрамын алғашқы болып анықтадық. 1-нанокатализатордың 1,2 – 1,5% мөлшерін пайдалану процесі 350°C дейінгі фракцияның шығымдылығын және дизель фракциясының құрамдас бөліктерін арттыруға мүмкіндік береді. Бұл процес парафинді көмірсутектердің 57,6-дан (бастапқы фракция) 80,7%-ға дейінгі шығымдылығымен, сонымен қатар ароматты көмірсутектердің 14,1-ден 12,9%-ға дейін және полиароматты көмірсутектердің 9,56-дан 4,3%-ға дейін төмендеуімен түсіндіріледі.

### **3.5 Кластерлік ассоциация негізіндегі мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) орта фракциясының тұтқырлық моделі [258]**

Мұнай шламын қайта өңдеу процесі тұрақты энергетикалық шешімдерге және ресурстарды тиімді пайдалануға ұмтылу үрдісі бойынша перспективалы бағыт ретінде танылады. Бұл өңдеу процесінің маңызды аспектілерінің бірі - алынған сұйық фракциялардың тұтқырлығын анықтау болып табылады, өйткені бұл осы материалдардың аққыштығына, айналымына және өңделуіне тікелей әсер етеді. Осы мақсатта фракцияның басынан аяғына дейінгі қайнатылуының барлық температура диапазонын қамтуға қабілетті болып табылатын кешенді тұтқырлық моделін әзірлеу үрдісі маңызды шешім болып табылады. [259, 260] әдебиеттерінің авторлары хаотизирленген бөлшектер концепциясына сүйене отырып, осы агрегация күйінің толық температуралық диапазонында сұйықтық тұтқырлығының кластерлік-ассоциативті моделін (ТКАМ) әзірледі. Тұтқырлықтың кластерлік-ассоциативті моделін (ТКАМ) құру әдісі мұнай шламын гидрогенизациялау нәтижесінде алынған фракцияларға қолданылады. Модель Больцманның тепе-теңдік үлестіріміне негізделі отырып, сол себепті қозғалыста ғана емес, тыныштықта да оған тән сұйықтықтың хаос-сезімтал қасиеті ретінде қарастырылады. Бұл модельде негізгі сипаттамалар балқу және қайнау нүктелерінде хаотизацияның термиялық кедергілері болып табылады, сондықтан сұйықтықтың әрекеті бөлшектердің үш энергетикалық класының әсерімен анықталады – олар кристалды-жылжымалы, сұйық-жылжымалы және

бу-жылжымалы болып сипатталады. Жаңа модельдегі маңызды жалғыз көрсеткіш температураға байланысты және кристалды-жылжымалы бөлшектердің кластерлерінің ассоциация дәрежесінің мәніне ие болып табылады. Френкель теңдеуі бойынша анықталатын балқымалардың тұтқырлы ағынының активтендіру энергиясын кластерлердің ассоциация дәрежесіне жатқызатын болсақ, бөлшектердің тартылуының Ван-дер-Ваальс күштерімен байланыс энергиясына сәйкес тұрақты мән беретіндігі анықталды. Осы негіздемелер бойынша авторлар тұтқыр ағынның пайда болуы кластерлердің өздерінің сақталуымен байланыстырылған кластерлердің жойылуына байланысты деген гипотезаны алға тартады. Тұтқырлықтың кластерлік-ассоциативті моделін (ТКАМ) тәжірибелік деректерге бейімдеу үшін модельдің белгісіз параметрлерін анықтауға қатысты деректерді өңдеудің белгілі бір әдістері әзірленді [261, 253, с.146].

Тұтқырлықтың кластерлік-ассоциативті моделі (ТКАМ)- сұйықтықтың жалпы құрылымын оның тұтқырлығын болжауға байланысты молекулалардан, кластерлерден және ассоциациялардан құралатын процес ретінде қарастыратын, жартылай эмпирикалық тәсіл болып табылады. Модель сұйықтық ағынының әрекетіне әсер ететін молекулалардың кластерлерінің және кластерлердің ассоциацияларының қалыптасуын ескереді. ТКАМ моделі ауыр мұнай қалдықтары, ауыр мұнайлар және мұнай шламдары сияқты күрделі жүйелердегі тұтқырлықты тура болжау тұрғысынан әртүрлі салаларда жан-жақты нәтижелер көрсетуде.

Бұл жұмыста никель мен кобальт қондырылған микросиликат негізіндегі нанокатализатордың мұнай шламын (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизациялау процесінде мұнай шламынан алынған орташа фракцияның тұтқырлығына әсері зерттелді.

Әртүрлі мұнай өңдеу процестерінің жанама өнімі ретінде мұнай шламының құрамында көмірсутектер мен қоспалардың әртүрлі қоспасы бар болып табылады. Гидрогенизациялау – мұнай шламын қайта өңдеу, оны неғұрлым құнды және пайдалы фракцияларға айналдыру үшін қолданылатын кең таралған әдіс ретінде сипатталады. Бұл процесс кезінде көмірсутектер құрылымдық өзгерістерге ұшырап, нәтижесінде алынған сұйық фракциялар үшін қайнау температураларының кең диапазоны пайда болады.

Тұтқырлық - әртүрлі сұйықтықтардың, соның ішінде майлардың, отынның және басқа да мұнай өнімдерінің әрекеті мен өнімділігі бойынша өзекті рөл атқаратын маңызды физикалық қасиет. Ол сұйықтықтың ағынға қарсы қасиетін өлшейді, ал тыныштық жағдайда сұйықтықтың қаншалықты қою немесе сұйық екенін сипаттайды. Тұтқырлыққа сұйықтықтың молекулалар арасындағы ішкі үйкелісі әсер етеді.

Мұнай шламын гидрлеу нәтижесінде пайда болатын фракциялардың әрекеті, тұтқырлықты түсіну және модельдеу процестері өңдеу шарттарын оңтайландыру, ағынның қасиеттерін болжау, тиімді өңдеу және тасымалдау жүйелерін жобалау үшін өте маңызды рөл атқарады.



Мұнай шламдарын гидрлеуден алынған сұйық фракциялар үшін тұтқырлықтың кластерлік-ассоциативті моделін әзірлеу - оларды өңдеуді, тасымалдауды және жалпы пайдалануды оңтайландыру үшін орасан зор әлеуетке ие екені сөзсіз. Осы фракциялардағы молекулалық өзара әрекеттесулерді ескере отырып, ТКАМ процесі кең температура диапазонында тұтқырлықты болжауға пайдаланылатын кешенді тәсілді ұсынады, осылайша тұрақты энергетикалық шешімдер мен ресурстарды басқару саласын ілгерілетеді алады.

350 °C дейінгі қайнау температурасындағы кең фракция - тұтқырлықты анықтау бойынша тәжірибелік жұмыстарды жүргізу үшін зерттеу нысаны болып таңдалды. Мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) кең фракциясының кинематикалық тұтқырлығын анықтау әдісі 2.3.6 б.43 тармақшасында көрсетілген; мұнай шламын каталитикалық гидрогенизациялау және нанокатализаторларды синтездеу бойынша тәжірибелерді жүргізу шарттары 2.3 б.40 бөлімінде берілген.

Соңғы қайнау температурасы 350°C дейінгі фракцияның жеке және топтық химиялық құрамы хромато-масс-спектрометрия (тармақша) әдісінің көмегімен анықталды.

Соңғы қайнау температурасы 350°C дейінгі мұнай шламының кең фракциясының кинематикалық тұтқырлығын анықтау процесі 25°C, 30°C, 35°C температурада, SYD-265B-1 автоматты вискозиметрі (Қытайда өндірілген) арқылы жүргізіліп, сынақ үлгілері ретінде бастапқы мұнай шламынан және гидрогенизаттан алынған фракциялар пайдаланылды. 1-үлгі – соңғы қайнау температурасы 350°C дейінгі мұнай шламынан алынған бастапқы фракция, 2-үлгі – соңғы қайнау температурасы 350°C дейінгі гидрогенизаттан фракцияланған фракция (гидрогенизат кобальт пен никель қондырылған микросиликаты бар нанокатализатордың қатысуымен мұнай шламын гидрогенизациялау процесінде алынды), 3-үлгі – соңғы қайнау температурасы 350°C дейінгі гидрогенизаттан фракцияланған фракция (гидрогенизат кобальт қондырылған микросиликаты бар нанокатализатордың қатысуымен мұнай шламын гидрогенизациялау процесінде алынды) [251, Р.139-140].

Зерттеу үшін алынған сынақ үлгілері жеке заттар емес екендігін атап өткен жөн. Бұл жеке қайнау температурасына ие әр түрлі заттардың қоспасы болып табылады. 200°C-ге дейінгі жеңіл фракция және 350°C-ге дейінгі орташа фракцияларды қамтитын 350°C дейінгі кең фракциялардың жеке химиялық құрамдары 3.4 б. тармақшасында көрсетілген. Бұл жағдайда, шын мәнінде, қайнау процесі бір ғана температураны емес, оңай қайнайтын заттардан басталатын температура диапазонын білдіреді. Сондықтан үш үлгідегі осы заттар қоспасының әрекетіне байланысты сұйық күйге кейбір ұқсастықтарды байқауға болады. Біздің үлгілерімізде балқу температурасынан қайнау температурасына дейін қыздырылған кезде жеке заттың анықтамалық есебіне сүйене отырып, кейбір жуықтаудағы қыздыру процесінің төменгі қайнау температурасынан жоғары температураға дейінгі диапазондары таза заттардың әрекетін модельдейді.

Тұтқырлықтың осы диапазондағы температураға тәуелділігін сипаттау үшін ұйымның әртүрлі деңгейлерінің тұрақсыз құрылымдары болып табылатын кластерлер, ассоциациялар және ассоциациялардың агрегациялары анықталады. Осы құрылымдардың нақты бар екендігін ескере отырып, кез келген сұйықтықтарға (соның ішінде балқымалар) арналған құрылымдары бар кластерлік-ассоциативті модельді заттар қоспасының әрекет көрінісі және ең қолайлы модель ретінде қолдануға болады. Ол екі деңгейлі және үш параметрлі тұтқырлық модельімен ұсынылады (36).

Хаотизирленген бөлшектер концепциясына сәйкес [259, с.27-37; 260, Р.176-180], Больцманның фундаменталды үлестірім заңдылығына сәйкес, тұтқыр ағын кристалды-жылжымалы бөлшектерден тұратын кластерлердің ассоциацияларының бұзылуы ретінде қарастырылады. Бұзылу процесі негізінен тұтқыр ағын туралы қолданыстағы идеяларға қайшы келмейтін, сондай-ақ жаңа тәуелділікке ұшырайтын кластерлер арасындағы Ван-дер-Ваальс тарту күштерін жеңу арқылы жүзеге асады [262]:

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a_2 (T_2/T)^b}. \quad (36)$$

мұндағы  $\eta_1$  – динамикалық тұтқырлықтың  $T_1$  (К) температурасындағы анықтамалық тәжірибелік (анықтамалық) нүктесі, мПа·с;  $a$  – кластерлердің өлшемсіз ассоциация дәрежесі (тұрақтылыққа жақындағанда).  $a$  көрсеткішінің температураға тәуелділігін өрнектеу үшін екінші анықтамалық нүктесі  $\eta_2$ ,  $T_2$  болуы керек

$$a = a_2 (T_2/T)^b, \quad (37)$$

мұндағы  $b$  – температураның жоғарылауымен жүретін ассоциациялардың агрегациясының төмендеу дәрежесінің мәнін сипаттайды.  $b$  көрсеткішін анықтау үшін үшінші анықтамалық нүктесі  $\eta_3$ ,  $T_3$  пайдаланылады

$$a_2 = \frac{\ln (\eta_2/\eta_1)}{\ln (T_1/T_2)}, \quad (38)$$

$$a_3 = \frac{\ln (\eta_3/\eta_1)}{\ln (T_1/T_3)}, \quad (39)$$

$$b = \frac{\ln (a_3/a_2)}{\ln (T_2/T_3)}. \quad (40)$$

В.П Малышев және әріптестерінің жұмысында [262, р.288] металдар үшін  $b$  көрсеткішінің мәнінің бірден аспайтынын және тұрақты деп есептелетінін көрсетті. Кластерлік-ассоциативті модель балқыма күйіндегі қарапайым заттар мен күрделі бейорганикалық қосылыстар үшін сыналады. Жаңа үлгідегі деректер сұйық күй диапазонын жеткілікті түрде сипаттады, сондай-ақ эксперименттік деректерге сәйкес болды. Органикалық қосылыстар бейорганикалық заттарға қарағанда молекуладағы атомдар арасындағы басым бағыттағы байланыстармен сипатталады, олар гомеопольарлық байланыстардың елеусіз немесе аз көрінуімен

ерекшеленеді. Сондықтан органикалық заттар (бұл зерттеуде – мұнай шламы және гидрогенизаттың екі фракциясы) үшін  $b$  көрсеткіші әлсіз өрнектеледі, сонымен қатар жаңа модельде оны есептемеуге болады, мұндай жағдайда модель келесідей өрнектеледі

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a=a_2(T_2/T)}, \quad (41)$$

Мұнда  $a$  көрсеткіші (37) с  $b = 1$  арқылы анықталады.

Белгілі болғандай, сұйықтықтың теориялық моделі әлі де жоқ болып табылады. Сондықтан авторлар сұйықтықтың нақты құрылымын және температураға тәуелділіктің нақты қисықтығының кластерлер деңгейінде де, ассоциациялар деңгейінде де баяулауымен төмендейтінін көрсететін математикалық модель формасын тапты.

Бұл жағдайда ТКМ (41) жалпыланған жартылай эмпирикалық ретінде анықталуы мүмкін, өйткені Больцманның фундаменталды үлестіріміне қатысуды сақтай отырып, ол анықтамалық мәндерді ( $T_1$  және  $T_2$  кезінде) пайдаланады

Динамикалық тұтқырлықтың мәнін анықтау үшін біз кластерлік-ассоциативті модельді қолдандық, мұнда мұнай шламынан тәжірибе жүзінде анықталған тұтқырлық мәні және гидрогенизаттан алынған фракциялар бастапқы деректер ретінде пайдаланылды. 1-, 2-, 3-үлгідегі тұтқырлық мәндері тәжірибелік түрде динамикалық тұтқырлық әдісімен SYD-265B-1 (Қытайда өндірілген) автоматты вискозиметрі арқылы 293 К, 298 К, 303 К, 308 К, 313 К және 323 К температурада анықталды. 17 - кестеде 1-, 2-, 3-үлгілердің тәжірибелік тұтқырлық мәндері берілген

Кесте 17 – 1-, 2-, 3-үлгілер үшін бастапқы тұтқырлық деректері

T, К	1 үлгі, $\eta$ (э), мПа·с	2 үлгі, $\eta$ (э), мПа·с	3 үлгі, $\eta$ (э), мПа·с
293	2.56	1.59	1.50
298	2.41	1.52	1.41
303	2.26	1.46	1.31
308	2.12	1.39	1.22
313	1.97	1.33	1.12
323	1.68	1.20	0.93

Алынған мәліметтер бойынша тұтқырлықты ТКМ (41) бойынша есептейміз.

17-кестеде келтірілген тәжірибелік деректер жиынтығынан алынған тұтқырлық ( $\eta_i$ ) және температура ( $T_i$ ) мәндері қолданылатын (анықтамалық) нүктелер ретінде  $T_1 = 298$  К и  $\eta_1 = 2,41$  мПа·с;  $T_2 = 308$  К и  $\eta_2 = 2,12$  мПа·с таңдалды. Осы нүктелер арқылы (38) формуланы пайдаланып,  $a_2$  мәндері есептелді, ал тұтқырлық деректері (41) формуласы арқылы есептелді.

Кесте 18 – ТКAM (41) бойынша 1-, 2-, 3-үлгілерінің тұтқырлығының есептелген мәндері

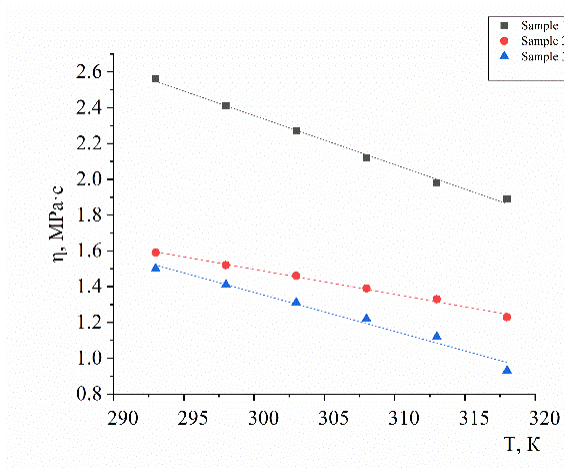
T, K	1 үлгі			2 үлгі			3 үлгі		
	$\eta$ (э), мПа·с	$\eta$ (42), мПа·с	$a$	$\eta$ (э), мПа·с	$\eta$ (43), мПа·с	$a$	$\eta$ (э), мПа·с	$\eta$ (44), мПа·с	$a$
293	2,56	2,58	4,02	1,59	1,60	2,85	1,50	1,52	4,61
298	2,41	2,41	3,95	1,52	1,52	2,80	1,41	1,41	4,53
303	2,27	2,26	3,88	1,46	1,45	2,75	1,31	1,31	4,46
308	2,12	2,12	3,82	1,39	1,39	2,71	1,22	1,22	4,39
313	1,98	2,00	3,76	1,33	1,33	2,67	1,12	1,14	4,32
323	1,89	1,89	3,70	1,23	1,28	2,62	0,93	1,07	4,25

19-кестеде әрбір үлгі үшін есептік теңдеулер және оларды қолданудың температуралық диапазоны көрсетілген.

Кесте 19 – 1-, 2-, 3-үлгілер үшін тұтқырлықтың температураға тәуелділігінің, қолдану интервалының және корреляция коэффициентінің есептік теңдеулері

Үлгі	Қолдану интервалы, К	Корреляция коэффициенті және оның мәні	ТКАМ $\eta$ бойынша(41), мПа·с
1	225-420	$R = 0.998, t_R = 996 \gg 2$	$\eta = 2.41 \left(\frac{298}{T}\right)^{3.88 (308/T)}$ ,(42)
2	225-420	$R = 0.979, t_R = 96 > 2$	$\eta = 1.52 \left(\frac{298}{T}\right)^{2.71 (308/T)}$ ,(43)
3	225-420	$R = 0.937, t_R = 31 > 2$	$\eta = 1.41 \left(\frac{298}{T}\right)^{4.39 (308/T)}$ ,(44)

Зерттелетін үлгілер үшін тұтқырлықтың өзгеру үрдісі 21-суретте көрсетілген.



Сурет 21 – Зерттелетін заттар (1-, 2-, 3-үлгілер) үшін динамикалық тұтқырлықтың температураға тәуелділігі

нүктелер - тәжірибе деректері;  
сызықтар - сәйкесінше (42) – 1 үлгі, (43) – 2 үлгі, (44) – 3 үлгі теңдеулері

18-кестеден көріп отырғанымыздай, кластерлердің ассоциациясының дәрежесі температураның жоғарылауына сәйкес *a* кластердің бұзылу динамикасына сәйкес келетін барлық заттар үшін табиғи түрде төмендейді [262, p.288; 263]. Бұл жағдайда 1-3 үлгілер сияқты органикалық заттар үшін кластер және ассоциация ұғымдары металл қорытпаларының балқымаларына арналған түсініктерден ерекшеленетінін атап өткен жөн [262 p.288; 263, С.134-145]. Бұл жағдайда кластердің бірлігі ретінде мономерді, ал ассоциация *a* үшін - сәйкес мономерлерден тұратын полимерді алу қажет. Температура неғұрлым жоғары болса, соғұрлым тізбек ұзындығы немесе полимер ұзындығы қысқа болады. Демек, заттың деструкциясы оның ағынының жақсаруымен жүреді. 2-, 3-үлгілердің жоғары ағымдылығын алынған гидргенизаттағы парафинді көмірсутектердің көп мөлшерімен, ароматты көмірсутектердің және полиароматты көмірсутектердің аз болуымен түсіндіруге болады (3.4 б.86 тармақша).

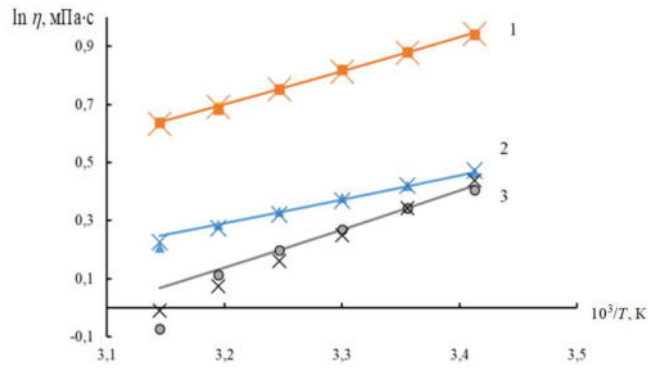
Кластерлік-ассоциативті модель тұтқырлықтың температураға тәуелділігінің нақты қисықтығын сипаттауға мүмкіндік береді, сондай-ақ иерархиялық құрылымның арқасында мұндай модель бұл қисықтылықты процестің баяулауымен бірге азаяды деп сипаттайды.

19-кестеде осы модельдің зерттелетін заттарға қолдану интервалы көрсетілген. Алынған үлгілердің тұтқырлығының жоғары дәлдігі, жартылай эмпирикалық модельдер үшін әдеттегідей, зерттелетін аргументтерге екі бағытта да  $\pm 30\%$  экстраполяциялауға мүмкіндік береді, бұл жағдайда фазалық ауысуларды есепке ала отырып, қыздыру және салқындату кезінде 225-420 К құрайды.

Тұтқырлықтың кластерлік-ассоциативті моделін Френкель моделімен [259, P.176-180] салыстыру, сондай-ақ осы модельдердің өзара келісімі және термодинамикалық сипаттамаларды алу үшін 20-кестедегі мәліметтер логарифмдік координаттарда ұсынылды (20-кесте және 21-сурет).

Кесте 20 – 1-, 2-, 3-үлгілерінің логарифмдік координаттардағы тұтқырлығының есептелген мәндері.

Т, К	$10^3/T$	1 үлгі		2 үлгі		3 үлгі	
		$\ln \eta_1 (\text{э})$	$\ln \eta(42)$	$\ln \eta_2 (\text{э})$	$\ln \eta(43)$	$\ln \eta_3 (\text{э})$	$\ln \eta(44)$
293	3.41	0.94	0.95	0.46	0.47	0.41	0.42
298	3.36	0.88	0.88	0.42	0.42	0.34	0.34
303	3.30	0.82	0.81	0.38	0.37	0.27	0.27
308	3.25	0.75	0.75	0.33	0.33	0.20	0.20
313	3.19	0.68	0.69	0.29	0.29	0.1	0.13
323	3.14	0.64	0.64	0.21	0.25	-0.07	0.07



Сурет 21 – 1-, 2-, 3-үлгілердің тұтқырлығының кері температураға логарифмдік тәуелділігі

Нүктелер – тәжірибелік деректер;  
сызықтар – кластерлік-ассоциативті модельдер бойынша;  
кресттер – Френкель теңдеуі бойынша

Бұл координаттарда барлық үлгілер үшін нүктелердің зерттелетін температуралық диапазонында деректердің түзу сызықты таралуына жақындығы байқалады. Бұл деректерді түзу сызық теңдеуі үшін ең кіші квадраттар әдісімен өңдеу өте маңызды болып табылды.

Мәліметтердің айтарлықтай түзу сызықты орналасуы Френкель теңдеуінің көмегімен тұтқыр ағынның активтендіру энергиясын анықтауға мүмкіндік береді

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (45)$$

мұндағы  $\eta_0$  және  $E_a$  – тұрақты мүшелер ( $\eta_0$  кейде температураның функциясы ретінде қарастырылады);  $e$  – натурал логарифмдердің негізі;  $T$  – абсолютті температура;  $R$  – газ тұрақтысы.

Логарифмдік координаттардағы тұтқырлық бойынша деректерді өңдеу осы теңдеудің көмегімен жүргізіледі

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (46)$$

Модель (41) бойынша есептелген тұтқырлық деректерін пайдаланған кезде ең кіші квадраттар әдісін қолдану арқылы жүзеге асырылуы тиіс, өйткені сызықтандыру ТКМ (41) бойынша емес, Френкель теңдеуіне (45) негізделген, бұл тұтқырлықтың кластерлік-ассоциативті тәуелділігінің температурамен сәйкестіктің қамтамасыз етеді.

Сонымен қатар,  $y = ax + b$  түзуінің теңдеуінде:

$$y = \ln \eta, \quad a = \frac{E_a}{R}, \quad x = \frac{1}{T}, \quad b = \ln \eta_0.$$

Нәтижесінде аламыз:

$$E_a = aR, \text{ Дж/моль}, \eta_0 = e^b, \text{ мПа}\cdot\text{с}.$$

Зерттелетін заттар үшін Френкель теңдеуі мен теңдеудің өзі үшін барлық қажетті параметрлер 21-кестеде келтірілген.

Кесте 21 – Френкель теңдеуінің параметрлері: зерттелетін заттардың активтедірну энергиясы  $E_a$ , Дж/моль,  $\eta_0$ , мПа·с және теңдеуі (1-, 2-, 3-үлгілері)

Үлгі	$E_a$ , Дж/моль	$\eta_0$ , мПа·с	$\bar{a}$	$E/\bar{a}$ , кДж/моль	$\eta$ (45) бойынша, мПа·с
1	9.630	0,049	3.85	2.499	$\eta = 0.049 \cdot e^{\frac{9630}{RT}}$ , (47)
2	7.654	0,069	2.73	2.803	$\eta = 0.069 \cdot e^{\frac{7654}{RT}}$ , (48)
3	13.887	0,005	4.42	3.141	$\eta = 0.005 \cdot e^{\frac{13887}{RT}}$ , (49)

Кластерлік-ассоциативті модельді және Френкель теңдеуін қолдану арқылы алынған нәтижелер, сондай-ақ 1-3 үлгілер үшін зерттелген тұтқырлық және корреляция коэффициенттері бойынша тәжірибелік деректер 22-кестеде келтірілген.

Кесте 22 – 1-, 2-, 3-үлгілердің тұтқырлығының есептелген мәндерін және тәжірибелік деректермен салыстырғандағы корреляция коэффициенттерін салыстыру

$T, K$	1 үлгі			2 үлгі			3 үлгі		
	$\eta(\varepsilon)$ , мПа·с	$\eta(42)$ , мПа·с	$\eta(47)$ , мПа·с	$\eta(\varepsilon)$ , мПа·с	$\eta(43)$ , мПа·с	$\eta(13)$ , мПа·с	$\eta(\varepsilon)$ , мПа·с	$\eta(44)$ , мПа·с	$\eta(49)$ , мПа·с
293	2,56	2,58	2,57	1,59	1,60	1,61	1,50	1,52	1,55
298	2,41	2,41	2,41	1,52	1,52	1,52	1,41	1,41	1,41
303	2,27	2,26	2,26	1,46	1,45	1,45	1,31	1,31	1,28
308	2,12	2,12	2,12	1,39	1,39	1,38	1,22	1,22	1,17
313	1,98	2,00	2,00	1,33	1,33	1,31	1,12	1,14	1,08
323	1,89	1,89	1,88	1,23	1,28	1,25	0,93	1,07	0,99
$R$		0,998	0,999		0,979	0,990		0,937	0,968
$t_R$		996	1647		96	192		31	61

Кластерлік-ассоциативті модельмен және Френкель теңдеуімен салыстырғанда эксперименттік мәліметтердің корреляциялық коэффициенті барлық жағдайда жоғары мәнде болып табылады. Бұл жағдай екі модельдердің тұтқырлықты есептеу нәтижелерінің ұқсастығын көрсетеді, олар бұл сипаттаманы әртүрлі көзқарастар арқылы, яғни молекулалық-кинетикалық және ықтималдықпен қарастырады.

Сондай-ақ, бір мономерге қаншалықты активтендіру энергиясы қажет екенін анықтауға болады. Ол үшін кластерлердің ассоциация дәрежесінің орташа өлшенген мәнін есептеу қажет.

Бұл  $\bar{a}$  мәнін белгілі формула негізінде аналитикалық түрде анықтауға болады:

$$\bar{a} = \frac{\sum_1^n a_i T_i}{\sum_1^n T_i}. \quad (50)$$

$\bar{a}$  мәні ассоциациядағы кластерлердің орташа санын (немесе біздің жағдайда, органикалық зат үшін сипатталатын полимердегі мономерлердің санын айтуға болады) сипаттайтындықтан,  $E/\bar{a}$  қатынасы арқылы 1 кластер немесе бір мономер үшін активтендіру энергиясын анықтауға болады, сондай-ақ ассоциациядағы байланысты үзу энергиясын білдіреді, яғни ассоциацияның немесе полимердің бұзылуының басталуы болып табылады.

1-, 2-, 3-үлгілер үшін зерттелетін диапазондағы  $E/\bar{a}$  қатынасы және (50) бойынша кластерлердің ассоциация дәрежесінің орташа өлшенген мәндері 21-кестеде келтірілген.

Бұрын басқа нысандарда [253, с.244-269; 262, С.93-98; 263, С.134-145; 264, 265] көрсетілгендей, барлық жағдайларда тұтқыр ағынының меншікті активтендіру энергиясы,  $E/\bar{a}$ , Ван-дер-Ваальс тарту энергиясының шекарасынан, [265 с.156] жұмыс авторларының айтқанындай, 2-20 кДж/мольден аса алмады. 21-кестеде келтірілген 1-, 2-, 3-үлгілердің фракцияларының активтендіру энергиясының барлық мәндері Ван-дер-Ваальс молекулаларының тартылу энергиясының төменгі диапазонында болды, яғни мұнда оларды молекулалық байланыстардың түзілуі өте әлсіз, мономерлердің бекітілген байланыс түзілмей бір-біріне физикалық тартылуына негізделген полимерлі материалдармен [265, с.119, с.350] салыстыруға болады. Ең әлсіз және қанықпаған молекулааралық байланыстар бола отырып, олар бірінші кезекте еңсеріліп, сонысымен авторларға [259, с.27-37; 260, Р.176-180] тіпті өздерінің виртуалды жағдайында да қатты күйдегі атомдардың байланыс энергиясын сақтай алатын кластерлерді деструкцияламай, ассоциациялардың бұзылуынан тұратын тұтқыр ағынның табиғатын бекітуге мүмкіндік береді. Тұтқыр ағынына қатысты органикалық заттардың бейорганикалық заттарға ұқсастығы мономерлердің бұзылуынсыз, полимерлердің бұзылуымен жүретін қыздыру процесі кезінде пайда болады.

Мұнай шламы мен гидрогенизаттан алынған екі фракция үшін анықталатын динамикалық тұтқырлық алты температурада, тәжірибелік түрде өлшенеді. Осы деректер негізінде динамикалық тұтқырлықтың температураға тәуелділіктері жаңа кластерлік-ассоциативті модельді қолдану арқылы құрастырылды. Зерттелетін үлгілер үшін кластерлік-ассоциативті модель тұтқырлықтың температураға тәуелділігінің нақты қисықтығының баяулаумен азаюы ретінде сипаттауға мүмкіндік береді.

Жаңа модельді қолдану арқылы сұйықтықтың қоюлығын құрайтын кластерлердің (мономерлер) үлесі алғаш рет есептеледі.

Осылайша, активтендіру энергиясының мәнін табу үшін тұтқырлықтың кластерлік-ассоциативті моделі Френкель моделімен салыстырылады. Екі модельдің де бір-біріне сәйкес келетіні, сондай-ақ бірін-бірі толықтыратыны көрсетілген. Зерттелетін заттар үшін ағынның активтендіру энергиясының мәндері алынды.

Алғаш рет бір мономердің активтендіру энергиясын анықтау процесі активтендіру энергиясының кластерлердің орташа санына қатынасы арқылы



анықталды. Барлық үш үлгі үшін есептелген мәндер Ван-дер-Ваальс тарту күштерінің энергетикалық диапазоны аралығында 2-20 кДж/моль болды. Бұл мономерлерден тізбекті немесе желілік құрылымды полимерлердің түзілуі (яғни, олар оңай түзіледі, сонымен қатар оңай жойылады) және басым мономерлердің болуы арасындағы әлсіз молекулалық байланыстарды көрсетеді. Кластерлік-ассоциативті модельді Френкель теңдеуімен салыстырғандағы тәжірибелік мәліметтер бойынша алынған жоғары мәнді корреляциялық коэффициенті бұл сипаттаманы әртүрлі көзқарастардан – яғни молекулалық-кинетикалық және ықтималдықпен қарастыратын екі модельді де пайдалана отырып, тұтқырлықты есептеу нәтижелерінің жақындығын көрсетеді.

Зерттеудің өзектілігі әсіресе ауыр мұнай қалдықтары, ауыр мұнайлар және мұнай шламдары үшін сұйық күйдің толық температура диапазонында тұтқырлық күйі мен сұйықтық ағынының табиғаты туралы зерттеулердің жеткіліксіздігімен, тұтқырлықтың температуралық тәуелділіктерінің бөлшектенуімен, бұл сипаттаманы тәжірибелік анықтаудың фрагменттілігімен және тарлығымен, сонымен қатар оны суреттеп көрсету мүмкін еместігімен байланысты болып табылады.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы тұтқырлықтың температураға тәуелділігін кластерлік-ассоциативті ықтималдық математикалық модельді қолдану арқылы көрсетумен қатар, олардың нақты құрылымын есепке алмай, бірақ температураның жоғарылауымен олардың ассоциация дәрежесінің өзгеруін есепке алатын, бөлшектердің агрегациясының физикалық табиғатына барабар иерархиялық құрылымымен сипатталады.

Деректер хаотизирленген бөлшектер концепциясы шеңберінде алынған жаңа кластерлік-ассоциативті теңдеу негізінде есептелді. Кластерлердің ассоциация дәрежесі орта есеппен ассоциациядағы кластерлердің үш-төрт бөлшектік орналасуына тең бола отырып, температураның жоғарылауымен табиғи түрде төмендейтіні көрсетілген. Гидрогенизаттың аққыштығы ондағы парафиннің, ароматты және полиароматты көмірсутектердің құрамына байланысты екені анықталды. Френкель теңдеуіне сүйене отырып, активтендіру энергиясының  $(E/\bar{a})$  мәндері мұнай шламы 2,499 кДж/моль және гидрогенизаттың екі фракциясы үшін 2,803 мен 3,141 кДж/моль болып есептелді.

Алғаш рет бір мономердің активтендіру энергиясын анықтау процесі активтендіру энергиясының кластерлердің орташа санына қатынасы арқылы анықталды. Барлық үш үлгі үшін есептелген бұл мәндер әлсіз молекулалық байланыстарына тән болып табылатын Ван-дер-Ваальс тарту күштерінің энергетикалық диапазоны аралығында болды. Френкель және кластерлік-ассоциативті модельдердің жоғары корреляциялық коэффициенттері осы модельдердің өзара сәйкестігі мен бірін-бірі толықтырушылығын, сондай-ақ өзара байланыстың функционалдық сипатын көрсетеді.

## ҚОРЫТЫНДЫ

Жүргізілген зерттеулер мен қол жеткізілген нәтижелер келесідей қорытынды жасауға мүмкіндік береді:

1. Алғаш рет дайындалған катализаторлардың біріншілік таскөмір шайырының термиялық деструкция кинетикасына әсер ететіні анықталды. Жоғары ықтималдық дәрежесімен жүргізілген термиялық деструкция процесіндегі негізгі үлес - катализаторға (5% никель қондырылған микросиликат, микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0,063 мм, сілтісіздірілген) тән болып табылады, сондай-ақ ол салмақ жоғалту қисығын төмен температуралы аймаққа жылжытады. Интегралдық әдісті қолдана отырып, активтендіру энергиясының және экспоненталық факторлардың мәндері анықталды, сонымен қатар катализатор мен біріншілік таскөмір шайыр қоспасын термиялық деструкциялау үшін таңдалған катализаторлардың бірқатар белсенділіктері құрылды, атап айтатын болсақ: микросиликат + Fe 1% (микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0,063 мм) > микросиликат + Co 1% (микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0,063 мм) > микросиликат + Ni 5% (микросиликат бөлшектерінің өлшемі 0,063 мм) > бастапқы микросиликат (бөлшектерінің мөлшері 0,1 мм) > бастапқы микросиликат (микросиликат бөлшектерінің өлшемі) 0, 063 мм > микросиликат + Ni 1%, бөлшектердің мөлшері 0,063 мм > микросиликат + Ni 5%, бөлшектердің мөлшері 0,063 мм, сілтісіздендірілген > микросиликат + Fe 1%, бөлшектердің өлшемі 0,1 мм.

2. Микросиликатқа қондырылған металдардың құрамы массалық үлеспен сипатталды: сәйкесінше никель – 1,5%, кобальт – 1,5%, темір – 1,5%. Мұнай шламының химиялық құрамы талданып, сутегі мен көміртегінің атомдық қатынасы есептелді. Мұнай шламының элементтік құрамы келесідей болып табылды: C – 72,4%, H – 11,2 %, S – 0,21 %, N – 0,12 %, O – 17,2 %, A – 0,4 %. Мұнай шламындағы сутегі мен көміртегінің атомдық қатынасы 1,8 құрады. Металмен алмасу реакциясының пайдалалнып қондырылған катализатор мен мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) органикалық құрылымын өзгерту арқылы оның жылдамдығы мен кинетикалық параметрлерін өзгерте отырып, термиялық деструкциялау процесін басқаруға болатыны, сонымен қатар катализаторлары мұнай шламының термиялық деструкциясы арқылы сынауға болатыны анықталды. Бастапқы мұнай шламының және мұнай шламының катализаторлармен (никель, кобальт және темір) қоспасының активтендіру энергиясының мәндері 59-дан 158 кДж/мольге дейінгі аралықта ауытқыды. Бұл ретте қоспаның термиялық деструкциясының бос активтендіру энергиясы конверсия дәрежесі ( $\alpha$ )-0,6 мәнінде никель мен кобальт үшін бастапқы мұнай шламы жағдайына қарағанда төмен болып шықты, бұл құбылыс гидрлеуші заттар қондырылған микросиликаттың әсері туралы болжамдарды растайды. Мұнай шламына темірдің қосылуы активтендіру энергиясының жоғарылауына әкеліп, сондай-ақ мұнай шламының термиялық деструкция процесінің баяулауына себеп болады. Активтендіру энергиясының мәндері конверсияның әрбір дәрежесі ( $\alpha$ ) үшін есептелді: сәйкесінше мұнай шламы үшін 67,1 кДж/моль

және катализаторы бар қоспа үшін 59 кДж/моль құрады. Корреляция коэффициентінің мәні ( $R^2 \geq 0,99$ ) тәжірибе нәтижелерімен жақсы сәйкестікті қамтамасыз етеді.

3. Мұнай шламын термиялық өңдеудің басқа әдістерімен салыстырғанда каталитикалық термиялық деструкция әдісі бірқатар артықшылықтарға ие болып табылады, олар: процесті жүргізудің салыстырмалы түрде төмен температурасы ( $400-650^\circ\text{C}$ ), қазіргі заманғы химиялық өндірістің талаптарына сәйкес келетін шикізат құрамына және өңдеу процесіне деген төмен сезімталдық. Мұнай шламының каталитикалық пиролиз процесі арқылы химия өнеркәсібіне отын немесе шикізат ретінде пайдалануға болатын көмірсутектерді алуға болады. Никель, кобальт және темір негізіндегі микросиликаттың қатысуымен жүргізілетін мұнай шламының термолиз процесінің кинетикасын зерттеу - осы процеске қатысатын негізгі механизмдер мен реакция бағыттары туралы маңызды түсініктеме берді. Алынған нәтижелер мұндай метал катализаторларының болуы көмірсутектер мен кокс сияқты құнды өнімдердің шығымдылығын арттыруға көмектесетінін, мұнай шламының деструкциясын жеделдетуде шешуші рөл атқаратынын анық көрсетеді. Бұл нәтижелер мұнай шламын өңдеу мен кәдеге жарату процестерінің анағұрлым тиімді және тұрақты әдістерін әзірлеуге айтарлықтай практикалық әсер етеді. Күрделі реакция кинетикасын және бұл процестегі катализаторлардың рөлін түсіну процесі оңтайлы реакция жағдайларын және катализатор құрамын әзірлеуге мүмкіндік береді, бұл жағдай қоршаған ортаға ең аз әсер ететін құнды өнімдердің шығымдылығын арттыруға әкелуі әбден мүмкін. Жалпы алғанда, зерттеу нәтижелері мұнай шламының қалдықтарын қайта өңдеу процесінде қондырылатын метал негізіндегі микросиликат катализаторларын пайдаланудың әлеуетті артықшылықтарын көрсетеді, сондай-ақ осы саладағы әрі қарайғы зерттеулерге жол ашады.

4. Қондырылған нанокатализатор мен мұнай шламының органикалық құрылымын металмен алмасу реакциялары көмегімен өзгерту процесі оның жылдамдығы мен кинетикалық параметрлерін өзгерту арқылы термиялық деструкция процесін басқаруға, сонымен қатар мұнай шламын термиялық деструкциялау үшін таңдалған катализаторларды сынауға мүмкіндік береді. Әр түрлі қыздыру жылдамдығында жүргізілетін динамикалық режимдегі термогравиметриялық әдісті пайдалан отырып, периодтық жүйенің VIII тобының белсенді металдары қондырылған дайын нанокатализаторлардың қатысуымен мұнай шламының ыдырау динамикасы зерттелді. Термогравиметриялық талдау деректері негізінде мұнай шламының термиялық деструкция реакциясының негізгі кинетикалық параметрлері, оның ішінде активтендіру энергиясы Озава-Флинн-Уолл (ОФУ) модельсіз кинетика әдісімен бағаланды. Термогравиметриялық талдау нәтижелері бойынша мұнай шламының термиялық деструкция реакциясының негізгі кинетикалық параметрі Озава-Флинн-Уолл (ОФУ) моделсіз кинетика әдісімен бағаланды. Конверсия дәрежесі  $\alpha=0,9$  мәнінде мұнай шламы мен никель қоспасын термиялық деструкциялау процесінде активтендіру энергиясының мәні 93,28 кДж/моль

құрады;  $\alpha=0,8$  мәнінде мұнай шламының кобальтпен қоспасы үшін – 43,9 кДж/моль;  $\alpha=0,1$  мәнінде темірмен қоспасы үшін – 67,3 кДж/моль;  $\alpha=0,2$  мәнінде микросиликатпен қоспасы үшін – 25,4 кДж/моль құрады. Есептелген кинетикалық параметрлер құрамында кобальт немесе никельдің белсенді нанобөлшектері бар гетерогенді нанокатализаторлардың мұнай шламын термиялық деструкциялау процесіндегі елеулі әсерін растайды. Темірмен қоспаны және микросиликатпен қоспаны салыстыру үрдісі жоғары активтендіру энергиясын көрсетеді.  $\alpha=0,3$  мәнінде темірмен қоспа үшін анықталған активтендіру энергиясының мәні 154,9 кДж/моль, ал  $\alpha=0,9$  мәнінде микросиликатпен қоспа үшін – 173,7 кДж/моль құрады. Нанокатализаторлардың өлшемдік әсерінің мұнай шламының термиялық деструкциясы процесіндегі әсері анықталып, микросиликатқа қондырылған кобальт бөлшектерінің өлшемдері сәйкесінше каталикалық орталықтардың пайда болуына жауап беретін 140,5, 159,4 және 211,7 нм мәндерінде болды. Тәжірибелік деректердің жоғары корреляция мәндері көрсетілді ( $R^2 \geq 0,99$ ), бұл таңдалған жағдайларда дайындалған нанокатализаторлар мен микросиликаттардың қатысуымен мұнай шламының термиялық деструкциялану процесін бағалау үшін модельсіз кинетика әдісін қолданудың негізділігін көрсетеді.

5. Кешенді зерттеулерден алынған мәліметтер негізінде келесі әдістерді қолдана отырып, мұнай шламын өңдеу үшін жоғары белсенді катализаторларды қалыптастырудың ғылыми тәсілдері тұжырымдалады: БЭТ, ТБД, ТБТ, РФТ және РФА. Микросиликаттың меншікті беттік ауданы 18,3 м<sup>2</sup>/г, ал никель қондырылған микросиликаттың беттік ауданы 20,9 м<sup>2</sup>/г болды. Сонымен қатар, дайындалған микросиликаттың қышқылдығы 64 мкмоль/г деп сипатталды. Бастапқы микросиликаттың рентгендік фазалық талдау нәтижесі кремний оксиді мен никель оксидінің бар екендігін көрсетті, сонымен қатар кремний құрамының алюминийден асып түсетіні анықталды, бұл осы материалдың термиялық тұрақтылығының жоғарылағанын көрсетеді. Екі катализатордың сутегі атмосферасындағы тотықсыздандыру реакциясын салыстыру процесі кобальт бар нанокатализатор сәйкесінше 330°C және 430°C температурада реакцияға қол жеткізеді, ал никельді нанокатализатор үшін 478°C жоғарырақ температура қажет екендігін көрсетті. Никель мен кобальт металдары қондырылған микросиликаттың химиялық құрамы мен қышқылдығы 64 мкмоль/г болып, цеолитті катализаторларға жатқызуға болатыны анықталды.

6. Металмен алмасу реакцияларын пайдаланып қондырылған катализаторы бар төмен температуралы таскөмір шайырлардың органикалық құрылымын өзгерту арқылы термиялық деструкция процесін бақылауға, оның жылдамдығы мен кинетикалық параметрлерін өзгертуге, сонымен қатар төмен температуралы таскөмір шайырдың термиялық деструкциясы үшін таңдалған катализаторларды сынақтан өткізуге болады. Азотты атмосферада 640°C-қа дейінгі бағдарламаланған қыздыру жағдайында катализаторсыз төмен температуралы таскөмір шайырлардың және төмен температуралы таскөмір шайырлар мен катализаторлар қоспасының термиялық ыдырау кезеңдері белгіленді. Термогравиметриялық талдау негізінде төмен температуралы

таскөмір шайырлар және катализаторлар қосылған төмен температуралы таскөмір шайыры қоспасының термиялық деструкциясының кинетикалық параметрлері (активтендіру энергиясы, салмақ жоғалту жылдамдығы және экспоненталық фактор) анықталды. Төмен температуралы таскөмір шайырлардың деструкция кинетикасы бойынша алынған тәжірибелік мәліметтер корреляция коэффициенттерімен ( $R^2 \geq 0,997$ ) тексерілді. Кинетикалық параметрлерді анықтау үшін Озава – Флинн – Уолл модельсіз интегралды изоконверсия әдісі қолданылды. Нанокатализаторсыз төмен температуарлы таскөмір шайырының термиялық деструкциясы үшін активтендіру энергиясы 297,5 кДж/моль, ал нанокатализатор қатысқан кездегі алынған мән сәйкесінше 54,0 кДж/моль құрады. Кинетикалық компенсациялық әсер байқалды, шамасы, төмен температуарлы таскөмір шайырдың көпкомпонентті құрамына және төмен температуралы таскөмір шайырларға қосылған катализаторлардың әсеріне байланысты болуы мүмкін.

Бұл әдісті қолдана отырып, әртүрлі қыздыру жылдамдықтарында төмен температуралы таскөмір шайыры және төмен температуралы таскөмір шайырдың катализаторлармен қоспаларының активтендіру энергиясының және экспоненталық фактор мәндері анықталды, бұл нәтижелер термиялық талдау деректерін егжей-тегжейлі түсіндіруге мүмкіндік береді. Төмен температуралы таскөмір шайырдың ыдырау кинетикасының алынған нәтижелері ауыр көмірсутекті шикізатты термохимиялық өңдеу процесін математикалық модельдеу үшін мәліметтер базасын құру үшін пайдаланылуы әбден мүмкін.

7. Ықтималдық-детерминделген тәжірибелік жоспарлау әдісін пайдалана отырып, мұнай шламын (Атасу-Алашанькоу) каталитикалық гидрогенизациялау процесінің оңтайлы шарттары, сондай-ақ зерттелетін факторларға байланысты фракцияның кинематикалық тұтқырлығының 350°C дейінгі өзгеруі анықталды. Мұнай шламын гидрогенизациялау процесінде жеңіл фракциялардың ең жоғары жиынтық шығымы 62,1% құрады және кинематикалық тұтқырлық мәні 2,2-ден 1,2 мм<sup>2</sup>/с дейін төмендеді. Алғаш рет тәжірибелік жағдайларда мұнай шламынан орташа фракцияның шығымына сутегінің бастапқы қысымы және кобальт қондырылған микросиликат нанокатализатордың мөлшері көбірек әсер ететіндігі анықталды (1-катализатор). Мұнай шламын гидрогенизациялау кезінде 1-катализатор дизельдік фракция компоненттерінің шығымын арттыратыны көрсетілді. Алғаш рет өңдеуге дейін және кейін 350 °C дейінгі фракцияның жеке және топтық химиялық құрамы анықталды. 1-нанокатализатордың 1,2-1,5% мөлшерін пайдалану үрдісі 350°C дейінгі фракцияның шығымдылығын және дизель фракциясының құрамдас бөліктерін арттыруға мүмкіндік береді. Бұл құбылыс парафинді көмірсутектердің 57,6-дан (бастапқы фракция) 80,7%-ға дейін шығымдылығымен, сонымен қатар ароматты көмірсутектердің 14,1-ден 12,9%-ға дейін және полиароматты көмірсутектердің 9,56-дан 4,3%-ға дейін төмендеуімен түсіндіріледі.

8. Алғаш рет тұтқыр ағынның меншікті активтендіру энергиясының мәні  $E/\bar{a}$  сәйкесінше Ван-дер-Ваальс тарту энергиясы 2-20 кДж/моль аймағында қалғандығы анықталды. Барлық активтендіру энергиялары молекулалар

арасындағы Ван-дер-Ваальс тартылыс энергиясының төменгі диапазонында болады, бұл оларды полимерлік материалдармен салыстыруға мүмкіндік беретіндігін көрсетеді. Осы деректер негізінде динамикалық тұтқырлықтың температураға тәуелділіктері жаңа кластерлік-ассоциативті модельді қолдану арқылы құрастырылды. Алғаш рет кластерлік-ассоциативті модель негізінде сұйықтықтың қоюлығын құрайтын кластерлердің (мономерлер) үлесі есептелді. Тұтқырлықтың кластерлік-ассоциативті моделі Френкель моделімен салыстырылып, активтендіру энергиясын есептеуге мүмкіндік беретіндігі анықталды. Алғаш рет бір дана мономердің активтендіру энергиясының мәні активтендіру энергиясының кластерлердің орташа санына қатынасы арқылы анықталды. Кластерлік-ассоциативті модельмен және Френкель теңдеуімен салыстырғанда эксперименттік мәліметтердің жоғары корреляциялық коэффициенті бұл сипаттаманы әртүрлі көзқарастар арқылы, яғни молекулалық-кинетикалық және ықтималдықпен қарастыратын екі модельді де пайдалана отырып, тұтқырлықты есептеу нәтижелерінің ұқсастығын көрсетеді. Деректер хаотизирленген бөлшектер концепциясы шеңберінде алынған жаңа кластерлік-ассоциативті теңдеу негізінде есептелді. Гидрогенизаттың аққыштығы ондағы парафиннің, ароматты және полиароматты көмірсутектердің құрамына байланысты екені анықталды. Френкель теңдеуіне сүйене отырып, мұнай шламы үшін 2,499 кДж/моль, гидрогенизаттың екі фракциясы үшін 2,803 және 3,141 кДж/моль құрайтын активтендіру энергиясының ( $E/\bar{a}$ ) мәндері есептеліп алынды.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Yuan Y., Li D., Zhang L., Zhu Y., Wang L., & Li W. Development, Status, and Prospects of Coal Tar Hydrogenation Technology. // Energy Technology – 2016. – №.4 – Vol.11. – P.1338–1348. <https://doi.org/10.1002/ente.201600184>
- 2 Zhu Y., Zhang Y., Dan Y., Yuan Y., Zhang L., Li W., & Li D. Optimization of reaction variables and macrokinetics for the hydrodeoxygenation of full range low temperature coal tar. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2015. – №2. – Vol.116. – P.433–450. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0900-x>
- 3 Li D., Li Z., Li W., Liu Q. C., Feng Z., Fan Z., Anal // J.. Appl. Pyrolysis – 2013. – Vol.100. – P.245 – 252.
- 4 Sun Z.-H., Li D., Ma H.-X., Tian P.-P., Li X.-K., Li W.-H., & Zhu Y.-H. Characterization of asphaltene isolated from low-temperature coal tar // Fuel Processing Technology – 2015. – Vol.138. – P.413–418.
- 5 Sun Z. H., Ma H. X., Li D., Tian P. P., Li X. K., Li W. H. // Journal China Coal Soc. – 2014. –Vol. 39. – P.1366–1371.
- 6 Chang N., Gu Z. L., Hou X. P., Liu Z. K., Wang Z. S. // Coal Convers. – 2010. Vol.33. – P.52 – 56. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0293-3>
- 7 Blümer G.-P., Collin G., & Höke H. Tar and Pitch. // Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2011. – P.38 [[Google Scholar](#)]
- 8 By C. Karr, jun., J. R. Comeriat, K. B. McCASKILL and Patricia A. Estep/ Evaluation of low-temperature coal tars By a rapid, detailed assay based on Chromatography, J. appl. Chem., 1966, Vol. 16, January C. 22-27
- 9 Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. - Челябинск: Металлургия, 1990. - 160 с.
- 10 Hayashi J. et al. Control of Molecular Composition of Tar by Secondary Reaction in Fluidized – Bed Pyrolysis of a Subbituminous Coal // Energy Fuels. – 1993. – Vol. 7. – P. 57-66.
- 11 Харлампович Г.Д., Шуб Г.А., Московских В.В., Аксенова Т.Ф. Химические продукты коксования углей. – Свердловск: «Средне-Уральское книжное издательство», 1967. - Вып.4 - С. 383-389.
- 12 Гоголева Т.Я., Шустиков В.И. Химия и переработка каменноугольной смолы. – М.: Металлургия, 1992. – 256 с.
- 13 Зеленин Н.И., Фейнберг В.С., Чернышева К.Б. Химия и технология сланцевой смолы. - Л.: Наука, 1968. – 220 с.
- 14 Покопова Ю.В., Проскуряков В.А., Левановский В.И. Химия и технология сланцевых фенолов. - Л.: Наука, 1979. - 157 с.
- 15 Иконникова Г.Г. Исследование состава и разработка направлений рационального использования смолы процесса производства формованного кокса: автореф. ... канд. тех. наук.: 05.17.07. - Свердловск.: ВНИУИ, 1985. – 17 с.
- 16 Патент США 2977299. Способ переработки низкотемпературный смолы.
- 17 Wailes P. C. et.al, Fuel, 1980, 59, p.128.

- 18 Патент ГДР 128796. Способ каталитического гидрирования смолянных продуктов.
- 19 Cupres R. *Ann. mines Belg*, 1971, № 5, p.575
- 20 Кричко А.А., Лазовой А.В., Львова Л.Н. Новые методы подготовки и термической переработки углей. - М.: Изд-во АН СССР, 1961.- Т.15.–222 с.
- 21 Кричко А.А., Советова Л.С. В сб.: Химия и технология смол термической переработки топлив. М.: Наука, 1965. – Б. 206.
- 22 Montgomery D. *Ind Eng. Chem.Prod. Res. Develop.*, 1968, 7, № 4, Б. 274.
- 23 Шмагин Я.Г., Иоонас Р.Э., Пурре Г.А. Пути совершенствования схемы переработки сланцевой смолы. В кн.: Переработка сланцевых смол и фенолов. Таллин: Валгус. – 1976. – 231 б.
- 24 Патент США 4142961. Переработка сланцевой смолы методами пиролиза, коксования и гидрирования.
- 25 Патент США 3801342. Получение буроугольного пекового связующего.
- 26 Молчанова И.В., Горшков Д., Казаков Е.И. Химия твердого топлива, 1974. № 6. – 124 б.
- 27 Привалов В.Е. Особенности переработки химических продуктов коксования в Англии. М.: Metallurgizdat, 1964.
- 28 Матвеев Б.И., Титов И.П. Химия твердого топлива, 1981, № 1. – 51 б.
- 29 Глузман Л.Д., Эдельман И.И. Лабораторный контроль коксохимического производства. – М. Metallургия. 1968. – Б. 127-128.
- 30 Айвазов Б.В. Основы газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1977. – Б. 129-137.
- 31 By K., Schlupp F., and Wien H. Production of Oil by Hydrogenation of Coal. // *Anqrw. Chem. Inr. Ed. Enql.* – 1976. – №6. – Vol. 15
- 32 Dudley B., “BP Statistical Review of World Energy,” BP, June –2017. accessed on 13 June 2017, <http://www.bp.com>
- 33 Wang., Yang Li., Lijun Jin, Dechao Wang and Haoquan Hu. Steam Catalytic Cracking of Coal Tar over Iron-Containing Mixed Metal Oxides Tingting // *Canadian Society for Chemical Engineering* – 2018, 97:702–708, 2019, DOI 10.1002/cjce.23210
- 34 Zhou Q., Zou T., Zhong M., Zhang Y., Wu R., Gao S., Xu G., Lignite upgrading by multi-stage fluidized bed pyrolysis // *Fuel Processing Technology* – 2013, 116, 35.
- 35 Zhang C., Wu R.C., Xu G.W. Coal pyrolysis for high-quality tar in a fixed-bed pyrolyzer enhanced with internals. // *Energy Fuels*. 2014; 28:236–44.
- 36 Schobert H. H., Song C., // *Fuel* – 2002. – №15.– Vol.81.
- 37 Джусипбеков У. Ж., Чернякова Р. М., Кайынбаева Р. А., Султанбаева Г. Ш., Агатаева А. А. Методы обезвреживания и утилизации нефтешламов // *Химический журнал казахстана*. 2020. – №1 (69). – С. 25-30.
- 38 Папаян А.А., Нестеров А.В. Создание нефтепоглощающих сорбентов совместной утилизацией древесных опилок и нефтяных шламов//*Вестник технологического универ-ситета*. – 2017. – Т. 20, № 9. – С. 144-147.



39 Передерий М.А., Кураков Ю. И., Маликов И. Н., Молчанов С. В. Сорбция нефте-продуктов углеродными сорбентами // Химия твердого топлива. – 2009. – № 5. – С. 42- 46.

40 Бойко Ю.Н., Агошков А.И., Гульков А.Н. и др. Природные сорбенты, используемые для очистки вод от нефти и продуктов ее переработки // Горный информ.-аналит. бюл. – 2013. – № 63. – С. 12-17.

41 Ибатулин Р.Р., Мутин И.И., Исхакова М.Н., Сахабутдинов К.Г. Исследование свойств нефтешламов и способы их утилизации // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 11. – С. 21-25.

42 Романцева С.В., Миксутина А.П. О взаимосвязи углеродного состава нефтешламов с методами их утилизации // Вестник Тамбовского ун-та. Серия естест. и техн. науки. – 2003. – № 1. – С. 6-8.

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

44 Пименов А.А. Управление отходами и остатками предприятий химии и нефтехимии с использованием их ресурсного потенциала: Дис. ... д.т.н.: 03.02.08. – Самарский гос. технический университет. – Самара, 2017. – 263 с.

45 Сулименко Л.П., Кошкина Л.Б., Маслобоев В.А. Практические аспекты использо-вания сорбентов для санации локальных нефтезагрязненных северных территорий // Вестник Кольского науч. центра РАН. – 2017. – № 1. – С. 116-123.

46 Кудеева А. Р. Проблема переработки и утилизации нефтяных шламов // Сб. труд. IX заочной междунар. научно-практ. конф. «Система управления экологической безопас-ностью». – Екатеринбург: УрФУ, 2015. – С. 126-134.

47 Галиуллин Э. А., Фахрутдинов Р. З., Джимасбе Р. Обезвоживание нефтешламов термомеханическим методом. // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19. – №4. – С.55-57.

48 Байгазиев М. Т. / Повышение нефтеотдачи пласта на поздней стадии разработки месторождений и разрушение нефтешламов гидрореагирующими составами [[Электронный ресурс]] : дис. ... д-ра философии (PhD) : 6D073900 - Нефтехимия / М. Т. Байгазиев ; науч. консультанты: Г. И. Бойко, В. Е. Андреев ; КазНИТУ им. К. И. Сатпаева. – Алматы : [б. и.], 2019. – Электрон. текстовые дан., 1 CD-ROM. ).

49 Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. Монография. Издательский дом «Ноосфера» – 2001. – 56 с.

50 Ермашова Н.А., Огнетова М.П., Лушникова С.В., Волков В.М. Исследование влияния нефтехранилища на загрязнения геологической среды // Экология и промышленность России. – 2004. – №12. – С.14.

51 Соромотин А.В. Нефтяное загрязнение земель в зоне средней тайги Западной Сибири.//Экология и промышленность России. 2004. №8. С. 20.

52 Таскаев А.И., Макарова М.Ю., Заикин И.А. Восстановление нефтезагрязнённых земель на Севере // Экология и промышленность России. 2004. Спецвыпуск. – С.19.

- 53 Deng S., Wang X., Tan H., Mikulcic H., Yang F., Li, Z., Duic N. Thermogravimetric study on the Co-combustion characteristics of oily sludge with plant biomass. // *Thermochim Acta* - 2016. 633, 69–76,
- 54 Liang J., Zhao, L., Hou, W., Solid effect in chemical cleaning treatment of oily sludge. // *Colloid. Surface.* - 2017. A 522, 38–42.
- 55 Deng S., Wang X., Tan H., Mikulcic, H., Li Z., Cao R., Wang Z. Vujanovic M. Experimental and modeling study of the long cylindrical oily sludge drying process. // *Appl. Therm. Eng.* - 2015. 91, 354–362.
- 56 Vivana F.V., Dantas T.N.C., Rossi C.G.F., Neto A.A.D., Silva, M.S. Aged oil sludge solubilization using new microemulsion systems: Design of experiments. // *J. Mol. Liq.* - 2015. 210, 44–50.
- 57 Wang Y., Zhang X., Pan Y., Chen Y. Analysis of oil content in drying petroleum sludge of tank bottom. // *Int. J. Hydrogen. Energy* - 2017. 42, 1–4.
- 58 Gong Z., Wang, Z., Wang Z., Fang P., Meng F. Study on pyrolysis characteristics of tank oil sludge and pyrolysis char combustion. // *Chem. Eng. Res. Des.* - 2018.135, 30–36.
- 59 Wang Y, Dong B, Fan Y, Hu Y, Zhai X, Deng C, Xu Y, Shen D, Dai X. Nitrogen transformation during pyrolysis of oilfield sludge with high polymer content. *Chemosphere.* – 2019 Mar; 219: pp. 383-389. Epub 2018 Nov 27. PMID: 30551104 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.171>
- 60 Santos R.G., Loh W., Bannwart A.C., Trevisan O.V. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Brazilian Journal Chemical Engineering.* – 2014 Vol 31, No 03, pp. 571–590. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00001853>
- 61 BP Statistical Review of World Energy 2019 | 68th edition in: London, 2019, pp. 16-21.
- 62 Wang J., Sun C., Lin B.-C., Huang Q.-X., Ma Z.-Y., Chi Y., Yan, J.-H.,. Micro- and mesoporous-enriched carbon materials prepared from a mixture of petroleum-derived oily sludge and biomass. *Fuel Processing Technology.* – 2018a. – Vol. 171. P. 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.013>
- 63 Khanpour R., Sheikhi-Kouhsar M.R., Esmaeilzadeh F. And Mowla D. // Removal of contaminants from polluted drilling mud using supercritical carbon dioxide extraction. *Journal Supercritical Fluids* – 2014 (88). P.1-7. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.01.004>
- 64 Niff J.M. Composition, environmental, fates, and biological effects of water based drilling muds and cuttings discharged to the marine environment. Prepared for Petroleum Environmental Research Forum and American Petroleum Institute. – 2005. 73 p.
- 65 Hu G., Li, J., Zeng, G., Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review. *Journal Hazardous Materials.* – 2013. – Vol.261. №4. P. 70–90. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>
- 66 Rudyk S., Relationships between SARA fractions of conventional oil, heavy oil, natural bitumen and residues. *Fuel.* – 2018. . – Vol.216. – P.330–340. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.001>

67 Huang Q., Mao F., Han X., Yan, J., Chi, Y., 2014a. Characterization of emulsified water in petroleum sludge. Fuel 118, 214–219 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.053>

68 Langevin, D., Argiller, J.F., 2015. Interfacial behavior of asphaltenes. Advances in Colloid and Interface Science. 233, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.10.005>

69 Filho, D.C.M., Ramalho, J.B., Spinelli, L.S., Lucas, E.F., 2012. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. Colloid. Surface. A 396, 208–212. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.07>

70 Qu, Y., Li, A., Wang, D., Zhang, L., Ji, G., 2019. Kinetic study of the effect of in-situ mineral solids on pyrolysis process of oil sludge. Chemical Engineering Journal 374, 338–346. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.183>

71 Kunlong Hui, Jun Tang, Haojie Lu, Beidou Xi, Chengtun Qu, Juan Li Arabian Journal of Chemistry (2020) Status and prospect of oil recovery from oily sludge: A review 13, 6523–6543 <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.009>

72 Литвинова Т.А. Современные способы обезвреживания и утилизации нефтесодержащих отходов для ликвидации загрязнения окружающей среды // Научный журн. КубГАУ. – 2016. – № 123(09). – С. 1-15.

73 Бодыков Д.У., Абдикаримов М.С., Сейтжанова М.А., Елемесова Ж.К. // Переработка нефтешлама с использованием электрогидравлического эффекта. Горение и плазмохимия, 2017. Том 15. № 2. С. 140 -147

74 Викарчук А.А., Растегаева И.И., Чернохаева Е.Ю. Технология и оборудование для обработки нефти и переработки твердых нефтешламов и жидких нефтеотходов // Вектор науки ТГУ. – 2012. – № 3. – С. 70-75.

75 Ермаков В.В., Сухоносова А. Н., Быков Д.Е., Пирожков Д.А. Определение класса опасности нефтешламов // Экология и промышленность России. 2008. № 7. С. 14 – 15.

76 Кононенко Е.А. Утилизация промышленных отходов в нефтегазовой отрасли и применение обезвреженных отходов в качестве вторичных материальных ресурсов: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, 2012. 24 с.

77 Ишков А. Г., Аكوпова Г. С., Стрекалова Л. В., Пантелеев Д. В. Новые технологические решения для переработки нефтешламов в нефтегазовом секторе России // Экология и промышленность России. - 2012. - №9. - С. 14-17.

78 Литвинова Т.А. Экологические аспекты обезвреживания и утилизации углеводородсодержащих отходов нефтегазового комплекса: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Краснодар. – 2011. 24 с.

79 Максимович В.Г. Обезвреживание нефтешламов и очистка нефтевод нефтяных месторождений Краснодарского края: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Краснодар, 2013. 23 с.

80 Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. Экологические характеристики нефтяных шламов // Химия и технология топлив и масел. 1999. №1. С. 40-42.

81 Xiao W., Yao X., Zhang F. // Adv. Civil Engng. 2019. V. 2019. P. 10.  
<https://doi.org/10.1155/2019/6280715>

82 Фердман В.М. Комплексная технология утилизации промышленных нефтешламов: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Уфа, 2002. 24 с.

83 Xu N., Wang W., Han P., Lu X. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling // Journal of Hazardous Materials, – 2009. – №171.–P. 914-917.

84 Johnson O.A., Affam A.C. // Environ. Eng. Res. 2018. V. 24. № 2. P. 191.  
<https://doi.org/10.4491/eer.2018.134>

85 Greg M.H., Robert A.H., Zdenek D. Paraffinic sludge reduction in crude oil storage tanks through the use of shearing and resuspension // Acta Montan. Slovaca. – 2004. – №9. – P.184-188.

86 EPA, Safe, environmentally acceptable resources recovery from oil refinery sludge., in: U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington DC, 1991.

87 Клыкков М. В., Куцуев К. А. Извлечение нефтепродуктов из донного нефтешлама // Экология и промышленность России. - 2009. - № 5. - С. 12-13.

88 Ахметов А.Ф., Гайсина А.Р., Мустафин И.А. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения // Нефтегазовое дело – 2011. – Т.9. – № 3. – С. 108-111.

89 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.

90 Shie J. L., Chang C. Y., Lin J. P., Lee D. J., Wu C. H. Liquid products from oxidative thermal treatment of oil sludge with different oxygen concentrations of air // Water Science & Technology. - 2001. - Vol. 44. - Issue 10. - P. 349.

91 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.

92 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.

93 Wang X., et. al Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge // Bioresource Technology–2012. –№111.–P. 308-315.

94 Ахметов А.Ф., Гайсина А.Р., Мустафин И.А. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения // Нефтегазовое дело – 2011. – Т.9, № 3. – С. 108-111

95 Xu. N., Wang W., Han P., Lu X.. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling //Journal of hazardous materials. – 2009. – №171. – P. 914-917.

96 Kralova I. Heavy crude oils/particle stabilized emulsions / I. Kralova, et. al // Advances in Colloid and Interface Science –2011. –№169.–P. 106-127.

97 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.

98 Liu J. Jiang X., Zhou L., Han X., Cui Zh. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis // Journal of Hazardous Materials – 2009. – №161. – P. 1208-1215.

99 Mater L., Sperb R.M., Madureira L.A., Rosin A.P., Correa A.X., Radetski C.M. Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – №136. – P. 967-971.

100 Zubaidy E.A.H., Zubaidy E.A.H., Abouelnasr D.M. Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction // Process. Saf. Environ.–2010. – №88. – P.318-326.

101 Li C.T., Lee W.J., Mi H.H., Su C.C. PAH emission from the incineration of waste oily sludge and PE plastic mixtures // Science of the Total Environment–1995.–№170.–P.171-183.

102 Надиров Н.К. / Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5 т. Т.3 Нетрадиционные методы переработки. – Алматы: ҒЫЛЫМ, 2001. 415 с.

103 Elektorowicz M., Muslat Z. Removal of heavy metals from oil sludge using ion exchange textiles // Environmental Technology–2008. –№29. –P. 393-399.

104 Abbas S., Maqsood Z.T. Ali The dematallization of residual fuel oil and petroleum residue // Petroleum Science and Technology –2010.–№28.–P. 1770-1777.

105 Mahboobeh N., Mansooreh S., Ali K. Vanadium recovery from oil refinery sludge using emulsion liquid membrane technique // International journal of chemical and environmental engineering –2012. –№3.–P. 149-152.

106 Audrone Z., Viktorjia J. Impact of heavy metals on the oil products biodegradation process // Waste Management & Research –2008. –№26.–P. 500-507.

107 Dai J., Becquerb Th., Rouiller J. H., Reversat G., Reversat F.B., Lavelle P. Influence of heavy metals on C and N mineralisation and microbial biomass in Zn-, Pb-, Cu-, and Cd- contaminated soils // Applied Soil Ecology –2004. –№25.–P. 99-109.

108 Raab A., Feldmann J. Microbial transformation of metals and metalloids // Science progress. –2003. –№86.–P. 179-202.

109 Karamalidis A.K., Voudrias E.A. Anion leaching from refinery oily sludge and ash from incineration of oily sludge stabilized/solidified with cement. Part I. Experimental Results // Environmental Science & Technology. -2008. -42. -P. 6116-6123.

110 Mohammed A.A., Yahya S.A., Ayoup Gh., Hani Kh., Mahmoud Z. Extraction and separation of vanadium and nickel from fly ash produced in heavy fuel power plants // Chemical Engineering Journal–2011.–№173.–P. 191-197.

111 Nabavinia M., Soleimani M., Kargari A. Vanadium recovery from oil refinery sludge using emulsion liquid membrane technique // International Journal of Chemical and Environmental Engineering.–2012. –№3.–P.149-152.

112 Hahn W.J. High-temperature reprocessing of petroleum oily sludges //SPE Production and Facilities. -1994. -№9:3. –P. 179-182.

113 Бережной С.Б., Барко В.И. Экологически чистый метод утилизации нефтешламов. Безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 9. – с. 48—50.

114 Li X., Zhang F., Guan B., Sun J., Liao G. // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2020. V. 467. 012173. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/467/1/012173>

115 Петрова Л.М., Аббакумова Н.А., Фосс Т.Р., Романов Г.В. Структурные особенности фракций асфальтенови нефтяных смол // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 262. <https://doi.org/10.1134/S0965544111040062>

116 Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>

117 Mahmoud R., Gierycz P., Solimando R., Rogalski M. Calorimetric Probing of n-Alkane–Petroleum Asphaltene Interactions // Energy & Fuels. 2005. V. 19. P. 2474. <https://doi.org/10.1021/ef050161u>

118 Stachowiak C., Viguie J.R., Grolier J.P., Rogalski M. Effect of n-Alkanes on Asphaltene Structuring in Petroleum Oils // Langmuir. 2005. V. 21. P. 4824. <https://doi.org/10.1021/la047126k>

119 Чалов К.В., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Влияние хлоридов металлов на процесс пиролиза нефтесодержащих отходов // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 9. С. 8-11.

120 Чалов К. В., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М., Систер В.Г., Иванникова Е.М. Термокаталитическая утилизация нефтесодержащих отходов // Альтернативная энергетика и экология. – Саров. – 2012. – № 5-6. – С. 183-186.

121 Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В. // Химия и технология топлив и масел. 2011. Т. 47. № 5. С. 21. <https://doi.org/10.1007/s10553-011-0308-x>

122 Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. // Вестн. Башкирск. ун-та. 2008. Т. 13. № 4. С. 869.

123 Zhu Y, Dan Y, Du C, et al. Lumped kinetic simulation of hydrodenitrogenation for full-range middle-low temperature coal tar. Int J Chem Kinet. 2021;53:716–730. <https://doi.org/10.1002/kin.21476>

124 Патент RU 2656673 С2, Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Окнина Н.В., Дандаев А.У., Батов А.Е. // Способ гидрогенизационной переработки нефтяного шлама. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности 2006. Опубл. 06.06.2018, Бюл. № 16. -14 с.

125 Хаджиев С. Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор). // Нефтехимия. 2011. том 51. № 1. С. 3–16.

126 Хаджиев С.Н. Внедрение имеющихся разработок позволит России осуществить технологический прорыв // The Chemical Journal. 2008. 7–8. С. 34.

127 Бухтияров В.И., Мороз Б.Л., Бекк И.Э., Просвирина И.П. Размерные эффекты в катализе нанесенными наночастицами металлов / Катализ в промышленности // Катализ в промышленности. 2008. Спецвыпуск. С. 44-56.

- 128 Бухтияров В.И., Слинко М. Г. Металлические наносистемы в катализе // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. № 2. – С.167-181. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n02ABEH000637>
- 129 Strizhakov D.A., Yurgelevich Yu.G., Kadiev Kh.M., Sazon N.I., Korbut V.I., Gyul'maliev A.M. // Hydroconversion of sawdust in a mixture with oil tar in the presence of nanosized cracking catalysts. *Solid Fuel Chemistry*, 2015, Vol. 49, No. 4, pp. 236–244. <https://doi.org/10.3103/S0361521915040102>
- 130 Bukhtiyarov V.I., Prosvirin I.P., Kvon R.I. // *J. Elektron. Spektrosc. Relat. Phenom.*, 1996. V. 77. P. 7.
- 131 Bukhtiyarov V.I., Prosvirin I.P., Kvon R.I., Goncharova S.N., Balzhinimaev B.S. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. V. 93. P. 2323.
- 132 Koningsberger D.C., J.de Graaf, Mojet B.L., Ramaker D.E., Miller J.T. // *Appl. Catalysis A*. 2000. V. 191. P. 205.
- 133 Boudart M. // *Adv. Catal. Relat. Subj.* 1969. V. 20. P. 153.
- 134 Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н. Моделирование надмолекулярной структуры нефтяных дисперсных систем // *Нефтехимия*. -2018. - Т.58. - № 5. - С. 558-563.
- 135 Суворов Ю.П., Кричко А.А., Хаджиев С.Н. // *Нефтехимия*. 2000. Т. 40. № 3. С. 193.
- 136 Хаджиев С.Н., Кадиев Х. М., Кадиева М. Х. Синтез и свойства наноразмерных систем - эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // *Нефтехимия*. - 2014. - Т.54. - №5. - С. 327-351.
- 137 Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Формирование и свойства наноразмерных частиц катализаторов конверсии тяжелого сырья, диспергированных в углеводородной среде // *Катализ в промышленности*. - 2014. - №5. - С. 74-81.
- 138 Пичугин Е.А. Оценка объемов отходов бурения в Западной Сибири и подходы к их утилизации // *Молодой ученый*. - 2012. - №8. - С. 58-61.
- 139 Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Жигалина О.М., Кадиева М.Х., Хмеленин Д.Н. Структура и свойства наночастиц сульфида молибдена, синтезированных *in situ* в процессе гидроконверсии // *Нефтехимия*. - 2015. - Т.55. - №6. - С. 510-517.
- 140 Rabo J.A., Pickert P.E., Stamires D.N., Boyle J.E., *Proc. Inter. Congr. Catal.* 2nd. Paris. 1960. P. 2055.
- 141 Weiz P.B., Frilette V.J. *J. Phys. Chem.* 1960. V. 64. P. 382.
- 142 Csicsery S.M. // *Zeolites*. 1984. V. 4. P. 202.
- 143 Магсумов М.И., Федотов А.С., Цодиков М.В., Тепляков В.В., Шкробко О.А., Уваров В.И., Трусков Л.И., Моисеев И.И. // *Наностатьи*. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 42.
- 144 Ditmeyer R., Svajda K., Reif M. // *Topics in Catalysis*. 2004. V. 29. № 1–2. P. 3.
- 145 Miachon S., Dalmon J.A. // *Topics in Catalysis*. 2004. V. 29. № 1–2. P. 59.

- 146 Wang H.H., Cong Y., Yang W.S. // *Catal. Today*. 2003. V. 82. № 1–4. P. 157.
- 147 Derouanea E.G., Schmidt I., Lachasa H., Christensen C.J.H. // *Catal. Lett.* 2004. V. 95. № 1–2. P. 13.
- 148 Botella P., Corma A., Iborra S., Montyn R., Rodriguez I., Costa V. // *J. Catal.* 2007. V. 250. P. 161.
- 149 Lu X.H., Xia Q.H., Zhou D., Fang S.Y., Chen A.L., Dong Y.L. // *Catal. Comm.* 2009. V. 11. P. 106.
- 150 Sakthivel A., Iida A., Komura K., Sugi Y., Chary K.V.R. // *Microporous Mater.* 2009. V. 119. P. 322.
- 151 Хаджиев С.Н., Х. Кадиев Будущее глубокой переработки нефти: сделано в России // *The Chemical Journal*. – 2009. – Сентябрь. – С. 34–37.
- 152 Kim S., Baikenov M., Aitbekova D., Ibishev K., Meiramov M., & Ma F. Thermal degradation of primary coal tar distillate in the presence of iron nanopowder // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*, - 2022. Vol. 106 №3. – P. 36-41. <https://doi.org/10.15328/cb1278>
- 153 Akia M., Yazdani F., Motae E., Han D., Arandiyan H. A review on conversion of biomass to biofuel by nanocatalysts // *Biofuel Research Journal*. – 2014. – Vol.1. – P.16-25.
- 154 Kharisov B.I., Rasika Dias H.V., O.V. Kharissova O.V. Minireview: Ferrite nanoparticles in the catalysis // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2014. – Vol.12, Is.7. – P.1234-1246.
- 155 Gieshoff T.N., Welther A., Kessler M.T., Prechtl M.H.G., Jacobi von Wangelin A. Stereoselective iron-catalyzed alkyne hydrogenation in ionic liquids // *Chemical Communications*. – 2014. – Vol.51. – P.2261-2264.
- 156 Bano S., Shafi Ganie A., Sultana S., Sabir S., Khan M.Z. Fabrication and optimization of nanocatalyst for biodiesel production: an overview // *Frontiers in Energy Research*. – 2020. – Vol.8. – ID579014.
- 157 Firouzjaee M.H., Taghizadeh M. Optimization of process variables for biodiesel production using the nanomagnetic catalyst CaO/NaY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // *Chemical Engineering & Technology*. – 2017. – Vol. 40, № 6. – P. 1140-1148.
- 158 Ali A., Mahar R.B., Soomro R.A., Hussain Sherazi S.T. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles facilitated anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste for enhancement of methane production // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2017. – Vol.39, Is.16. – P.1815-1822.
- 159 Sohrabi S., Akhlaghian F. Surface investigation and catalytic activity of iron-modified TiO<sub>2</sub> // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. – 2016. – Vol.6. – P.93-102.
- 160 Liu Y., Zhou S., Yang F., Qin H., Kong Y. Degradation of phenol in industrial wastewater over the F-Fe/TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible light illumination // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2016. – Vol.24, Is.12. – P.1712-1718.



- 161 Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Ulzii B., Vosmerikov A.V., Tuya M. Physicochemical and catalytic properties of iron- and indium-containing zeolites // *Petroleum Chemistry*. – 2013. – Vol.53, Is.2. – P.121-126.
- 162 Aitbekova D.E., Ma F., Meiramov M.G., Baikenova G.G., Kumakov F.E., Tusipkhan A., Mukhametzhanova S.K., Baikenov M.I. Catalytic hydrogenation of a model mixture of anthracene and phenanthrene // *Solid Fuel Chemistry*. – 2019. – Vol.53. – P.230-238.
- 163 Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Ma F. Calculation of the thermodynamic parameters of a fraction of primary coal tar // *Solid Fuel Chemistry*. – 2016. – Is.5. – P.277-281.
- 164 Liu Z. K., Zhang L., Jian J., Cheng B., Zhang Z. C., Gao Z. F. // *Adv. Chem. Eng. Sci.* – 2013. – Vol.3. – P.36–46.
- 165 Li W. L., Zhu X. S., Zhong J. L., Li J. F. // *Clean Coal Technol.* – 2012. – Vol.18. – P.53–57.
- 166 Dai F., Wang H. Y., Gong M. M., Li C. S., Li Z. X., Zhang S. J. // *Energy Fuels* – 2015, 29, 7532–7541.
- 167 Song C. S., Ma X. L. // *Appl. Catal. B* 2003, 41, 207–238.
- 168 Babich I. V., Moulijn J. A. // *Fuel* 2003, 82, 607–631.
- 169 Sun R. J., Shen S. G., Zhang D. F., Ren Y. P., Fan J. M. // *Energy Fuels* 2015, 29, 7005–7013.
- 170 Zhang H. H., Cao Y. M., Usman M., Li L. J., Li C. S. // *Adv. Mater. Res.* 2012, 531, 263–267.
- 171 Ren M. D., Zhang D. F., Li T., Ren B. Z. // *Henan Chem. Ind.* – 2014. – Vol. 31. P. 21–25.
- 172 Yuan Y., Li D., Zhang L., Zhu Y., Wang L., & Li W. // *Development, Status, and Prospects of Coal Tar Hydrogenation Technology. Energy Technology*. - 2016. 4(11), 1338–1348. doi:10.1002/ente.201600184
- 173 Hu F. Technical progress and industrialization status of coal to fuel oil in China / F. Hu, B. Yan, G. Wang, X. Gu, Q. Chang // *Clean Coal Technology*. — 2019. — No. 25. — P. 57–63. <http://m.jjmjs.com.cn/artdetail-449.html>
- 174 Hui D. Role of Hydrogen Pressure in Slurry-Phase Hydrocracking of Venezuela Heavy Oil / D. Hui, L. Dong, L. Hua, G. Peng, L. Renqing, L. Ming, L. Bin, Y. Yuanxi // *Energy & Fuels*. — 2015. — Vol. 29, No. 4. — P. 2104–2110. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef502457p>
- 175 Kuznetsov P.N., Perminov N.V., Kuznetsova L.I. et al. Thermal dissolution of different-ranked coals in tetralin and the anthracene fraction of coking tar // *Solid Fuel Chemistry*. – 2020. – Vol. 54, №29. – P. 61-68.
- 176 Dmitriev D.E., Golovko A.K. Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils // *Petroleum Chemistry*. – 2010. – Vol. 50, №2. – P. 106-113. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020040>
- 177 Bricker M., Thakkar V., Petri J. Hydrocracking in Petroleum Processing // *Handbook of Petroleum Processing: 2nd ed.* / A.T. Steven, R.P. Peter, S.J. David. — Switzerland: Springer International Publishing, 2015. — P. 317–359.

- 178 Dik P.P., Klimov O.V., Danilova I.G. et al. Hydroprocessing of Hydrocracker Bottom on Pd Containing Bifunctional Catalysts // *Catalysis Today* – 2016. – №271. – P. 154-162. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.050>
- 179 Gonzalez-Cortes S.L. Comparing the hydrodesulfurization reaction of thiophene on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported CoMo, NiMo and NiW sulfide catalysts // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2009. – №97. – P. 131-139.
- 180 Yasuda H., Higo M., Yoshitomi S. et al. Hydrogenation of tetralin over sulfided nickel-tungstate/alumina and nickel-molybdate/alumina catalysts // *Catalysis Today*. – 1997. – №39. – P. 77-87.
- 181 Fetisova O.Y., Kuznetsov P.N, Purevsuren B. & Avid B // Kinetic study of the stage of thermal decomposition of various coals of Mongolia. *Solid Fuel Chem.* – 2021. – №1. – P.3–10. DOI: 10.31857/S0023117721010035.
- 182 Стрижаков Д.А., Юсевич А.И., Юрочка В.В. и др. Кинетика термолитиза смеси гудрона и сосновых опилок // *Нефтехимия*. – 2016. – Т. 56, №5. – С. 475-482.
- 183 Лыршиков С.Ю., Стрижак П.А., Шевырев С.А. Определение термокинетических параметров разложения углей и отходов их переработки по результатам термогравиметрии // *Кокс и химия*. – 2016. – №7. – С. 31-38.
- 184 Aitbekova D.E., Rustem A.E., Baikenov M.I. et al. Determination of thermo-kinetic parameters of decomposition of heavy oil // *Proceed. of the 8th internat. sympos. on Specialty Polymers*. – Karaganda: Buketov KarSU, 2019. – P. 97.
- 185 Slyusarskiy K.V., Larionov K.B., Osipov V.I., Yankovsky S.A., Gubin V.E., Gromov A.A. Non-isothermal kinetic study of bituminous coal and lignite conversion in air and in argon/air mixtures // *Fuel*. – 2017. – Vol. 191. – P. 383-392.
- 186 Freidman H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic // *Journal of polymer science, Part C*. – 1964. – Vol. 6. – P. 183-195.
- 187 Fetisova O.Yu., Mikova N.M., Taran O. Evaluation of the validity of model-fitting and model-free methods for kinetic analysis of nonisothermal pyrolysis of siberian fir bark // *Kinetics and Catalysis*. – 2020. – Vol.61. – P.846-853.
- 188 Usup, A.; Hashimoto, Y.; Takahashi, H.; Hayasaka, H. *Tropics* 2004, 14, 1–19.
- 189 Cancellieri D., Leroy-Cancellieri V., Leone E., Simoni A., Kuzin A. Ya., Filkov A.I., Ren G. Kinetic Investigation on the Smouldering Combustion of Boreal Peat // *Fuel*. – 2012. – Vol. 93, March 2012. – P. 479–485.
- 190 Kissinger H. E. // *Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical Chemistry*, – 1957. – Vol. 29, – P. 1702-1706.
- 191 Фильков А.И., Кузнецов В.Т., Новиков Д.В., Шарыпов О.В., Лерой В., Кансильери Д., Леони Э., Симеони А., Рейн Г. Кинетические исследования процесса пиролиза торфа. // VIII Всероссийская конференция с международным участием «Горение твердого топлива» Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН. – 2012. 13–16 ноября.

- 192 Kim D., Ahn S., Choi G. The effect of wood biomass blending with pulverized coal on combustion characteristics under oxy-fuel condition // Biomass and bioenergy. – 2014. – Vol. 71. – P. 144-154.
- 193 Wang M. Zhao R., Qing S., Liu Y., Zhang A. Study on combustion characteristics of young lignite in mixed O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere // Applied Thermal Engineering. – 2017. – Vol. 110. – P. 1240-1246.
- 194 Korotkikh, A.G. Comparison of coal reactivity during conversion into different oxidizing medium / A.G. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy, K.B. Larionov, V.I. Osipov // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 754, No. 5. – P. 052005.1-5.
- 195 Goshayeshi B., Sutherland J.C. A comparison of various models in predicting ignition delay in single-particle coal combustion // Combustion and Flame. – 2014. – Vol. 161. – P. 1900-1910.
- 196 Zhang Y., Li Y., Huang Y., Li S., Wang W. // Characteristics of mass, heat and gaseous products during coal spontaneous combustion using TG/DSC–FTIR technology / Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – P.1-12.
- 197 Wei Q., Wei Q., Xie Q., Yuyi H., Jiatao D., Kaidi S., Qian Y., Jincao W. // Combustion characteristics of semicokes derived from pyrolysis of low rank bituminous coal / International Journal of Mining Science and Technology. – 2012. – Vol. 22. – P. 645-650.
- 198 Pranda P., Prandova K., Hlavacek V. Combustion of fly-ash carbon Part I. TG/DTA study of ignition temperature // Fuel Processing Technology. – 1999. – Vol. 61, No. 3. – P. 211-221.
- 199 Zhang B. Investigation on the ignition, thermal acceleration and characteristic temperatures of coal char combustion / B. Zhang, P. Fu, Y. Liu, F. Yue, F. Chen, H. Zhou, C. Zheng // Applied Thermal Engineering. – 2017. – Vol. 113. – P. 1303-1312.
- 200 Du, R. A sectioning method for the kinetics study on anthracite pulverized coal combustion / R. Du, K. Wu, L. Zhang, D. Xu, C. Chao, D. Zhan // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol. 130. – P. 2293-2299.
- 201 Cahyadi, C. Predicting behavior of coal ignition in oxy-fuel combustion / C. Cahyadi, A. Surjosatyo, Y.S. Nugroho // Energy Procedia. – 2013. – Vol. 37. – P. 1423-1434.
- 202 Essenhigh, R.H. Ignition of Coal Particles: A Review / R.H. Essenhigh, M.K. Misra, D.W. Shaw // Combustion and Flame. – 1989. – Vol.77. – P. 3-30.
- 203 Jayaraman, K. Thermogravimetric and mass spectrometric (TG-MS) analysis and kinetics of coal-biomass blends / K. Jayaraman, M.V. Kok, I. Gokalp // Renewable energy. – 2017. – Vol. 101. – P. 293-300.
- 204 WangG., Zhang J., Shao J., Liu Z., Zhang G., Xu T., Guo J., Wang H., Xu R., Lin H. Thermal behavior and kinetic analysis of co-combustion of waste biomass/low rank coal blends // Energy Conversion and Management. – 2016. – V.124. – P.414-426.

205 DasT., Baruah B.P., Saikia B.K. Thermal behaviour of low-rank Indian coal fines agglomerated with an organic binder // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – V.126. – P.435-446.

206 Лыгина, Е.С. Особенности изучения термодеструкции твердых и жидких органических углесодержащих продуктов методом термогравиметрии / Е.С. Лыгина, А.Ф. Дмитрук, Л.Я. Галушко, С.Б. Любчик, В.Ф. Третьяков // *Химия твердого топлива*. – 2009. – № 3. – С. 58-74.

207 López, F.A. Kinetics of the Thermal Degradation of Granulated Scrap Tyres: A Model-free Analysis. / F.A. López, A.A. El Hadad, F.G. Alguacil, T.A. Centeno, B. Lobato // *Materials Science*. – 2013. – Vol. 19, No. 4. – P. 403-408.

208 Starink, M.J. // The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta*. – 2003. – Vol. 404. – P. 163-176.

209 Vyazovkin S. A., K. Burnhamb J.M., Criadoc L.A., Pérez-Maquedac C., Popescud N., Sbirrazzuolie // ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / *Thermochimica Acta*. – 2017. – Vol. 505. – P. 1-19.

210 Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1965; – Vol.38. – P.1881-1886. doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>

211 Ozawa T. Thermal analysis – review and prospect // *Thermochimica Acta*. – 2000. – V. 355. – P. 35–42.

212 Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate nonlinear regression // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2000. – V. 60. – P. 641–658.

213 Opfermann J., Wilke G., Ludwig W. et al. Thermische Analyseverfahren in Industrie und Forschung // VI. Herbstschule Meisdorf. Jena: Friedrich-Schiller-Universität, 1991. P. 51–79.

214 Киселева Д. В., Садыкова Н. О. // Кинетический анализ термогравиметрических данных ископаемых костных остатков / Ежегодник-2009, Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 157, –2010. с. 336–339

215 Yi Qu., Aimin Li., Dong Wang, Lei Zhang, Guozhao Ji. Kinetic study of the effect of in-situ mineral solids on pyrolysis process of oil sludge // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. Vol.374. – P.338-346 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.183>

216 Чалов К.В. Каталитический пиролиз нефтешламов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.04. - М., 2013. - 18 с.

217 Чалов К.В., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Влияние хлоридов металлов на процесс пиролиза нефтесодержащих отходов // *Химическая промышленность сегодня*. – 2013. – № 9. – С. 8-11

218 Shin S., Im S.I., Nho N.S., Lee K.B. // Kinetic analysis using thermogravimetric analysis for nonisothermal pyrolysis of vacuum residue. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – V.126, – №2. P. 933–941. doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5568-6>

- 219 Чалов К.В., Луговой Ю.В., Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю. Кинетическое исследование процесса пиролиза нефтесодержащих отходов в присутствии хлорида кобальта // Вестник ТВГУ. Серия «Химия». – 2015. – №4. С. 52-59.
- 220 ГОСТ 33-2016 Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости (с изменением №1, с поправкой). – Введ. 2018-28-08. – М.: Стандартинформ, 2021. – 35 с.
- 221 ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности (с изменением №1, с поправкой). – Введ. 1987-01-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 41 с.
- 222 Тянах С., Тусипхан А., Гюльмалиев А. М., Ма Фэн-Юнь, Байкенова Г. Г., Кайкенов Д. А., Халитова А. И., Байкенов М. И. // Кинетическое изучение термического разложения первичной каменноугольной смолы в присутствии катализаторов с нанесенными на микросиликат оксидами никеля, кобальта и железа // Химия твердого топлива. – 2022. – № 1. С. 19–27. DOI: 10.31857/S002311772201008X [Solid Fuel Chemistry, 2022, Vol. 56, No. 1, PP. 29–36.]
- 223 Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. // Задачи и вопросы по аналитической химии. — М.: Мир, 2001. — 267 с.
- 224 Лурье Ю.Ю.Справочник по аналитической химии – М.: Изд-во Химия, 1989. – 448 с.
- 225 Черновьянц М.С. // Систематические и случайные погрешности химического анализа. Учебное пособие для вузов – М.: ИКЦ «Академкнига» – 2004. – 157 с.
- 226 Букварева О.Ф., Бухаркина Т.В. Кинетика и термохимия процессов термодеструкции углеродсодержащих веществ. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2001. – 27 с.
- 227 Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ, 2003. – 556 с.
- 228 Папков В.С., Слонимский Г.Л. Микротермогравиметрический анализ термодеструкции полимеров // Высокомолекулярные соединения. – 1966. – Т. 8, №1. – С. 80-87.
- 229 Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. – М.: Металлургия, 1984. – 201 с.
- 230 Янке Е., Эмде Ф. // Таблица функции. М.: Физматгиз. – 1959. – 420 с.
- 231 Du Z., Sarofim A.F., Longwell J.P. // Energy and Fuels. – 1990. – V. 4. – P. 296.
- 232 Тянах С., Тусипхан А., Амангелди А.А., Кильбай М.А. Микросиликум – катализатор для процесса гидрогенизации антрацена // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (г. Томск, 17–20 мая 2021 г.). Томский

политехнический университет. – Т.1. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2021. – С.255-256

233 ГОСТ 2642.2-2014 Введен в действие на территории Республики Казахстан с 01.01.2016 года (приложение к приказу Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерство по инвестициям и развитию РК от 30 декабря 2015 года № 276-од).

234 Тянах С., Абдрахманов Н.Н. // Кинетика термической деструкции первичной каменноугольной смолы в присутствии микросиликата содержащий Ni, Co, Fe. Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера (г. Томск, 16-19 мая 2022г.) Томский политехнический университет. – Т.2. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2022. – С.24-25.

235 Tyanakh S., Baikenov M., Tusipkhan A., Aitbekova D., Balpanova N., & Yun M. F. // Kinetic study of the thermolysis process of oil sludge (Atasu-Alashankou) with nickel, cobalt and iron deposited on microsilicate. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – Vol.6 – №2(116). – 2022. – P. 19-24. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.255666>

236 Фетисова О. Ю., Микова Н. М., Тарана О. П. // Оценка применимости модельных и безмодельных методов кинетического анализа неизотермического пиролиза коры пихты. Кинетика и катализ. – 2020. – Т. 61. – № 6. С. 804–811

237 Flynn J. H., Wall L. A. (1966). A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. – 1966. – Vol. 4. – №5. – P. 323–328. doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>

238 Doyle, C. D. // Kinetic analysis of thermogravimetric data. Journal of Applied Polymer Science, – 1961. – Vol.15. – №5.– P. 285–292. doi: <https://doi.org/10.1002/app.1961.070051506>

239 Tyanakh S., Baikenov M.I., Ma Feng Yun, Khamitova T. O., & Kochegina E.V. // Kinetic of Oil Sludge Thermolysis Process in Presence of Nickel, Cobalt and Iron-Supported Microsilicate. Polish Journal of Chemical Technology. – 2023. – №3(25) – P.101-109 <https://doi.org/10.2478/pjct-2023-0030>

240 Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E. // J.Amer.Chem.Soc.- 1940.- Vol.62 – P.1723

241 Lapidus A. Krylova A., Rathousky J., Zukal A., Jancakova M.// Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen on impregnated cobalt catalysts II: Activity of 10% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 10% Co/SiO<sub>2</sub> catalysts in Fischer-Tropsch synthesis // Applied Catalysis A: General. – 1992. – V.80. – P.1.

242 Fierro G. Jacono M. Lo, Inversi M., Dragone R., Porta P.. TPR and XPS study of cobalt–copper mixed oxide catalysts: evidence of a strong Co–Cu interaction // Topics in Catalysis. – 2000. – V.10. – P.39.

243 Jacobs G. Das T., Zhang Y., Li J., Racoillet G., Davis B. // Deactivation of a Ru promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for FT Synthesis // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 223. – P. 263.

244 Ji Y., Duan A., Jiang G., Liu J. // Comparative Study on the Formation and Reduction of Bulk and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Cobalt Oxides by H<sub>2</sub>-TPR Technique // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V.113. №17. – P. 7186.

245 Красногорская Н.Н., Магид А.Б., Трифонова Н. А. // Нефтегазовое дело. 2004. Т.2, № 1. С. 217–222.

246 Биккулов А.З., Нигматуллин Р.Г., Камалов А.К., Шолом В.Ю. // Органические нефтяные отложения и их утилизация. Уфимск. гос. авиац. ун-т: Уфа. 1997. 180 с.

247 Жаров О.А., Кривошеин А. К., Смирнов С.В. // Современные Российские технологии. Эколайн: Ярославль, 2003. Т.2. 189 с.

248 Chalov K.V., Lugovoy Yu.V., Doluda V.Yu. et all // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 238. P. 219–226

249 Tyanakh S., Baikenov M.I., Gulmaliev A.M., Ma Feng-Yun, Musina G., Khamitova T.O., Bolatbay A.N. // Kinetics of Thermolysis of a Low-Temperature Tar in the Presence of a Catalyzer Agent with Deposited Metals // Bulletin of the University of Karaganda Chemistry. – 2022. – Vol. 108, №4. – P. 89-98. <https://doi.org/10.31489/2022Ch4/4-22-19>

250 Тянах С. Мусина Г., Булаш Ж., Абдрахманов Н.Н., Сейтжан Р.С. Кинетика термической деструкции низкотемпературной смолы каталитической добавкой с нанесенными металлами // Химические технологии функциональных материалов: материалы VIII Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. 28-29 апреля 2022 г. – Алматы: Қазақ университеті. – 2022. –С. 272-273

251 Tyanakh S., Baikenov M.I., Ma Feng-Yun, Fomin V.N., Baikenova G.G., Ashimhanov A.S., & Seitzhan R.S. // Determination of Optimal Conditions for Catalytic Hydrogenation of Oil Sludge (Atasu-Alashankou). Eurasian Journal of Chemistry. – 2023. – №2(110). – P. 139-146. <https://doi.org/10.31489/2959-0663/2-23-15>

252 Tyanakh S., Satybaldin A., Tusipkhan A., Seitzhan R., Baykenova G., Karabekova D., Baykenov M. // Determination of optimal conditions for processing oil bottom sediments using electrohydraulic effect. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – Vol.5 – №6(113). – 2021. – P.30–38. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.241763>

253 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. Алма-Ата: Наука, 1994. 371 с.

254 Фомин В.Н., Ковалева А.А., Алдабергенова С.К. // Использование многофакторных переменных в вероятностно-детерминированном планировании эксперимента. Вестник Карагандинского университета. Серия Химия. — 2017. — № 3 (87). — С. 91–100.

255 Малышев В. П., Каткеева Г. Л., Зубрина Ю. С., Оскембеков И. М., Гизатуллина Д. Р. // Разработка комплексной вероятностно-детерминированной модели процессов измельчения и флотации. Комплексное использование минерального сырья. – 2017. – № 1. – С. 47-53

256 Беляев С.В., Малышев В.П. Пути развития вероятностно-детерминированного планирования эксперимента // Комплексная переработка минерального сырья Казахстана: состояние, проблемы, решения: сб. тр. – Алматы, 2008. – Т. 9. – С. 599-633.

257 Программа для обработки данных вероятностно-детерминированного планирования эксперимента "ВДПЭ", Авт. Свид. РК №26 от 01.10.2018.

258 Tyanakh S., Baikenov M. I., Feng-Yun Ma, Gulmaliev A.M. and Malyshev V. P. // Viscosity model for the middle fraction of Atasu-Alashankou oil sludge. *Mendelev Communications*. – 2024. – Vol. 34. – №3. – PP.446-449. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.04.043>

259 Макашева А.М. Кластерно-ассоциатная модель вязкости и методы определения ее параметров // Комплексное использование минерального сырья. – 2020. – № 2(313). – С. 27-37. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.14>

260 Makasheva A.M., Malyshev V.P. Cluster-Associate Model for the Viscosity of Sodium Fluoride in Comparison with the Frenkel Model // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2021. – V.2. – P.176-180. <https://doi.org/10.1134/S0036029521020154>

261 Малышев В.П., Турдукожаева А.М. Уточнение кластерно-ассоциатной модели вязкости расплавов на основе учета влияния температуры на степень ассоциации кластеров // *Расплавы*. – 2011. – № 6. – С. 72-79.

262 Malyshev V.P., Bekturganov N.S., Turdukozhaeva A.M. Viscosity, fluidity and density of substances as a measure of their chaotization. - *Moscow: Scientific World*. – 2012. – p.288.

263 Макашева А.М., Бекбаева Л.А. Кластерно-ассоциатная модель вязкости сплава свинец-олово в сопоставлении с моделью Френкеля-Андрате // *Вестник КазНИТУ*, 2021. – Т. 143, № 2. – С. 134-145. <https://doi.org/10.51301/vest.su.2021.i2.18>

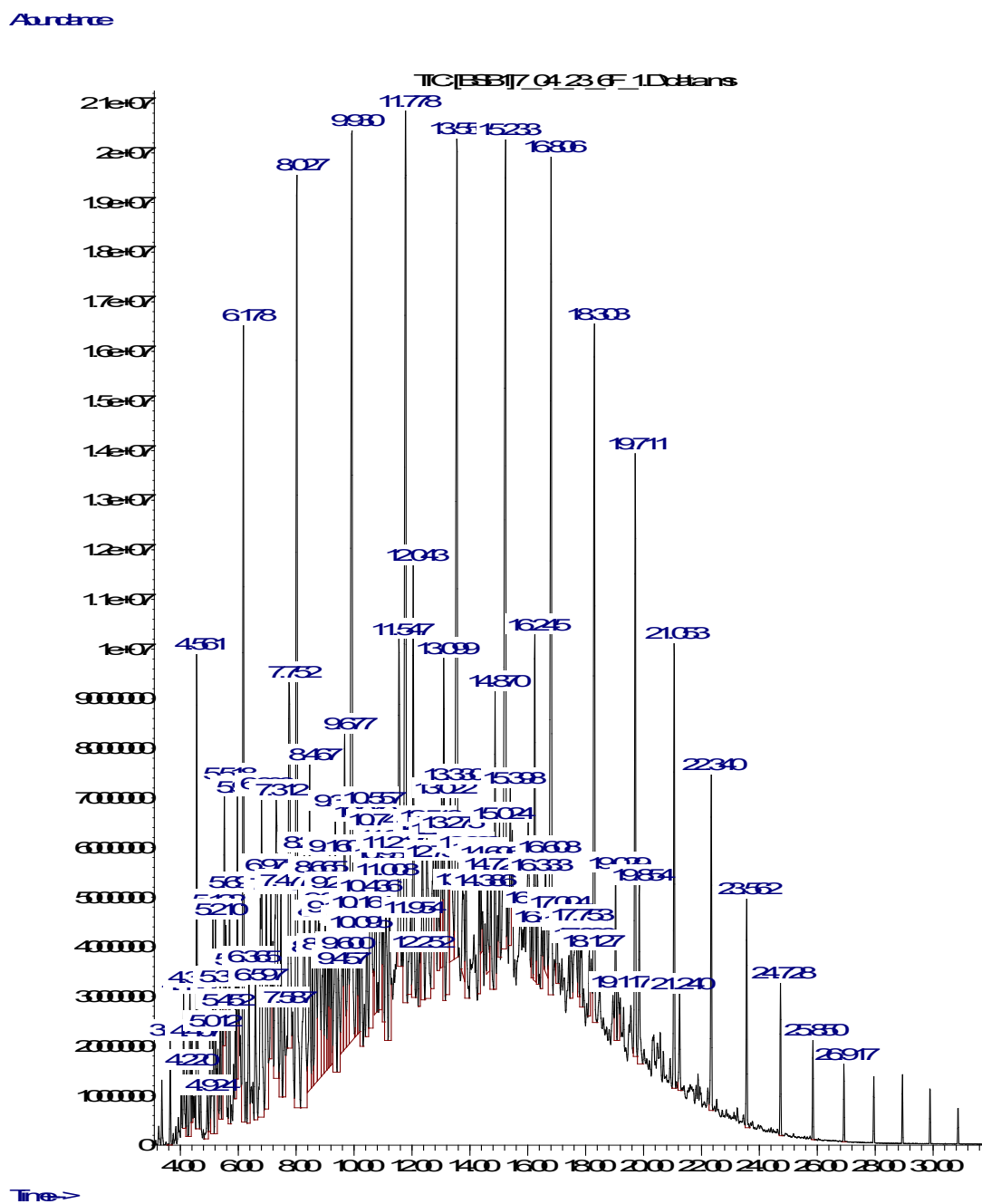
264 Бекбаева Л.А., Малышев В.П., Мамяченков С.В., Макашева А.М. Кластерно-ассоциатная модель вязкости карбоната калия // Комплексное использование минерального сырья, 2022. – № 2. – С. 93-98. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.22>

265 Malyshev V.P., Makasheva A.M. Relationship between the cluster theory of liquids and the Frenkel-Andrade viscosity model. *Russ Chem Bull*. – 2020. – Vol.69. – PP.1296-1305 <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2901>



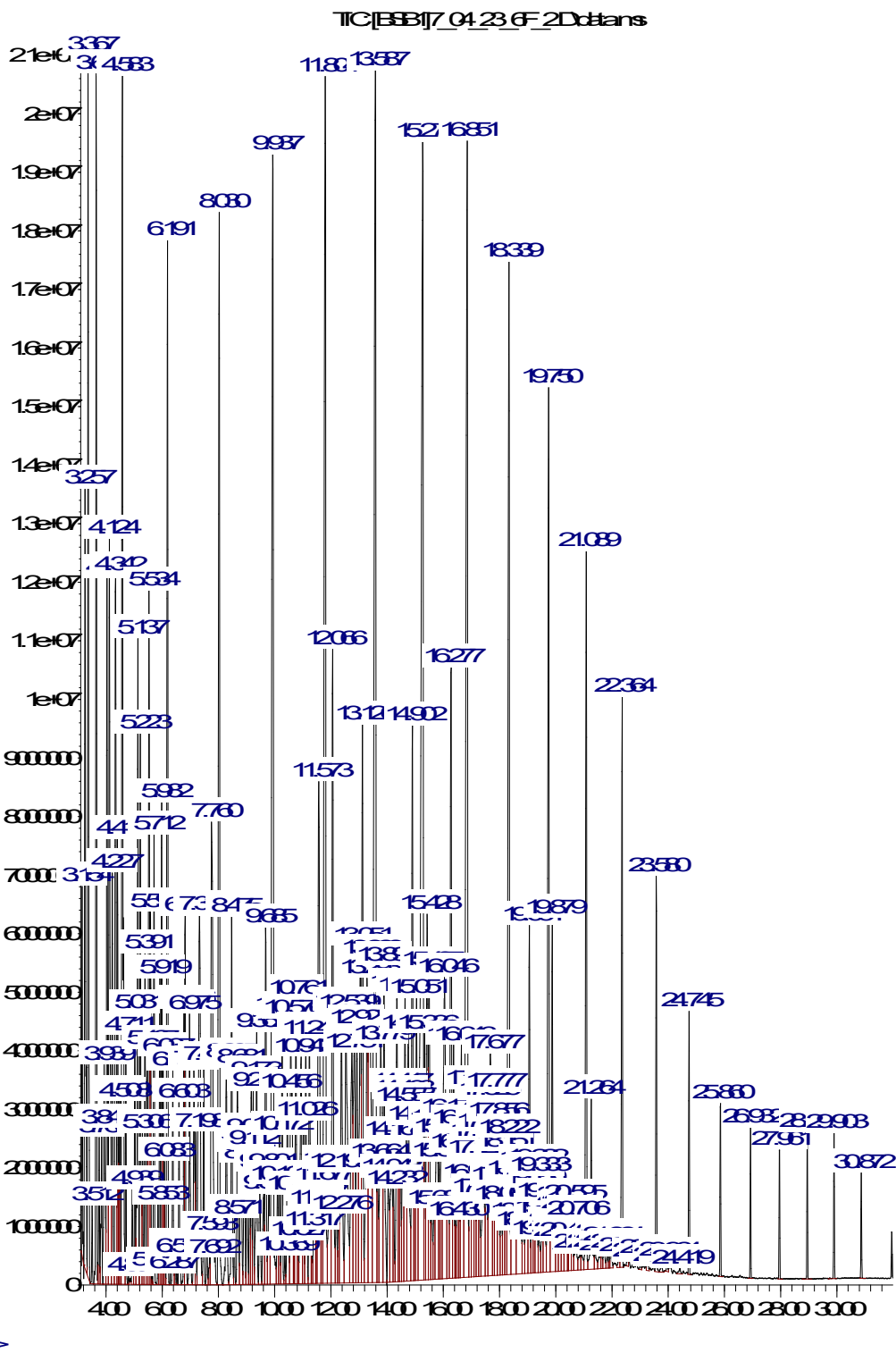
## Қосымша А

Мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу гидрогенизатының жеңіл және орта фракцияларының хроматограммалары

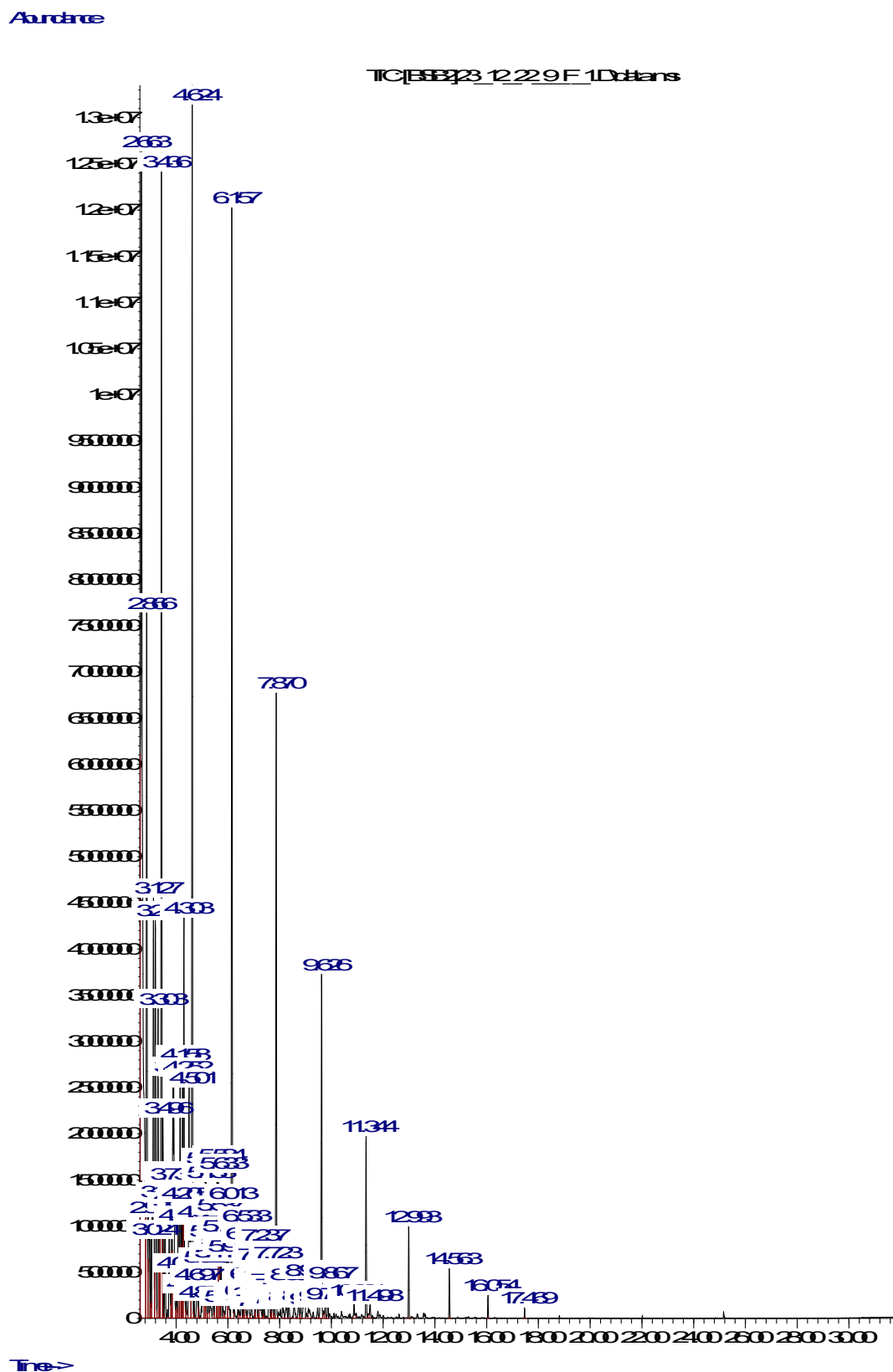


Сурет А.1 – Мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизатының 200°С дейінгі фракциясының хроматограммасы (катализатор 1% кобальт пен 1,5% никель)

Abundance

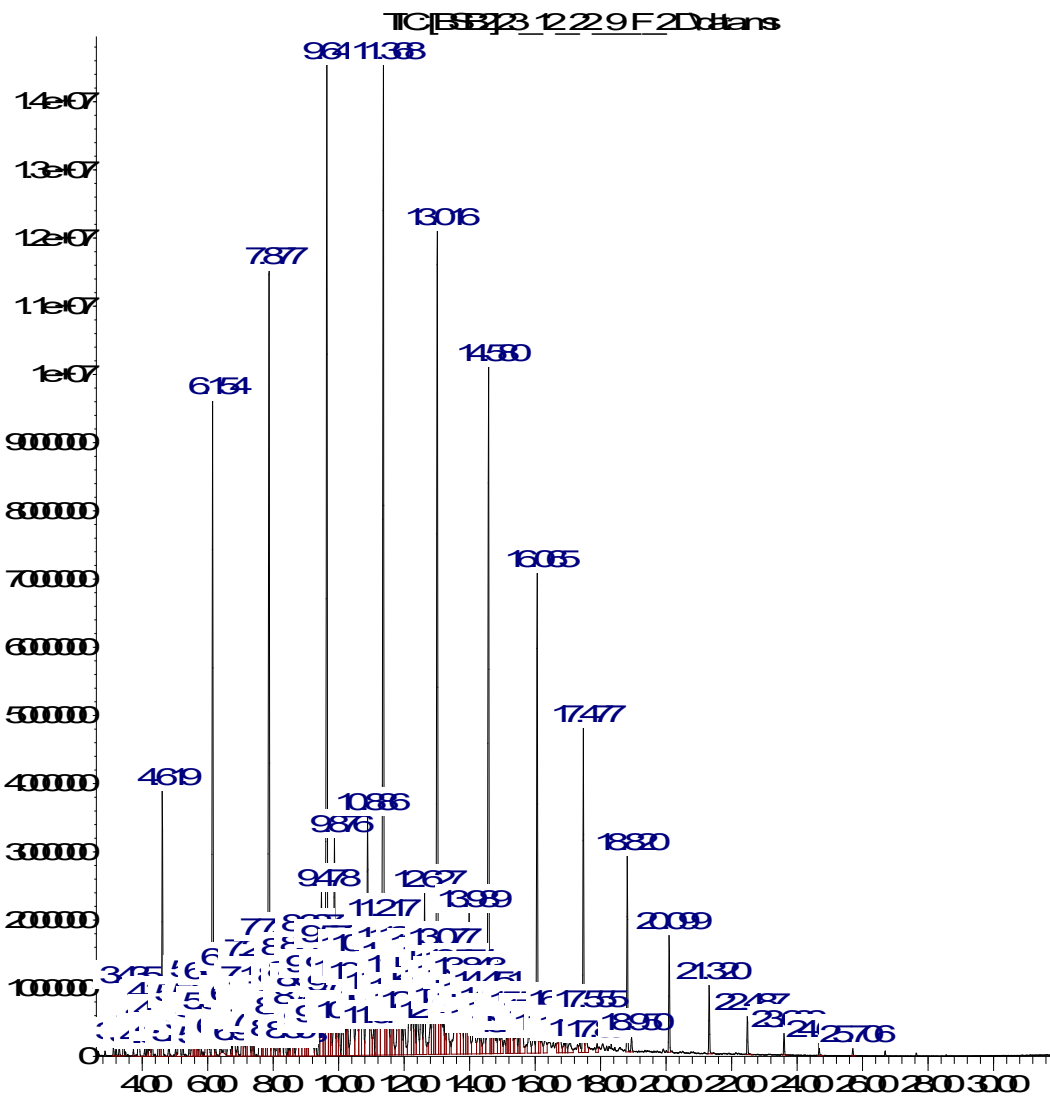


Сурет А.2 – Мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизатының 200°С-350°С аралығындағы фракциясының хроматограммасы (катализатор 1% кобальт пен 1,5% никель)



Сурет А.3 – Мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизатының 200°С дейінгі фракциясының хроматограммасы (катализатор 1% никель)

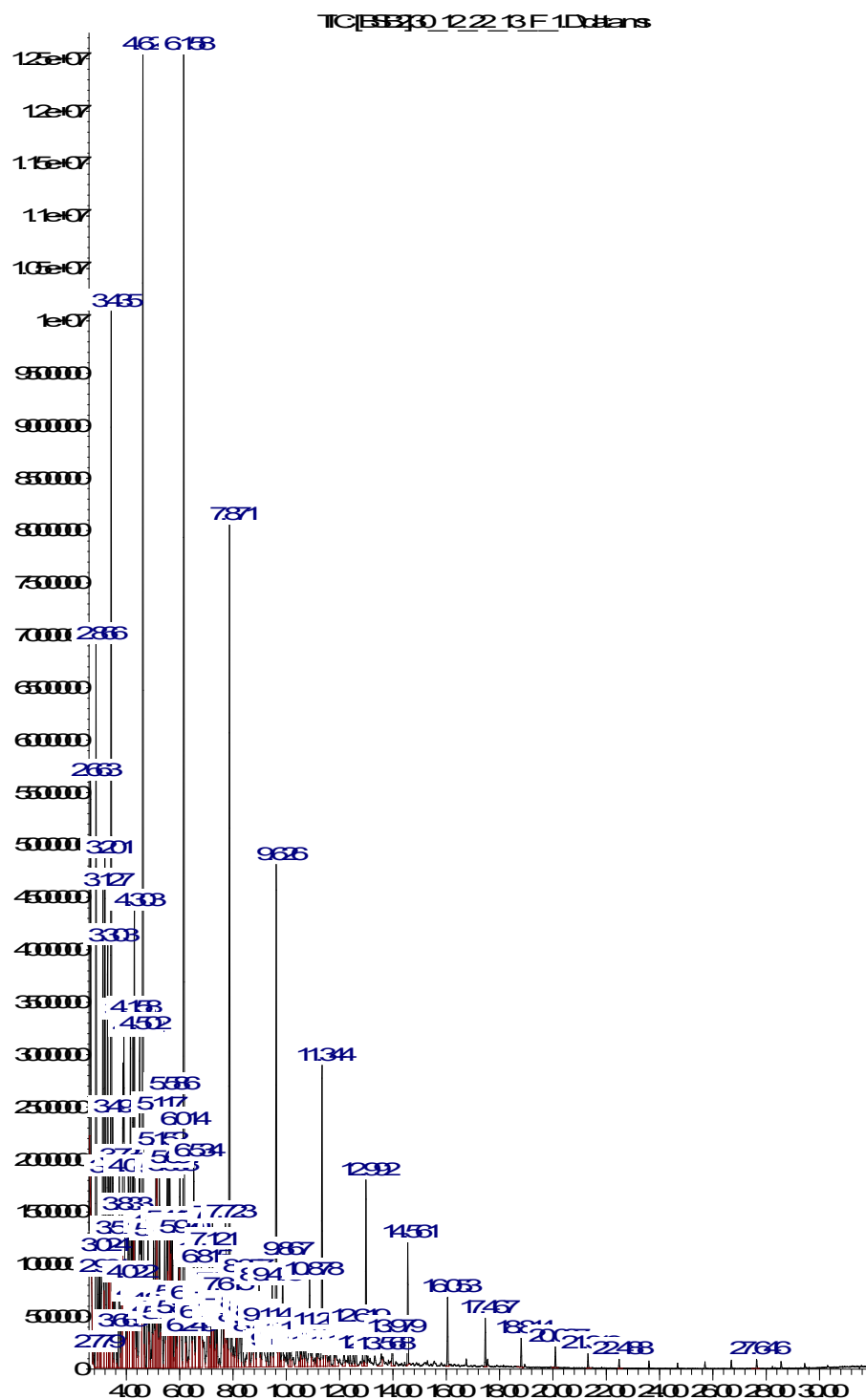
Abundance



Time>

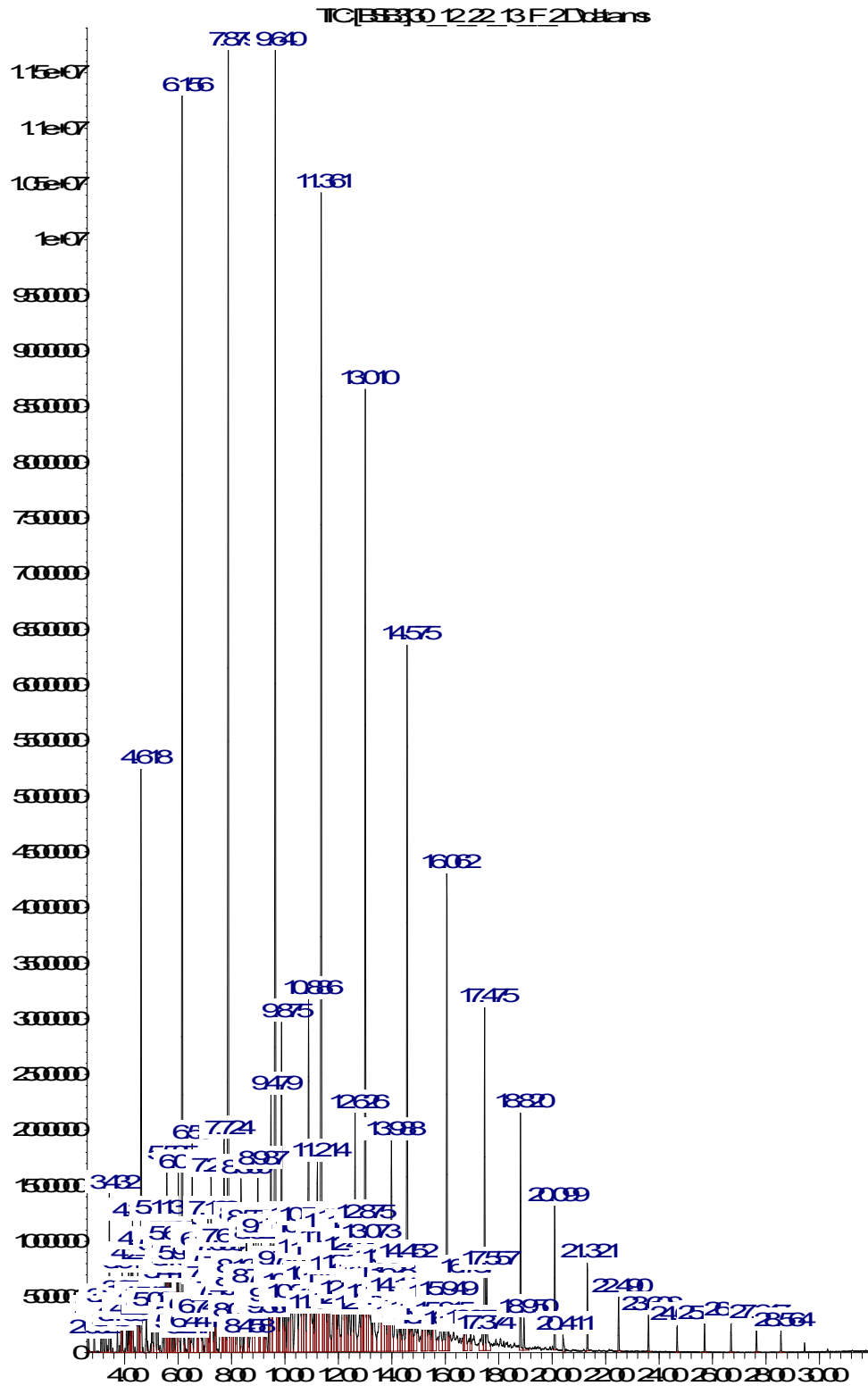
Сурет А.4 – Мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизатының 200°С-350°С аралығындағы фракциясының хроматограммасы (катализатор 1% никель)

Aundance



Сурет А.5 – Мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизатының 200°C дейінгі фракциясының хроматограммасы (катализаторсыз)

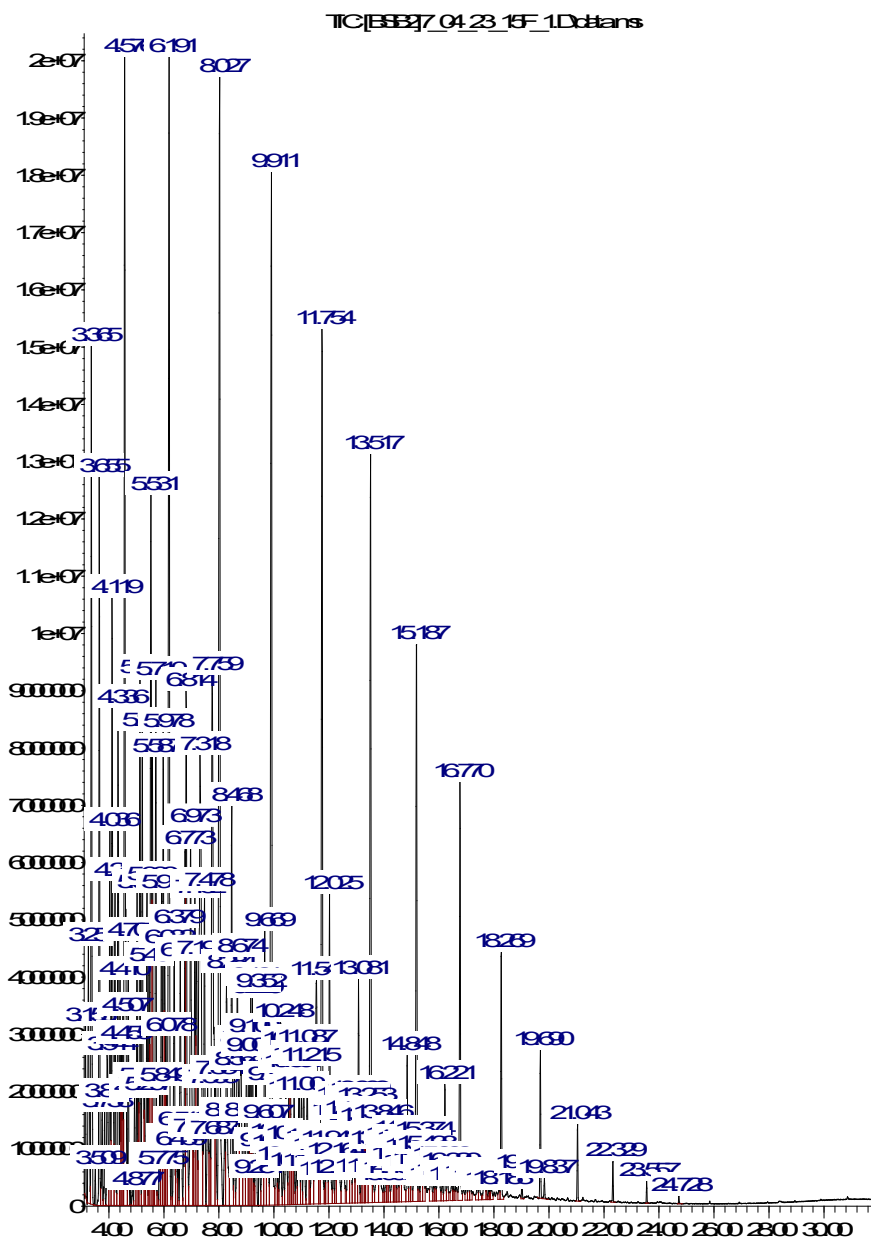
Abundance



Tm>

Сурет А.6 – Мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизатының 200°С-350°С аралығындағы фракциясының хроматограммасы (катализаторсыз)

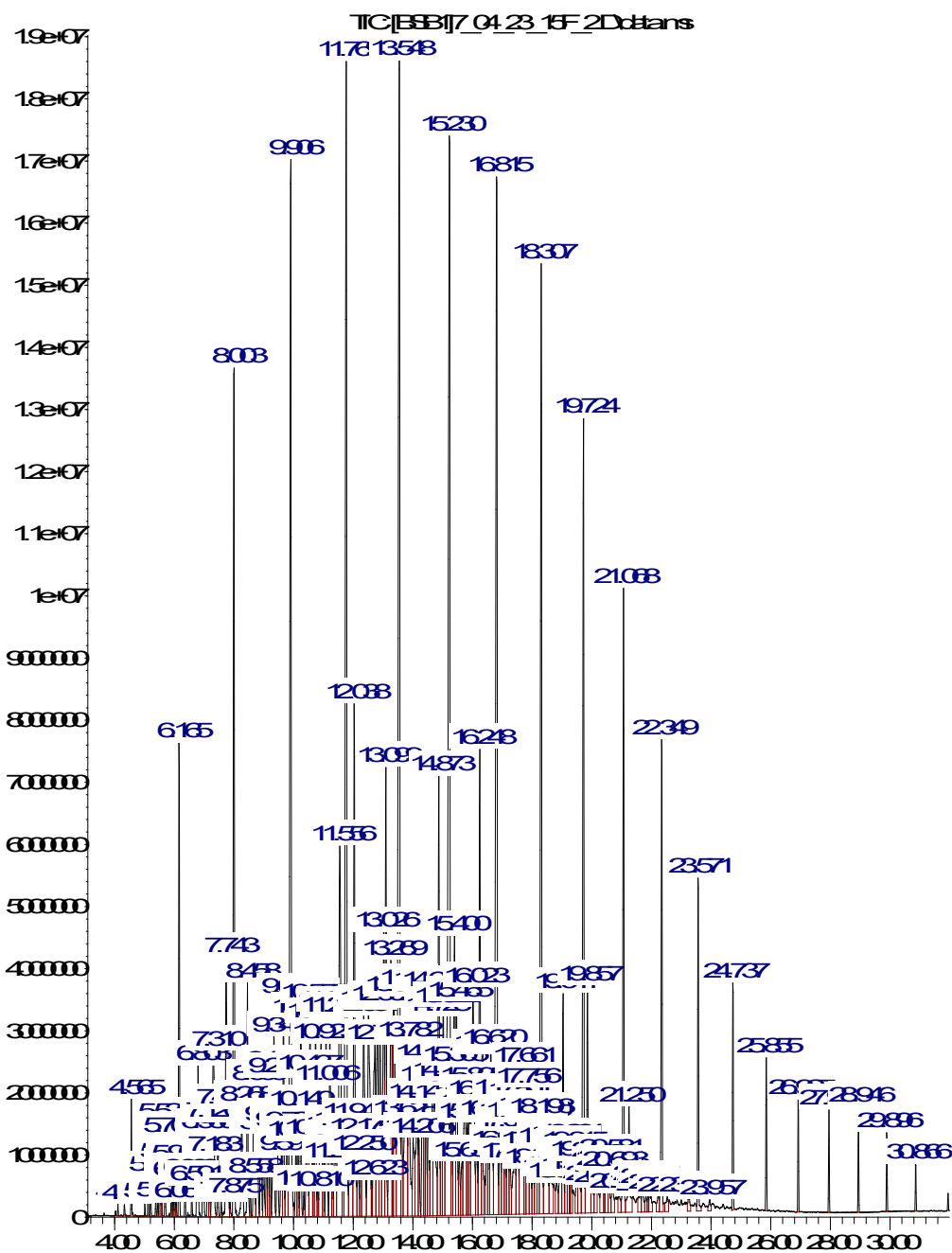
Abundance



Time>

Сурет А.7 – Мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизатының 200°C дейінгі фракциясының хроматограммасы (катализатор 1% кобальт)

Abundance



Time>

Сурет А.8 – Мұнай шламы (Атасу-Алашанькоу) гидрогенизатының 200°С-350°С аралығындағы фракциясының хроматограммасы (катализатор 1% кобальт)