

Әуезоватындағы Оңтүстік Қазақстан Мемлекеттік университеті

ӘОЖ 661.63:662.613

Қолжазба құқығында

УСЕРБАЕВА БАНУ АБДРАЙМОВНА

**Оңтүстік Қазақстанның бентонитті сазбалшығынан көпфункционалды
адсорбенттер алу технологиясын жасақтау**

6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесші
Техника ғылымдарының кандидаты,
доцент
Тлеуова С.Т.

Шетелдік ғылыми кеңесші
Техника ғылымдарының кандидаты,
профессор
Лавров Б.А.
(Санкт-Петербург МТУ)

Қазақстан Республикасы
Шымкент, 2022

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
АНЫҚТАМАЛАР	5
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	6
КІРІСПЕ	7
1 ӘДЕБИЕТКЕ ШОЛУ	11
1.1 Қазақстан бентонитті саздарының физика-химиялық ерекшеліктері.	11
1.2 Ағынды суларды әртүрлі қоспалардан сорбциялық тазарту.....	16
1.3 Мұнай шламының түзілуі және олардың сипаттамасы.....	20
1-бөлім бойынша тұжырым	24
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	25
2.1 Физика-химиялық талдау әдістері.....	25
2.2 Саздардың физика-химиялық сипаттамаларын талдау.....	29
2.3 Сорбциялық материалдардың негізгі физика-механикалық және физика-химиялық қасиеттерін анықтау	30
2.4 Бентониттерді қышқылдық белсендіру.....	38
2.5 Құрамында фенолы бар қалдық сулардың құрамы мен физика – химиялық қасиеттерін зерттеу.....	40
3 ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ТАЛДАУ НӘТИЖЕЛЕРІ	46
3.1 Оңтүстік аймақтағы бентониттер мен қиын балқитын саздардың физика-химиялық ерекшеліктері.....	46
3.2 Қайта өңдеу және қоршаған ортаны қорғау үшін мұнай шламының физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу.....	54
3.3 Жергілікті саз негізіндегі модификацияланған сорбенттердің физика-механикалық ерекшеліктері.....	60
3-бөлім бойынша қорытынды.....	61
4 ТЕХНОГЕНДІ ҚАЛДЫҚТАРДЫ ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП, БЕНТОНИТТІ САЗДАРЫНАН СОРБЕНТТЕР АЛУ ПРОЦЕСІН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ	63
4.1 Табиғи бентонит және мұнайшламы құрамындағы заттардың әрекеттесу реакцияларын термодинамикалық зерттеу.....	63
4.2 Жұмыс жүйесіндегі элементтердің тепе-теңдік таралу дәрежесіне температура мен компоненттердің қатынасының әсерін зерттеу.....	70
4.3 Химиялық өндірістердің ағынды суларын сорбция әдісімен экологиялық залалсыздандырудың зерттеулері.....	72
4-бөлім бойынша қорытынды.....	76
5 СОРБЦИЯЛЫҚ ТАЗАЛАУ ҮРДІСІН МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ, КИНЕТИКАЛЫҚ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫН АНЫҚТАУ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ СҰЛБАСЫН ДАЙЫНДАУ	78
5.1 Химия өндірісіндегі ағынды суларды сорбциялық тазартуды математикалық жоспарлау.....	78
5.1.1 Мұнай өңдеу зауытының ағынды суларының экологиялық	

	инженериясын математикалық модельдеу.....	79
5.2	Минералды тыңайтқыштар өндірісінің ағынды суларын сорбциялық тазартудың экологиялық инженериясын математикалық модельдеу...	84
5.3	Табиғи сорбенттерді пайдаланып мұнай өңдеудің ағынды суларын сорбциялық тазартудың кинетикалық заңдылықтары.....	89
5.4	Қолданылған сорбенттердің физика-химиялық сипаттамасы.....	97
5.5	Көпфункционалды сорбенттерді дайындаудың технологиялық сызбасы	100
	5-бөлім бойынша қорытынды.....	103
6	АҒЫНДЫ СУЛАРДЫ ТАЗАРТУДА КӨПФУНКЦИОНАЛДЫ СОРБЕНТТЕРДІ ПАЙДАЛАНУДЫҢ ЭКОНОМИКАЛЫҚ ТИІМДІЛІГІН ЕСЕПТЕУ.....	104
6.1	Жергілікті бентониттер негізіндегі сорбенттердің өзіндік құнын есептеу	104
	6-бөлім бойынша қорытынды.....	108
	ҚОРЫТЫНДЫ.....	109
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....	111
	ҚОСЫМША А Қыңрақ кен орны бентонитінің рентгенограммасы.....	119
	ҚОСЫМША Ә Ленгір кен орнының қиын балқитын сазының рентгенограммасы.....	120
	ҚОСЫМША Б Мұнай шламының рентгенограммасы.....	121
	ҚОСЫМША В $Al_2O_3 - 0,5SiO_2 - C_2H_6 - O_2$, жүйесінің қосылыстарының сандық таралуының температураға тәуелділігі.....	122
	ҚОСЫМША Г $Al_2O_3 - 2SiO_2 - C_2H_6 - O_2$, жүйесінің қосылыстарының сандық таралуының температураға тәуелділігі.....	123
	ҚОСЫМША Ғ - Сынақ актiсi «Казфосфат».....	124
	ҚОСЫМША Д –Фосфорқұрамды шламдардан фосфорды бөліп алу үшін сорбентті алу тәсілі. Пайдалы модель патенті.....	127
	ҚОСЫМША Е – Фосфорқұрамдас ақаба суды тазалуға арналған сорбент алу тәсілі. Пайдалы модель патенті.....	128
	ҚОСЫМША Ж – Ағынды суларды фенолдан тазартудың тәжірибелік мәліметтерін өңдеу нәтижелері.....	129
	ҚОСЫМША З - Ағынды суларды формальдегидтен тазарту бойынша тәжірибелік мәліметтерін өңдеу нәтижелері.....	130
	ҚОСЫМША И -Ағынды суларды механикалық қоспалардан тазарту бойынша тәжірибелік мәліметтерін өңдеу нәтижелері.....	131

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесідей стандарттарға сілтемелер жасалынды:
МЕМСТ 16190-70. Сусымалы тығыздықты анықтау әдісі.
МЕМСТ 16187-70. Сорбенттер. Фракциялық құрамды анықтау әдісі.
МЕМСТ 16188-70. Сорбенттер. Тозуға төзімділікті анықтау әдісі.
МЕМСТ21283-93. Бентонит сазы. Адсорбция көрсеткішін және катион алмасу сыйымдылығын анықтау әдістері.

АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар қолданылған:

Сорбент – абсорбент, адсорбент, ион алмастырғыш материалдар мен комплекс түзгіштер түрінде газ, бу және еріген заттарды таңдамалы сіңіру үшін қолданылатын қатты немесе сұйық заттар.

Алюмосиликаттар – силикаттар класындағы минералдар тобы; қос элементті алюмокремний қышқылдарының тұздары. Кристалдық құрылымының негізін кремний-оттек тетраэдрі (SiO_4) мен алюминий-оттектетраэдрі (AlO_4) қалайды. Бұл екі тетраэдр бір-бірімен ортақ оттек атомымен байланысқан.

Текстура – затты механикалық жылулық, магниттік немесе электрлік әсерлермен жасақтау процесінде онда пайда болатын қасиеттердің анизотропиясы

Термодинамика – бұлжылу, жұмыс және температура ғылымы. Химиялық термодинамика химиялық реакциялардағы энергияны трансформациялауды және химиялық жүйелердің пайдалы жұмысын орындау мүмкіндігін зерттейді.

Сорбция – қоршаған ортадан әртүрлі заттарды қатты немесе сұйық заттардың сіңіруі процесі. Ортадағы сіңірілуші затты сорбат, сіңіруші қатты зат немесе сұйықтық – сорбент деп аталады.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ҚР	– Қазақстан Республикасы
МЕМСТ	– мемлекеттік стандарт
ΔG_T	– Гиббс энергиясы, кДж/моль
T, K	– Кельвин бойынша градус
ΔH	– реакцияның жылулық эффектісі, кДж/моль
M	– мольдік қатынас
τ	– үрдістің ұзақтығы, мин
E	– үрдістің «жуықтама» белсенділік энергиясы
ΔS_T	– энтропия, кДж/мольК
РЭМ	– растрлы электронды микроскопы
m	– масса, г
ДТА	– дифференциалды-термиялық талдау
P	– қысым, Па
d	– диаметр, мм
E	– белсендіру энергиясы, кДж/моль
ρ	– тығыздық, кг/м ³
V	– көлем см ³ , м ³
Дж, кДж	– джоуль, килоджоуль
H	– энтальпия, Дж
α	– %
τ	– үрдістің ұзақтылығы, сағ, мин
t	– температура

КІРІСПЕ

Тақырыптың өзектілігі. Қазақстан Республикасының Экологиялық кодексіне сәйкес қоршаған ортаны өндіріс қалдықтарының залалды әсерінен қорғау мақсатында Оңтүстік өңіріндегі химиялық өндіріс орындарының ағызынды суларын тазарту және қайта өңдеу мақсатында экологиялық таза сорбенттер алу қазіргі таңда өзекті мәселе болып табылады.

Қазақстан аумағында белгілі бір адсорбциялық және каталитикалық қасиеттері бар табиғи алюмосиликаттардың –бентонит, каолинит, опока тәрізді және саз бен саз түзілімдерінің басқа түрлерінің табиғи қорлары бар. Полиминералдылық пен минералданудың жоғары болуына байланысты олар белсендірілген және синтетикалық алюмосиликаттардан сапасы төмен болады.

Сондықтан, адсорбциялық процестерде табиғи алюмосиликаттарды қолдану аясын кеңейту үшін оларды белсендіру бойынша тәжірибелер қажет. Сонымен қатар, табиғи алюмосиликаттарды белсендірудің ұтымды әдісін жасауға басты назар аудару керек.

Бентонит шикізаты өнеркәсіптің кең спектрінде сұранысқа ие. Біздің елімізде бентониттердің минералдық –шикізаттық базасы негізінен төмен және орташа сапалы сілтілі жер бентониттері мен бентонит тәрізді саздармен ұсынылған. Қазақстанның бентониттерге, әсіресе жоғары сапалыға деген жылдық сұранысы 800 мың тоннаны құраса, бентониттер мен бентонит тектес саздардың өз өндірісі 500 мың тоннаға жуықтайды. Қазіргі кезеңде олардың негізінде техникалық-экономикалық көрсеткіштері оңтайландырылған өнім алу үшін сапасыз бентониттерді өңдеудің заманауи технологияларын құру мәселесі өте өзекті болып табылады.

Бентониттердің физика –химиялық қасиеттері, ең алдымен адсорбциялық және катион алмасу қасиеттері негізгі минерал жыныстарын құрайтын монтмориллониттің құрамына және оның құрылымдық ерекшеліктеріне тікелей байланысты. Монтмориллониттің кристаллохимиясы мен құрылымын зерттеу бентониттің генетикалық құрамын, оның құрылымдық ерекшеліктерін, минералдық және элементтік құрамын анықтап қана қоймай, физикалық және технологиялық қасиеттерін болжауға мүмкіндік береді.

Жаңа кен орындарын және белгілі кен орындарын зерттеу кезінде бентониттердің сапасын бағалаудың заманауи минералды–аналитикалық әдістерінің кешенін қолдану бентониттер мен бентонит тәрізді саздардың болуын анықтауға, төмен және орташа сапалы бентониттердің оңай өзгеретін айырмашылықтарын анықтауға, сапасы мен технологиялық қасиеттерін бағалауға, нәтижесінде осы құнды пайдалы қазбаларды пайдалану бағыттарын болжауға мүмкіндік береді.

Диссертациялық жұмыстың тақырыбы Қазақстанның 2050 Даму бағдарламасымен табиғи ресурстарды, оның ішінде су ресурстарын ұтымды пайдалану, геология, қайта өңдеу, жаңа материалдар мен технологиялар, қауіпсіз бұйымдар мен конструкциялар бағытымен байланысты.

Жұмыс М. Әуезов атындағы университетінде 2016-2020 жж: Б-16-02-03 - шикізатты байытудың және өнеркәсіптің әртүрлі салаларының табиғи кен-минералдық ресурстары мен техногендік қалдықтарынан бейорганикалық қосылыстар синтезі өнімдерін алудың баламалы –инновациялық технологияларын жасау жөніндегі зерттеулер бағытында мемлекеттік бюджет бойынша орындалып жатқан ғылыми-зерттеу жұмыстарына сәйкес жүргізілді.

Жұмыстың мақсаты –улы қосылыстармен ластанған өнеркәсіптік ағынды суларды тазалауда сорбенттер ретінде пайдалану үшін Оңтүстік Қазақстанның бентонит саздарынан көпфункционалды сорбенттер алу технологиясын жасау.

Осы мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

–қазақстандағы бентонит шикізатының сапасын бағалаудың минералды-технологиялық критерийлері мен Оңтүстік аймақтың бентонит саздарының айырмашылығын зерттеуге аналитикалық шолу;

–табиғи бентонит пен оның негізінде модификацияланған сорбенттердің құрылымы мен физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу;

– органикалық қосылыстардың қатысуымен сорбциялық минералдардың түзілуін термодинамикалық зерттеу және $Al_2O_3 - 0,5SiO_2 - C_2H_6 - O_2$ мен $Al_2O_3 - 2SiO_2 - C_2H_6 - O_2$ жұмыс жүйелерін термодинамикалық модельдеу және термоөңдеу жағдайында элементтер мен қосылыстардың тепе –теңдік таралуын зерттеу;

– химия өнеркәсібінің ағынды суларын сорбциялық тазарту процесін математикалық жоспарлау;

– химиялық өндірістердің ағынды суларын улы қосылыстардан сорбциялық тазартудың кинетикалық зерттеулері;

– мұнай шламын қосу арқылы жергілікті бентониттер негізінде модификацияланған сорбенттерді алудың ұсынылған технологиялық сызбасын негіздеу және алудың техника-экономикалық көрсеткіштерін есептеу.

Ғылыми жаңалық жұмыс барысында алынған жаңа нәтижелердің жиынтығымен сипатталады, атап айтқанда:

–алғаш рет жұмыс жүйелерінің $Al_2O_3 - 0,5SiO_2 - C_2H_6 - O_2$ және $Al_2O_3 - 2SiO_2 - C_2H_6 - O_2$ қосылыстарының тепе –теңдік таралуына термодинамикалық модельдеу жүргізілді: төмен температуралы аймақта 98% дейін алюминий оксидінің және 58% дейін кремний оксидінің максималды түзілуі байқалғанын көрсетті. Жоғары температуралы аймақта алюмосиликаттың 57%-ға дейін түзілуі байқалады;

–мұнай шламының құрамына тән $-CH_4$, C_4H_{10} , C_6H_6 көмірсутектерінің қатысуымен кальций, магний және натрий алюмосиликаттарының түзілуін термодинамикалық зерттеулер. Гиббс энергиясын есептеу нәтижелері бойынша реакциялардың ықтималдығы келесі қатарды құрайды: $C_6H_6 > C_4H_{10} > CH_4$;

–химиялық өндірістің ағынды суларын сорбциялық тазартудың технологиялық параметрлерін оңтайландыруды математикалық жоспарлауға Стьюдент критерийін қолдану мүмкіндігі көрсетілген, регрессия теңдеуінің сәйкестігін тексеру Фишер критерийі бойынша жүргізілді;

– химиялық өндірістердің ағынды суларын сорбциялық тазартудың кинетикалық зерттеулері В. Яндер теңдеуінің қолданылуының жарамдылығын көрсетті. Фенол мен формальдегидтен сорбциялық тазартудың $E_{\text{көріністі}}$ алынған нәтижелері процестің диффузиялық аймақта жүретінін, ал механикалық қоспалардан тазарту кинетикалық факторлардың әсерімен өтпелі аймақта өтетінін көрсетеді.

Жұмыстың практикалық маңызы. Бентониттердің жоғары химиялық белсенділігі олардың негізіндегі сорбенттердің адсорбциялық қасиеттерін химиялық түрлендіру арқылы бақылауға мүмкіндік туғызады, сондықтан табиғи саздар мен белсендірілген бентониттердің құрылымдық және сорбциялық қасиеттеріне зерттеулер жүргізілді.

Табиғи бентонитті түрлендіруге бағытталған негізде әртүрлі мақсаттағы су объектілерін тазарту үшін Оңтүстік Қазақстанның бентонит саздарынан көпфункционалды адсорбенттер алу технологиялық сұлбасы әзірленді. Жұмыстың практикалық құндылығын толықтыратын «Фосфорқұрамдас ағынды суды тазалауға арналған сорбент алу» №5326 ҚР өнертабыс куәлігі алынды. «Алюмосиликатты сорбенттерді пайдалана отырып, фосфор өндірісінің ағынды суларын тазартуды тәжірибелік-өнеркәсіптік сынау» 31.07.2019 жылы сынау АКТ алынды.

Зерттеу нысаны. Оңтүстік Қазақстанның Қыңрақ және Дарбаза кен орындарының бентониттері және Ленгір кен орнының қиын балқитын саздары, мұнай шламы, химиялық өндірістің ағынды сулары.

Зерттеу әдістері. Жұмысты орындау барысында, заманауи физикалық, химиялық, механикалық, термохимиялық, зертханалық және сынақ жұмыстар жүргізу барысында көптеген заманауи әдістері (спектрлік талдау, рентгенфазалық талдау, эмиссиондық спектр, сандық анықтау) қолданылды. Зерттелетін сынамаларды фазалық талдау, рентгенқұрылымдық талдау көмегімен, растралы микроскопты және ИК-спектроскопия әдісімен іске асырылып, математикалық тұрғыда өңделіп, термодинамикалық және кинетикалық заңдылықтары В. Яндер теңдеуі бойынша есептелінді.

Қорғауға ұсынылған негізгі мәселелер:

1. Құрамында оттегі бар минералды қоспалар мен органикалық қосылыстарға қатысты сорбциялық белсенділікті арттыру үшін Оңтүстік аймақтың табиғи бентонитін модификациялау әдістері.

2. Мұнай шламының құрамына тән органикалық қосылыстардың қатысуымен монтморилониттік құрамды минералдардың түзілуінің термодинамикалық заңдылықтары.

3. Жұмыс жүйелерін термодинамикалық модельдеу әдістері және термоөңдеу кезінде элементтер мен қосылыстардың тепе-теңдік таралуы.

4. Қазақстанның оңтүстік өңірінің табиғи бентониті негізіндегі модификацияланған сорбенттермен химиялық өндіріс ағынды суларын сорбциялық тазартудың оңтайлы технологиялық параметрлерін анықтау әдістері.

5. Химия өнеркәсібінің ағынды суларын сорбциялық тазартудың кинетикалық зерттеулер нәтижелерін формальды кинетикамен өңдеу және процесінің аумағын нақтылау.

6. Мұнай өңдеу қалдықтарын қосу арқылы бентонит негізіндегі көп функциялы түйіршікті сорбенттер алудың технологиялық схемасы

Жарияланымдар туралы мәліметтер. Ғылыми жұмысты зерттеу нәтижелері бойынша 18 мақала, оның ішінде ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитетінің бұйрығымен бекітілген басылымдарда 3 мақала, сілтемелендірудің жоғары индексті рейтингтік журналдарында 1 мақала (Scopus және Web of Science базасына кіретін), Халықаралық ғылыми – практикалық конференцияларда 6 мақала, 5 мақала алыс шетелдердегі халықаралық ғылыми –практикалық конференцияларда жарияланды. Қазақстан Республикасының пайдалы моделіне 3 патент алынды (ПМ өнертабысы №4122. 25.06.2019; №3657 11.02.2019; №5326 28.08.2020).

Автордың жеке үлесі. Диссертацияда ұсынылған нәтижелерді автормен немесе оның тікелей қатысуымен алған. Автор термодинамикалық, зертханалық және кинетикалық зерттеулер жүргізді, нәтижелерді интерпретациялауға, жарияланымдарды дайындауға және конференцияларда баяндама жасауға қатысты.

Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, алты бөлімнен, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен және жеті қосымшадан тұрады. Жұмыс компьютермен терілген 119 беттен тұрады, 44 сурет, 32 кесте және 122 атаудағы библиографиядан құралған.

1 ӘДЕБИЕТКЕ ШОЛУ

1.1 Қазақстан бентонитті саздарының физика-химиялық ерекшеліктері

Бентониттер, бентонитті саздар –(осы саз алғаш рет табылған АҚШ, Монтана штаты, Форт–Бентон қаласы, Fort Benton ауданның атымен аталған) – бұл монтмориллонит минералдар тобына жататын саздар [1]. Бентонит кристаллдарының өлшемі 1 мкм деңгей мөлшерінен төмен және осының нәтижесінде жоғары меншікті бетке ие болады. Бұл минералды қосылыстар геологиялық тарихтың соңғы сатысында 140 млн. жыл бұрын пайда болған. Бентонитті саздардың барлық ірі кен орындары вулкан күлдерінің және туфтардың су асты ыдырауынан пайда болған.

Бүкіл әлемде бентонитті саздардың 5,5 млрд. т қоры бар деп саналады.

Қазақстанда бентониттердің Манрақ (Шығыс Қазақстан), Қызыл-Жар (Батыс Қазақстан), Қынрақ (Оңтүстік Қазақстан) және т.б сияқты ірі кен орындары белгілі.

Көбірек практикалық қызығушылық тудыратын ол жалпы болжамды ресурстары 50 млн. т жуық бентонит саздары кен орындарының Манрақ тобы. Бентониттің жоғары сапасымен Таған (10,6 млн. т) және Динозавр (шамамен 4 млн. т) кен орындары ерекшелінеді [2].

Саздар –бұл сумен пластикалық қоспа түзуге қабілетті ұсақ дисперсті жыныстар, олар кепкен кезде өзіне берілген пішінді сақтайды, ал күйдіргеннен кейін ол тас қаттылығына ие болады. Саздарға табиғи түрінде пластикалық қасиеті жоқ, су сіңірмейтін кейбір тау жыныстары да жатады. Мұндай жыныстарға саздар тобы жатады. Метаморфизм нәтижесінде саздан түзілген сазды тақтатастар ерекше топты құрайды. Сазды өнеркәсіптік пайдалануда келесі қасиеттер ескеріледі: пластикалық, ауа және отқа төзімділік, кеуектілік, отқа төзімділік, агломерация, гигроскопиялық және ісіну, адсорбциялық қасиеттері, байланыстыру қабілеті, ісіну, гидрофильділік.

Жоғары адсорбциялық саздар (бентонит, полигорскит, сепиолит) мұнай өнімдерін, пайдаланылған трансформатор майын, суды зиянды элементтерден тазартуда, электролиттердің коагуляциялық әсеріне төзімді темір рудасының түйіршіктерін, бұрғылау ерітінділерін өндіруде қолданылады. Саздардың бұл тобында бентониттерді ерекше бөліп көрсету керек –құрамында монтмориллонит тобындағы минералдардың кемінде 60%-ын қамтитын байланыстыру қабілеті жоғары, адсорбциялық және каталитикалық белсенділігі бар ұсақ дисперсті саздар [3].

Бентонит саздары әлемнің барлық бұрыштарында кездеседі. Ресейде Герпегеж кен орны (Кабардино-Балқария), Зырян (Орал), "10 –Хутор" (Хакасия), Грузия, Гумбри, Куаиси, Аскания, АҚШ-та Флорида, Джорджия, Алабама, Калифорния, Францияда (Монтмориллон), сондай-ақ Германия, Жапония және Венгрия елдерінде кездеседі.

Қазақстанда бентониттердің Манрақ (Шығыс Қазақстан), Қызыл-Жар (Батыс Қазақстан), Қынрақ (Оңтүстік Қазақстан) және т.б сияқты ірі кен

орындары белгілі. Барлық бентонит саздарынан тек Манрақ (Таған) ең жоғары медициналық талаптарға жауап береді. Таған бентониті Шығыс Қазақстан облысы Ақжар ауданының аумағында орналасқан. Барлау жұмыстарының нәтижесінде бұл кен орнының саздары бентонитті саздар екені анықталды [4].

Манрақ тобындағы бентониттердің (оның ішінде Таған және Диназаврлық кен орындары бар) физика-химиялық қасиеттерін толығырақ зерттеу 1953 жылы Ш.Б. Баталовтың бастауымен басталды [5]. Алмасатын натрий иондарының жоғары құрамымен, майда дисперстілігімен және судағы ісінуімен ерекшелінетін Манрақ кен орнының саз саздары бентониттерге қойылатын барлық талаптарға сай келеді. Бүкіл химиялық құрамы бойынша бұл кен орнының бентониттері сілтілі және сілтілі-жерлі болып бөлінеді.

Бентонит саздарының Таған кен орны Шығыс Қазақстанда Зайсан ойпатында орналасқан. Бентонит саздары –негізінен монтмориллонит тобындағы минералдардан тұратын майда дисперсті саздар. Осы табиғи қосылыстардың байланыстыру қабілеті, адсорбциялық, катализикалық және микробқа қарсы белсенділіктері жоғары [6].

Таған кен орны Манрақ кен орындары тобына кіреді және Қазақстандағы сілтілі және сілтілі жер бентониттерінің ірі нысаны болып табылады.

Н.В. Кирсанова, А.А. Сабитова және басқалардың [7], классификациясы бойынша континенттік жағдайда қалыптасқан терригендік және коллоидты-шөгінді генезис кен орындарының түріне жатады. Бентониттің мұндай шөгінділері тайыз көлдік бассейндерде пайда болды, әдетте олар құмды-алевритті материалдың жоғары қоспасы бар монтмориллониттің салыстырмалы түрде төмен сапасымен (орта есеппен 60-70%) сипатталады.

Манрақ бентониттерінің физика-химиялық қасиеттері және оларды халық шаруашылығында қолдану мүмкіндігі [8-10] жұмыстарында зерттелінген.

Таған кен орнын зерттеу кезінде монтмориллонит сорттарының генезисі мен таралу ерекшеліктері, кен орнының қоры анықталып, бентониттердің табиғи және өндірістік түрлері белгіленді. Далалық зерттеулердің нәтижелері бойынша бентонит саздарының 3 түрі бекітілді: сілтілі, сілтілі жер және фармацевтикалық. Таған кен орнының генезисінің ерекшеліктерімен байланысты монтмориллонит пен бентонит саздарының әртүрлі қасиеттері оларды түрлі өнеркәсіптік технологияларда пайдалануға мүмкіндік береді. Сілтілік бентониттер бұрғылау ерітінділерін алу үшін қолданылады, натрийі жоқ монтмориллониттер -катализаторлар өндірісінде. Фармацевтикалық айырмашылықтары бар 12 горизонттағы сілтілі монтмориллониттер адам ағзасынан ауыр металл иондары мен радионуклидтерді шығаратын энтеросорбенттерді алуға арналған шикізат ретінде қолданылады [9, с. 42-47].

Таған кен орындарының тобы құмтас, алевролиттер мен саздардан тұратын мезозой және кайнозой шөгінділерінен тұрады. Саздар мен бентониттердің геологиялық құрылымы, материалдық құрамы және физика-химиялық қасиеттері кен орындарының бүкіл тобына ұқсас. Бентонит шикізаты үш литологиялық сортпен ұсынылған: балауыз және балшық тәрізді бентониттер және балшық дақтары. Гранулометриялық құрамы бойынша

барлық литологиялық горизонттардың бентониттік шикізаты ұсақ дисперсті. Ең ұсақ дисперсті – саз тәрізді бентонит. Саздар негізінен монтмориллонит тобының минералдарынан тұрады және жоғары алмасу қабілетіне ие. Бентонит қалыңдығы 1-ден 15 м-ге дейін.

Қазіргі уақытта Қазақстанда 8 кен орны игерілуде: Сарбай (ССГПО АҚ), Таган («Алтай минералдары» ЖШС), «Динозаврлы» («Арника» ЖШС), Аққалқан бөлімшесі («В-Clay» ЖШС), Ақжар («Жібек Жолы Компаниясы» ЖШС), Ильдерсай («Талды-Қорғанресурс» ЖШС), Келес («Сахара» ЖШС), Молдыағаш («Волковгеология» АҚ), Таган кен орнының қапталдары («Бентон» ТОО). Алайда отандық өндіріс республиканың қажеттілігін жартылай ғана өтеп отыр. 2005-2008 жылдар аралығында ол 3-5 мың тоннаны құрады. Тұтынылатын бентониттің жартысынан астамы импортталады. Импорттық жеткізілімдердің көлемі жылдан жылға артып, 2009 жылы 14,29 мың тоннаны құрады, бұл 2005 жылғы деңгейден 2 еседен астам. Қазақстанға бентонит жеткізуші негізгі елдер Ресей мен Қытай жатады [10, с. 70-90].

Жоғары коллоидты пластикалық саздар Таган кен орны саздары Вайоминг штатында өндірілетін эталондық бентонитке ұқсас. Таган саздарының бірегейлігі тау жыныстарын құрайтын негізгі минерал монтмориллониттің өте жоғары құрамынан 90 -97% тұрады және құрылымында (бір кен орнында минералды Na және Ca формалардың болуы) сирек кездеседі. Монтмориллониттің бай құрамы және Таган саздарының ерекше құрылымы келесі сапалық көрсеткіштерді анықтайды: жақсы байланыстырушы және адсорбциялық қасиеттер, ұсақ дисперстілік, жоғары комплексті алмасу оларды тиімді пайдалануға мүмкіндік береді [11].

Таган кен орнының базасында өнімділігі 200 мың тонна дайын өнім өндіретін карьерді ұйымдастыру көзделуде.

Бентонит саздарының ең ірі қоры Қазақстанның оңтүстігінде – Қынрақ (Келес), Дарбаза, Ибата кен орындарында бар.

Қынрақ бентониті. Қынрақ бентонит кен орны Сарыағаш темір жол станциясынан солтүстік-шығысқа қарай 6 км жерде орналасқан, оны 1951 жылы С.Е. Прянишников зерттеген [12]. Бентонит саздарының қуаты 45 м құрайды, қалыптау материалдарының балансында келтірілген қорлар шамамен 30 миллион тоннаны құрайды және бұл ірі кен орындарының қатарына жатады. Жыныс құраушысы – монтмориллонит тобының минералдары, саз типі бентонитті. Қынрақ бентонитінің каталитикалық және адсорбциялық қасиеттері [13] және т.б. жұмыстарында зерттелінген.

Ибата кен орны. ПИК «Геоаналитик» ЖШС 2011 жылы «Алекс Минерал Компани» ЖШС-мен бірлесіп Түркістан облысындағы Бозтан қыратындағы үлкен Қаратаудың оңтүстік-батыс бөлігінде орналасқан Ибата кен орнын зерттеді. Ибата кен орны 46,48 га аумақта өнеркәсіптік санаттар үшін барланған бентонит саздарының бір тегіс қабатымен ұсынылған. Тігіс шөгү бойымен 770 м, созылу бойынша 600 м. [14].

Химиялық құрамы бойынша талдаулар саз бөлшектерінің жеткілікті жоғары құрамын және газ түзетін заттардың жеткілікті мөлшерімен шикізаттың жоғары біртектілігін көрсетеді.

Далалық бақылаулар мен практикалық зерттеулер нәтижесінде бұл тау жыныстары минералды және гранулометриялық құрамы жағынан бір типті, темекі-жасыл (сұр-жасыл) түсті, массивті, сирек (жер бетінен), жұқа пластина және ұнтақ консистенциялы, алеуропелиттік құрылым. Бетінен (0,2-0,3 м) сусызданған жұқа пластинкалы саздарда жазықтықтарының бойында темір гидроксидтерінің сирек шөгінділері байқалады. Оларда кейде ұсақ түйіршікті мөлдір гипс дамиды. Саздардың гранулометриялық құрамын анықтау бойынша тау жынысындағы алевритті өлшемді бөлшектердің орташа мөлшері 25,9% құрайды. Оның ішінде -ірі саз фракциясының орташа мөлшері (0,05-0,1 мм) - 10,6%, ұсақ саз фракциясы (0,01-0,05 мм) - 15,3%. Пелитикалық бөлшектердің орташа мөлшері 74,1%, оның ішінде ірі пелиттік фракция (0,001-0,01 мм) - 45,7%, ұсақ пелиттік фракция (<0,001 мм) -28,4%. Бентонит кен орнының физикалық және химиялық қасиеттері саз бөлшектерінің жоғары құрамын және газ түзетін заттардың жеткілікті мөлшерімен шикізаттың үлкен біртектілігін көрсетеді.

Пластикалық қасиеті бойынша саздар бірінші класқа жатады (Аттерберг бойынша), алдын ала есептеулер бойынша Ибата саздарының қоры 20 000 ~ млн т.

Бентонит саздарының негізгі тау жыныс түзуші минералы монтмориллонит (60-65%), кішілері гидрослюдадар, каолинит, палигорскит, сирек пирит түйіршіктері байқалады.

Маңғышлақ бентониттері. 1966 жылы А.И. Красильников Маңғышлақ ойпатының мезокайнозой балшықты түзілімдерін зерттеу кезінде [15] теңіз деңгейінен 70-130 м төмен орналасқан Қарақия ойпатында үш бентонит және екі бентонит тәрізді саз кен орындарын анықтады. Бентониттер мен бентонит тәрізді саздар стратиграфиялық жағынан жоғарғы олигоцен –төменгі миоцен шөгінділерімен шектеліп, ойпаттың беткейлері мен түбінде ұшырасады. Қарақия II, Қадырбай, Қарақия I кен орындарындағы бентониттердің қуаты сәйкесінше 9-10 м, 8,3 м, 6,3 м-ге жетеді. Бұл шамамен 60 м. Қоры бойынша осы кен орындарын ірі кен орындарының қатарына жатқызуға болады.

Бұл саздарды халық шаруашылығында қолдану мүмкіндігі зерттелді. Саздарды бұрғылау ерітінділерін, керамзит, аглопоритті, кілем түріндегі қаптауыш тақтайшаларды, катализаторлар мен адсорбенттерді дайындау үшін пайдалануға болатындығы көрсетілген.

Маңғышлақ ойпаты бентониттерінің географиялық жағдайы, тау-кен-техникалық көрсеткіштері қолайлы, елеулі қуаттылықпен жақсы технологиялық көрсеткіштерге ие. Барлық осы сипаттамалар олардың дамуының экономикалық тиімді екендігін көрсетеді.

Бентониттердің үлкен қоры Талды-Қорған облысында шоғырланған (Ильдерсай, Андреев, Держин, Герасимов кен орындары). Бұл кен орындарының саздары сілтілі-жер бентониттеріне жатады және негізінен

гидрослюда, кальций карбонаты қоспалары бар монтмориллонит тобының минералдарымен ұсынылған. Бентонитті саздар-олигоцен-миоцен жасына жатады. Кен орындарының тау-кен-техникалық жағдайлары қолайлы: қуатылығы мен пайдалы қабаттың арақатынасы 1:6-дан 1: 2-ге дейін ауытқиды. Көптеген жерлерде саздар беткі қабатта орналасқан және оларды бұрғылау ерітінділерін, катализаторларды және адсорбенттерді дайындау үшін пайдалануға болады [16].

Жоғарыда келтірілген мәліметтерден Қазақстан аумағында халық шаруашылығының әртүрлі салалары мұқтаж болып отырған бентонит сазының едәуір қоры бар екендігі көрсетіледі. Өкінішке орай, әзірге бірде-бір кен орны өнеркәсіптік ауқымда игерілмеген.

Көріп отырғанымыздай, Қазақстанның бентониттерінің негізгі тау жынысын құрайтын минералы монтмориллонит болып табылады. Сондықтан белгілі бір процестердегі бентониттердің қасиеттерінің өзгерісін түсінуді жеңілдету үшін монтмориллониттің негізгі сипаттамаларын қарастырған жөн.

Ленгірдің қиын балқитын саз балшығы сазды жыныстар әртүрлі саз түзетін минералдар мен ілеспе қоспалардың механикалық қоспасымен сипатталады. Мономинералды саздар табиғатта сирек кездеседі. Сондықтан саздың минералды түрі әдетте қарастырылып отырған жыныста басым болатын саз түзетін минералмен сипатталады.

Ұзақ уақыттан бері саздың негізі сазды зат немесе аморфты сипатқа жататын әртүрлі компоненттердің коллоидтық кешені деген түсінік кең таралған. Кейінірек кейбір зерттеушілер сазды зат каолиниттен тұрады деп сене бастады, ал саздардың қасиеттеріндегі айырмашылықтар сол немесе басқа қоспалардың болуымен түсіндірілді. Зерттеудің жаңа әдістерінің, негізінен рентгендік және термографиялық талдаулардың пайда болуымен ғана сазды жыныстардың көпшілігі аморфты емес, кристалды күйдегі әртүрлі саз материалдарынан тұратындығы және дәл осы минералдар сазды жыныстарға осы немесе басқа негізгі қасиеттерді беретіні анықталды. Қазіргі уақытта жеңіл балқитын сазды жыныстарды құрайтын оннан астам саз минералдары анықталды. Ең көп таралған минералдар-монтмориллонит, гидрослюд немесе иллит, хлорит, каолинит және вермикулит.

Монтмориллонит тобы. Монтмориллонит құрылымдық элементтерден тұрады, олардың екі сыртқы кремний-оттегі тетраэдрлік торлары және аралық алюминий-оттегі октаэдрлік торы, әрбір кремний-оттегі торының тетраэдр шыңдары октаэдрлік тордың гидроксил шыңдарымен бірге жалпы қабатты құрайды.

Монтмориллониттің кристалдық торларының құрылымдық элементтері арасындағы оттегі атомдарының қабаттарының іргелес орналасуы су молекулалары оңай еніп, торды едәуір кеңейте алатын қабаттар арасындағы әлсіз байланысты тудырады, бұл минералдың ісінуіне әкеледі [17].

Ленгірдің қиын балқитын саз балшығы –шегендеу қуаты 0,5-103,9 м болатын құмтас және төрттік саздақтар. Негізінде жатқан құмтас, сирек темірленген саздар.Химиялық құрамы бойынша саздар біртекті және бояғыш

оксидтерінің жоғары мазмұны бар жартылай қышқыл түріне жатады. Жоғары дисперсті, отқа төзімді, біршама пластикалық саздар (пластикалығының саны 8,9-22,7). Қайнау температурасы 1050-1100°C, отқа төзімділігі 1360-1580°C, кептіруге сезімталдық коэффициенті 0,8 ауада шөгуі 5,8-11,0 %, қысу кезінде төзімділік шегі 700-1635 кг/см². Олар дренажды аязға төзімді құбырлар және қарапайым құбырларды, сондай-ақ, ішкі қаптау үшін плиткалар өндіру үшін жарамды. Жарықтандыру ретінде ашық түсті реңк алу үшін шихта құрамына 20% алексеев каолин қосады. Сонымен қатар, саздарды фосфоритті ұсақтүйектерді доғалдау үшін пайдаланады (ұсақтау кезінде түйіршіктердің төзімділігі, кг/шт.: шикі 2,8-4,8 қыздырылған 67-123) [18].

Ленгір кен орындарының сазды таужыныстары географиялық орналасулары бойынша сазды түзуші минералдар мен қосалқы заттардың әртүрлі механикалық қоспалары түрінде сипатталады.

Ленгір ауданындағы мономинералды коалинді саздар солтүстік және шығыс бөлігінде кездеседі, ал кварц минералды секілді қоспасы бар балшықты орындары оңтүстік және батыстың кейбір бөліктерінен табуға болады. Жергілікті жердің орталық бөлігінде коалинді сазды кендер кең тараған.

1.2 Ағынды суларды әртүрлі қоспалардан сорбциялық тазарту

Өнеркәсіптік ағынды суларды сорбциялық әдіспен тазарту ТМД елдерінде, шетелде кеңінен қолданылады. Бұл әдіс арқылы ластаушы заттарды бөліп шығарудың жоғары деңгейіне қол жеткізіледі, бұл ағынды суларды одан әрі биологиялық тазартуды едәуір жеңілдетеді немесе оны толығымен алмастырады, бірақ бұл үшін сорбция процесіне әсер ететін көптеген факторларды дұрыс есепке алу қажет.

Суды тазартудың қарастырылып отырған әдістерінің ішінде сорбциялық әдіс ең тиімді және экономикалық қолайлы әдіс болып саналады [19-20]. Адсорбциялық әдіс – жақсы бақыланатын процесс, оның артықшылығына екінші реттік ластанудың болмауы, экстракцияның жоғары дәрежесі, жабдықтың қарапайымдылығы, құрамында бірнеше ластаушы заттар бар ағынды және жер үсті суларын тазарту мүмкіндігі жатады.

Тазартудың сорбциялық әдісі ағынды сулардан суда еріген және майда эмульсияланған және онымен араласпайтын көмірсутектерді мұнай өнімдерінің қалдық құрамы 0,05 мг/дм³ дейін алуға мүмкіндік береді [21].

Заманауи технологиялар ағынды суларды ауыр металл иондарынан жеткілікті тиімді тазартуды қамтамасыз етпейді. Ағынды сулардағы ауыр металл иондарының мөлшері ШРК-дан 10-20 есе жоғары. Кәсіпорындарда жиі қолданылатын реагенттік өңдеуден кейін қалдық металл мөлшері 1-5 мг/дм³ құрайды, ал көптеген металдар үшін ШРК 0,1-0,001 мг/дм³ [22, 23]. Мұндай төмен концентратты суларды тазарту үшін сорбция әдістері де қолданылады.

Бұл әдістерді қолдана отырып, ерітінділерден заттарды кез келген дерлік концентрацияда, соның ішінде өте төмен концентрацияда, басқа әдістер тиімсіз болғанда алуға болады [24].

Адсорбция –екі фазаның шекарасындағы концентрацияның өзгеру процесі. Адсорбция бір заттың (сұйық, газ) екінші заттың (қатты, сұйық) бетіндегі концентрациясының жоғарылауымен бірге жүреді [25].

Адсорбция көбінесе физикалық және химиялық күштердің әсерінен болады. Осыған байланысты физикалық адсорбция мен хемосорбция арасында нақты шекара жоқ. Газдардың, булардың және еріген заттардың қатты денелермен сіңірілуі көбінесе адсорбциялық процестермен (сіңген заттың қатты денеге енуі), химиялық реакциялармен (химсорбция), капиллярлық конденсациямен бірге жүреді. Бұл адсорбцияның өзін зерттеуді айтарлықтай қиындатады. Мұндай жағдайларда процестің егжей-тегжейлі механизмін анықтамай-ақ адсорбция терминінің синонимі ретінде ең жалпы термин сорбция қолданылады [26-29].

Адсорбция кезінде сыртқы диффузия (сұйық фазаның молекулалары адсорбент бетіне шығады), ішкі диффузия (макрокеуектер арқылы молекулалар микрокеуектер бетіне жабысады), еріген зат молекулаларының адсорбциясы процестері жүреді. Диффузия жылдамдығы адсорбенттің құрылымына және сорбцияланатын заттың молекулаларының мөлшеріне байланысты [30]. Сорбция –белгілі бір мөлшерде жылу бөліп өздігінен жүретін процесс. Термодинамикалық тұрғыдан алғанда процесс жүйенің энтропиясының және бос энергиясының төмендеуімен бірге жүреді. Адсорбция селективті және қайтымды [31-33].

Сорбция статикалық және динамикалық жағдайда жүргізіледі. Статикалық жағдайда сорбция процесі ерітіндіні сорбентпен белгілі бір уақыт ішінде интенсивті араластыру, содан кейін тұндыру немесе сүзіп фазаларды бөлу арқылы жүзеге асырылады. Жүйеге сорбциялық материалдың жаңа бөліктерін дәйекті түрде енгізу арқылы ластаушы заттардан кез келген концентрацияға дейін тазартуға қол жеткізуге болады [34-39].

Динамикалық адсорбция кезінде тазарту әртүрлі конструкциялы адсорберлерде жүргізіледі: тығыз, қозғалатын, қопсытылған және сұйық қабатты [18,с. 35]. Сорбциялық материалдың динамикалық сыйымдылығы әрқашан статикалықтан төмен (~ 45-90%).

Минералды адсорбенттер. Құрамында массасы 3-12% көміртегі бар органикалық қосылыстар мен бактерия жасушаларынан сулы ерітінділерді тазартуға арналған белгілі сорбент, ол матрица ретінде құрамында χ тәрізді фазаның кем дегенде 50% құрайтын алюминий оксиді болуымен сипатталады, бетінің меншікті ауданы 90-180 м²/г, кеуек көлемі радиусы 100-1000 Å, 0,02-0,08 см³/г және кеуек көлемі радиусы 1000-10000 Å, 0,05-0,1 см³/г [40].

Мұндай сорбенттер меншікті бетінің ауданы жоғары (300-400 м²/г) болғанына қарамастан көмірге қарағанда неғұрлым селективті. Бұл сорбциялық материалдардың сорбциялық қабілетіне мезокеуектілігі мен ортаның рН-ы айтарлықтай әсер етеді. Бұл сорбциялық материал қазіргі техникалық даму деңгейіне қарамастан, сулы ортадан органикалық заттарды адсорбциялауда белсендірілген көмірге тиімді бәсекелес бола алмайды [41].

Органикалық адсорбенттер. Сорбциялық материалдардың бұл тобына 300-750 м²/г нақты беті бар макромолекулярлық шайырлар кіреді. Олардың адсорбциялық қабілеті белсендірілген көмірмен салыстырғанда орташа, алайда бұл шайырлардың адсорбциялық кинетикасы анағұрлым жақсы (адсорбенттің 1 көлеміне 5-тен 10 көлем/сағ) және қалпына келтіру оңайырақ [42].

Мұнай мен газды өндірудің, тасымалдаудың және өңдеудің заманауи ауқымы, оларды өңдеу өнімдерін әр түрлі салаларда кеңінен қолдану қоршаған ортаны ластаудың жаппай көздерінің пайда болуын болжайды [43-45].

Жұмыста [46] ерітінділерден ауыр металдардың, радионуклидтердің және т.б. микро мөлшерін алу үшін қатты сорбентті қолдана отырып, үздіксіз қарсы ағынды процесті жүзеге асыру тәсіліне сілтеме жасайтын өнертабыс сипатталған.

Қазір әлемде табиғи бейорганикалық, органикалық және органоминералды, сондай-ақ синтетикалық болып бөлінетін екі жүзге жуық түрлі сорбенттер өндіріледі және мұнай төгілуін жою үшін қолданылады [47]. Сорбенттердің сапасы негізінен олардың мұнайға қатысты сыйымдылығымен, гидрофобтылық дәрежесімен, мұнай сорбциясынан кейінгі қалқымалылығымен анықталады. Бұл жағдайда механикалық әдістерді мұнайды бекітетін және эмульсиялардың пайда болуына жол бермейтін сорбенттерді қолданар алдында да, қолданғаннан кейін де қолдануға болады [48].

Жоғары сорбциялық қабілеттілікке жаңа дамыған сорбенттер –көміртекті талшықты материалдар ие, олар полимерлі поливинилхлорид, полиакрилонитрил және целлюлоза гидрат талшықтары негізінде асыл газдар ағынында 600-1050°С термиялық өңдеу арқылы алынған [49, 50].

Термиялық кеңейтілген графит негізіндегі сорбенттер. Мұнай мен мұнай өнімдерінен суды тазарту үшін сорбциялық материал ретінде әртүрлі көміртекті материалдар және олардың негізіндегі көптеген композитті материалдар кеңінен қолданылады [51-58]. Кеңейтілген графиттің қолдану аясы кен, соның ішінде суды тазарту және суды дайындау үшін адсорбент ретінде [53, с. 46-52]; дамыған кеуекті жүйесінің аркасында ол молекулалық салмағы жоғары және әлсіз полярлығы бар материалдар үшін тиімді сіңіргіш болып табылады [54, р 51-56] Термиялық кеңейтілген графит мұнай мен мұнай өнімдерін су бетінен тазартуда жоғары тиімді [55, с. 135], сорбциялық қабілеті 80 г/г [56, с. 1668-1669]. Кеңейтілген графит -бұл массалық тығыздығы төмен таза көміртектің қабатты құрылымы. Термиялық кеңейтілген графит интеркаляциядан әдісімен графиттің термиялық ыдырауы арқылы алынады.

Графит құрамында 0,1-0,5 масса% жоғары дисперсті аморфты кремний диоксиді бар. Сорбенттің мұнай сыйымдылығы 20 г/г құрайды. Сорбентті регенерациялау еріткішпен жуу, содан кейін кептіру арқылы жүзеге асырылады [58, с. 1-2].

Авторлар [59] тотыққан графит ұнтағын термиялық кеңейту арқылы магниттік қасиеті бар графит сорбентін алу әдісін ұсынды, ол тотыққан графитті темір, кобальт немесе никель қосылыстарының ұнтағымен органикалық сұйықтықта алдын ала араластыруды қарастырады. Металл

қосындысын қоспа көлемінде біркелкі таратқаннан кейін органикалық сұйықтық бөлінеді, қатты фаза сусымалы күйге дейін кептіріледі, содан кейін оның термиялық кеңеюі жүзеге асырылады. Бензин бойынша сорбциялық сыйымдылық – 45 г/г дейін, мұнай бойынша – 55 г/г дейін.

Сорбент ретінде термиялық кеңейтілген графитті пайдалана отырып, су бетінен мұнай өнімдерін жинаудың әдісі белгілі [57, с. 32], онда көлемді сорбент серпімді қиын балқитын саздары қабықшада болады. Әдіс қышқылданған графит ұнтағын тікелей қабықшада штангалар, төсеніштер түрінде жоғары температураға түсіру арқылы мұнай өнімдерін жинау басталғанға дейін қабыршақты термиялық кеңейтілген графитті алу мүмкіндігін қарастырады. Сорбентті бірнеше рет қолдануға болады, ал мұнай өнімдерін сіңіру мен сорбентті регенерациялаудың жекелеген циклдері сорбентті қабықтан шығармай жүргізіледі.

Жұмыс [60] авторлары жергілікті табиғи алюмосиликатты саздар негізіндегі сорбенттерді қолданып фосфор шламынан фосфор бөліп алу процесінің кинетикасын зерттеген. Зерттеу үшін бентонит, вермикулит және қиын балқитын саздар таңдалды.

Олардың негізінде сулы және агрессивті ортада жұмыс істеуге төзімді жоғары сапалы сорбенттер алынды.

Фосфордың бөліну дәрежесінің сорбент түріне тәуелділігінің $E_{\text{көрінетін}}$ мәндерін талдаудан алынған мәліметтер фосфордың максималды бөліну дәрежесіне Дарбаза сазының негізіндегі сорбенттерді қолданғанда қол жеткізілетінін көрсетеді. «Көрінетін» белсендіру энергиясының максималды мәні 83,14 кДж/моль, кедергі коэффициенті β 0,07-0,039 жетеді, бұл шламнан фосфорды сорбциялау процесі диффузиялық факторлардың айтарлықтай әсерімен стационарлық емес режимде жүретінін көрсетеді. Ленгір сазын және Құлантау вермикулитін қолдану кезіндегі сорбция процесі диффузиялық аймақтағы процеске сәйкес келетін 0,29-дан 2,078 кДж/мольге дейін $E_{\text{көрінетін}}$ мәнімен сипатталады.

Қазақстанның көптеген аудандары үшін ауыз суды патогенді бактериялардан тазарту маңызды міндет болып табылады. Соңғы уақытта бұл үшін сорбциялық сыйымдылығы жоғары, селективтілігі, катион алмасу қасиеттері және иондарды толық жою қабілеті бар табиғи сорбенттер табысты пайдаланылуда.

Сырдария өзенінің суын патогендік бактериялардан тазарту мүмкіндігін анықтау үшін бентонит сазының әртүрлі формалары зерттелді. Таған кен орнының 14-ші горизонтының бентониті (20% күкірт қышқылы, 6 сағат) белсендіруден және термоөңдеуден (120°С, 6 сағат) кейін Сырдария суының патогендік бактерияларын (*E.coli*, дизентерия таяқшасы) зарарсыздандыру үшін оңтайлы сорбент болып табылады [61].

"Өскемен Водоканал" МКК ағынды суларды ауыр металл иондарынан тазарту процестеріндегі бентонит сазының потенциалдық қабілеті бағаланды. Жақсы нәтижелер термиялық (120°С, 4 сағат) және Таған кен орнының 14-ші горизонтындағы 20% күкірт қышқылымен белсендірілген бентонитті қолдану

арқылы алынады. Аспаның салмағы 1 г болған кезде мысты сіңіріп алу дәрежесі 77-95%, ал салмағы 2 г болған кезде –84-96% құрайды. Эксперимент нәтижелері бентонитпен өңдегеннен кейін ағынды сулардағы мыс мөлшері ШРК нормаларынан аспайтындығын көрсетеді [62].

L-гистидинмен модификацияланған бентониттің көмегімен Cu, Co, Cr, Fe, Hg, Ni, U және Zn иондарынан шахталық суды рекультивациялау нәтижелері ұсынылған [63]. Эксперименттердің нәтижелері бойынша модификацияланған адсорбентті шахта суларын қалпына келтіру үшін сәтті қолдануға болады деген қорытынды жасалды.

Шығыс Қазақстан облысының Белоусов полиметалл кен орнының шахталық суын кешенді тазарту үшін сорбент ретінде Таған кен орнының 14-ші горизонттындағы табиғи сілтілі бентонит сыналды [64]. Ең жақсы сорбциялық қасиеттерге 110°C температурада термиялық өңдеуден өткен және 4 сағат ішінде 20% күкірт қышқылымен белсендірілген бентонит ие екендігі көрсетілген. Ол шахта суынан ауыр металл иондарының толық шығарылуын қамтамасыз етеді.

Су дайындаудың перспективалы бағыты судың қажетті сапасын қамтамасыз етуге және оларды өндіру мен тазалауға жұмсалатын шығындарды азайтуға қабілетті жаңа материалдар жасау болып табылады. Осы мақсатта модификацияланған бентонит және кері осмостық полиамидті мембраналар негізінде сорбентті пайдалана отырып, жер асты суларын қаттылық иондарынан тазарту технологияларының ғылыми негіздері әзірленді [65]. Алынған сорбциялық –алмасу материалдары судан қаттылық иондарын қаттылық тұздарының бастапқы концентрациясы 8-ден 22 мг-экв/л-ге дейінгі кезінде белгіленген тиімділігі кемінде 70% алуға мүмкіндік береді. Әзірленген материалдарды пайдалану су ресурстарының тұтынушылық қасиеттерінің тұрақтылығын, су тұтыну мен су пайдаланудың сенімділігін қамтамасыз етеді.

Су объектілеріне түскен кезде бұл заттар суда еріген оттегіні әртүрлі тотығу процестеріне сіңіреді, яғни, тірі организмдер мен өсімдіктер үшін оның жетіспеушілігін тудырады. Сонымен қатар, жер үсті суларының жоғары молекулалық органикалық қосылыстармен ластануы суда әртүрлі бактериялар мен микроорганизмдердің көбеюіне ықпал етеді.

Ион алмасу, сорбция және сүзу қасиеттерін бір уақытта біріктіре алатын бентонит материалдарын қолдану суды тазарту және ағынды суларды дайындау әдістерін жетілдіруге, үнемді жабық айналым циклдерін құруға және сол арқылы өнеркәсіптік кәсіпорындардың экологиялық көрсеткіштерін едәуір жақсартуға мүмкіндік береді.

1.3 Мұнай шламының түзілуі және олардың сипаттамасы

Мұнай өңдеу зауыттарының өндірістік қызметі табиғи ортаға міндетті түрде техногендік әсер етеді. Табиғи ортаның барлық компоненттерінің – жер үсті және жер асты суларының, топырақ пен өсімдік жамылғысының, атмосфералық ауаның ең қауіпті лақтаушысы –құрамында мұнай бар қалдықтар-мұнай шламдары.

Мұнай өңдеу зауыттарындағы мұнай шламы мұнай өңдеу және сарқынды суларды тазарту процесінде түзіледі, ол тазарту қондырғыларында – құм ұстағыштарда, мұнай ұстағыштарда, радиалды тұндырғыштарда, флотациялық резервуарларда және екінші радиалды тұндырғыштарда ұсталатын шөгінділер мен эмульсиялардың қоспасы болып табылады [66].

Уыттылығы бойынша мұнай шламы үшінші класты өнеркәсіп қалдықтары болып табылады.

Мұнай шламының негізгі құрамдас бөліктеріне мұнай, мұнай өнімдері, химиялық заттармен ластанған минералданған сулар, шығу тегі әртүрлі қалқымалы заттар жатады.

Мұнай шламының құрамдас бөліктерінің құрамы және олардың белгілі бір тұнба қабатындағы көлемдерінің арақатынасы уақыт өте келе өзгереді және мұнай өңдеу зауыттарының әртүрлі тұнба қабаттары үшін әртүрлі болуы мүмкін. Бұл факторлар мұнай шламын кәдеге жаратудың онсыз да шешімі күрделі мәселесін қиындатады.

Соңғы жылдары Еуропаның, АҚШ-тың және ТМД елдерінің мұнай өңдеу зауыттары мұнай мен мұнай өнімдерін бөлуге және кәдеге жаратуға бағытталған қалдықсыз экологиялық технологияларды құру арқылы өндіріс құрылымын қайта құруға көбірек көңіл бөле бастады. Осыдан кейін қалған ағынды сулар және химиялық реагенттермен және көмірсутектермен қаныққан қатты массалар іс жүзінде қайта өңделмейді, дегенмен олар уыттылығы жағынан қоршаған орта үшін аса қауіпті.

Мұнай өңдеу мен мұнай химиясының дамуымен аймақта мұнай өңдеудің зиянды әсерінен қоршаған ортаны қорғау мәселесі өзекті болып отыр.

Су объектілерінің, атмосфераның және жердің ластануын тиімді бақылау қажеттілігі ластану көздерін анықтаудан және оларды жою шараларын әзірлеуден бастап бүкіл экологиялық проблеманы егжей-тегжейлі және терең зерттеуді талап етеді.

Мұнай өңдеу және мұнай химиясы әсерінің экологиялық мәселелерін шешудің негізгі бағыттары флотациялық сарқынды суларды тазартудың, технологиялық конденсаттарды буландырудың және биологиялық тазарту қондырғыларының қолданыстағы әдістерін күшейту мүмкіндігін зерттеуге арналған.

Майлы қалдықтарды өңдеу мен кәдеге жаратудың ең кең тараған әдісі – сұйық, қатты және паста тәрізді қалдықтарды [67] кәдеге жарату үшін қолдануға болатын термиялық әдіс. Мұнай қалдықтарын кәдеге жаратудың термиялық әдісіне мыналар кіреді:

- үлкен күрделі шығындарды қажет етпейтін ашық карьерлерде жағу;
- әртүрлі типтегі және конструкциядағы пештерде жану.

Бейтараптандырудың жоғары тиімділігі;

- әртүрлі конструкциядағы кептіргіштерде кептіру. Кептіру нәтижесінде көлемі 2-3 есе азаяды. Бағалы компоненттерді сақтау. Басқа экологиялық процестермен үйлесу мүмкіндігі.

Пиролиз кезінде ыдыраудың жоғары дәрежесі байқалады. Ыдырау өнімдерін пайдалану мүмкіндігі. Термиялық бөлу, пиролиз және өртеу процестерінде алынған өнімдерді қайта пайдалануға болады. Шламды қайта өңдеудің қатты қалдықтары экологиялық таза, жануға қарағанда үнемді.

Химиялық әдістер қалдықтарды толығымен залалсыздандыруға мүмкіндік береді, ал кейбір жағдайларда алынған өнімдерді қайта пайдалануға болады. Химиялық әдістің артықшылығы-қалдықтарды жол құрылысында қолдануға болатын ұнтақ гидрофобты материалға қайта өңдеу процесінің жоғары тиімділігі.

Мұнай қалдықтарын қайта өңдеудің перспективалық бағыты биологиялық әдіс болып табылады. Микроорганизмдер мұнай қалдықтарындағы мұнай құрамын фондық мәндерге дейін төмендетуге қабілетті. Мұнай қалдықтарын биологиялық ыдыратудың бірнеше әдістері белгілі [68]:

- құрамында мұнай бар қалдықтарды жердің егістік қабатына енгізу (араластыру) арқылы биологиялық ыдырау. Бұл әдіспен салыстырмалы түрде үлкен шығындар және қолда бар ауылшаруашылық техникасын пайдалану мүмкіндігін қарастырады;

- бактериялардың арнайы штампын, биогендік қоспаларды және ауа беруді қолдана отырып, биодеградация. Бұл әдістің артықшылығы-процесті күшейту мүмкіндігі және күрделі және энергетикалық шығындар.

Шлам жинағыштардың немесе эмульсиялық мұнай шламдарының жоғарғы қабатын қайта өңдеудің және кәдеге жаратудың перспективалы бағыттарының бірі мұнай бөлігін алу және су мен қатты қалдықтарды бөлу мақсатында оларды физикалық немесе физикалық-химиялық өңдеу болып табылады.

Физикалық әдіске [69] жатады:

- үлкен күрделі салымдарды қажет етпейтін гравитациялық тұндыру;
- орталықтан тепкіш өрістегі бөліну процесті күшейту мүмкіндігіне әкеледі;
- сүзу арқылы бөлу. Бұл әдістің артықшылығы-салыстырмалы түрде төмен шығындар, әдістің жоғары сенімділігі, мақсатты өнімдердің жоғары сапасы.

Физика-химиялық әдістің түрлеріне арнайы таңдалған беттік-белсенді заттарды (деэмульгаторлар, диспергаторлар, суландырғыштар және т.б.), Мұнай және сұйық фазалардағы тоқтатылған бөлшектердің күйінің өзгеруіне және коллоидты-дисперсті құрылымына әсер ететін қосалқы заттарды қолдану жатады.

Бұл әдістің кең таралуы реагенттердің жоғары құнымен, арнайы мөлшерлеу жабдықтарын, араластырғыш құрылғыларды қолдану қажеттілігімен және жойылмайтын қалдықтардың пайда болуымен шектеледі.

Физика-химиялық әдістің түрлеріне мұнай және сұйық фазалардағы суспензия бөлшектерінің күйінің өзгеруіне және коллоидты-дисперстік құрылымына әсер ететін арнайы таңдалған беттік белсенді заттарды (демульгаторлар, дисперсенттер, ылғалдандырғыштар және т.б.) қолдану жатады.

Бұл әдісті кеңінен қолдану реагенттердің қымбаттығымен, арнайы мөлшерлеуші аппаратураны, араластырғыш құрылғыларды пайдалану

кажеттілігімен, қайта өңдеуге жатпайтын қалдықтардың пайда болуымен шектеледі.

«БашНИИ НП», «ВНИИнефть» және «НПО Леннефтехим» мұнай өңдеу зауыттарында түзілетін және сақталатын мұнай шламының барлық түрлерін, соның ішінде улы емес қатты қалдықтарды өңдеу және пайдалану үшін біріктірілген технологиялық желіні (КТЛ) әзірледі [70].

Технология өндіріс процесінде қолданылатын мұнай өнімдерінің бөлігін окшаулау мақсатында мұнай шламын өңдеуді, сонымен қатар түтін газының жылуын пайдаланатын жану қондырғысында кәсіпорынның қатты жанғыш қалдықтарымен бірге конденсацияланған мұнай шламын жоюды қарастырады.

Мұнай шламын қайталама шикізат ретінде пайдалану. Ондағы мұнай өнімдерінің айтарлықтай болуына байланысты мұнай шламын екінші реттік материалдық ресурстарға жатқызуға болады. Оны шикізат ретінде пайдалану оны пайдаланудың ұтымды жолдарының бірі болып табылады, өйткені бұл жағдайда белгілі бір экологиялық және экономикалық әсерге қол жеткізіледі.

Мұнай шламын керамзит өндіру үшін пайдалануға болады. Керамзит өндірісінде саздың көлемдік тығыздығын және олардың ісінуін азайту үшін әртүрлі органикалық қоспалар, соның ішінде полигликольдер, сульфидті-ашытқы езбе, дизельдік отын, мазут, керосин, пиролиз шайыры және т.б. фракциялар қолданылады. Мұнай шламы жағдайында керамзиттің көлемдік массасының төмендеуіне қол жеткізіледі, үлкен фракцияның шығымы артады және отын шығыны азаяды. Толтырғыштың көлемдік тығыздығын төмендету әсері керамзит өндірісінде шикізат ретінде әлсіз ісінетін сазды жыныстарды пайдалануға мүмкіндік береді [71].

Мұнай шламын өңдеу және кәдеге жарату әдістерін талдау шетелдік тәжірибеде қолданылатын әдістердің барлық алуан түрлерімен бірге центрифугалық кен орнында эмульсиялық мұнай шламын бөлу ең көп қолданылатын әдіс екенін көрсетеді. Оның кемшілігі екінші реттік қалдықтардың пайда болуы - «кека» және су центрифугасы, қосымша жабдықты және оларды жою құнын қажет етеді.

Мұнай шламдарын өңдеу және кәдеге жарату әдістерін талдау шетелдік тәжірибеде қолданылатын әдістердің алуан түрлілігімен орталықтан тепкіш өрісте эмульсиялық мұнай шламдарын бөлу әдісі кеңінен қолданылғанын көрсетеді. Оның кемшілігі-қайталама қалдықтардың пайда болуы - "кека" және су фугаты, бұл қосымша жабдықты және оларды кәдеге жарату шығындарын қажет етеді.

Жаңа бағыттардың ішінде әртүрлі құрамдағы көміртегі бар қалдықтарды агломерациялау процестерінде кәдеге жарату саласындағы зерттеулердің маңызы артып келеді [72]. Мұнай өңдеу қалдықтарына негізделген отын брикеттерінің технологиялары белгілі. Көмір брикеттерінің технологиясында байланыстырушы ретінде көмір және мұнай кек, мұнай битумы және мұнай өнімдерінің шлам қалдықтары, госсиполды шайыр, сульфат-спирт бардтарының концентраттары қолданылады.

Мұнай шламдарын кәдеге жаратудың ең нақты жолдарының бірі оны криогендік әдіспен сусыздандыру болып табылады, ол кеңейтілген саз өндірісінде қолданылатын сазды шикізатқа отын қоспасы ретінде қолданылады [73-75].

1-бөлім бойынша тұжырым

Осы ақпарат көздерін талдау бентонит саздарының бай кен орындарының географиялық орналасуын, физикалық және химиялық айырмашылықтарын, перспективалы қолдану аймағын көрсетті.

Әртүрлі модификациялау әдістерін қолдана отырып, ағынды суларды ауыр металл иондары мен мұнай өнімдерінен тазарту үшін сорбциялық материалдар алу және олардың сорбциялық сыйымдылығын, нақты бетін ұлғайту, ион алмасу және ерекше қасиеттер беру үшін өнеркәсіптік қалдықтарды пайдалану мүмкіндігі көрсетілген, отандық және шетелдік авторлардың жұмыстарына талдау жасалынды.

Әртүрлі сорбциялық материалдардың әзірлемелерінің көптігіне карамастан, суды әртүрлі зиянды қоспалардан тазартуда қолданылатын сорбциялық материалдарды алу үшін өнеркәсіп қалдықтарын кәдеге жарату бойынша зерттеулер жүргізу әдістемесі әдебиеттерде аз зерттелген.

Осы орайда өндірістік ағын суларды зиянды заттардан тазарту үшін сорбциялық әдіс ыңғайлы әрі қолжетімді екені белгілі болды. Сондықтан, табиғи минералдарды сорбент алу технологиясы өте тиімді. Ол үшін диссертациялық жұмыста бентонит және қиын балқитын саздарды қолдану мүмкіншілігі қарастырылған.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Физика-химиялық талдау әдістері

Қазақстанның Қыңрақ, Дарбаза және Ленгір кен орындарының бентониттерінің минералогиялық құрамын анықтау мақсатында оларды әр түрлі әдістермен кешенді зерттеу жүргізілді. Толық химиялық құрамы, термогравиметриялық, рентгенограммалық, электронды –микроскопиялық, гранулометриялық талдаулар қаралды. Бентонит үлгілері келесідей дайындалды.

Химиялық құрамы

Табиғи және қышқылмен белсендірілген бентонит үлгілерін зерттеуде ең күрделі процесс жалпы химиялық құрамды анықтау болып табылады. Изоморфты алмастырулардың табиғатын дұрыс анықтау, химиялық талдаудың дұрыс жүргізілуіне байланысты, сондықтан тордағы зарядтың орнын анықтау, катион алмасу қабілеті мен үлгілердің белсенділігін дұрыс анықтауға мүмкіндік береді. Үлгілердің химиялық құрамының компоненттері бірнеше белгілі әдістермен: кремний - колориметриялық [76,77]; алюминий, темір, кальций, магний –көлемді комплексонометриялық [78] және атомдық –абсорбциялық спектроскопия [79], натрий және калий –салмақты және жалынды фотометрия әдісімен талданды [80].

Гранулометриялық құрамы. Бентониттердің табиғи үлгілері үшін ол [81] МЕМСТ 12536-2014 әдісімен анықталды.

ИҚ-спектрометриялық әдіс

Жоғары сезімтал ИК-Фурье спектрометрі Shimadzu IR-prestige 21 зерттеу және қолданбалы мәселелердің кең ауқымын шешуге арналған арнайы құрылғы: органикалық, элементоорганикалық, физикалық және бейорганикалық химияның әртүрлі объектілерінің құрылымын зерттеу. Құрылғы орта ИК аймағында $4000-400\text{ см}^{-1}$ жұмыс істеуге арналған. Жоғары қуатты керамикалық сәулелену көзін қолдану, шағылысу қабілетін арттыру үшін схемада алтын жалатылған оптикалық элементтерді, сондай-ақ сезімтал термостабилизацияланған детекторды және толқын ұзындығын орнатудың дәлдігін тексеру үшін жоғары монохроматикалық сәулелену көзін пайдалану жоғары сезімталдық пен өлшеу дәлдігі қамтамасыз етеді. Құрылғының мүмкіндіктері NSAID miracle диффузиялық шағылысу құрылғысын пайдалану арқылы кеңейтілді [82].

Термографиялық талдау

Қарастырылып отырған бентонит саздарының дифференциалды қыздыру қисықтары Q –дериватографы аспабында алынды. Q –дериватографы бір зат ішіндегі (Т) температура, зат салмағының өзгерісін (ТГ), салмақтың өзгеру жылдамдығын (ДТГ) және заттың жылу сыйымдылығын (ДТА) уақыт бойынша анықтауға негізделген, ал басқа жағынан бұл қондырғы заттың квазиизотермиялық, квазиизобаралық (ТГ) зерттеуін жүргізуге қолданылады.

Бұл квазиизотермиялық, квазиизобаралық (ТГ) өлшемдер қарапайым өлшемдерге қарағанда көптеген мағлұматтарды алуға жәрдем етеді.

Қондырғының пайдалану қуаты -2000 Вт. Сызғыштігі -20мг/о -1000 бөліктен. Өлшеу шегі -1-10 гр. Қыздыру температурасы -1000°C.

Рентгендік фазалық талдау

Талдаудың физика-химиялық әдістері фазаның ерекшеліктерін, элемент құрамының минералогиялық құрылымын және термиялық өңдеудің жылу эффектілеріне әсерін зерттеу үшін қолданылды.

Бастапқы және соңғы материалдардың фазалық ерекшеліктерін зерттеу үшін қалыңдығы бірнеше нанометрден бірнеше микронға дейінгі монокристалдар мен гетероэпитаксиалды пленкалардың жұқа құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу үшін Panalytical X'PERTPRO MRDEExtended рентгендік дифрактометр пайдаланылды.

Дифрактометрде жоғары ажыратымдылықтағы көлденең гониометр қолданылады. Оптикалық модульдерді орналастыру Panalytical-тұғырнамасының бірегей әзірлемесінде қатаң позиция тұрақтандырумен PreFIX (Pre-aligned Fast Interchangeable X-ray modules) жобаланған (2.1-сурет).



Сурет 2.1 – Panalytical X'PERT PRO MRDEExtended аспабы

Прецизионды механика технологияларын пайдалана отырып, аналогы жоқ PreFIX платформасы оптикалық модульдерді барынша жылдам (20-50 секундтан аспайтын уақытта) және қосымша түзетусіз ауыстыруға мүмкіндік береді. Осылайша, бір дифрактометрде ұнтақтарды, моно –және

поликристалдарды, жартылай өткізгіштерді, пленкаларды, беттерді және т.б. өлшеуді оңай жүргізу мүмкіндігі қамтамасыз етіледі.

Алынған мәліметтерді өңдеу үшін "difwin" арнайы компьютерлік бағдарламасы қолданылды, бұл рентгенограмманы қағазға шығаруға мүмкіндік береді [83].

Заманауи құралдардың керемет тұрақтылығы өлшеулерді немесе жиі қайта калибрлеуді қайталау қажеттілігін жояды. Бұл талдау үшін аз шығындармен жоғары дәлдікке кепілдік береді. Сандық талдау сипаттамалық сәулелену қарқындылығының толқын ұзындығына тәуелділігіне негізделген.

Сапалық талдау (сынама құрамына кіретін элементтерді табу). Сапалық талдаудың негізі сынама спектрінде элементтің сипаттамалық сәулелену сызықтарының болуы немесе болмауы болып табылады. Элемент спектрде оның сипаттамалық сәулеленуінің кемінде екі сызығы табылған жағдайда үлгіде болады деп саналады. Элемент сызықтарын анықтау спектр шыңдарының толқын ұзындығын табу және рентген сызықтарының мәліметтер базасынан табылған мәндерді іздеу арқылы жүзеге асырылады.

Жартылай сандық талдау (сынаманың сапалық және сандық құрамын жедел анықтау) өте қысқа уақыт ішінде сынамада бар барлық элементтердің концентрациясының шамасын анықтауды талап етілетін белгісіз зат жағдайында жүргізіледі. Талдаудың бұл түрі затты одан әрі зерттеуді жоспарлау үшін, сондай-ақ үлгідегі элементтерді сандық талдау әдістемесін әзірлеу кезінде өте үлкен немесе өте төмен концентрацияға байланысты сандық режимде талдау мүмкін болмаған жағдайларда пайдалы.

Талдау үшін алдын-ала ұсақталынған 10-25 г материал қажет, ол содан кейін 3-5 г ораммен таңдалады және 150-200 мкм бөлшектердің мөлшеріне дейін ұсақталады. Ұсақталған сынамадан таблетка басылады, ол кейін анализаторға салынып, талдау жасалады.

Электронды-микроскопиялық талдау

Талдаудың бұл түрі STRVERS (Дания) сынама дайындау жүйесімен 5-тен 300 000 есеге дейін ұлғайтатын JSM-6490LV (JOEL (Жапония) растрлық электрондық микроскопында (2.2-сурет), сондай-ақ MIRA LM сериялы Шоттки катодымен сканерлейтін электрондық микроскопта 4-тен 1000 000 есеге дейін ұлғайта отырып жүзеге асырылды [84,85].

Электронды микроскоптың көмегімен келесі мәселелерді зерттеуге болады: жеке кристалдардың пішіні мен өлшемдері; кристалдардың өсуі мен бұзылу процестері; дән шекараларында жүретін процестер; термиялық өңдеу және салқындату кезіндегі фазалық өзгерістер және басқа да бірқатар нақты міндеттер.

Растрлық электронды микроскоп (РЭМ) –зерттелетін үлгінің беті бойынша электрондардың жұқа сәулесін сканерлеудің теледидарлық принципіне негізделген құрылғы. Үлгінің бетіне түсетін электрондардың сәулесі затпен өзара әрекеттеседі, нәтижесінде бірқатар физикалық құбылыстар пайда болады. Содан кейін олар экранға үлгі бетінің кескінінің рельефтік суретін алады.



Сурет 2.2 – Растрлық электронды микроскоп JSM-6490LV

ИҚ-спектрометриялық әдіс



Сурет 2.3 –ИҚ-Фурьеспектрометрі Shimadzu IR-prestige 21

2.3-суретте, жоғары сезімтал ИҚ-Фурье спектрометрі Shimadzu IR-prestige 21 зерттеу және қолданбалы мәселелердің кең ауқымын шешуге арналған

арнайы құрылғы: органикалық, элементоорганикалық, физикалық және бейорганикалық химияның әртүрлі объектілерінің құрылымын зерттеу. Құрылғы орта ИК аймағында 4000-400 см⁻¹ жұмыс істеуге арналған. Жоғары қуатты керамикалық сәулелену көзін қолдану, шағылысу қабілетін арттыру үшін схемада алтын жалатылған оптикалық элементтерді, сондай-ақ сезімтал термостабилизацияланған детекторды және толқын ұзындығын орнатудың дәлдігін тексеру үшін жоғары монохроматикалық сәулелену көзін пайдалану жоғары сезімталдық пен өлшеу дәлдігі қамтамасыз етеді. Құрылғының мүмкіндіктері NSAID miracle диффузиялық шағылысу құрылғысын пайдалану арқылы кеңейтілді.

2.2 Саздардың физика-химиялық сипаттамаларын талдау

Саздардың физикалық және химиялық сипаттамаларын талдау МЕМСТ 21216-2014 [86] бойынша жүргізілді.

Ылғалдың массалық үлесін анықтау

Әдіс саз үлгісін 105-110°C температурада кептіргеннен кейін массаның жоғалуын анықтауға негізделген.

Салмағы 20 г саз үлгісін алады, алдын ала тұрақты массаға дейін кептірілген және өлшенген ыдысқа немесе бюкске салады және 105-110°C температурада тұрақты массаға дейін 30 мин бойы кептіру шкафында кептіреді. Шыныаяқты ілмекпен өлшенізі. Содан кейін қосымша 15 минут кептіріліп, қайтадан өлшенеді. Операция соңғы екі өлшеудің нәтижелерінің айырмашылығы 0,02 г-дан аспайынша қайталанатын. Тұрақты массаға дейін кептірілген саз ыдысы эксикаторда салқындатылып, өлшенеді.

Ылғалдың массалық үлесі екі ілмекке параллель анықталады.

Ылғалдың массалық үлесі (X) пайызбен мына (2.1) формула бойынша есептеледі:

$$X = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100 \quad (2.1)$$

мұнда m – саз аспасының кептіргенге дейінгі массасы, г;

m₁ – кептіруден кейінгі саздың салмағы, г.

Екі қатарлас айқындаудың нәтижелері арасындағы алшақтық 0,2%-дан аспауға тиіс. Егер алшақтық 0,2%-дан асса, анықтау қайталанатын.

Су сіңіруді анықтау

Бұл әдіс саз-су жүйесінің паста күйінен суспензия күйіне өтуіне сәйкес келетін саздың ылғал сыйымдылығының көрсеткішін анықтауға негізделген.

Салмағы 5 г саз үлгісін стаканға салынып, 5 см³ дистилденген су қосылады және саз массасы тегіс болғанша шыны таяқшамен мұқият араластырылады. Мениск қозғалмалы күйге жеткенше тазартылған су қосыңыз. Су 0,5-тен 2,5 см³-ке дейін қосылады.

Су сіңіру коэффициенті (K) есептеледі:

$$K = \frac{m1}{m} \quad (2.2)$$

мұнда $m1$ – саз үлгісінің массасы, г;

m – саз-су жүйесінің суспензия күйіне өтуі үшін талап етілетін тазартылған судың массасы, г.

Саз түйіршіктерінің термиялық тұрақтылығын анықтау

Бұл әдіс сазды қыздырғаннан кейін ылғал күйдегі сығылу беріктігінің жоғалуын анықтауға негізделген. Салмағы 200 г болатын саздың екі үлгісін екі буландырғыш ыдысқа салынады. Ыдысқа жеңіл тұрту арқылы саздың беткі қабаты тегістеледі және саз ыдыстары 55° С температураға дейін алдын ала қыздырылған муфель пешіне орналастырылады. Сонымен қатар, саздың екі үлгісі 1 сағат ішінде 55° С температурада қыздырылады. Қыздырғаннан кейін саз ыдысы эксикаторға салынып, бөлме температурасына жеткенше ұсталады, шпательмен араластыру арқылы қыздырылған саз орташа есеппен 100 г алынады. Бастапқы және қыздырылған балшықтың салмағы 2 кг қоспаларыдайындалады және МЕМСТ сәйкес ылғалды жағдайда сығылу беріктігін анықтау үшін сынақты жалғастырады.

Термиялық тұрақтылығы (Т) мына (2.3) формула бойынша есептеледі:

$$T = \sigma_1 / \sigma_2 \quad (2.3)$$

мұнда σ_1 – қыздырылған сазды сынау нәтижелері бойынша ылғалды күйдегі сығылу кезіндегі беріктік шегі, Па (кгс/см²);

σ_2 – бастапқы сазды сынау нәтижелері бойынша ылғалды күйдегі сығылу кезіндегі беріктік шегі, Па (кгс/см²).

2.3 Сорбциялық материалдардың негізгі физика-механикалық және физика-химиялық қасиеттерін анықтау

Сорбциялық материалдардың физика-механикалық қасиеттерін анықтау (көлемдік тығыздық, уатылу, ұнтақталу) МЕСТ Р 51641-2000 [87, 88] бойынша жүргізілді.

Сорбенттердің гранулометриялық құрамын анықтау

10 г тең сорбент үлгісін сыйымдылығы 250 см³ стаканға салады және иониттердің ісінуі үшін 200 см³ дистилденген су құяды және 24 сағат ұстайды.

Содан кейін 10 см³ өлшеуіш цилиндрге 10 см³ сорбент алынады. Көлемін өлшейміз (V). Сорбент көлемін өлшеу алдында цилиндр түбін сорбент қабатының шөгуі тоқтағанға дейін қатты бетке жайлап ұрғылайды.

2,0; 1,0; 0,5; 0,25 мм тесіктері бар электер жиынтығын қолданады.

Сорбентті үстіңгі қақпағы бар, бірақ тұғырықсыз жоғарғы елекке (2,0 мм) орналастырады. Елек су құйылған ыдысқа батырылады және сорбент дәндері толық фракцияланғанға дейін (шамамен 15 мин) шайқалады. Алынған елек жиынтығы фракцияларды жинауға ыңғайлы болу үшін сорбентті бір бағытта айдай отырып, тазартылған судың кішкене ағынымен жуылады.

Әрбір фракция бұрын сумен толтырылған сыйымдылығы 10 см³ цилиндрге ауыстырылады. Сорбентті цилиндр түбін ағаш бетіне түрту арқылы тығыздайды және фракциялардың көлемін өлшейді (V₁, V₂, V₃, V₄).

Фракцияларды есептеу мына (2.4) формула бойынша жүзеге асырылады:

$$X = \frac{V_1}{V} \cdot 100 \quad (2.4)$$

мұнда V – алынған сорбенттің көлемі, см³;

V₁ – осы фракцияның көлемі, см³.

Алынған нәтижелер графикке салынады. Абсцисса осі бойынша елек саңылауларының мөлшері, мм, ординат осі бойынша берілген електен өткен иониттің жалпы мөлшері, см³ алынады.

График бойынша сорбенттің жалпы мөлшерінің 50% өтуі мүмкін електің теориялық мөлшері d_{орт} анықталады. Дәл осылай 10% және 80% өтуі мүмкінелектердің теориялық өлшемдері (d₁₀ және d₈₀) есептеледі.

Бұдан сорбенттің біртектілік коэффициентін есептейді K:

$$K = \frac{d_{80}}{d_{10}} \quad (2.5)$$

Сусымалы тығыздықкелесі әдіспен анықталды: ауа-құрғақ сорбенттің бұрын кептірілген үлгісі көлемі 10 см³ өлшеуіш цилиндрге салып және цилиндр түбін сорбент қабатының шөгуінің аяқталуына дейін қатты бетке соғу арқылы шайқады. Материалдардың көлемдік тығыздығы ρ_n (г/см³) (2.1) формуласымен есептелді:

$$\rho_n = \frac{(m_1 - m_2)}{V} \quad (2.6)$$

мұнда m₁ – сорбенті бар цилиндрдің массасы, г;

m₂ – бос цилиндрдің массасы, г;

V – цилиндрдегі үлгінің көлемі, см³. Нәтиже екі параллель өлшеудің орташа арифметикалық мәні ретінде алынды. Анықтау нәтижелері арасындағы рұқсат етілген абсолютті сәйкессіздік Р сенімділік деңгейі 0,95-ке тең болғанда 0,01 г/см³ аспауы керек.

Сорбенттердің сусымалы салмағын анықтау

Сыйымдылығы 10 см³ болатын өлшеуіш цилиндрге 5 г дайындалған немесе құрғақ сорбент алынады. Сорбенті бар сынаманы сорбент қабатының шөгуі тоқтағанға дейін цилиндрдің түбін қатты бет бойынша түртіп сілкеді. Сорбенттің сусымалы салмағын в (г/см³) мынадай (2.7) формула бойынша есептейді:

$$B = \frac{m}{V}, \text{ г/см}^3 \quad (2.7)$$

мұнда m –иониттің массасы, г;

V –иониттің көлемі, см^3 .

Сорбенттің шынайы тығыздығын анықтау

5 г-ға тең ісінген иониттің үлгісін сүзгі қағазымен ылғал тамшысын алып тастағаннан кейін алдын ала кептірілген, суда калибрленген және өлшенген пикнометрге (m_1) ауыстырылады және саз үлгісі бар пикнометр (m_2) қайтадан өлшенеді. Пикнометрді тығынмен жаппай, оның сыйымдылығының 75%-на сумен толтырады, окклюзияланған ауаны шығару үшін вакуум-эксикаторға 10 минутқа орналастырады, содан кейін пикнометрді термостатқа орналастырады, онда 1 сағат бойы 20°C температурада ұстайды, содан кейін көлемін қайнатылған, 20°C дейін салқындатылған дистилденген сумен белгіге дейін жеткізіп, қайтадан өлшенеді (m_3).

Гидратталған күйдегі сорбенттің тығыздығы мына (2.8) формула бойынша анықталады:

$$\gamma = m_5 / m_6 \quad (2.8)$$

мұнда γ – гидратталған күйдегі сорбенттің шынайы тығыздығы, $\text{г}/\text{см}^3$;

m_5 – ионит үлгісінің массасы, г: ($m_5 = m_2 - m_1$);

m_6 – ығыстырылған судың массасы (ісінген сорбенттің көлеміне сәйкес келеді, см^3), содан кейін

$$m_6 = (m_4 + m_5) - m_3$$

мұнда m_4 – су толтырылған пикнометрдің массасы (сорбентсіз);

m_3 – су мен ионитпен пикнометрдің массасы.

Сорбенттің гидратталмаған күйдегі шынайы тығыздығын анықтауды судың орнына n -октан алатын айырмашылықпен жоғарыда сипатталған әдістеме бойынша жүргізеді, ал сорбентті тұрақты массаға дейін, катиониттерді -105°C және аниониттерді -80°C алдын ала кептіреді.

Гидратталмаған күйдегі шынайы тығыздықты есептеу мына (2.9) формула бойынша жүргізіледі:

$$\gamma = m_5 - \gamma_{\text{ост}} / m_6, \text{ г}/\text{см}^3 \quad (2.9)$$

мұнда γ – құрғақ күйдегі сорбенттің шынайы тығыздығы, $\text{г}/\text{см}^3$;

m_5 – сорбенттің құрғақ үлгісінің массасы, г, $m_5 = m_2 - m_1$;

m_1 – пикнометрдің массасы, г;

m_6 –ығыстырылған n -октанның массасы $m_6 = (m_4 + m_5) - m_3$;

m_4 – N -октанмен пикнометрдің массасы, г;

m_3 – N -октанмен және сорбентпен пикнометрдің массасы, г.

Гидратталмаған иониттің көлемі (V) мынадай (2.10) формула бойынша есептеледі:

$$V = m_6 / \gamma_{\text{окт}} \quad (2.10)$$

Сорбенттің меншікті көлемі ісінген сорбент көлемінің оның құрғақ түрінің салмағына қатынасына тең V_n/m , см³/г.

Сорбент үлгісінің шынайы көлемін анықтау

Сорбент үлгісінің шынайы көлемін анықтау еңбекті көп қажет ететін операция болып табылады және іс жүзінде көрінетін көлемнің шамасы пайдаланылады. Бұл мән нақты көлемнен үлкен, өйткені ол сорбенттің өзі мен түйіршіктер арасындағы кеңістік көлемінің қосындысына тең.

Ісінген сорбенттің көрінетін көлемін анықтаудың екі нұсқасы бар.

Бірінші жағдайда 10 г сорбент алыңыз және 24 сағат ішінде сумен немесе тиісті ерітіндімен қанықтырыңыз. Ионит бетінен еріткіштің артығын центрифугалау жолымен немесе сүзгі қағазының көмегімен алып тастағаннан кейін 6 г тең сорбент үлгісін градуирленген сорбциялық бағанға ауыстырылады. Сорбент қабаты арқылы жоғарыдан төменге қарай 10 см³/мин жылдамдықпен 3 дм³ дистилденген су өткізіледі. Сорбенттің тығыздалған қабатының көлемін өлшегеннен кейін есептеу мынадай (2.11) формула бойынша жүргізіледі:

$$V_{\text{уд}} = V_n / m \quad (2.11)$$

мұнда $V_{\text{уд}}$ —сорбенттің меншікті көлемі, см³/г;

V_n —ісінген сорбенттің көлемі, см³;

m —құрғақ сорбенттің массасы, г.

Сорбенттердің ісінуін анықтау

Ісіну (абсолютті) —бұл ісінген және құрғақ иониттердің меншікті көлемінің айырмашылығы және см³/г өрнектеледі. Салыстырмалы ісіну белгілі бір жағдайларда белгілі бір көлемнің басқалардағы нақты көлемге қатынасы ретінде анықталады.

Иониттердің ісінуі макрорадикалдың құрамы мен құрылымына, оның кеуектілігіне, сондай-ақ функционалды топтардың қасиеттеріне және бірқатар ауысуы иондарына байланысты. Ісіну механикалық және осмотикалық беріктікке байланысты.

Сорбция мен десорбция циклдерінің жылдам ауысуына негізделген әдіс бойынша дәннің бұзылу басталғанға дейін иониттің қызмет ету мерзімі анықталады.

Тағы бір әдіс ионитті шар диірменінде шармен және болат шарларды енгізбестен ұнтақтауға негізделген. Бұл әдіс иониттердің әртүрлі топтарының ұнтақталуға сезімталдығы туралы түсінік береді.

Іс жүзінде әдетте белгілі бір уақыт ішінде ионитті діріл аппаратында сумен шайқау әдісін қолданады.

Ісінуді анықтау алдында сорбенттің меншікті немесе көрінетін меншікті көлемін талдау жүргізіледі.

Сорбенттердің ылғалдылығын анықтау

Қақпағы тығыз жабылатын бюкске 0,002 г дейінгі дәлдікпен өлшенген 3-4 г тең катионит үлгісі салынады. Катионит 105⁰С кезінде тұрақты массаға дейін кептіріледі. Катионит салынған бюкс өлшеу алдында ерітілген кальций хлориді немесе силикагель бар эксикаторда 55-60 мин бойы салқындатады.

Ионит ылғалдылығын есептеу мына (2.12) формула бойынша жүзеге асырылады:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_2} 100 \quad (2.12)$$

мұнда m_1 – кептіруге дейінгі ионит сынамасының массасы, г;

m_2 – тұрақты массаға дейін кептіргеннен кейінгі ионит сынамасының массасы, г;

w – ионит ылғалдылығы, %.

Төмен негізді аниониттердің ылғалдылығын анықтау сол әдіспен жүзеге асырылады. Аниониттерді 75⁰С температурада кептіреді. Жоғары негізді аниониттердің ылғалдылығын анықтаған кезде кептіруді бөлме температурасында вакуум – эксикаторларда жүргізеді.

Сорбенттің механикалық беріктігін анықтау

Сорбенттердің механикалық беріктігін әдістемеге сәйкес сілкілеуге дейін және кейін фракциялық құрамның өзгеруі бойынша анықтайды.

Ылғал, ісінген сорбенттің 10 см³ алынады және оның фракциялық құрамы анықталады. Содан кейін барлық фракциялар бірге араластырылып, сыйымдылығы 25 см³ болатын өлшеуіш цилиндрге салынып, 15 см³ дистилденген су құйылады. Сорбенті бар цилиндр діріл аппаратының алаңына бекітіліп, 8 сағат бойы шайқалады, содан кейін цилиндрдегі сорбенттің көлемі өлшенеді, сорбент сұйықтықтан бөлінеді және фракциялық талдауға ұшырайды. Фракциялық құрамның өзгеруі сорбенттің механикалық беріктігінің өлшемі болып табылады.

Механикалық беріктігі (D %) сілкілеуден кейінгі сорбент көлемінің (V_2 , см³) сілкілеуге дейінгі сорбент көлеміне қатынасы (V_1 , см³) ретінде анықталады және мына (2.13) формуламен өрнектеледі:

$$D = \frac{V_2}{V_1} 100 \quad (2.13)$$

Сорбенттердің химиялық төзімділігі мен термиялық тұрақтылығын бағалау

Сорбенттердің химиялық төзімділігі төмендегідей бағаланады:

- сорбенттің сорбциялық сыйымдылығының өзгеруі бойынша;
- ионитпен жанасқаннан кейін ерітіндінің лайлану немесе тотығуы параметрі бойынша;
- сорбент массасының жоғалуы бойынша.

Реагенттердің сорбенттерге әсері пептизацияға, сондай-ақ сорбциялық сыйымдылықтың төмендеуіне әкелуі мүмкін. Жоғары температураның әсері, әдетте, сорбенттің бұзылуына немесе оның қайта кристалдануына әкеледі, бұл оның сыйымдылығын төмендетеді. Төмен температурада ионит түйірлерінің механикалық бұзылуы және кейбір жағдайларда сыйымдылықтың төмендеуі байқалады.

Сорбенттердің аязға төзімділігін анықтау келесі түрде жүзеге асырылады.

Ауа құрғақ, ісінген және суспензияланған күйде 5 г тең сорбенттің үш үлгісі алынады. Сорбенттерді сыйымдылығы 50 см³ түбі дөңгелек колбаға салып және тығынмен жабады. Температураның төменде көрсетілген мәндерінің әрқайсысы кезінде 48 сағат ішінде мынадай тәртіппен ұсталады: -20°C және +20°C кезінде мұздату және еріту тәжірибенің бір циклі деп есептеледі.

Сорбенттің тұрақтылығы әр циклден кейін сыйымдылықтың салыстырмалы түрде жоғалуы, ісінудің өзгеруі, фракциялық құрамы және механикалық беріктігі бойынша бағаланады. Мұздату мен ерітудің бес циклын өткізіледі. Сорбенттің тұрақтылық сипаттамасы тиісті графиктер түрінде ұсынылады.

Сорбенттің химиялық тұрақтылығын Н-катионит мысалында анықтау мынадай түрде жүргізіледі.

1 г құрғақ катионит кері тоңазытқышпен жабдықталған, сыйымдылығы 250 см³ дөңгелек түбі бар колбаға салынады. Колбаға 2,5 М Н₂SO₄ ерітіндісінің нақты 100 см³ құйылады, №1 кеуекті сүзгіге қойылады және осы сүзгіде дистилденген сумен жуылады. Фильтрат пен жуу суы бірге жиналады, олардың көлемі дәл өлшенеді және тотығуы анықталады.

Сүзгіден алынған ионит Эрленмейер колбасына сандық түрде жіберіледі және Н₂SO₄ өңделгеннен кейін алмасу сыйымдылығын анықтайды.

Катионның тұрақтылығы (Н, %) Н₂SO₄ жанасқаннан кейін иониттің алмасу сыйымдылығының Е_{Н+}, моль -экв/г шамасының және Е қышқылымен жанасқанға дейінгі сыйымдылық, моль-экв/г, қатынасы ретінде анықталады, (2.14) формула бойынша есептеледі:

$$H = \frac{E_H}{E} 100 \quad (2.14)$$

Иониттің тұрақтылығын сипаттайтын мән ретінде фильтраттың тотығуын анықтау келесідей жүзеге асырылады.

Біріктірілген сүзінді мен жуу суларынан 20 см³ тең сынаманы сыйымдылығы 200 см³ тең конустық колбаға алады, оған 10 см³ Н₂SO₄ (1:3) ерітіндісінің және 0,002 М КМnO₄ ерітіндісінің 20 см³ (10 рет сұйылтылған фиксанал ерітіндісі) дәл қосады. Дайындалған сынама біркелкі қайнау үшін қайнаған су қосылып электр плитасында дәл 10 минут қайнатылады.

КМnO₄ қызғылт түсі жоғалған жағдайда, буреткадан тағы 20 см³ 0,002 М КМnO₄ ерітіндісі ыстық ерітіндіге қосылады, қосымша Н₂SO₄ (1:3) ерітіндісі 10

см³ қосылады және ерітінді бұған дейін қанша уақыт қайнатылғанына қарамастан тағы 5 минут қайнатылады.

Содан кейін ыстық ерітіндіге 5 см³ 0,01 н Н₂Cr₂O₄ ерітіндісі қосылады (KMnO₄ ерітіндісінің қызғылт түсі жоғалып кетуі керек) және оның артық мөлшері KMnO₄ ерітіндісімен қайтадан титрленеді.

Титрлеу аяқталғаннан кейін ерітінді температурасы кемінде 70°C болатын ыстық болуы тиіс. Тотығу мына формула бойынша есептеледі:

$$QK = (a-b) \cdot 10 = 0,08 \text{ мг О/дм}^3$$

мұнда а—0,002 М KMnO₄, ерітіндісінің дәл (0,01 м·э) жалпы мөлшері, см³;

б—0,01 н Н₂Cr₂O₄, см³ ерітіндісінің дәл мөлшері.

Жартылай гидрометрде реагенттердің көлемі аз болуы мүмкін.

Метилен көк индикаторы бойынша адсорбциялық белсенділік МЕСТ 4453-74 [89, с. 3-10] сәйкес анықталды. Салмағы 0,09-0,11 г кептірілген материалдың үлгісі өлшеніп, 100 см³ сыйымдылығы бар конустық колбаға салынды, 1500 мг/дм³ метилен көк массалық концентрациясының 25 см³ ерітіндісі қосылды, тығынмен жабылған және ыдыстардағы сұйықтықты шайқауға арналған аппаратта 20 минут шайқалғаннан кейін суспензия центрифугалау үшін пробиркаларға ауыстырылды және 15 минут центрифугаланды. Тазартылған ерітіндінің 1 см³ тамшуырымен мұқият алынып, сыйымдылығы 100 см³ болатын өлшеуіш колбаға ауыстырылды. Колбадағы ерітінді дистилденген сумен белгіге дейін сұйылтылды. Сұйылтқаннан кейін ерітіндінің оптикалық тығыздығы 0,2-ден 0,8-ге дейін оптикалық бірлік болуы тиіс. Бұл жағдайда сұйылту коэффициенті 5 немесе 10 болады. Алынған оптикалық тығыздық мәніне сәйкес, градуирлеу кестесін қолдана отырып, сұйылтылған ерітіндідегі метилен көктің қалдық массалық концентрациясы табылды. Метилен көк бойынша сорбциялық сыйымдылық (2.15) формуласы бойынша анықталды:

$$X = \frac{(C_1 - C_2 \cdot K) \cdot 0,0025}{m} \quad (2.15)$$

мұнда C₁ –бастапқы индикаторлық ерітіндінің массалық концентрациясы, мг/дм³;

C₂–белсенді көміртегі ерітіндісінің массалық концентрациясы, мг/дм³;

K – ерітіндінің сұйылту коэффициенті;

m – белсенді көмір сынамасының массасы, г;

0,025 –нақтылау үшін алынған индикаторлық ерітіндінің көлемі, дм³.

Меншікті бетті анықтау

ПСХ-К компьютерлік құрылғысы дисперсті материалдардың меншікті бетінің ауданын, бөлшектердің орташа мөлшерін және газ өткізгіштігін анықтауға арналған.

ПСХ-К құрылғысын басқаруға арналған бағдарламалық қамтамасыз ету заманауи стандарттарға сәйкес келеді және барлық техникалық талаптарға

сәйкес жасалған. ПСХ-К бағдарламасы ыңғайлы және интуитивті интерфейске ие және Windows операциялық жүйесі бар дербес компьютерлерде жұмыс істеуге арналған.

Меншікті беттік ауданды және бөлшектердің орташа мөлшерін өлшеудің, зерттелетін үлгілердің газ өткізгіштік коэффициентін өлшеудің және орнатылған стандарттың негізгі функцияларынан басқа, бағдарлама құрылғыны диагностикалау алгоритмдерін және қосымша функцияларды жүзеге асырады. Бағдарлама өлшеу хаттамасын word-құжат форматында сақтау мүмкіндігін, сонымен қатар хаттаманы баспа құрылғысында басып шығаруды қарастырады.

Ісіну коэффициентін анықтау

Бентонит саздарының үлгілерінің ісіну коэффициентінің анықтамалары Я.И. Френкельдің ғылыми жұмыстары негізінде анықталды және белгілі бір рұқсат етілген жеңілдетулерді орындағаннан кейін Дарбаза кен орнының диаметрі 3-5 мм болатын бентонит сазының түйіршіктерінің ісіну коэффициенті бір кеуек көлемінің кеңею коэффициентімен есептелді.

Ұсақ тесіктерді кеңейту процесі аталған жылумен өңделген материалдардың нақты мөлшерінде ісінудің қарапайым актісі ретінде қарастырылды. Осылайша, егер ұсақ тесік саны материалдың бірлігі көлемінде N және әрбір ұсақ тесіктің радиусы r болса, онда ұсақ тесіктердің жалпы көлемі мына (2.16) формула бойынша анықталады:

$$V_{\text{пор}} = 4/3\pi r^2 N \quad (2.16)$$

Ұқсастық бойынша K_B ісіну коэффициентімен термоөңдеу кезінде бір ұсақ тесікті кеңейту процесі коэффициентімен сипатталады:

$$\xi = V_2 / V_1 \quad (2.17)$$

мұнда V_2 – ұсақ тесіктің соңғы;

V_1 – бастапқы көлемі. V_2 және V_1 шынайы кеуектілік арқылы көрсетілсе, K_B тәуелділігі ретінде алынады:

$$K_B = \xi \Pi_1 / \Pi_2 \quad \text{и} \quad \xi = K_B \Pi_1 / \Pi_2 \quad (2.18)$$

мұнда Π_1 және Π_2 – термоөңдеуге дейін және кейінгі шынайы кеуектіліктер. Ұсақ тесіктің орташа радиусы:

$$r_{\text{ср}} = \sqrt[3]{3\Pi / (4\pi N)} \quad (2.19)$$

теңдеуімен сипатталады.

Кесте 2.1 –Саздардың ісіну дәрежесі және құрамындағы қышқылдық және сілтілі компоненттері бойынша жіктелуі

Шикізат тобы	Қышқылдық және негіздік компоненттер мөлшерінің шегі, %							Қышқылдық қосындылардың негізгі қосындыларға қатынасы	Қоспаларсыз ісінудің сипаттамасы	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO - Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	орг-қ заттар		тығыздық, г/см ³	ісіну коэф.
Қыңрақ	53,6	28	5,4	7,4	2,2	2,9	0,42	6,04	0,32	4,6
Дарбаза	54	20	5,7	8,5	3,05	3,5	0,48	6,9	0,55	3,3
Ленгірсазы, 1-сынама	48	14	3,0	11	4,7	1,5	0,3	3,94	0,2	3,4
Ленгірсазы, 2-сынама	53	21	5,3	10,3	3,8	5	1,8	5,46	0,48	2,7

2.4 Бентониттерді қышқылдық белсендіру

Бентонит сазының қышқылды белсендіруі органикалық және бейорганикалық заттар үшін кеуекті сорбенттерді [90-93], қышқыл катализаторларды алудың кең таралған тәсілі болып табылады [94,95]. Сонымен қатар, қабатты құрылымды сақтай отырып, қышқылды белсендіру химиялық модификацияның бастапқы кезеңі ретінде қажет [96].

Қышқылдық белсендірудің негізгі параметрлері, мысалы, қышқылдың табиғаты мен концентрациясы, температура мен белсендіру уақыты, саз/қышқыл ерітіндісінің қатынасы өнімнің одан әрі қолданылу мақсатты байланысты өзгереді. Қышқылды активтендірудің бастапқы кезеңінде алмасу катиондар сутегі иондарына алмастырылатыны белгілі, алынған өнім Н-бентонит деп аталады. Әрі қарай, қышқылдың концентрациясына байланысты құрылымдық катиондар келесі ретпен жуылады: $Md^{2+} > Fe^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$ [97]. Осылайша, құрылымында магний иондарының едәуір мөлшері бар саз минералдары қышқылмен әрекеттескен кезде тез бұзылады.

Айта кететін мәселе, белсендіру экономикалық тұрғыдан тиімді болуы керек. Мүмкіндігінше сұйылтылған қышқыл ерітінділеріне, салыстырмалы түрде төмен температураға және белсендіру уақытына артықшылық беріледі. Сондай-ақ, артық қышқылдан сазды жуу өте ауқымды процесс екенін ескеру қажет, сондықтан көп жағдайда саздың химиялық құрамының ерекшелігін, қоспалардың болуын ескере отырып, қышқылдың оңтайлы концентрациясын алдын ала есептеген жөн.

Қышқылды таңдау жергілікті саздың химиялық құрамына және белсендірілген үлгілерді одан әрі пайдалануға байланысты болатынын айта кету керек. Азот және күкірт қышқылдары саз үлгілерінде болатын органикалық компоненттерді оңай тотықтырады. Бұл қышқылдар көбінесе бентонит саздарын тазарту сатысында қолданылады. Тұз қышқылы смектиттердің қосымша тотығу процестерінсіз Н-формасына айналуына ықпал

етеді. Сондықтан тұз қышқылы көбінесе сазды қышқылдық белсендіру үшін қолданылады [98].

Бентонит саздары ауыр металдар иондары [99], органикалық бояғыштар [100] сияқты әртүрлі заттар үшін жақсы арзан сорбенттер болып табылады. Сорбция монтмориллонит, палигорскит, иллит сияқты саздардың құрамында қатпарлы силикаттардың (филлосиликаттар, смектиттер) болуына байланысты болады.

Бентонит саздарының негізгі жыныс түзуші минералы монтмориллонит болып табылады, оның құрылымы кремний-оттекті тетраэдрлердің қабаттарын қамтиды, олардың арасында алюминий-оттекті октаэдрлер орналасқан. Al^{3+} иондарының Mg^{2+} иондарымен, сондай-ақ Fe^{2+}/Fe^{3+} иондарымен және аз дәрежеде Si^{4+} иондарының Al^{3+} иондарымен ішінара изоморфты алмастырылуы құрылымдық теріс зарядтың пайда болуына әкеледі, ол қабат аралық (алмасу) катиондары арқылы компенсацияланады. Әдетте, алмасатын катиондар Ca^{2+} және Na^{+} болып табылады. Монтмориллонит ең көп зерттелген минерал [101]. Монтмориллонит құрылымының ерекшелігі кеңейетін кристалдық тор болып табылады, оның арқасында минералды ірі органикалық молекулалармен өзгертуге болады, соның нәтижесінде бентонит саздарының практикалық қолдану аймағы күрт кеңейеді.

Әр түрлі қышқылдармен белсендірілген әр түрлі кен орындарындағы саздардың физика-химиялық параметрлерін зерттеуге жеткілікті жұмыстар арналған [102-106]. Әр түрлі температурада (80-ден 100 °C-қа дейін) 0,5 М-ден 6 М-ге дейінгі концентрация диапазонында фосфор, күкірт, тұз қышқылдары ерітінділерінің әсер етуі нәтижесінде саз минералдарының химиялық құрамы мен құрылымының өзгеру ерекшеліктері зерттелді. Мысалы, [104, р. 251-253] жұмыста рентгенофазалық талдау және инфрақызыл спектроскопия көмегімен 0,5-12 сағат бойы 80°C температурада 2 М тұз қышқылымен қышқылды активтендіруге ұшыраған Тулант (Моңғолия) кен орнының бентонитті сазының үлгілері зерттелді. 2 сағат ішінде қышқыл активтендіру кезінде Ca^{2+} иондары 82,2 %-ға жойылады, сонымен бірге Mg^{2+} иондарының саны 30,6%-ға және Fe^{3+} иондарының саны 30,1%-ға азаяды. Жұмыстың авторлары белсендірудің ерте кезеңдерінде алмасатын иондардың айтарлықтай мөлшері жойылып, смектиттің кристалдық торынан құрылымдық катиондардың бөлінуі басталады деген қорытындыға келеді. Авторлар сонымен қатар дала шпаты мен кальцит сияқты қоспалардың болуы саз үлгілерінен Ca^{2+} және K^{+} иондарын толығымен жоюды қиындататындығын атап өтеді.

Органомодифицирленген саздардың қышқылды белсенділілуі қызықты бағыт болып табылады [104]. Сонымен, [104, р. 6473-6475] зерттеуде әр түрлі кен орындарындағы саз минералдарының тетраалкиламмоний тұздарының көмегімен интеркаляциясы жүргізілді, содан кейін тұз қышқылы қышқылмен белсендірілді. Нәтижесінде органикалық синтез үшін гидрофобты қышқыл катализаторлары алынды. Әртүрлі кен орындарының бентонит саздарын қышқылмен өңдеу шарттары ерекше, сондықтан әрбір кен орнының саздың қышқылдық активтенуін зерттеу өзекті болып табылады. Сазды минералдардың

құрылымын сақтай отырып, саздың қышқылдық белсендірудің оңтайлы шарттарын табу мәселесі ерекше өзекті болып табылады.

2.5 Құрамында фенолы бар қалдық сулардың құрамы мен физика – химиялық қасиеттерін зерттеу

Құрамында майы бар ерітінділер мен майлардың қалдықтарын жоюдың барлық дерлік әдістері экономикалық тұрғыдан тиімсіз немесе суды тазартудың қажетті деңгейін қамтамасыз етпейді және қоршаған ортаға қолайсыз.

Мұнай өнімдерінен суды тазартудың технологиялық шешімдерін іздеу жұмыстары қазіргі кезде жалғасуда [107].

Шымкент МӨЗ (ПКОП) құрамында фенолы бар қалдық сулары мен тазарту құрылғыларының жүйесін қарастырамыз.

Тазарту құрылғылары жылына 1900 мың м³ өндіретін механикалық, физика – химиялық және биологиялық тазартудың ретті жұмыс атқаратын сатыларының жүйесі сурет 4 сәйкес келтірілген [108-110].

Мұнай өңдеу бағытына байланысты әр түрлі құрамда болады. Сол үшін мұнай өңдеу зауыттарында қалдық суларды тазалау бірнеше сатыдан тұрады. Ұсынылып отырған технологиялық сызбада қалдық суларды қайтадан зауыт қажеттілігіне қолданысқа беру мүмкіндігі қарастырылған. Қалдық суларды қайтадан зауыт қажеттілігіне беру үшін фенол және еріткіштердің мөлшері 0,001-0,01% болу керек [111].

Сол үшін технологиялық сызбада қосымша қалдық суларды тазалауда адсорбциялық бағаналарда белсендірілген көмірмен тазалау одан әрі бентонитті саздар негізіндегі адсорбенттер толтырылған адсорбциялық бағаналарды сызбаға енгізу арқылы мәселені шешу көзделген.

Бірінші саты – механикалық тазарту. Бұл блокта яғни механикалық тазартуда құмдық сүзуде ірі қоспалардан жүйелі түрде тазарту, ары қарай мұнай сүзгішінен мұнайдың негізгі көлемін бөліп алу және біріншілік радиалды тұндырғышта – тұндыру арқылы жүргізіледі. Себебі қалдық сулар құрамындағы мұнайлы эмульсиялар құм тазартқышта ұсталады. Одан әрі қалдық су мұнай ұстағышта мұнай эмульсияларынан тазартылады. Содан кейін қалдық сулар биологиялық тазартуға түседі, ол жерде су аэротенкаларда тазартылады. Фосфор мен азоттың жеткіліксіздігін толықтыру үшін аэротенкалардың алдында, биогенді қоспа – аммофос қосылады. Тазаланған қалдық су біріншілік радиалды тұндырғышта тазартылады.

Флотаторды тазартылған су, қайтадан екіншілік радиалды тұндырғышта мұнайлы эмульсиясынан тазартылады. Тазартылаған судың құрамында мұнай тазалаудан өткен соң фенолдың мөлшері 0,5-0,2% құрайды. Мұндай мөлшердегі фенолды суды қайта қолданысқа беруге болмайды. Сол себептен мұнай қалдық суларын тазарту қосымша көмірді адсорбциялық бағаналарда жүргізіледі. Адсорбциялық бағаналарға берілетін су төменгі жағынан беріліп, белсендірілген көмірлі қабат арқылы өткізіліп жоғары жағынан шығарылады. Адсорбциялық бағанадағы көмірдің жұмыс істеу мерзімі оның фенолдың сіңіру деңгейіне байланысты, орташа 1,5-2 ай төңірегінде фенолға жойылған көмірді

регенерациялау яғни тазалау үшін күкірт қышқылының 5% ерітіндісі қолданылады. Регенерациялау процесі, бағананың жұмысын тоқтатпай уақытша жабу қамтамасыз етілген.

Тазарту құрылғылары жұмысының тиімділігін бағалау үшін қалдық сулардың сынамаларын тазартудың әрбір кезеңіне дейін және кейін алынды. Сынамаларды «33-5.3.01-85 НВН қалдық суларды талдау жасау үшін сынамалар алу бойынша нұсқаулыққа сәйкес» консервіледі [112].

Қалдық суларға талдау жасау үшін қолданылатын әдістер

Өлшеудің мемлекеттік жүйесінің (МЕСТ) нормативті –техникалық құжаттарына сәйкес жасалған, қалдық суларды талдау жасаудың аттестацияланған әдістері, табиғатты қорғаудың дербес мөлшерлі құжаттары, салалық әдістері, стандартты процедуралар, халықаралық стандарттар негізгі компоненттер бойынша қалдық сулардың залалдылығын анықтауға мүмкіндік береді. Жұмыс барысында қолданылған стандартты әдістер 2.2-кестеде келтірілген [113].

Кесте 2.2 –Зерттеуде қолданылған қалдық суларды анықтаудың стандартты әдістері

Әдістің атауы	Әдістің мәні	Қолданылатын әдіс құралы	Қателіктер нормасы, %	Шоғырды өлшеу диапазоны	Құжат
1	2	3	4	5	6
Өлшенген заттар (механикалық қоспалар)	Әдістің мәні талданатын судың белгілі көлемін мембраналық сүзгі арқылы сүзгілеу, тұнбаны еріткішпен шаю, тұнбаны кептіру	Гравиметриялық, КМ214	5	2-5000 мг/л	РД 52.24.468 - 2005
	Этилендиамин тетрауксусты қышқылдың динатрий тұзымен Ca^{2+} және Mg^{2+} берік кешенін түзуге негізделген әдіс. Иондар құрамын қара эриохроммен сілтілі ортада титрлеу арқылы анықталады	комплексометриялық	15	0,1 мг/л жоғары	ГОСТР 52407-2005

Кесте 2.2 жалғасы

1	2	3	4	5	6
Мұнай өнімдері	Әдістің мәні – инфрақызыл фотометрия әдісімен санды анықтау арқылы, органикалық қосылыстардың басқа кластарынан хроматографиялық бөлу CCl_4 судан еріген және эмульгирленген мұнай өнімдерін экстракциялау	ИКАН -1 инфрақызыл анализатор	30	0,01 -1000 мг/л	ПНДФ 14.1:2,5 -95
Фенолдар Ұшатын фенолдарды	Алынған дистиллятта фотометриялық анықтау мен сынамадан ұшатын	Фотометриялық, эксперт - 003	25	0,02 мг/л жоғары	ПНДФ 14.1:2.105 - 97
Фотометриялық анықтау	Фенолдарды бумен айдауға негізделген				
Сульфаттар турбидиметриялық анықтау	Әдіс гликольды реагент көмегімен тұз қышқылы ортасында барий сульфатын суспензия түрінде сульфат ионын турбидиметриялық анықтауға негізделген	Фотометриялық, эксперт - 003	10	2 мг/л жоғары	ГОСТ 4389-72
Сульфиттерді анықтау	N,N–диметил –n – фенилендиам мен метилен көктің пайда болуына негізделген	Фотометриялық, эксперт - 003	20	0,05 мг/л жоғары	ПНДФ 14.1:2.109 - 97
Нитраттар колориметриялық әдіс	Әдіс сары түске боялған нитросалицил қышқылымен салицил қышқылды натри және нитраттардың реакциясына негізделген	Фотометриялық, эксперт -003	15	0,1 мг/л жоғары	ГОСТ 18826-7
Нитраттар Грисс реактивімен фотометриялық анықтау әдісі	Нитраттар мен сульфанил қышқылының өзара әсер етуі кезінде диазо –қосылыстардың түзілуіне негізделген	Фотометриялық, эксперт - 003	20	0,003 мг/л жоғары	ГОСТ 4192 -8

Кесте 2.2 жалғасы

1	2	3	4	5	6
Сульфиттерді анықтау	N,N–диметил –n – фенилендиам мен метилен көктің пайда болуына негізделген	Фотометриялық, эксперт - 003	20	0,05 мг/л жоғары	ПНДФ 14.1:2.109 - 97
Нитраттар колориметриялық әдіс	Әдіс сары түске боялған нитросалицил қышқылымен салицил қышқылды натри және нитраттардың реакциясына негізделген	Фотометриялық, эксперт -003	15	0,1 мг/л жоғары	ГОСТ 18826-7
Нитраттар Гресс реактивімен фотометриялық анықтау әдісі	Нитраттар мен сульфанил қышқылының өзара әсер етуі кезінде диазо – қосылыстардың түзілуіне негізделген	Фотометриялық, эксперт - 003	20	0,003 мг/л жоғары	ГОСТ 4192 -8

Қалдық сулардың құрамында механикалық қоспаларды анықтау [114] үлгіні шыны талшықты сүзгі арқылы (көк лента) сүзгілеу мен 105±2 температурасында сүзгілеуге дейін және кейін өлшеуге негізделген.

Өлшеу аналитикалық таразыда орындалады –RV214, 25 г дейін өлшеу кезінде қателіктер шекарасы ±1,25 мг құрайды, ал 25÷100 г қателіктер ±мг құрайды.

$$\Delta C = [2(C_{\max} - C_{\min}) / (C_{\max} + C_{\min})] \cdot 100 \quad (2.21)$$

мұнда C_{\max} – қоспалардың максимальды шоғыры;

C_{\min} – қоспалардың минимальды шоғыры;

Миллиграммның литрге шаққандағы, өлшенген қатты бөлшектер саны.

См.п., келесі теңдікпен есептеледі:

$$C_{\text{м.п}} = \frac{100 \cdot (b - a)}{V} \quad (2.22)$$

мұнда b – сүзгілеуден кейінгі сүзгі, мг;

a – сүзгілеуге дейінгі сүзгі, мг;

V – үлгі көлемі, 100 мл.

Әдісті анықтау шекарасы 2мг/л.Қалдық сулардағы өлшенген заттарды өлшеу нәтижелері 2.3-кестеде келтірілген.

Кесте 2.3 –Қалдық сулардың өлшенген заттарын өлшеу нәтижелері

b, мг	a, мг	См.п, мг/л	ΔС, мг
13549	13091	4580	±0,01
13550	13090	4600	
13551	13092	4590	

Сілтілік, гидрокарбонатты, карбонат –иондарды анықтау метилді сары – қызыл индикатордың қатысуымен тұз қышқылының карбонат –иондарының бейтараптығына негізделген.

Карбонат-иондар мен гидрокарбонат –иондардың массалы шоғырын С, мг/л, келесі (2.23)формуламен есептейді:

$$C_{\text{HCO}_3} = \frac{Vn \cdot 61 \cdot 1000}{V_1}, C_{\text{CO}_3} = \frac{Vn \cdot 60 \cdot 1000}{V_1} \quad (2.23)$$

мұнда V –титрлеуге шығындалған, тұз қышқылы ерітіндісінің көлемі, мл;

n –тұз қышқылы ерітіндісінің қалыпты жағдайы;

61 –гидрокарбонат–иондарының грамм –эквиваленті;

60 –карбонат –иондарының грамм –эквиваленті;

V₁–талдауға алынған су көлемі.

Сілтілікті өлшеу диапазоны 0,1+0,5 кезінде қателіктер δ ±21% құрайды, ал 0,5÷10 мг/л кезінде, δ±8% құрайды.

$$\Delta C = 0,01 \cdot \delta \cdot C_{\text{ср}} \rightarrow \Delta C = \pm 0,072 \quad (2.24)$$

Мұнай өнімдерін анықтау үшін шоғырға ерітіндінің оптикалық тығыздығының (D) тәуелділігін анықтайтын өлшемді графигін 5-сурет сәйкес түздік.

Мұнай өнімдерінің шоғырын өлшеудің C_{нп} =0,5÷5 мг/л диапазонында, қателіктер δ±30% құраса, C_{нп} =5÷10 мг/л кезінде, δ±25%, ал C_{нп} =10÷100 мг/л кезінде,δ±15% құрайды.

$$\Delta C = 0,01 \cdot \delta \cdot (C_{\text{max}} - C_{\text{min}}) \rightarrow \Delta C = \pm 0,11 \quad (2.25)$$

Фенол шоғырын өлшеу диапазоны C_{нп} =2÷3 мг/л болғанда, қателіктер шекарасы δ±50% құрайды, егер C_{нп} =3÷5 мг/л болғанда, δ±47%, ал C=5÷20 мг/л болғанда, δ±25% құрайды,егер C=20÷30 мг/л болғанда, қателіктер шекарасы δ±16% болады.

$$\Delta C = 0,01 \cdot \delta \cdot (C_{\text{max}} - C_{\text{min}}) \rightarrow \Delta C = \pm 0,17 \quad (2.26)$$

Қалдық сулар құрамындағы сульфатар шоғырын анықтау гликоль реагентінің көмегімен, тұз қышқылды ортада $BaSO_4$ түрінде сульфат – иондарды анықтауға негізделген. Салқындаған барий сульфаты кезінде реакциялық қоспаға енгізілген гликоль, $BaSO_4$ түзілген суспензиясын тұрақтандырып, сульфаттардың турбидиметриялық микроанықталуын мүмкіндік береді. Оптикалық тығыздығын –фотометр Экспрет -003 құралында, $\lambda = 375$ нм толқын ұзындығында анықталды.

Әдістің сезімталдығы $mg/l SO_4^{2-}$, әдістің нақтылығы $\pm 2 mg/l SO_4^{2-}$.

$$\Delta C = [2(C_{max} - C_{min}) / (C_{max} + C_{min})] \cdot 100 \rightarrow \Delta C = \pm 2,42 \quad (2.27)$$

Қалдық сулар құрамындағы сульфидтер шоғырын анықтау метиленді көктің түзілуі мен фотометриялық әдістің көмегімен өлшеуге негізделген. Көміртектен сульфид –иондар қышқыл ортада N,N - диметил – p – фенилендиаминмен аралық қосылыс түзеді, ол метиленді көктің лейко пішініне ауыстырады. Соңғы қосылыс темір хлориді (III) әсерінен метиленді көкке дейін қышқылдандырады. Барлық процесс алты аралық сатыдан өтеді.

Анықтау іріктеу орнында цинк ацетаты ерітіндісіне құя отырып белгілеген, жеке сынамада жүргіздік. Оптикалық тығыздығын «Экспрет -003» фотометр құралында, $\lambda = 655$ нм толқын ұзындығында өлшелді.

Сульфидтердің шоғырын анықтау үшін ерітіндінің оптикалық тығыздығының шоғырына тәуелділігінің өлшемді графигі құрастырылды.

Әдістің сезімталдығы $0,005 mg/l S^{2-}$, әдістің нақтылығы $\Delta = \pm 0,005 mg/l S^{2-}$.

$$\Delta C = [2(C_{max} - C_{min}) / (C_{max} + C_{min})] \cdot 100 \rightarrow \Delta C = \pm 0,00 \quad (2.28)$$

Қалдық сулардағы нитраттар шоғырын анықтау сары түске боялатын, нитросалицил қышқылының тұзы түзілетін, күкірт қышқылымен, нитраттардың салицилқышқылды натримен реакция түзуіне негізделген. Оптикалық тығыздығын Экспрет -003 фотометр құралында, $\lambda = 430$ нм толқын ұзындығында өлшенді.

Сезімталдығы $0,1 mg/l$ нитратты азот.

$$\Delta C = [2(C_{max} - C_{min}) / (C_{max} + C_{min})] \cdot 100 \rightarrow \Delta C = \pm 0,9 \quad (2.29)$$

3 ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ТАЛДАУ НӘТИЖЕЛЕРІ

3.1 Оңтүстік аймақтағы бентониттер мен қиын балқитын саздардың физика-химиялық ерекшеліктері

Соңғы уақытта экологиялық мәселелерді шешу үшін әртүрлі функционалдық қасиеттері бар бейорганикалық және органикалық текті сорбциялық-белсенді заттардың алуан түрлілігі бар сорбциялық процестер белсенді түрде қолданылуда. Сол немесе басқа сорбентті қолданудың алдында әрдайым берілген технологиялық циклде белгілі бір сорбентті тиімді пайдалануға бағытталған дайындық жұмыстары жүргізіледі.

Ханабад және Созақ түзілімдеріне жататын Қыңрақ және Дарбаза кен орындарының I және II горизонттарының бентонит саздарын, сондай-ақ салыстыру үшін Ленгір кен орындарының қиын балқитын саздарын сорбент ретінде қолдану мақсатында бастапқы үлгілерге физика-химиялық зерттеулер жүргізілді, нәтижелер 3.1, 3.2, 3.3-кестелерінде көрсетілген. Ленгір кен орындарының қиын балқитын саздарының 1-ші сынамасы Ленгір қаласының солтүстік-батыс аймағынан, 2-ші сынама Ленгір қаласының солтүстік бағытында алынды. Екі сынаманың арақашықтығы 10 км.

Кесте 3.1 –Қазақстанның оңтүстік өңірінің табиғи алюмосиликатты минералдарының химиялық құрамы

Шикізат тобы	Қышқылдық және негіздік құрамдастардың шектері, %						Қышқылдың санының негіздіккеқатынасы
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO - Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	
Қыңрақ бентониті	53,6	28	5,4	7,4	2,2	2,9	6,04
Дарбаза бентониті	54	20	5,7	8,5	3,05	3,5	6,9
Ленгір сазы, 1-сынама	48	14	3,0	11	1,7	1,5	3,94
Ленгір сазы, 2-сынама	53	21	5,3	10,3	3,8	5	5,46

Сорбенттердің көп функционалды қасиеттерін зерттеу үшін негізгі саз құрамдас бөлігі ретінде Қыңрақ және Дарбаза кен орындарының бентониттері және Ленгір кен орнының қиын балқитын саздары пайдаланылды. Бұл материалдарды сорбенттер ретінде пайдалану үшін физика-химиялық талдаулар жүргізілді.

Гранулометриялық құрам

Түйіршікті сорбенттерді қолдану арқылы сорбциялық процестерді зерттеу үшін Оңтүстік Қазақстан облысындағы Қыңрақ, Дарбаза бентонит саздарының және Ленгір кен орнының қиын балқитын саздарының үлгілерін таңдап алдық.

Дисперстілікті анықтау барысы саздың негізгі массасын монтмориллонит бөлшектері (0,01-0,001 мм) құрайтынын көрсетті, олардың құрамы келесі шектерде өзгереді:

- бірінші горизонттың саздарында– 80,2-98,6%;
- екінші горизонттың саздарында– 75-86,6%;
- үшінші горизонттың саздарында– 91,6-93,6%;

Гранулометриялық талдау мәліметтері 3.2 кестеде келтірілген. Көріп отырғанымыздай сазды заттың негізгі массасын 0,01-0,005; 0,005-0,001; және <0,001 мм фракциялар құрайтынын байқауға болады, бұл дегеніміз негізгі жынысты құрайтын монтмориллонит болатын бентониттерге тән жоғары дисперсті минерал екенін көрсетті.

Кесте 3.2 –Бастапқы шикізаттардың гранулометриялық құрамы

Бентонит	Фракция, мм						
	<0,001	0,001-0,05	0,005-0,01	0,01-0,05	0,05-0,1	0,1-0,25	0,25-0,5
Қыңрақ	25,9	50,09	16,03	5,32	2,66	-	-
Дарбаза	76,36	22,11	0,41	1,12	-	-	-
Ленгір	1,53	37,28	33,5	18,46	2,2	-	-

Ісіну қабілеттері. Сусыз монтмориллонит қабатталған қабаттары өзара Ван –дер –Вальс күшімен байланысқан, сондықтан олар сумен әрекеттескен кезде су молекулалары қабат аралығындағы кеңістікке еркін ене алады. Бұл кезде қабат арасы сіңірілген су мөлшеріне байланысты 0,96-дан 2,84 нм дейін кеңейеді. Су молекулалары монтмориллониттің беткі қабатымен сутектік байланыс арқылы байланысады.

Ісіну өлшеміне монтмориллонитті саздың беткі қабатындағы алмасуға қабілетті катиондар қатты әсер етеді, әсіресе сілтілік металдардың катиондары. Натрий иондары сулы ортада 60-70 ориентирленген су молекулаларын ұстап тұра алады, ал кальций ионы –бар болғаны 14. Бұдан шығатын қорытынды монтмориллониттің натрийлі формасы жеке қабаттарға дейін дисперстенеді.

Қыңрақ сазы жақсы ісінетін және бірінші топқа жататын шикізат болып табылады, бұл тығыздығы 0,2-0,5 г/см³ болатын, ісіну коэффициенті 3-4,5-тен асатын сорбент үлгілерін алуға мүмкіндік береді [115].

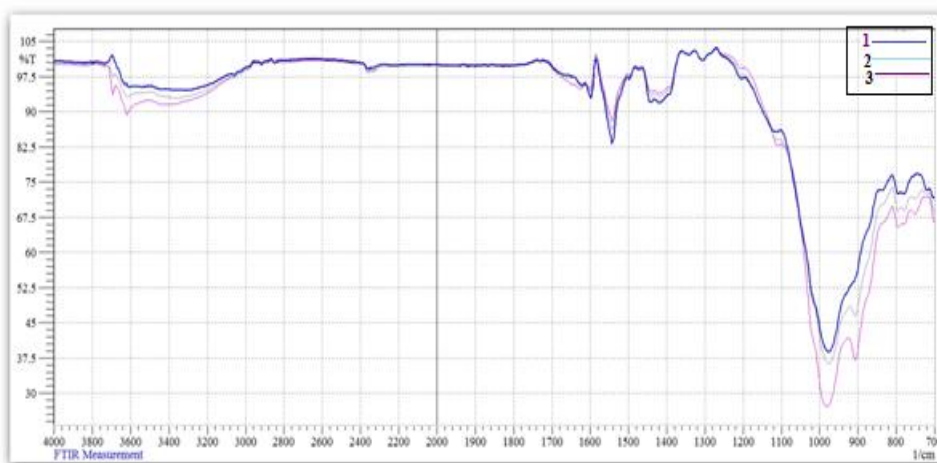
Ленгір сазы үшінші топқа жатады және әлсіз ісінетін сазды шикізат болып табылады, оның негізінде көрінетін тығыздығы 0,8-1,2 г/см³ және ісіну коэффициенті 2,5-3,4-тен төмен сорбент алуға болады (3.3-кесте).

Кесте 3.3 –Саздардың ісіну дәрежесіне, қышқылдық және сілтілі құрамдастардың құрамына қарай жіктелуі

Шикізат тобы	Органикалық заттар	Қышқылдық мөлшерінің негіздікке қатынасы	Ісіну қабілеті	
			тығыздығы, г/см ³	Ісіну коэффициенті
Қыңрақ бентониті	0,4	6,04	0,32	4,6
Дарбаза бентониті	1,5	6,9	0,55	3,3
Ленгір сазы, 1-сынама	0,3	3,94	0,2	3,4
Ленгір сазы, 2-сынама	1,8	5,46	0,48	2,7

Сынаманың ИК-спектрометриялық талдау нәтижелері негізінен алюмосиликат құрамдастардың интенсивті жұтылу спектірімен сипатталады. 3.1-суретте Қыңрақ, Дарбаза бентонитінің және Ленгір қиын балқитын сазының зерттелген үш сынамасының біріккен спектірлері келтірілген. Соның ішінде Ленгір сазының спектері жоғары интенсивті болып белгіленді. 760-800 аралығында жұтылған спектірлер Si-O дифракциялық тоқындарға тиісті.

Жұтылған спектерлер талдауы 760-800 см⁻¹ аралығында жұтылған спектірлер Si-O дифракциялық толқындарға тиісті. 900-990 см⁻¹ аймағында жалпы Si-O-(Al) валенттік топқа сәйкес. 1020-1090 см⁻¹ жұтылу спектірі Al-O-Si алюмосиликат тобына тән, 1500-1550 см⁻¹ деформациялық спектрлар O-N валенттік қосылыстарға тән.

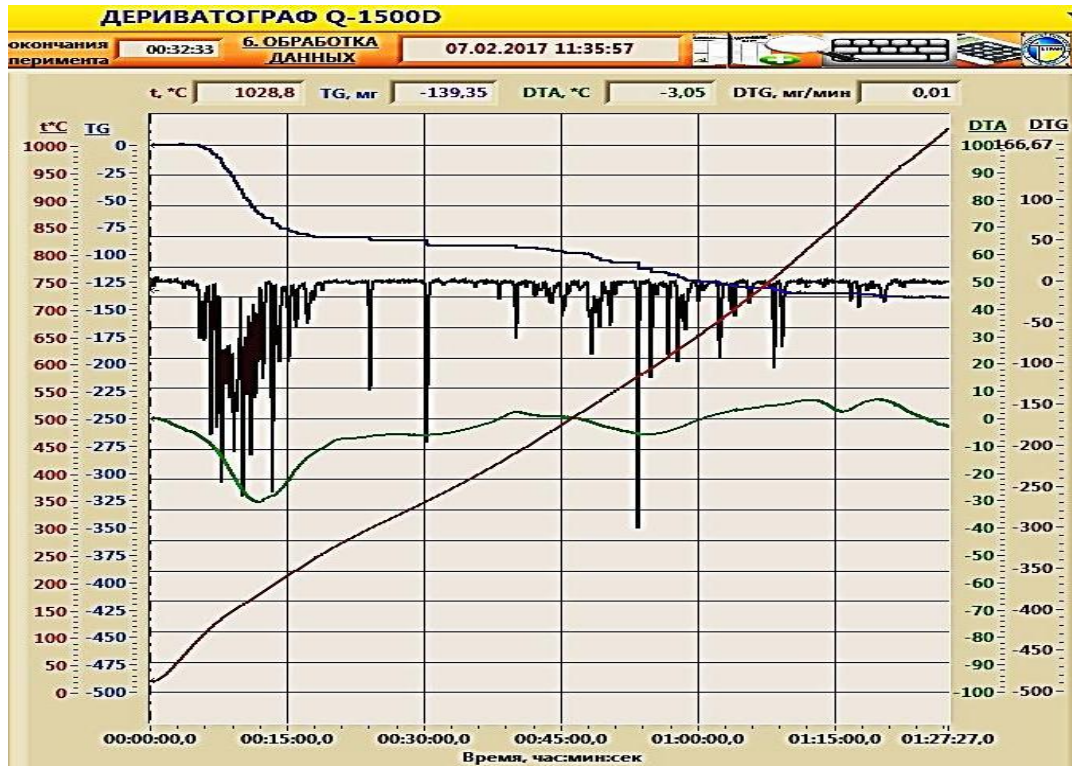


1–қыңрақ бентониті; 2 –дарбаза бентониті; 3 –ленгір қиын балқитын саз балшығы

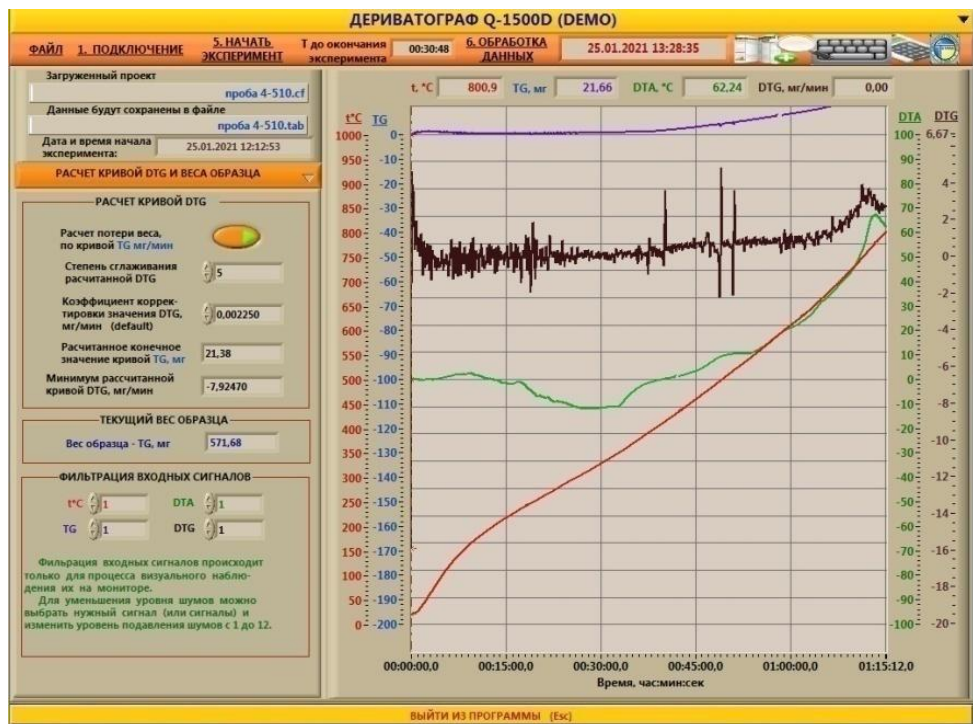
Сурет 3.1–Бентонитті саздың ИК-спектрлері

Қыңрақ бентониті мен Ленгір сазының дифференциалды термиялық талдауының нәтижелері 3.2, 3.3-суреттерде келтірілген. Қыңрақ бентонитінің ДТА қисығы екі эндоэффектпен және екі экзоэффектпен сипатталады. 180-200°C аралығындағы жарқын қарқынды эндотермиялық әсер сусыздандыру процесін, кристалды ылғалдың жойылуын сипаттайды. 600-650°C

аралығындағы интенсивті эндоэффект темір сульфаты қоспаларының ыдырауын көрсетеді. 450°C аймағында аз қарқынды экзотермиялық әсерлер ұшқыш қоспалардың жанып кетуімен, ал 750°C аймақтарында кальций сульфаты қоспаларының ыдырауымен сипатталады.



Сурет 3.2–Қыңрақ бентонитінің ДТА қисығы

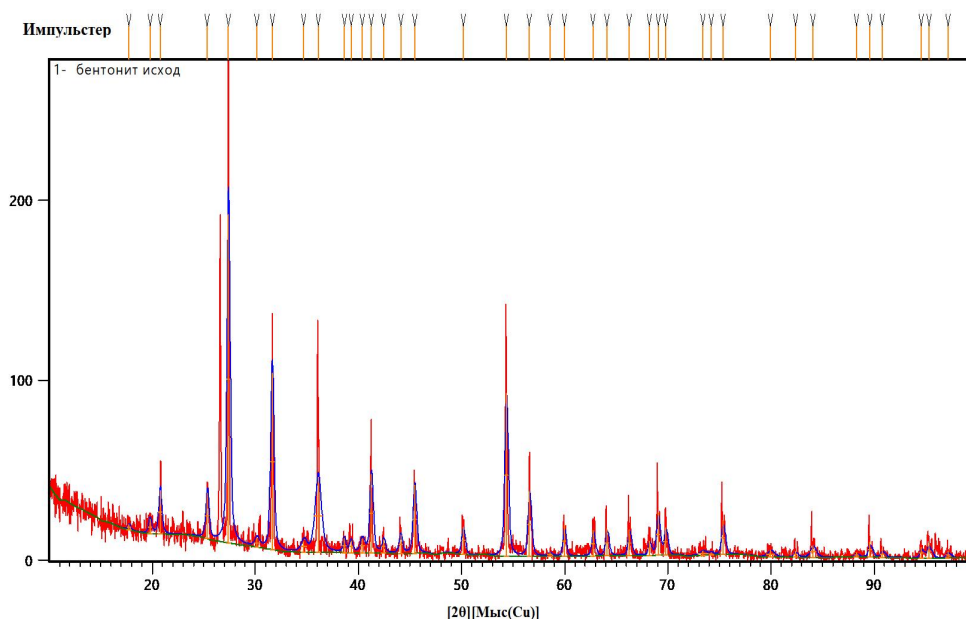


Сурет 3.3 –Ленгір балшығының ДТА қисығы

Ленгір қиын балқитын саздың ДТА қисығы (3.3-сурет) 270-350°C беттік және кристалдық гидрат ылғалдылығын жоюдың екі сатылы эндотермиялық әсерімен сипатталады. 550°C аймағында ұшқыш қоспа қосылыстарының жану процестерін сипаттайтын орташа қарқындылықтағы екі экзоэффект байқалады.

Рентгендік фазалық талдау

Қыңрақ кен орнының бентонитін және Ленгір кен орнының қиын балқитын балшығын рентгендік фазалық талдау нәтижелері 3.4, 3.5-суреттерде көрсетілген.



Сурет 3.4 –Қыңрақ кен орны бентонитінің рентгенограммасы

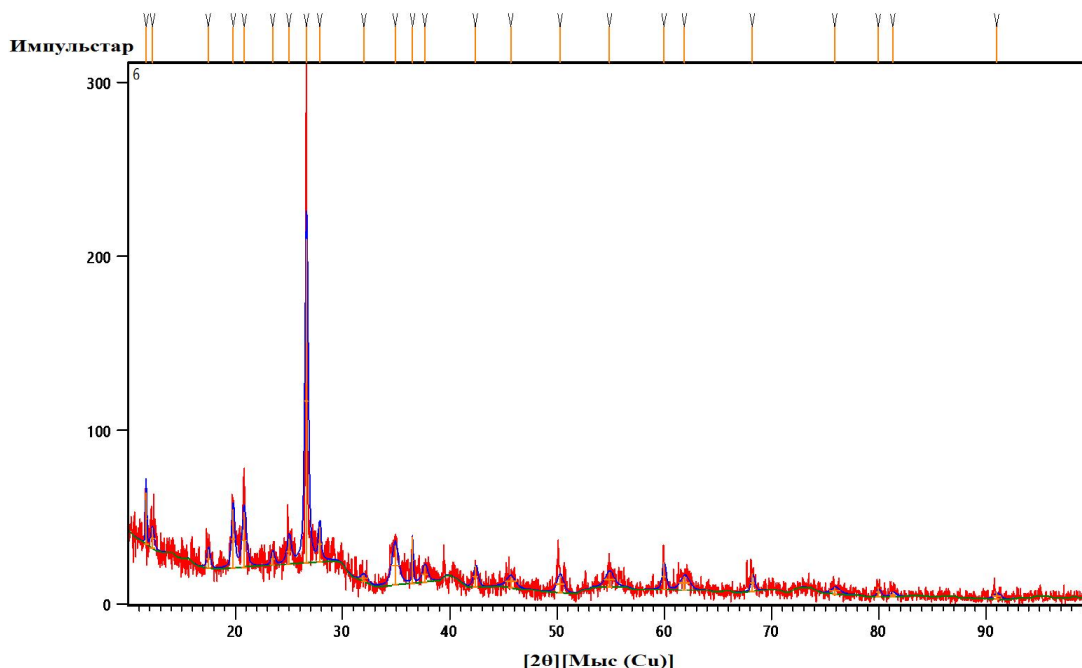
Қыңрақ кен орнының бентонит рентгенографиясын талдау монотермиттің ($\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) қарқынды дифракциялық шыңдарымен және галлуазитке ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) тән аз қарқынды дифракциялық сызықтармен сипатталады (3.4-кесте), қосымша А.

Кесте 3.4 –Қыңрақ кен орны бентонитінің рентгенограммасы

Орналасуы [2θ]	Биіктігі [имп]	FWHM сол жақтағы [2θ]	Аралық қашықтық [Å]	Салыс. қарқын. [%]	Минералдар
27,3871	182,41	0,3542	3,25663	100,00	Монотермит $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
31,6274	98,09	0,3542	2,82902	53,77	
54,3275	90,37	0,3542	1,68867	49,55	
36,0816	39,92	0,7085	2,48935	21,89	Галлуазит $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$
41,2461	43,45	0,3542	2,18880	23,82	

Ленгір кен орнының қиын балқитын сазының рентгенограммасында бейделитке ($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) тән қарқынды дифракциялық максимумдар

және каолиниттің ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) аз қарқынды дифракциялық сызықтары бар (3.5-сурет, 3.5-кесте), қосымша Ә.



Сурет 3.5 –Ленгір кен орнының қиын балқитын сазының рентгенограммасы

Кесте 3.5 –Ленгір кен орнының қиын балқитын сазының рентгенограммасы

Орналасуы [$^{\circ}2\theta$]	Биіктігі [имп]	FWHM сол жақтағы [$^{\circ}2\theta$]	Аралық қашықтық [Å]	Салыс. қарқын. [%]	Минералдар
19,7864	33,45	0,3542	4,48708	17,97	Каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
20,8150	31,69	0,4723	4,26762	17,03	
26,6186	186,12	0,3542	3,34888	100,00	Бейделит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
34,8832	22,64	0,7085	2,57207	12,17	
36,5100	26,64	0,0900	2,45908	14,31	

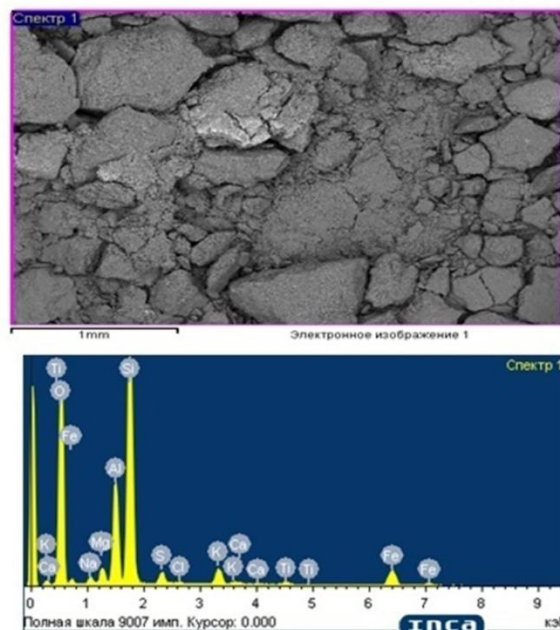
Үлгілерді электронды-микроскопиялық талдау. Алынған нәтижелерді талдау, элементтердің оксидтері түріндегі салмақтық үлесі бойынша 40 есе ұлғайған кезде микроқұрылымды талдау нәтижесінде негізгі оксидтер, %: SiO_2 34,84-41,73; Al_2O_3 12.14-16.06; Fe_2O_3 8,82-11,85; MgO 1,9-2,72; Na_2O 1,21-1,89; K_2O 2,86-3,68 екенін көрсетті.

3.6, 3.7, 3.8-суреттерде Қыңрақ, Дарбаза және Ленгір саз балшық сынамаларының элементтік және оксидтік құрамын РЭМ талдау нәтижелері келтірілген:

Қыңрақ бентонитінің микроқұрылымын талдау үлгінің едәуір ауданы галлуазит кристалдарының қосындылары бар монотермит минералдарына тән дұрыс емес пластиналық, сопақ және құрт тәрізді агрегаттардың болуымен сипатталатынын көрсетті (3.6-сурет). Аралық тізбек тәрізді дөңгелек дәндер

кварц қосылыстарына тән. Минералдардың күңгірт қатты қосындылары ферритті фазаларға тән.

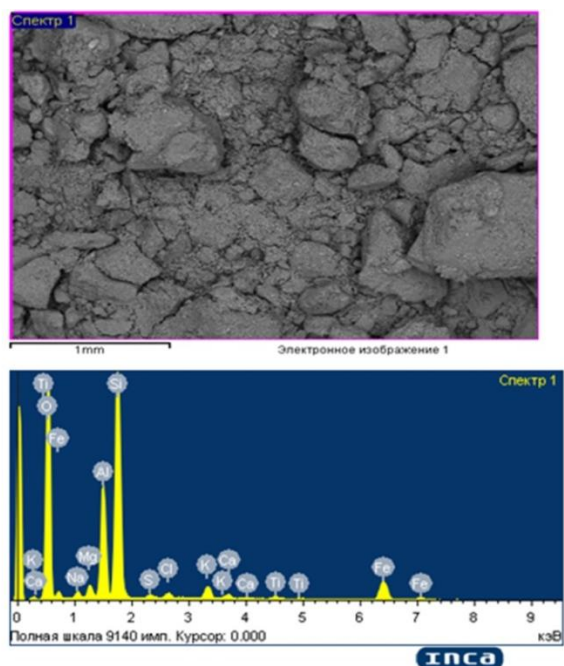
Элемент	Салмақтық %	Қосылыстар түрі	Салмақтық %
O	51.98		
Na	1.16	Na ₂ O	1.76
Mg	1.73	MgO	2.63
Al	9.75	Al ₂ O ₃	14.81
Si	23.84	SiO ₂	36.23
K	2.37	K ₂ O	3.6
Ca	0.20	CaO	0.3
Ti	0.51	TiO ₂	0.77
Fe	6.75	Fe ₂ O ₃	10.58
		другие	29.6



Сурет 3.6 – Қыңрақ бентонитінің элементтік құрамы

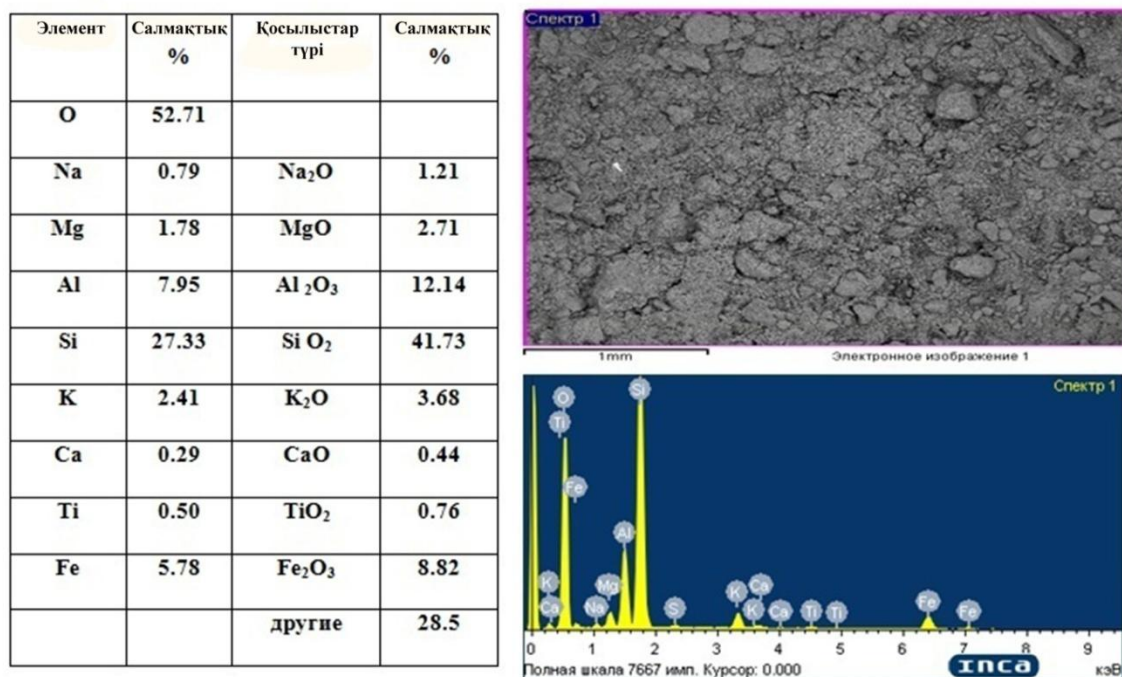
Минералогиялық құрамын зерттеу барысында жыныстың негізгі бөлігі жұқа қабатты (0,001 мм-ден аз бөлшектер) сазды материал агрегатынан тұратындығы анықталды. Негізгі саз массасынан басқа, шлифтерде дала шпаты кварцының сынықтарынан, мусковит жапырақтарынан және сирек хлориттен тұратын алеврит бөлшектерінің аз мөлшері байқалады. Сондай-ақ глауконит және Опал дәндерінің, кремнийлі затпен алмастырылған диатомдардың сынықтарының және фосфориттердің сынықтарының болуы байқалады(3.7 сурет).

Элемент	Салмақтық %	Қосылыстар түрі	Салмақтық %
O	52.36		
Na	1.24	Na ₂ O	1.89
Mg	1.25	MgO	1.9
Al	10.54	Al ₂ O ₃	16.06
Si	22.87	SiO ₂	34.84
K	1.84	K ₂ O	2.8
Ca	0.58	CaO	0.88
Ti	0.44	TiO ₂	0.67
Fe	7.78	Fe ₂ O ₃	11.85
		другие	29.1



Сурет 3.7 – Дарбаза бентонитінің элементтік құрамы

Ленгір кен орнының қиын балқитын саз минералдары псевдогексагональды таразылар мен тақталарға ұқсайды, көбінесе бейделит құрт тәрізді агрегаттар түрінде иілген. Ірі кристалдардың жақсы қалыптасқан қабыршақтары мен пластиналарының болуы каолинит минералын көрсетеді (3.8-сурет).



Сурет 3.8 –Ленгір қиын балқитын саздың элементтік құрамы

3.2 Қайта өңдеу және қоршаған ортаны қорғау үшін мұнай шламының физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу

Мұнай өңдеу кәсіпорындарының өндірістік қызметі сөзсіз табиғи ортаға техногендік әсер етеді. Табиғи ортаның барлық компоненттерінің –жер үсті және жер асты суларының, топырақ-өсімдік жамылғысының, атмосфералық ауаның ең қауіпті ластаушысы құрамында мұнайы бар қалдықтар –мұнай шламдары болып табылады [116].

Мұнай өңдеу зауыттарындағы мұнай шламдары мұнайды өңдеу және ағынды суларды тазарту процесінде пайда болады, бұл тазарту қондырғыларында –күм ұстағыштарда, мұнай ұстағыштарда, радиалды тұндырғыштарда, флотаторларда және қайталама радиалды тұндырғыштарда ұсталған тұнба мен эмульсиялардың қоспасы.

Уыттылығы бойынша мұнай шламдары үшінші кластағы өнеркәсіптік қалдықтар болып табылады.

Шламдардың негізгі мөлшері флотаторларға (35-45%) және мұнай ұстағыштарға (25-30%) келеді. Шламдар ауыр мұнай қалдықтары болып табылады, олардың құрамында орташа (салмағы бойынша) 56-75% мұнай

өнімдері, 30-85% су, 1,3-46% қатты қоспалар бар, олардың шығуы шамамен 1 тонна өңделген мұнайға 0,007 г құрайды.

Мұнай шламдарының негізгі компоненттері –мұнай, химиялық агенттермен ластанған мұнай өнімдері, минералданған су және әр түрлі қатты заттар.

Ұсынылған мұнай шламын талдау көрсеткендей, мұнай шламдарының жоғарғы қабаттарындағы мұнай өнімдерінің мөлшері шамамен бірдей, өзгермелі мұнаймен байытылған беткі қабаттан басқа, орташа есеппен 8,1% құрайды. Барлық шлам жинақтағыштардағы мұнай өнімдерінің қоры шамамен 200-300 тоннаны құрайды, төменгі қабаттардағы минералды қоспалардың мөлшері жоғарғы қабаттарға қарағанда көп және орташа есеппен 25-40% құрайды (3.6, 3.7, 3.8 -кестелері). Мұнай шламын құрайтын минералды қоспалар негізінен қатты құм мен саз бөлшектерінен, өндірістік шаңнан, кокстан және күйеден, коррозия өнімдерінен, металл гидроксидтерінің бөлшектерінен, сілтілі жер метал карбонаттарынан, темір карбонаттары мен сульфидтерінен, қарапайым күкірттен, сондай-ақ айналмалы сумен жабдықтау жүйесінің биокоспаларынан тұрады [117].

Кесте 3.6– Мұнайшлам жинағыштағы мұнай шламының құрамы

Қабат	Жинақтауыш	Құрамы, %		
		мұнай өнімдері	минералды қоспалар	су
Жоғарғы	№1	18,8	2,2	89,0
Ортасы		24,4	4,8	70,8
Төменгі		16,5	40,5	43,0
Жоғарғы	№3	6,7	3,3	90
Ортасы		25,7	11,3	60
Төменгі		16,8	41,4	42,8
Жоғарғы	№4	8,8	4,0	82,2
Ортасы		26,2	8,9	64,9
Төменгі		18,0	40,3	41,7

Кесте 3.7 – Мұнайшламының химиялық құрамы

Атауы	Химиялық құрамы, массасы %							
	мұнай өнімдері	минералды бөлігі	ылғал	Мұнай шламының кокстық қалдығы, %				
				SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	к.к.ж.
Мұнай шламы	70-75	15-20	12-20	24,8	17,3	9,47	10,9	Қалғаны

Кесте 3.8 –Мұнай шламының десорбцияланған мұнай бөлігінің көмірсутекті құрамы

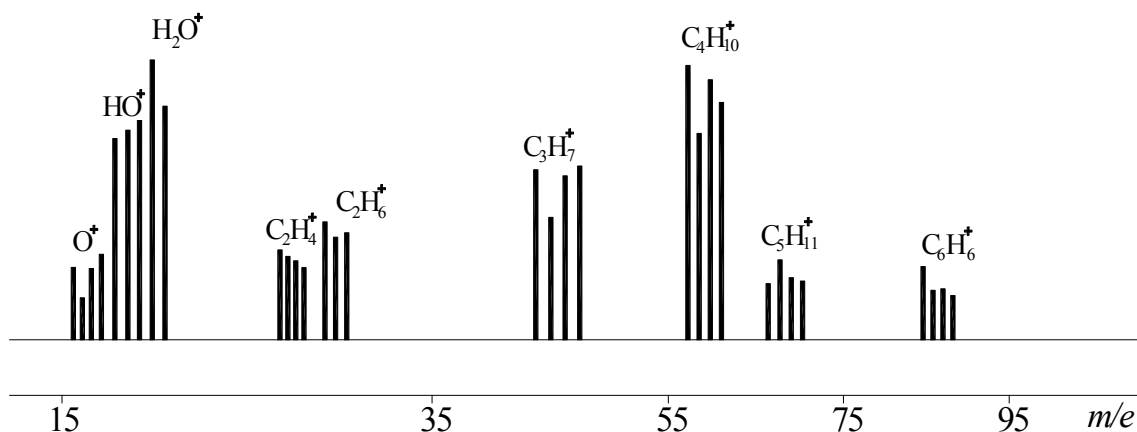
Компоненттердің атауы	Құрамы, % масс.
Парафинді-нафтенді көмірсутектер	36
Ароматты	22,5
Шайыр	18,1
Асфальтендер	8,2
Зольділік	0,4
Күкірт	0,8
Кокстену	4,0

Масс-спектрометриялық талдау негізінде көмірсутекті бөлікте асфальтендер қосылған парафинді –нафтенді, ароматты және шайырлы құрамдастар басым екендігі анықталды.

Мұнай шламының сынамасының термиялық ыдырауы кезінде бу-газ фазасының құрамын зерттеу АШМ-3А масс-спектрометрінде жүргізілді. Сынаманың булануы кварц капсуласынан жүргізілді. Қыздыру жылдамдығы жүйедегі вакуумның шекті мәнімен шектелді-110-5 мм. сын. бағ. Орт.= 0,5 градус/мин мәніне сәйкес келді [118].

Масс-спектрде келесі иондық токтар дәйекті түрде қарастырылды: сынаманың шамалы қызуы кезінде жоғары қарқынды иондық токтар және көмірсутек қосылыстары мен алкил радикалдарының қарқындылығы аз иондық токтар тіркеледі.

3.9-суретте сынаманы 100⁰С дейін қыздыру кезінде мұнай шламының масс-спектрлері көрсетілген.



Сурет 3.9 –100⁰С қыздыру температурасындағы көмірсутекті шикізаттың (мұнай шламының) массалық спектрлері

Иондық токтардың қатысы:

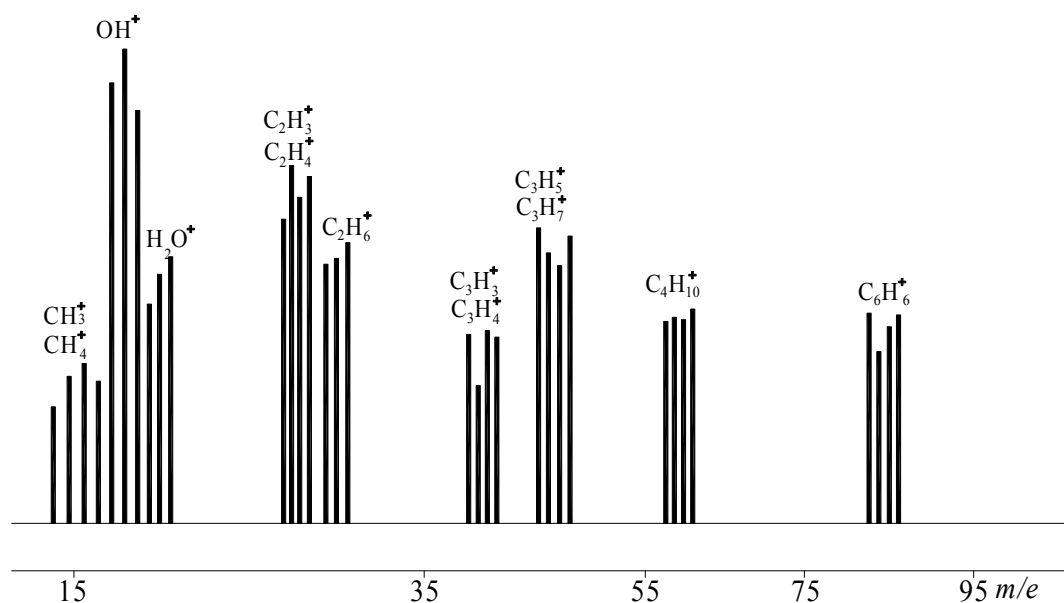
$$m/l = 16 \quad \text{O}^+ \quad - (1) \qquad 43 \quad \text{C}_3\text{H}_7^+ \quad - (15)$$

17	HO^+	– (22)	58	$\text{C}_4\text{H}_{10}^+$	– (20)
18	H_2O	– (100)	71	$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$	– (6)
28	C_2H_4^+	– (1)	85	C_6H_{13}	– (3)
30	C_2H_6^+	– (13)			

Температураның одан әрі жоғарылауы иондық токтардың қарқындылығының төмендеуіне ықпал етеді $s = 15, 16, 27, 28, 30, 39, 40, 41, 43, 45, 58, 78$. Аталған иондық токтардың қарқындылығы әртүрлі иондық фрагменттердің орналасуының нәтижесі болып табылады. 3.10-суретте үлгіні 200°C дейін қыздырған кездегі мұнай шламының массалық спектрлері көрсетілген.

Иондық токтардың қатысы:

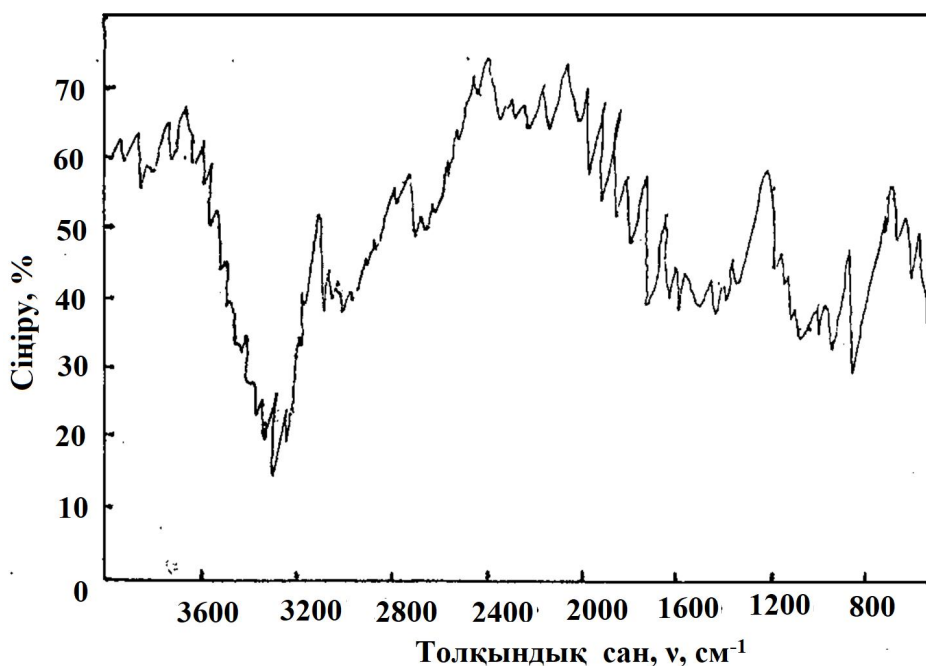
$m/e = 15$	CH_3^+	– (20)	39	C_3H_3^+	– (35)
16	CH_4^+	– (15)	40	C_3H_4^+	– (25)
17	OH^+	– (22)	41	C_3H_5^+	– (70)
18	H_2O^+	– (100)	43	C_3H_7^+	– (80)
27	C_2H_3^+	– (50)	45	$\text{C}_2\text{H}_5^+\text{O}$	– (20)
28	C_2H_4^+	– (70)	58	$\text{C}_4\text{H}_{10}^+$	– (30)
30	C_2H_6^+	– (60)	78	C_6H_6^+	– (30)



Сурет 3.10 -200°C температураға дейін қыздырғанда көмірсутекті шикізаттың (мұнай шламының) массалық спектрлері

Мұнай шламын ИҚ-спектрометриялық талдау (3.11 –сурет, қосымша Б) $600-900\text{ см}^{-1}$ аймағындағы инфрақызыл сіңіру жолақтарының биіктігі Si–O–Si валенттік күйлеріне тән жолақтардың бар екендігін түсіндіреді, тек қана Фланигенге арналған қабатты силикаттардың осы аймағындағы спектрлік құрылымды түсіндіреді. $1380-1470\text{ см}^{-1}$ сіңіру спектрлері ортоклазға тән

спектрлердің, $1400-1600\text{ см}^{-1}$ дейінгі спектрлік аймақты жабатын дала шпаттарының, сондай-ақ анортит, альбит, құрамында темір бар микролинге тән спектрлердің болуын түсіндіреді. 1720 см^{-1} сіңіру спектрлері доломиттелген кальцит минералдарының болуын түсіндіреді.



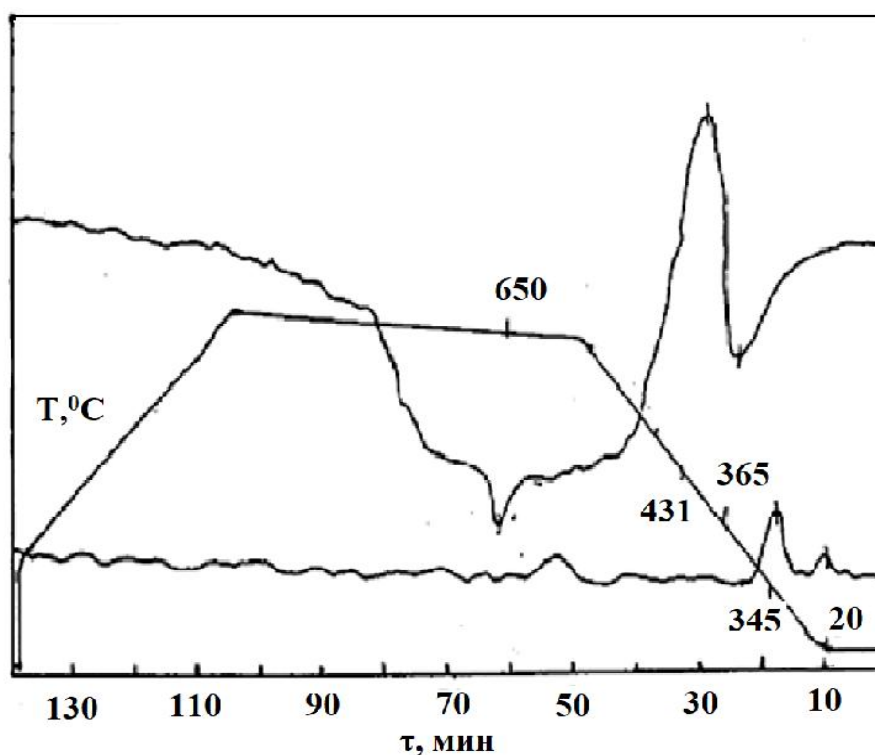
Сурет 3.11 –Мұнай шламының ИҚ-спектрлері

Ағынды суларды адсорбциялау үрдісінде негізгі улы және зиянды қоспалардан тазарту механизмі катионды, анионды алмасумен қамтамасыз етіледі. Осыған орай мұнайды шламды қолдануда көмірсутекті қосындылардан бөлінген сутектің термодесорбциясын зерттеу маңызды болып табылады.

Термиялық бағдарламаланған сутектің тотықсыздануын және десорбциясын зерттеу және "Сromadam" хроматографының катарометрінің нөлдік сызығын орнату үшін H_2 мен Ar (8%) газ қоспасының ағынымен жуылған мұнай шламының үлгілері ұяшыққа орналастырылады. Газ ағынының жылдамдығы $-0,8\text{ мл / с}$. Содан кейін температураның сызықтық қызуы қосылады. Температураның көтерілу жылдамдығы 10^0C/мин болды (сурет. 5).

Мұнай шламы сынамаларының үлгілері 650^0C дейін қыздырылды және нөлдік сызық 65-70 мин орнатылғанға дейін осы температурада ұсталды. Осы әсерден кейін ұяшықтағы үлгілер H_2 және Ar газ қоспасының ағынында бөлме температурасына дейін салқындатылды. Содан кейін газ қоспасы $0,8\text{ мл/с}$ жылдамдықтағы аргон ағынына ауыстырылды, ал адсорбцияланған сутектің термиялық десорбциясы температураның 10^0C/мин -нан 650^0C дейін көтерілу жылдамдығында жүргізілді.

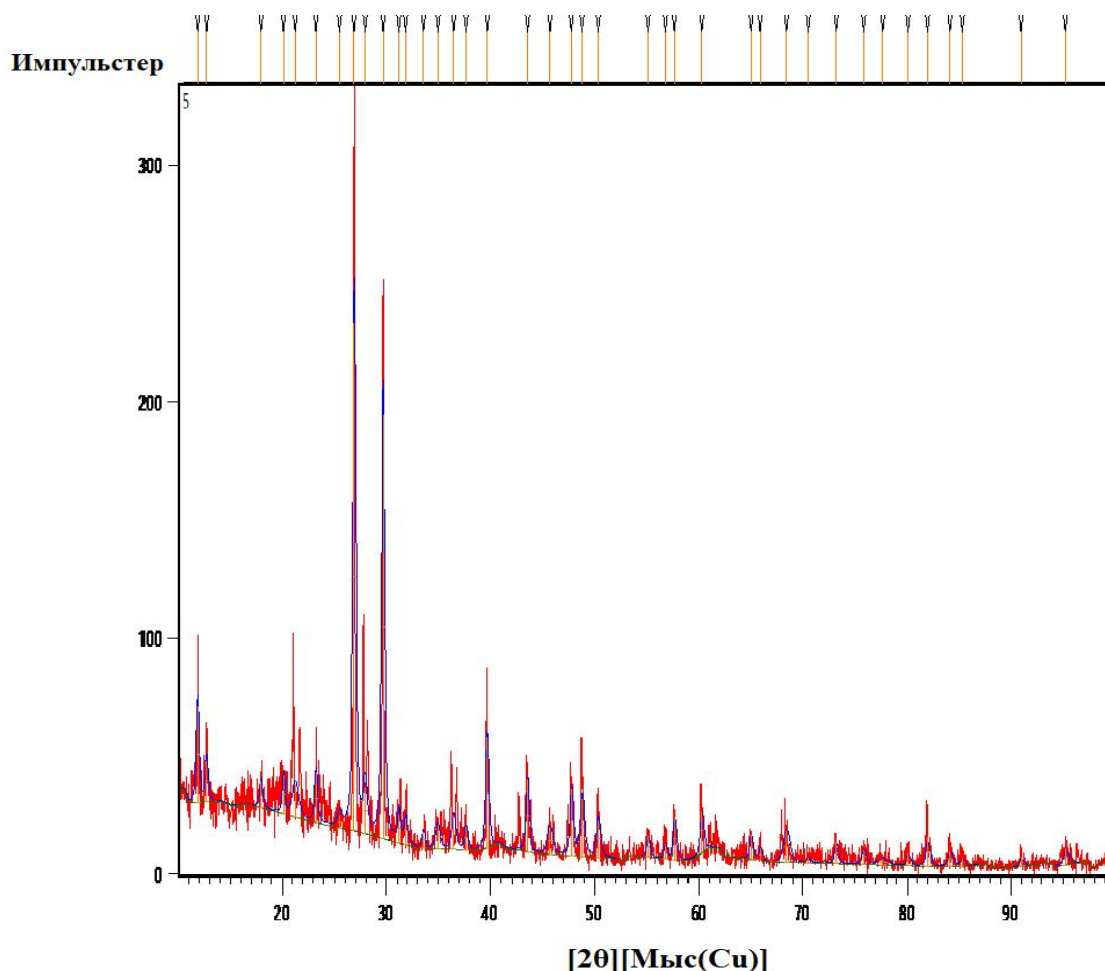
3.12-суретте термиялық бағдарламаланған тотықсыздандыру және сутектік десорбциясымен уақыт және температураға тәуелділік графигі көрсетілген.



Сурет 3.12 – Термиялық бағдарламаланған тотықсыздандыру және сутектің десорбциясы

Бірінші үлгідегі сутектің термобағдарлама тотықсыздану (ТПВ) нәтижелері 350°C кезінде H_2 сіңірілуімен, содан кейін бөлінуімен, яғни 433°C кезінде H_2 десорбциясымен және 650°C кезінде көп мөлшерде сутегінің сіңірілуімен сипатталады. ТПВ мұнай шламының екінші үлгісінен сутегінің десорбциясы $T_{max} = 20^\circ$, жылдамдығы 0,4 мл H_2/g және $T_{max} = 345^\circ$ және жылдамдығы 0,9 мл H_2/g екі шыңымен сипатталады.

Мұнай шламының рентгендік дифракциялық суреті 3.13-суретте көрсетілген. Жазық аралық қашықтық бойынша рентгендік шың мен кестелік мәліметтерді талдау гидрослюда иллитіне, муковит пен каолинит арасындағы аралық түзілуге тән дифракциялық шыңдардың қарқындылығын көрсетеді. Калий дала шпаты фазаларына аз интенсивті дифракция шыңдары тән (3.9-кесте), қосымша Б.



Сурет 3.13 – Мұнай шламының рентгенограммасы

Кесте 3.9 – Мұнай шламының рентгенограммасы

Орналасуы [°2θ]	Биіктігі [имп]	FWHM сол жақтағы [°2θ]	Аралық қашықтық [Å]	Салыс. қарқын. [%]	Минералдар
11,8305	40,84	0,3542	7,48065	18,95	гидрослюда иллит, муковит пен каолинит
26,8606	215,53	0,3542	3,31925	100,00	
29,6365	179,34	0,3542	3,01438	83,21	
39,6957	47,01	0,3542	2,27064	21,81	Калий дала шпаты
43,4983	30,14	0,3542	2,08056	13,98	
47,7585	28,34	0,3542	1,90444	13,15	

3.3 Жергілікті саз негізіндегі модификацияланған сорбенттердің физика-механикалық ерекшеліктері

Ісіну мөлшеріне саз минералдарының құрамында болатын әртүрлі алмасатын катиондар қатты әсер ететіні тәжірибеден белгілі. Балшықтардың бұл сипаттамалары негізінен монтмориллонит минералының болуына байланысты. Катион алмасу қабілеті тотығу дәрежесі жоғары элементті тотығу

дәрежесі төмен элементке изоморфты түрде ауыстырумен түсіндіріледі және бұл процесс әртүрлі қышқылдың белсендірілуі арқылы жүреді.

Бентонит саз үлгілерінің қышқылдық белсендірілуі күкірт қышқылымен 1%, 5%, 18% жүргізілді. Химиялық талдау нәтижелері күкірт қышқылының молярлығы жоғарылаған сайын SiO_2 және Al_2O_3 сияқты қышқылдық компоненттердің мөлшері арта түсетінін көрсетті. Ал сілтілі және негіздік оксидтердің, сондай-ақ титан мен темір оксидтерінің мөлшері азаяды. Бұл өзгерістер, шамасы, олардың сульфатты қосылыстар түрінде жуу кезінде жуылатын сульфат ерітінділеріне өтуімен байланысты [119]. Алынған мәліметтер 3.10 кестеге енгізілген.

Кесте 3.10 -Белсендірілген және белсендірілмеген бентонит сазының химиялық құрамы

Компоненттердің құрамы	Белсендірілмеген бентонитті саз	Күкірт қышқылымен белсендірілген бентонитті саз		
		1%	5%	18%
		Құрамы		
SiO_2	53,6	52,2	51,3	52,3
Al_2O_3	28	27,8	29,3	29,7
Fe_2O_3	5,4	5,1	5,0	4,8
TiO_2	1,2	1,2	1,0	0,8
Na_2O	1,5	1,4	1,3	1,0
K_2O	1,4	1,3	1,2	1,0
CaO	7,4	2,2	1,7	1,1
MgO	2,2,0	0,9	0,6	0,5

Бентонит балшығының қышқылды –белсендірілген сынамалары жуылғаннан кейін алдын ала масса тәріздес күйге дейін кептіріліп, 10-40% мөлшерінде мұнай шламын қосып араластырылды. Араластырылған қоспа түйіршіктеліп, 700 –1000°C температурада 60 минут изотермиялық термоөңдеуден өтті. 1000°C температурада және ұзақтығы 60 минут термоөңдеуден өткен түйіршіктердің физика –механикалық көрсеткіштерінің өзгеру нәтижелері 3.8 -кестеде келтірілген. Алынған деректерді талдау бентонит құрамына мұнай шламының 30% -на дейін қосылған кезде физика-механикалық сипаттамалар жақсаратынын көрсетті. Сонымен қатар, механикалық беріктігі 5,22 МПа –ға жетеді, түйіршіктердің орташа диаметрі 18,9 мм, нақты беті 1560 см²/г құрайды.40% дейін қоспасы бар Ленгір сазы негізіндегі сорбенттердің физикалық және механикалық сипаттамаларының көрсеткіштері бентонит сазынан айтарлықтай ерекшеленбейді. Алайда, мұнай шламы қосылған бентонитті саздар негізіндегі сорбенттердің меншікті беті мен механикалық беріктігі әлдеқайда жоғары [120, 121]. Бентонит сазынан алынған сорбенттердің термоөңдеуден кейінгі физика –химиялық қасиеттері 3.11 кестеде келтірілген.

Кесте 3.11 –Бентонит сорбенттерінің термиялық өндеуден кейінгі физика-химиялық көрсеткіштері.

Үлгі	Тығыздық, г/см ³	Меншікті бет, см ² /г	Түйіршіктер дің орташа диаметрі, мм	Беріктігі, МПа
Бентонит	1,94	1323	15,7	4,3
Ленгір сазы	2,1	1345	16,3	4,2
10% мұнай шламы қосылған Ленгір сазы	2,0	1333	17,0	4,0
20% мұнай шламы қосылған Ленгір сазы	2,2	1343	18,1	4,3
30% мұнай шламы қосылған Ленгір сазы	2,2	1349	18,3	4,33
40% мұнай шламы қосылған Ленгір сазы	2,3	1380	18,5	4,6
Қышқылмен белсендірілген бентонит	2,3	1436	16,3	4,5
10% мұнай шламы қосылған қышқылмен белсендірілген бентонит	2,4	1500	18,5	5,12
20% мұнай шламы қосылған қышқылмен белсендірілген бентонит	2,48	1530	18,6	5,2
30% мұнай шламы қосылған қышқылмен белсендірілген бентонит	2,5	1560	18,9	5,22
40% мұнай шламы қосылған қышқылмен белсендірілген бентонит	2,5	1540	18,9	5,1

3-бөлім бойынша қорытынды

1. Физика-химиялық талдаулар негізінде Қыңрақ кен орнының бентонит саздарының химиялық құрамының ерекшеліктері анықталды. Мұнай шламының құрамын анықтау үшін масс-спектрометриялық және термогравиметриялық талдау әдістері қолданылды, оның органикалық бөлігінде парафинді-нафтенді және ароматты қосылыстар, ал минералды бөлігінде кальций мен темірі бар кремний және алюминий қосылыстары басым.

2. Алынған мәліметтерді талдау бентонит құрамына мұнай шламын 30%-ға дейін қосу арқылы физикалық-механикалық сипаттамалары жақсаратынын көрсетті. Бұл жағдайда механикалық беріктік 5,22 МПа жетеді, түйіршіктердің орташа диаметрі 18,9 мм, ал меншікті бетінің ауданы 1560 см²/г. 40%-ға дейінгі қоспасы бар Ленгерлік саз негізіндегі сорбенттердің физикалық-механикалық

сипаттамаларының көрсеткіштері бентонит саздарынан айтарлықтай ерекшеленбейді. Бірақ мұнай шламы қосылған бентонит саздары негізіндегі сорбенттердің меншікті бетінің ауданы мен механикалық беріктігі әлдеқайда жоғары.

4 ТЕХНОГЕНДІ ҚАЛДЫҚТАРДЫ ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП, БЕНТОНИТ САЗДАРЫНАН СОРБЕНТТЕР АЛУ ПРОЦЕСІН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

4.1 Табиғи бентонит және мұнайшламы құрамындағы заттардың әрекеттесу реакцияларын термодинамикалық зерттеу

Сорбенттердің кеуекті құрылымын қалыптастыру процесіне, сондай-ақ олардың ісінуіне қиын балқитын саз жыныстарының химиялық, минералогиялық және гранулометриялық құрамы әсер етеді [121, р. 370-374].

Материалдардың кеуектілігін шихтадағы немесе оған жасанды түрде енгізілген газ тәрізді фазаның ішінен жұмсартылған массаны ісінумен зерттеу сорбенттерді өндірудің тиімді технологиясының теориялық негіздерін әзірлеу кезінде ерекше маңызға ие.

А. Жуковтың зерттеулері ісінген үлгілердің кеуектерінің газ фазасында CO_2 , H_2O , O_2 , SO_2 , N_2 , CO , H_2 , CH_4 табылғанын анықтады. Осы авторлардың пікірінше, газ тәрізді қосылыстардың пайда болуы карбонаттардың диссоциациялануымен, темір оксидтерінің азаюымен, сульфаттардың, судың, минералдардың және қоспалардың ыдырауымен анықталады. Сонымен қатар, газ фазасының компоненттерін қалыптастыруы сандық көрсеткіштері толық зерттелмеген және осы салада зерттеулерді жалғастыру қажеттілігін көрсетеді.

Сорбенттерді дайындаудың әзірленіп жатқан технологиясы кеуекті және механикалық берік сорбент алу үшін мұнай шламдарын пайдалануды көздейді. Мұнай шламының органикалық бөлігінің құрамына тән органикалық қосылыстардың қатысуымен алюмосиликатты сорбенттер минералдарының түзілу мүмкіндігін термодинамикалық зерттеу Outkumpys HSC Chemistry 5.1 фин бағдарламасына сәйкес компьютерлік бағдарламаны қолдану арқылы жүзеге асырылады [122].

Ісіндіруші қоспа ретінде мұнай шламын қолданып, бентонит саздары негізіндегі сорбенттер минералдарының құрамына тән, минералдарының түзілуінің термодинамикалық ықтималдығына температураның әсері 298-1500 К аралықтағы 15 реакция үшін органикалық қосылыстардың қатысуымен зерттелінді. Мұнай шламының құрамына тән көмірсутек қосылыстары 298-1500К аралығындағы алюмосиликатты қосылыстардың түзілуінің Гиббс энергиясының өзгеруін есептеу нәтижелері 4.1-кестеде көрсетілген.

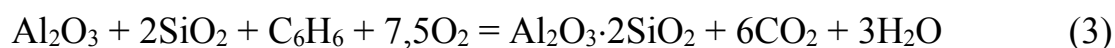
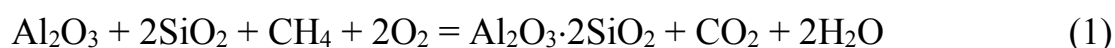
Кесте 4.1–Термодинамикалық жүйелердің ΔG^0_{T} мәндеріне температура мен көмірсутек түрінің әсері

T, K	ΔG^0_{T} , кДж/моль		
	CH_4	C_4H_{10}	C_6H_6
1	2	3	4
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ түзілу			
298	-838,42	-1648,22	-2228,89

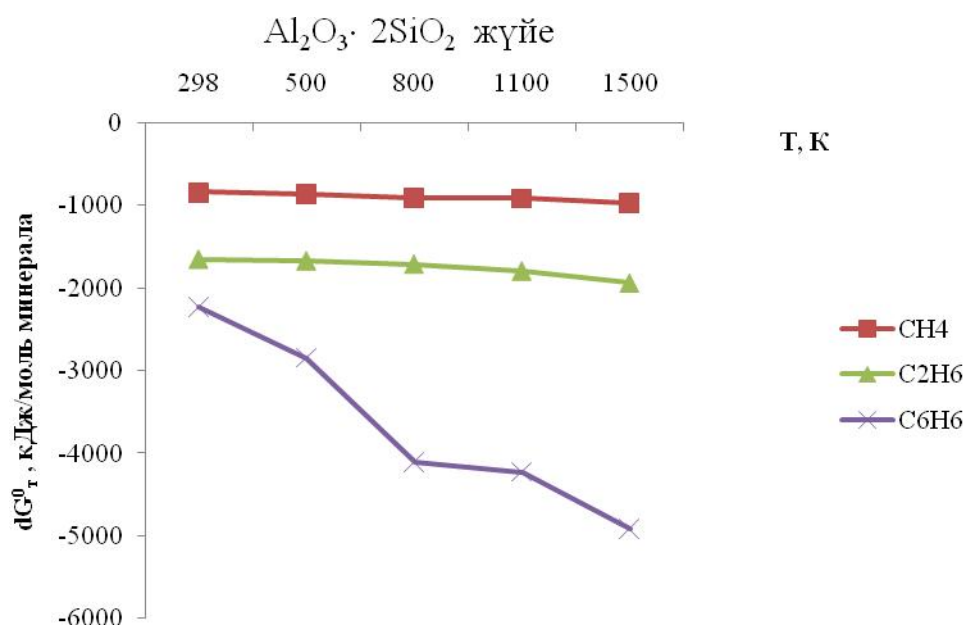
4.1-кестенің жалғасы

1	2	3	4
500	-861,1	-1666,2	-2841,5
800	-904,04	-1708,25	-4100,28
1100	-909,03	-1792,5	-4220,21
1500	-969,0	-1940,8	-4909,8
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ түзілу			
298	-845,8	-1696,83	+879,25
500	-901,3	-1703,22	+201,3
800	-1024,16	-1805,28	-1848,8
1100	-1101,2	-1901,4	-1920,5
1500	-1120,5	-1996,09	-2500,91
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ түзілу			
298	-778,94	-1510,26	-1831,00
500	-790,11	-1524,5	-1972,2
800	-889,81	-1608,5	-2342,82
1100	-901,20	-1663,4	-2399,1
1500	-1000,8	-1708,7	-2420,5
CaO · MgO · 2SiO ₂ түзілу			
298	-66,02	-908,87	-1289,68
500	-70,04	-960,5	-1321,4
800	-79,43	-1298,26	-1500,49
1100	-88,1	-1320,2	-1866,1
1500	-108,21	-1508,27	-1898,27
Na ₂ O · CaO 2SiO ₂ түзілу			
298	-907,3	-1320,2	-2382,41
500	-993,5	1390,1	-2591,2
800	-1078,32	-1432,87	-3108,87
1100	1200,0	-1701,2	-3381,2
1500	-1210,14	-1728,55	-3498,88

CH₄, C₄H₁₀, C₆H₆ көмірсутектерінің қатысуымен Al₂O₃·2SiO₂ алюминий силикатының түзілуінің Гиббс энергиясының (ΔG_T^0) өзгеруіне температураның әсері 1-3 реакциялар үшін қарастырылды:



4.1-суретте көрсетілген алынған нәтижелер көмірсутектердің қатысуымен алюминий силикатының түзілуі термодинамикалық ықтимал екенін көрсетеді, өйткені барлық реакциялар ΔG_T^0 теріс мәнімен сипатталады.

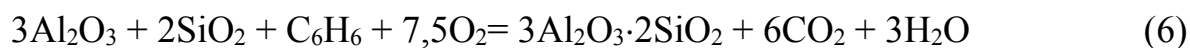
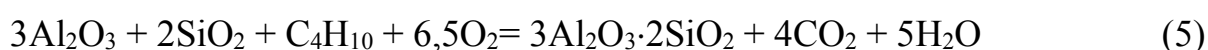
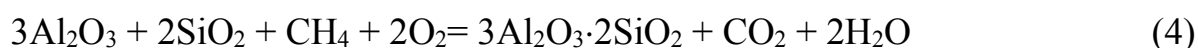


1 – CH₄, 2 – C₄H₁₀, 3 – C₆H₆

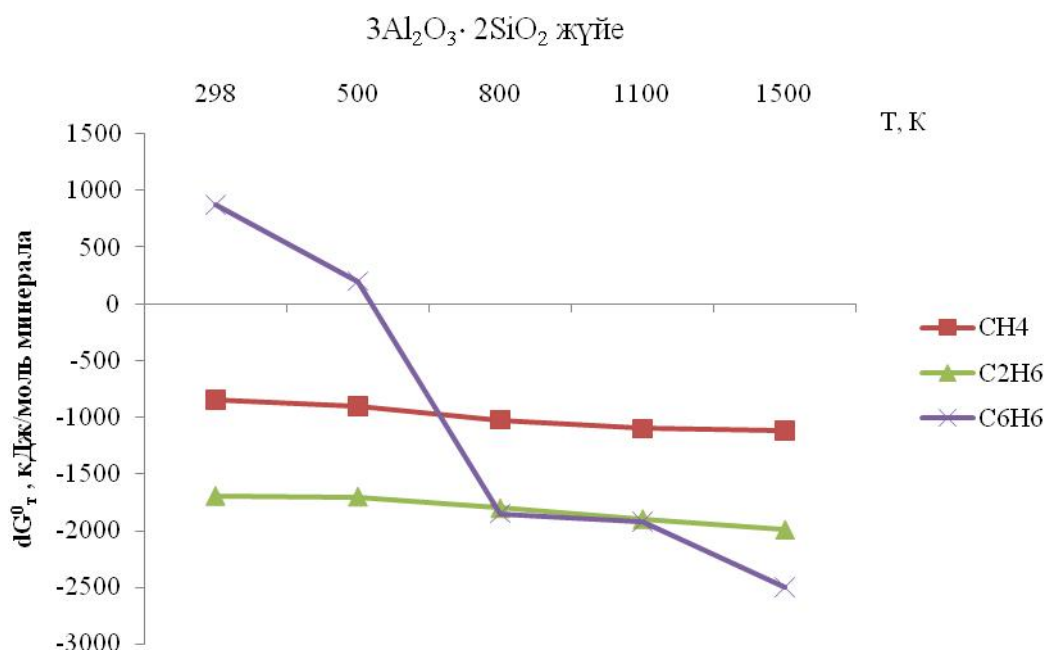
Сурет 4.1 – Көмірсутектер қатысуымен Al₂O₃·2SiO₂ түзілуінің ΔG_T^0 өзгеруіне температураның әсері

Нақты жағдайларда (T=1500K кезінде) CH₄, C₄H₁₀, C₆H₆ қатысында 3Al₂O₃·2SiO₂ түзілуі ΔG : -969,0; -1940,8; -4909,8 кДж/моль мәндерімен сипатталады (4.1-сурет). Алюминий силикатының түзілу бос энергиясының ең аз өзгерісі метанды пайдаланғанда байқалады $\Delta G = -969$ кДж/моль, ал қарастырылып отырған жүйеде Гиббс энергиясының ең үлкен теріс мәні бензолдың қатысуымен байқалады $\Delta G = -4909$ кДж/моль.

Органикалық қосылыстардың қатысуымен бентонит минералдарына тән 3Al₂O₃·2SiO₂ түзілуінің ΔG_T^0 өзгеруіне температураның әсері 4-6 реакциялар үшін қарастырылды:



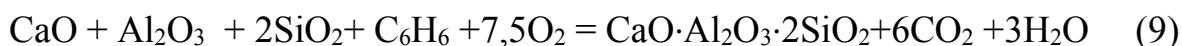
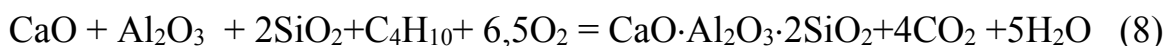
4.2 –суретте көрсетілген есептелген мәліметтер CH_4 , C_4H_{10} , C_6H_6 қатысуымен реакцияның (4-6) жүру мүмкіндігін көрсетеді, өйткені Гиббс энергиясы теріс мәндерге ие.



Суре 4.2 – Көмірсутектер қатысуымен $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ түзілуінің ΔG_T^0 өзгеруіне температураның әсері

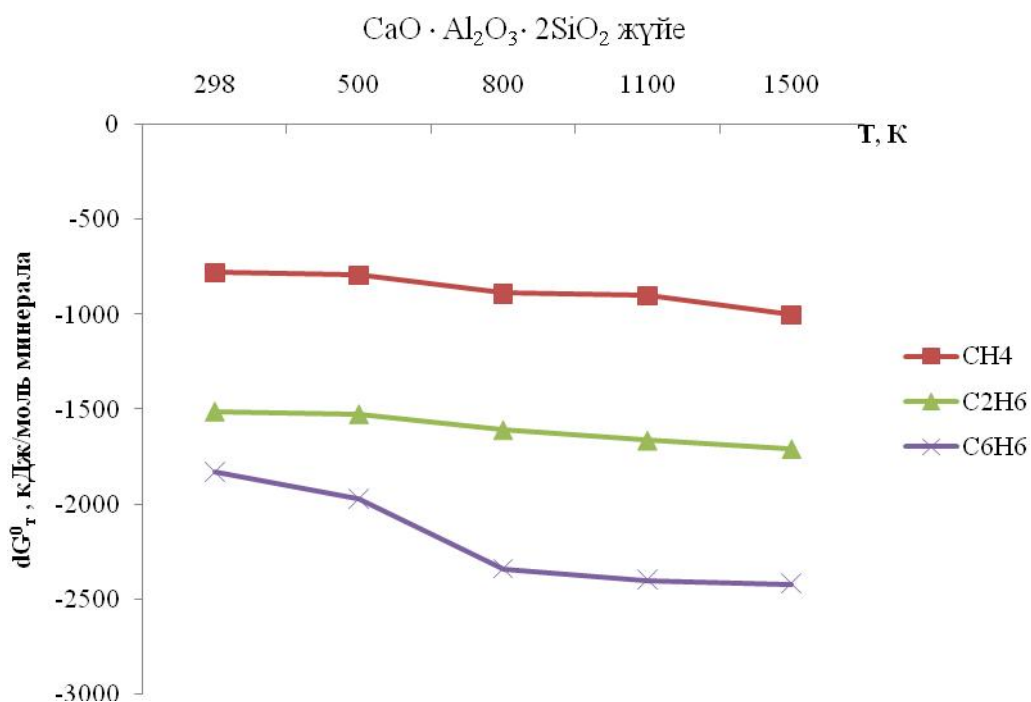
1500К температурада CH_4 , C_4H_{10} , C_6H_6 үшін сәйкесінше $-1120,5$ кДж/моль; $-1996,09$ кДж/моль; $-2500,9$ кДж/моль. Бензол қатысында алюминий силикатының түзілу реакциясы $T = 298\text{K}$ кезінде мүмкін емес ($\Delta G_T^0 = 879,52$ кДж/моль). Тек $T \geq 480\text{K}$ кезінде реакция тепе-теңдігі солдан оңға қарай ығысады. $T=1500\text{K}$ кезінде бұл реакцияның тепе-теңдігі $\Delta G_{1500}^0 = -2500$ кДж/мольмен сипатталады.

Көмірсутектер қатысында $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ түзілуінің ΔG_T^0 өзгеруіне температураның әсері 7-9 реакциялар үшін қарастырылды:



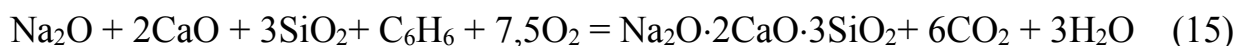
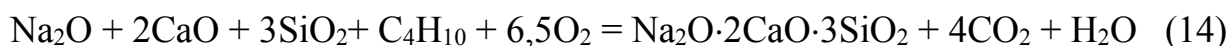
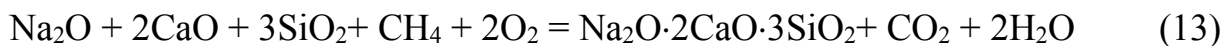
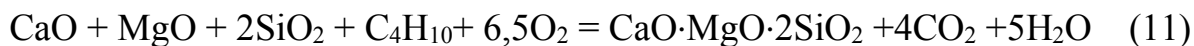
4.3-суретте келтірілген кальций алюминий метасиликатының түзілу реакциясының есептелген мәліметтері CH_4 , C_4H_{10} , C_6H_6 қатысында минералдың түзілуінің термодинамикалық ықтималдығын көрсетеді. 1500 К

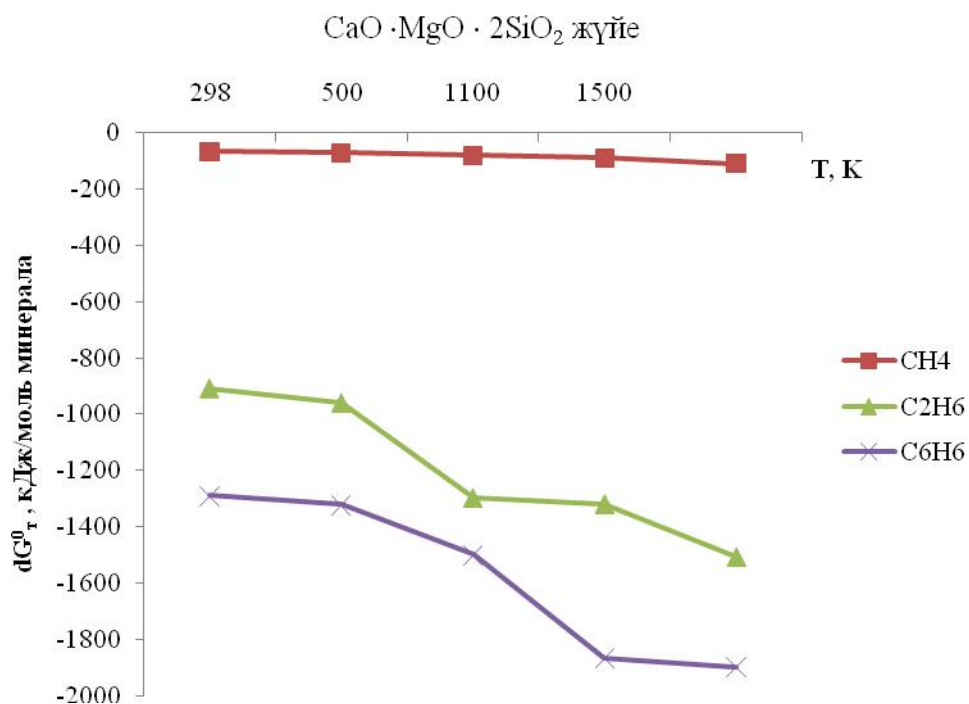
температурада реакция үшін Гиббс энергиясы (7-9) сәйкесінше -1000,8 кДж/моль; -1708 кДж/моль, -2420 кДж/моль.



Сурет 4.3 – Көмірсутектер қатысуымен CaO·Al₂O₃· 2SiO₂ түзілуінің ΔG_T^0 өзгеруіне температураның әсері

Көмірсутектер қатысында қиын балқитын саздарға тән кальций магний метасиликатының CaO · MgO · 2SiO₂, және натрий кальций метасиликатының Na₂O · CaO · 3SiO₂ түзілуінің ΔG_T^0 өзгеруіне температураның әсері, 10-15 реакциялар үшін қарастырылды:

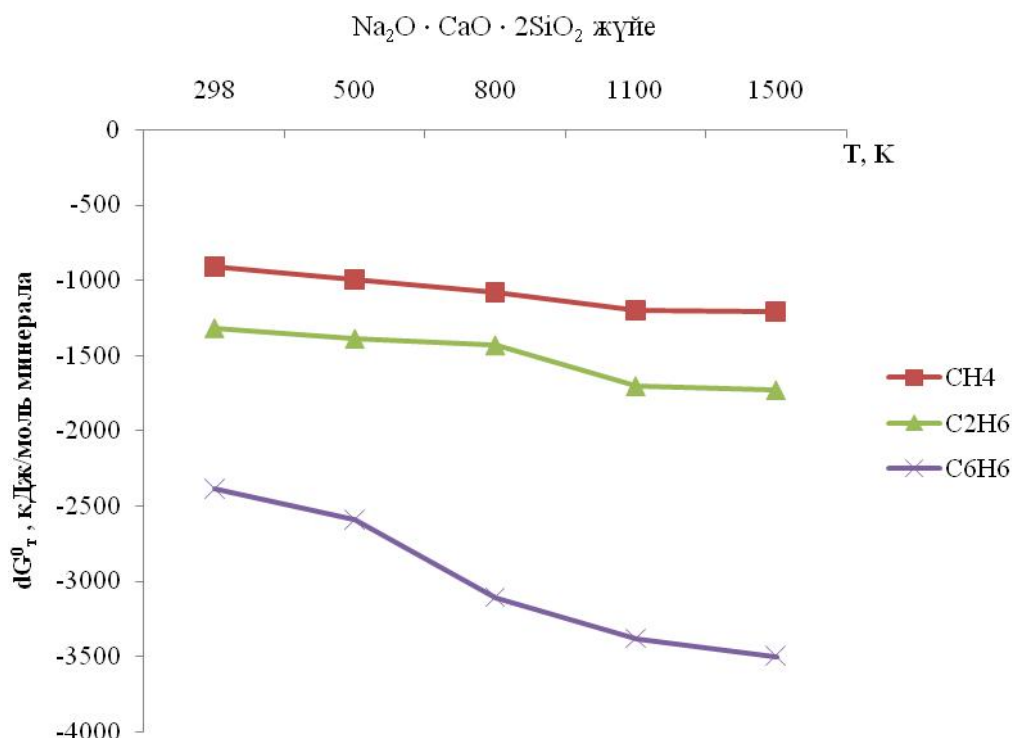




Сурет 4.4 – CaO·MgO· 2SiO₂ түзілуінің ΔG_T^0 өзгеруіне көмірсутектер мен температураның әсері

4.4-суретте көрсетілген есептелген деректер органикалық қосылыстардың қатысуымен кальций магний метасиликатының түзілуінің термодинамикалық ықтималдығын көрсетеді. 1500К температурада (10-12) реакциялары үшін Гиббс энергиясы сәйкесінше -108,2; -1508; -1898,27 кДж/моль.

4.5-суретте көрсетілген алынған мәліметтер 298-1500К диапазонында органикалық қосылыстардың қатысуымен натрий-кальций силикатының түзілуі термодинамикалық мүмкін екенін көрсетеді.



Сурет 4.5 – Көмірсутектер қатысуымен $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ түзілуінің өзгеруіне температураның әсері

Кальций –магний және натрий–кальций силикаттарының бензол және натрий-кальций силикаттарының метан, бутан және бензол қатысында түзілуінің жалпы заңдылығы жоғары температуралы аймақта минералдардың түзілу ықтималдығының айтарлықтай жылдамдауы болып табылады. Бұған CH_4 қатысында $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ түзілудің $T = 1500\text{K}$ кезіндегі ΔG_T^0 теріс мәндері дәлел CH_4 – 108,21; C_4H_{10} – 1508,27; C_6H_6 – 1898,27 кДж/моль. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ қатысында CH_4 – 1210,14; C_4H_{10} – 1728,55; C_6H_6 – 3498,88 кДж/моль.

Осылайша, көмірсутекті қосылыстардың қатысуымен алюмосиликатты минералдардың түзілу реакцияларының Гиббс энергиясын есептеу нәтижелерін талдау негізінде келесі қорытындыларды жасауға болады:

– силикатты минералдардың синтезделуінің ең жоғары термодинамикалық ықтималдығы C_6H_6 қатысуымен, ал ең азы – CH_4 қатысуымен сипатталады. Бұл жағдайда көмірсутектер (минус ұлғаюы арқылы) келесі қатар түзеді: $\text{CH}_4 > \text{C}_4\text{H}_{10} > \text{C}_6\text{H}_6$;

– C_6H_6 болған кезде синтездеу ықтималдығы минералдардың келесі қатарында артады: $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 > \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 > 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 > \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;

– CH_4 қатысында минералдардың синтезделу ықтималдығы келесі қатарда артады: $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 > \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 > 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 > \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$;

– C_4H_{10} қатысында минералдардың синтезделу ықтималдығы келесі қатарда артады: $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 > CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 > Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2 > 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 > 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

4.2 Жұмыс жүйесіндегі элементтердің тепе-теңдік таралу дәрежесіне температура мен компоненттердің қатынасының әсерін зерттеу

Мұнай шламын қосу арқылы жергілікті бентонит саздары негізіндегі белсендірілген сорбенттерді термиялық өңдеудің физика-химиялық заңдылықтарын зерттеу Н.Е.Бауман атындағы Мәскеу мемлекеттік техникалық университетінде жасалған Astra-4 бағдарламалық кешенін қолдану арқылы жүргізілді [123]. Бұл кешен компьютердің көмегімен газ және конденсацияланған фазалардың құрамын, реакцияға қатысушылар арасындағы элементтердің таралуын, газ фазасының көлемін және процестің жылу эффектісін қоса алғанда, шамамен 20 параметрді есептеуге мүмкіндік береді. Бұл комплексті термодинамикалық модельдеудің негізі максималды энтропияның негізгі принципі болып табылады.

Авторлардың [124] жұмыстарында элементтердің сандық таралуын және жұмыс жүйелерінің $-CaCO_3 - H_2$; $CaCO_3 - CH_4$; $5CaCO_3 - C_2H_6$; $9CaCO_3 - C_4H_{10}$ газ фазасының құрамын анықтай отырып, мұнай шламының құрамына тән органикалық қосылыстардың қатысуымен фосфориттің декорбанизациясының термодинамикалық модельдеулері (Т) 300-1500К, температура диапазонында қысымда $P=0,005$ МПа зерттелді.

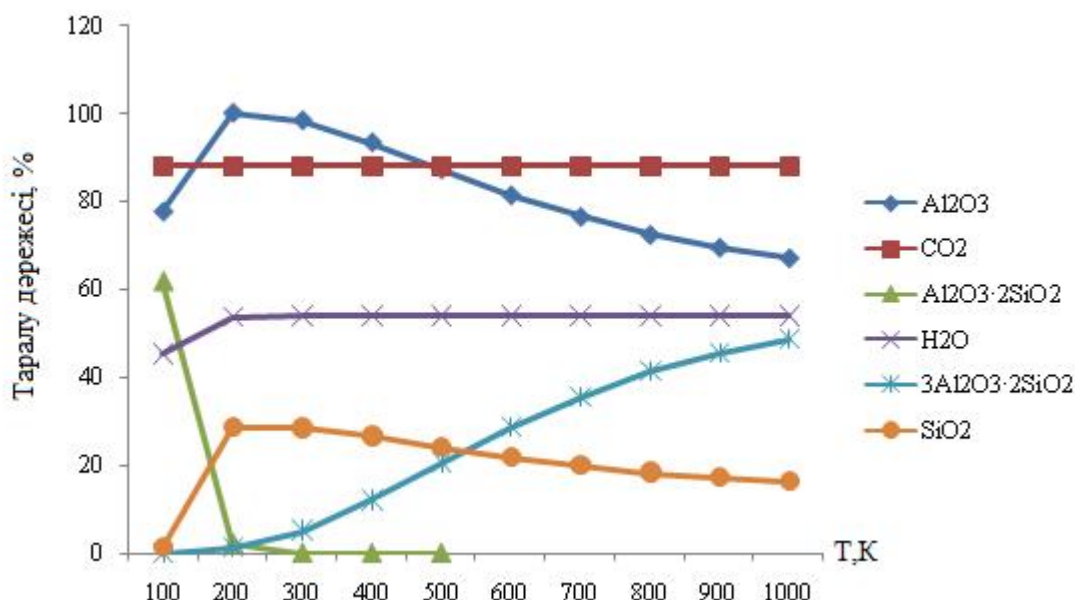
Автормен алынған нәтижелер бастапқы кезеңде кальций карбонатының ыдырауы H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} қатысуымен зерттелетін жүйелерде температураға байланысты келесі элементтер мен қосылыстардың түзілуімен жүретінін көрсетті: $CaCO_3$ (с), CaO (с), CaO_2H_2 (с), CaO_3H_2 (с), С, СО, CO_2 , Н, H_2 , ОН, H_2O , CH_3 , CH_4 , C_2H_6 . Сонымен қатар, төмен температуралы аймақта кальций $CaCO_3$ (в) түрінде 96,96% дейін; Температураның 800-1000К дейін көтерілуімен $CaCO_3$ (с) 0%-ға күрт төмендеуі және CaO (в) мөлшерінің 100%-ға дейін жоғарылауы байқалады.

Жоғары температура аймағында сутегінің таралу дәрежесі H_2 құрамының 38,05%-ға күрт төмендеуімен және H_2O мөлшерінің 61,93%-ға дейін жоғарылауымен сипатталады. Жүйедегі төмен температуралы аймақтағы газ фазасының құрамы CH_4 - 49,84-ке дейін түзілуімен сипатталады, ал жоғары температуралы аймақта СО құрамының 30,86%-ға дейін, H_2O айтарлықтай жоғарылауы байқалады. 30,86%-ға дейін және CO_2 19,31%-ға дейін төмендеді.

Алюмосиликатты сорбенттің жұмыс құрамының элементтері мен қосылыстарының тепе –теңдік таралуының өзгеруін анықтау үшін мұнай шламы қосылған бентонитті және қиын балқитын саз компоненттерінің қатынасына тән $Al_2O_3 - 0,5SiO_2 - C_2H_6 - O_2$; $Al_2O_3 - 2SiO_2 - C_2H_6 - O_2$ жүйелері $P=0,101$ МПа қысымда, 100-1000К температуралық аралықта зерттелінді [125, р. 1].

$Al_2O_3 - 0,5SiO_2 - C_2H_6 - O_2$, жүйесіндегі қосылыстардың тепе-теңдік таралуының графикалық тәуелділігін талдау, мұнай шламы қосылған бентонит

саз негізіндегі сорбенттің жұмыс құрамына тән, бастапқы құрамның сандық өзгерісін көрсетті және алынған өнімдер 100-200К диапазонында гидроалюмосиликаттың, сонымен қатар C_2H_6 көмірсутекті қосылысының сандық көрсеткішінің айтарлықтай төмендеуі байқалады. Дәл осындай диапазонда Al_2O_3 -тің 99%-ға дейін максималды түзілуі байқалады, бұл $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ модификациялық түрлену процесіне байланыстылығы анықталды. 200К- 700К аралығында алюминий оксиді мен кремнийдің мөлшері азаяды, бұл алюмосиликаттың пайда болуына байланысты жүреді. Сол диапазонда алюмосиликат $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ максималды түзілуі 59%-ға дейін байқалады. 100К-нен бастап мұнай шламының көмірсутекті компонентінің жануына сәйкес 88%-ға дейін CO_2 түзілуі байқалды. Зерттелген $Al_2O_3 - 0,5SiO_2 - C_2H_6 - O_2$ жүйесінің қосылыстарының сандық таралуының температураға тәуелділігі 4.6-суретте және қосымша В –да көрсетілген.

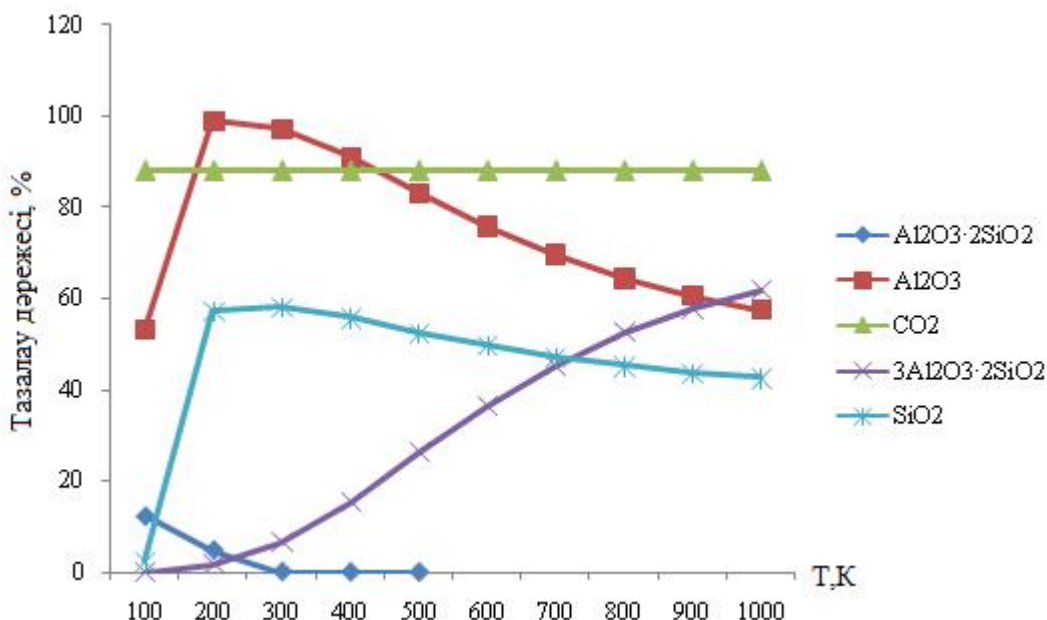


Сурет 4.6 – $Al_2O_3 - 0,5SiO_2 - C_2H_6 - O_2$ жүйеде қосылыстардың тепе-теңдік таралу дәрежесіне температураның әсері

Зерттелетін $Al_2O_3 - 2SiO_2 - C_2H_6 - O_2$ жүйесінің сандық көрсеткіштері 100-1000К аралығында. элементтер мен қосылыстардың сандық түзілуі 4.7 суретте және қосымша Г –де келтірілген.

Температураға байланысты қосылыстардың тепе-теңдік таралуы қиын балқитын саздар мен мұнай шламдарын пайдаланудың жұмыс жүйесіне сәйкес ұсынылған. 100-1000К аралығындағы қосылыстардың тепе-теңдік таралуының өзгеруін талдау алдыңғы жүйеге ұқсас. Айырықша ерекшелігі 100-300К аралығындағы $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ құрамының 17,5%-дан 2,4%-ға дейін күрт төмендеуі, бұл алюмосиликатты қосылыстардың өзгеруіне байланысты.

Осылайша, зерттелген $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{O}_2$ жұмыс жүйелерінің қосылыстарының тепе-теңдік таралуының нәтижелері алюмосиликатты қосылыстардың қалыптасуының термодинамикалық есептеулерінің нәтижелерін растайды және жергілікті бентониттер мен қиын балқитын саздар негізінде қоспалар құрамын термиялық өндеудің технологиялық параметрлерін анықтау үшін практикалық маңызы бар.



Сурет 4.7 – $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{O}_2$ жүйеде қосылыстардың тепе-теңдік таралу дәрежесіне температураның әсері

4.3 Химиялық өндірістердің ағынды суларын сорбция әдісімен экологиялық залалсыздандырудың зерттеулері

"Қазфосфат" ЖШС ағынды суларын және мұнай өндеудің ағынды суларының модельдік ерітінділері модификацияланған бентонит балшығын пайдалана отырып сорбциялық тазарту бойынша зертханалық зерттеулер технологиялық параметрлерді бағдарламалық реттелетін зертханалық қондырғыда жүргізілді, 4.8-сурет.

1 – компрессор; 2 – шығын өлшегіш; 3 – су колбасы; 4 – адсорбер колбасы; 5 – тен; 6 – ТРМ сандық түрлендіргіші; 7 – ылғалдылық датчиктері; 8 – ауа бөлгіш; 9-TC4S жылу реттегіші

Лабораториялық қондырғы (4.8-сурет), ол келесі схема бойынша жұмыс істейді. Ауа ағыны 1 компрессорынан 2 инелі вентилі бар шығын өлшегіш арқылы келеді. Әрі қарай, ол 3 колбадағы су арқылы өтеді. Ауаның ылғал құрамы салыстырмалы ылғалдылық датчигімен өлшенеді 7. Адсорбер бар колбадан өтіп, ауа атмосфераға шығарылады 4. Ылғалдылық пен ауа температурасының параметрлері TRM200 (6) сандық құрылғыларында көрсетіледі. Су температурасын реттеу TC4S (9) арқылы жүзеге асырылады. Судың ең жоғары рұқсат етілген температурасы 70С.



Сурет 4.8 – Зертханалық қондырғының сызбасы

Сорбция фронтының параллель қозғалысы сатысындағы адсорбент қабатының жұмыс ұзақтығынан алынған деректерді өңдеу ($L > L_0$ кезінде) Н.А. Шилов теңдеуі бойынша есептеледі [110, p. 370-374]:

$$T = K L - \tau_0 \quad (4.1)$$

мұнда τ – қабаттың қорғаныс әрекетінің уақыты, с;

K – қорғаныс әрекетінің коэффициенті, ұзындығы 1 м қабаттың қорғаныс әрекетінің уақытын көрсететін с/м;

L – қабаттың ұзындығы, м;

τ_0 – қорғаныс әрекеті уақытының жоғалуы, с (кинетикалық тұрақты, масса алмасу жылдамдығына пропорционал, шексіз үлкен жылдамдықта нөлге айналады).

Сорбция процесін зертеу кезінде әдетте сорбцияның шығу қисығы өлшенеді – адсорбент қабатына уақыт ішінде сіңірілетін зат концентрациясының өзгеруі. Содан кейін сорбция динамикасының кеңейтілген теңдеуін қолдана отырып:

$$\tau = K L - K \cdot W \cdot (\ln(x_0/x - 1))/K_v \quad (4.2)$$

Графикті координаталарда құрылады $(\ln(x_0/x - 1)) = f(\tau)$.

Абсцисса осіне кесілген кесінді $K \cdot L$, ал түзудің көлбеу бұрышының котангенсі $K \cdot W / K_V$ болып табылады. Мұнда W теңдеуінде – аппараттың толық қимасына қатысты ағынның көлемдік жылдамдығы, $\text{м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{с})$;

$$K = a_0 / (W \cdot x_0) \quad (4.3)$$

мұнда a_0 – сорбцияның шекті шамасы, адсорбенттің 1 м^3 қабатына сіңірілген заттың кг;

K_V – масса беру коэффициенті, с^{-1}

W бу – газ қоспасының көлемдік жылдамдығы ағынның теңдеуімен анықталады:

$$V = W \cdot S \quad (4.4)$$

Әр уақыт моменті үшін адсорбциялық бағанның кірісі x_0 мен x шығысында ауаның ылғал құрамын анықтаймыз:

$$x = 0,622 \cdot \varphi \cdot P_c / (735 - \varphi P_c)$$

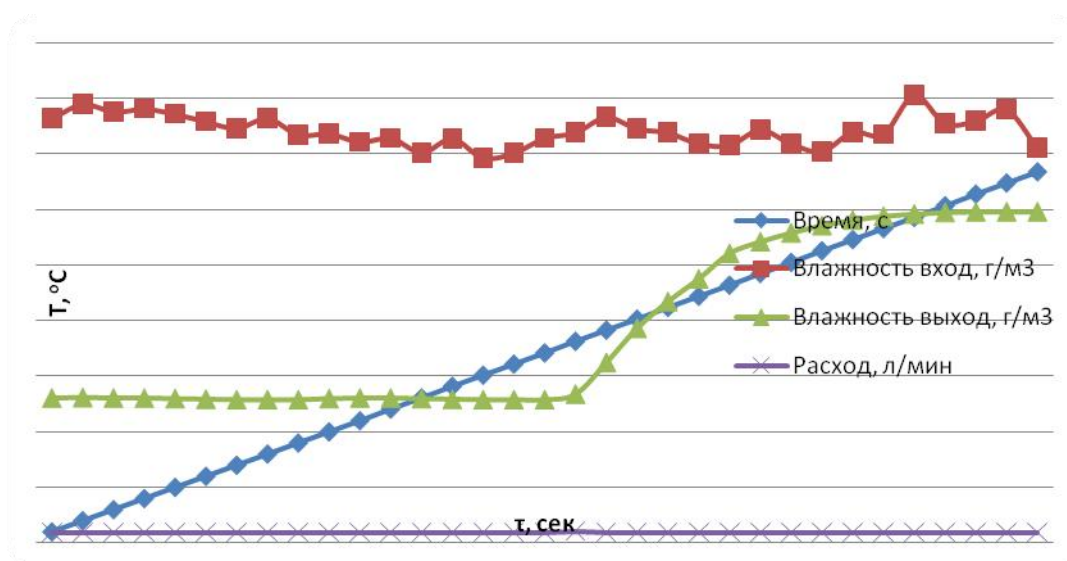
мұнда P_c – құрғақ $t^\circ\text{C}$ термометрлерінің температурасында ауадағы қаныққан су буының қысымы, мм рт. ст.

Қаныққан су буының қысымын Антуан теңдеуіне ұқсас теңдеу арқылы есептеуге болады, ол 0-ден 60°C -қа дейінгі температура диапазонындағы су буы үшін:

$$\ln P = 18,76 - 4081,18 / (236,77 + t)$$

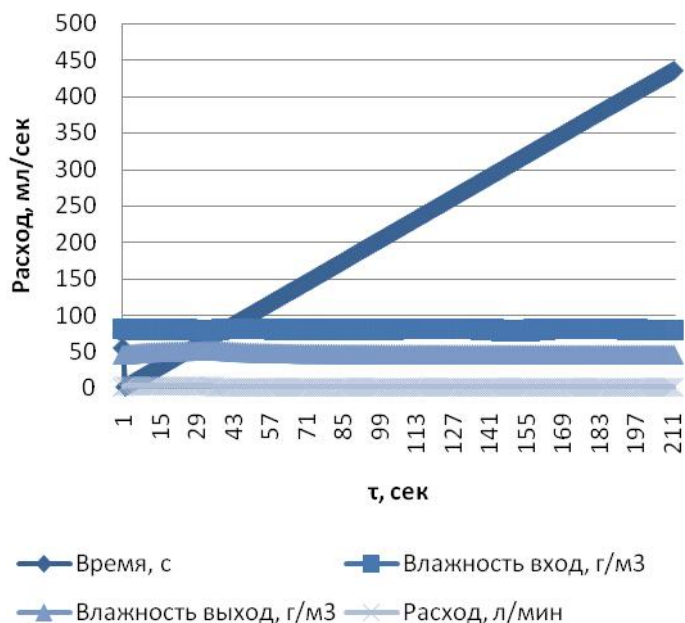
$$\text{немесе } P = e^{18,76 - 4081,18 / (236,77 + t)}$$

Алынған есептелген деректер негізінде координаттардағы сорбцияның эксперименттік деректері бойынша 4.2-кесте құрылды: $x = f(\tau)$



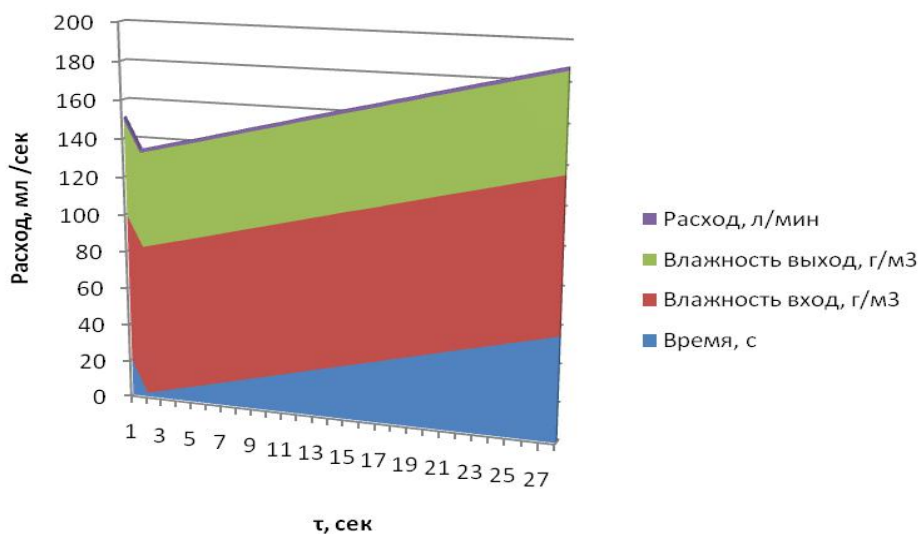
Сурет 4.9 – Минералды тыңайтқыштар зауытының ағынды суларының мөлдірленуіне ұзақтық пен ылғалдылықтың әсері

20%-ға дейін мұнай шламы қосылған бентонит саз негізіндегі сорбенттерді қолданып сорбциялық тазалаудан кейін тазарту дәрежесі 75% құрады (4.10-сурет).



Сурет 4.10 – ЖЖФЗ өндірістік ағынды суларды ағартуға уақыт пен ылғалдылықтың әсері

Динамикалық жағдайда сорбциялық тазарту құрамында 10-400 мг/л мұнай майлары бар модельдік ерітінділерде жүзеге асырылды. Соңғы ерітіндіні талдау нәтижелері ең жоғары тазарту дәрежесі 120 мг/л, ағыны 0,31 V, мин кезінде 99,5%-ға жететінін көрсетті (4.11-сурет).



Сурет 4.11– Мөлдірлігін арттыруға сұйықтықтың шығынының жылдамдығы мен ұзақтығының әсері

Ағынды суларды мұнай өнімдерінен динамикалық жағдайларда тазарту нәтижелері 4.2-кестеде келтірілген.

Кесте 4.2 –Белсендірілген алюмосиликатты материалдың сорбциялық қасиеттерінің мұнай өнімдерінің құрамына байланысы

m, мг/л	Динамикалық сыйымдылық	$\alpha, \%$	V, мин
10	140	94,5	0,25
20	160	97,2	0,20
40	180	99,01	0,18
60	246	98,7	0,17
80	220	97,8	0,23
120	277	99,5	0,31
260	212	95,3	0,24
400	-	96,4	0,15

Ескерту:

1. α –мұнай өнімдерінің бөліну дәрежесі.
2. V –сүзудің сызықтық жылдамдығы.
3. m-сорбенттердегі алюмосиликаттардың мөлшері

4-бөлім бойынша қорытынды

Осылайша, көмірсутекті қосылыстардың қатысуымен алюмосиликатты минералдардың түзілу реакцияларының Гиббс энергиясын есептеу нәтижелерін талдау негізінде келесі қорытындыларды жасауға болады:

– силикатты минералдардың синтезделуінің ең жоғары термодинамикалық ықтималдығы C_6H_6 қатысуымен, ал ең азы – CH_4 қатысуымен сипатталады. Бұл жағдайда көмірсутектер (минус ұлғаюы арқылы) қатар түзеді: $CH_4 > C_4H_{10} > C_6H_6$;

– C_6H_6 болған кезде синтездеу ықтималдығы минералдардың келесі қатарында артады: $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 > CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 > 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 > Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2 > Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$;

– CH_4 қатысында минералдардың синтезделу ықтималдығы келесі қатарда артады: $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 > Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 > CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 > 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 > Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2$;

– $Al_2O_3 - SiO_2 - C_2H_6$ жұмыс жүйелерінің қосылыстарының тепе-теңдік таралуының нәтижелері алюмосиликатты қосылыстардың қалыптасуының термодинамикалық есептеулерінің нәтижелерін растайды және жергілікті бентониттер мен қиын балқитын саздар негізінде қоспалар құрамын термиялық өңдеудің технологиялық параметрлерін анықтау үшін практикалық маңызы бар.

20%-ға дейін мұнай шламы қосылған бентонит саз негізіндегі сорбенттерді қолданып сорбциялық тазалаудан кейін тазарту дәрежесі 75% құрады.

5 СОРБЦИЯЛЫҚ ТАЗАЛАУ ҮРДСІН МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ, КИНЕТИКАЛЫҚ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫН АНЫҚТАУ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ СҰЛБАСЫН ДАЙЫНДАУ

5.1 Химия өндірісіндегі ағынды суларды сорбциялық тазартуды математикалық жоспарлау

Технологиялық есептерді шешуде математикалық әдістерді қолдану теориялық зерттеулердің жалпы деңгейін көтеруге мүмкіндік береді, оларды эксперименттік зерттеулермен тығыз байланыста жүргізуге мүмкіндік береді. Математикалық модельдеуді химиялық технологиялық процестерді жобалауда теорияның да, эксперименттің де көптеген артықшылықтарын біріктіретін тану әдісі ретінде қарастыруға болады. Нысанның өзімен (құбылыспен, процеспен) емес, оның моделімен жұмыс кез-келген жағдайда (теорияның артықшылықтары) оның қасиеттері мен мінез-құлқын ауыртпалықсыз, салыстырмалы түрде тез және айтарлықтай шығынсыз зерттеуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, объектілердің модельдерімен есептеу (компьютерлік, имитациялық) эксперименттер қазіргі заманғы есептеу әдістері мен информатиканың техникалық құралдарының күшіне сүйене отырып, химиялық технологиялық нысандарын жеткілікті толық, кейде таза теориялық тәсілдерге (эксперименттің артықшылықтары) қол жетімді емес егжей-тегжейлі және терең зерттеуге мүмкіндік береді [126].

Математикалық модельдеудің негізін триада құрайды: модель - алгоритм – бағдарлама [127,128]. Бірақ, алдыңғы сияқты, мен нөлдік нүкте/цикл/бар екенін атап өткім келеді: бұл мәселені белгілеу. Бұл бөлімде химиялық технология процестердің негізгі және екіншілік параметрлері ажыратылады; тұрақтыларды, айнымалыларды, белгісіз шамаларды анықтаймыз. Үлгі түрі таңдалады – бөлінген немесе шоғырланған параметрлері, стационарлық және стационарлық емес, бір өлшемді немесе көп өлшемді. Мұндай таңдау зерттеушінің қалауы немесе білім көлемі емес, химиялық технологиялық процестердің ерекшеліктеріне байланысты болуы керек.

Нақты химиялық технологиялық процестердің математикалық модельдері табиғаты бойынша күрделі және сызықтық емес функционалды дифференциалдық теңдеулер жүйесін қамтиды. Математикалық модельдің ядросын жеке туындылары бар теңдеулер құрайды. Осындай модельдерді жүзеге асыру әдістері есептеу математикасы әдістеріне негізделген/сандық әдістер.

Химиялық технологиялық процестерде тікелей табиғи эксперименті ұзақ, қымбат, көбінесе қауіпті немесе мүмкін емес. Бірақ, жеткіліктілікті (адекваттылықты) тексеру үшін сенімді эксперименттік мәліметтердің болуы міндетті шарт болып табылады. Есептеу эксперименті зерттеуді тезірек және арзан жүргізуге мүмкіндік береді.

Математикалық модель, егер оны жүзеге асырудың нәтижелері объектінің нақты қасиеттерін көрсетсе, барабар деп аталады. Модельдің барабарлығын орнату маңызды және модельдеудің ажырамас процесі болып табылады.

Адекваттылықты анықтаудың аналитикалық және эксперименттік-статистикалық әдістері бар. Аналитикалық әдісте модель нәтижелерінің зерттелетін объект аумағының іргелі немесе негізгі заңдарымен сәйкестігі тексеріледі, көбінесе теориялық алғышарттарға сәйкес өте ыңғайлы. Модельдеу кезінде әр түрлі болжамдар, жеңілдетулер мен гипотезаларды қолдану қажет болғандықтан, бұл әдіс белгілі бір қиындықтарға тап болады. Ең жиі қолданылатын әдістер –бұл барабарлықты орнатудың эксперименттік – статистикалық әдістер. Олар модельдеу кезінде жағдайлары қарастырылған жүйелі эксперименттерді жүргізуге, модельді іске асырудың сандық нәтижелерін салыстыруға, модельдеуден кейін қосымша эксперименттердің нәтижелерін өңдеуге негізделген.

5.1.1 Мұнай өңдеу зауытының ағынды суларының экологиялық инженериясын математикалық модельдеу

Өндірістік ағынды сулар күрделі құрамға ие және әрқашан жеке немесе аралас әртүрлі улы заттардан тұрады. Мұндай ағынды суларды тиісті тазартусыз ашық су қоймаларына немесе қалалық кәріз желілеріне ағызу үлкен асқынуларға әкелуі мүмкін.

Ағынды сулардан улы заттарды сорбциялық бөліп алу тиімділігі жоғары және қайталама ластанудың болмауына байланысты кеңінен таралды. Табиғи минералдар негізіндегі сорбенттер сулы ерітінділерден улы заттарды кез-келген қалдық концентрацияға дейін сіңіреді.

Ерітінділерден адсорбция кезінде бейтарап молекулалардың сіңуімен қатар ерітіндідегі иондардың адсорбциясы пайда болуы мүмкін. Бұл жағдайда оң зарядталған ион негізінен теріс зарядталған беті бар сорбенттерде адсорбцияланады және керісінше. Бұл процестер әдетте адсорбент пен ерітінді арасындағы ион алмасу құбылысымен жүреді –ионалмасу адсорбциясы деп аталады [129-131].

Көбінесе сорбциялық әдістер ластанған ағынды суларды соңына дейін тазарту үшін қолданылады.

Ағынды суларды мұнай өнімдері мен минералды компоненттерден сорбциялық тазарту дәрежесінің тәуелділігі зерттелетін сұйықтықтың шығыны 1-4 л/мин болған кезде, 20-40°C температура аралығында жүргізілді, алынған мәліметтер 5.1, 5.2-кестелерде келтірілген.

Кесте 5.1. 20°C температурада мұнай өнімдерінің бөліп алу дәрежесінің (α) мұнай өнімдерінің бастапқы концентрациясына тәуелділігі

$C_{\text{баст}}, \text{мл/л}$	25	50	100	250	300	350
$C, \text{мл/л}$	0,35	0,91	1,90	13,67	23,37	112,00
$\alpha, \%$	98,6	98,18	98,1	98,53	95,33	88,8

Алынған деректерді талдау сорбент температурасы 40°C кезінде концентрацияның кең диапазонында мұнай өнімдерін неғұрлым тиімді бөліп шығарады деген қорытынды жасауға болады. Мысалы, бастапқы

концентрациясы 250 мг/л болған кезде мұнай өнімдерін алу деңгейі 99,5 және 98,5% құрайды.

Кесте 5.2. 40°C температурада мұнай өнімдерінің бөліп алу дәрежесінің (α) мұнай өнімдерінің бастапқы концентрациясына тәуелділігі

$C_{\text{баст}}$, мг/л	25	50	100	250	500	1000
C , мг/л	0,083	0,167	0,333	0,35	0,48	3,27
α , %	98,9	99,1	99,3	99,5	98,3	97,6

$T=40^\circ\text{C}$ болған кезде сорбенттердің үш түрін қолдана отырып, мұнай өңдеудің сарқынды суларын адсорбциялық тазарту нәтижелері 5.3-кестеде келтірілген.

Кесте 5.3 – Әр түрлі сорбенттерді пайдалану кезінде тазартудан кейін судағы ластаушы заттардың концентрациясы

Ластаушы заттар	$C_{\text{баст}}$	Тазалаудан кейінгі концентрация (C), мг/л				
		бентонит сорбентінде	20% мұнай шламы қосылған бентонитті сорбентте	25% мұнай шламы қосылған бентонитті сорбентте	30% мұнай шламы қосылған бентонитті сорбентте	40% мұнай шламы қосылған бентонитті сорбентте
Мұнай өнімдері, мг/л	59,6	23,6	20,3	16,3	13,4	11,2
Минералды қоспалар, мг/л	120,5	20,1	18,5	13,3	10,0	8,3

Тәжірибелер санын азайту үшін біз экспериментті айналмалы (рототабельды) жоспарлауды қолдандық. Айналмалы орталық композициялық жоспарларды құру үшін "жұлдызды иық" (жұлдызды нүктелердің иықтары) қолданылады. Екі фактор үшін "жұлдызды иық" мәні $\phi=1,414$ (кодталған масштабта). Тәуелсіз факторлар температура, процестің ұзақтығы, сұйықтықтың шығыны, ылғалдылық болды.

Регрессия теңдеуінің коэффициенттерінің маңыздылығын бағалау Стьюдент критерийін қолдана отырып жүргізілді. Регрессия теңдеуінің сәйкестігі Фишер критерийі бойынша тексерілді.

Мақсатты шығым айнымалылары ретінде: минералды қоспалар мен мұнай өнімдерінен тазарту дәрежесі, сондай-ақ температура таңдалды. Тәуелсіз параметрлер ылғалдылық пен сұйықтықтың шығыны болды. Факторлардың өзгеру диапазоны 5.4-кестеде келтірілген. Жүргізілген эксперименттердің жоспары мен нәтижелері 5.5-кестеде келтірілген.

Кесте 5.4 –Эксперименттерді жоспарлауға арналған бастапқы деректер

Өлшемсіз кірістер		Ү тәжір. шығым	Ү -есептелген		% қате	
X ₁	X ₂		барлық коэф.	маңызды	барлық коэф.	маңызды
-1	-1	47,9	49,11	47,92	-2.49775	-1.943871
-1	-1	46,8	47,99	47,92	-2.3	-2.905551
-1	-1	49,0	49,22	47,92	-5.49	-5.221981
-1	-1	45,9	49,00	47,92	-5.31	-4.984338
1,4142136	0	47	45,888	47,92	3.621	3.2015417
-1,414,214	0	49,0	47,12	47,92	4.0012	5.1267894
0	1,4142136	52,9	51,23	50,6375	5.221787	4.8270522
0	-1,414,214	50,8	51,551	50,6375	1.989702	1.314537
0	0	49,9	51,5600	52,6000	-4.101234	-4.022569
0	0	51,7	51,5600	52,6000	-1.12122	-1.066284
0	0	54,2	51,5600	52,6000	0.879625	0.9278105
0	0	53,9	51,5600	52,6000	2.684532	3.6125926
0	0	52,8	51,5600	52,6000	1.121361	1.422717

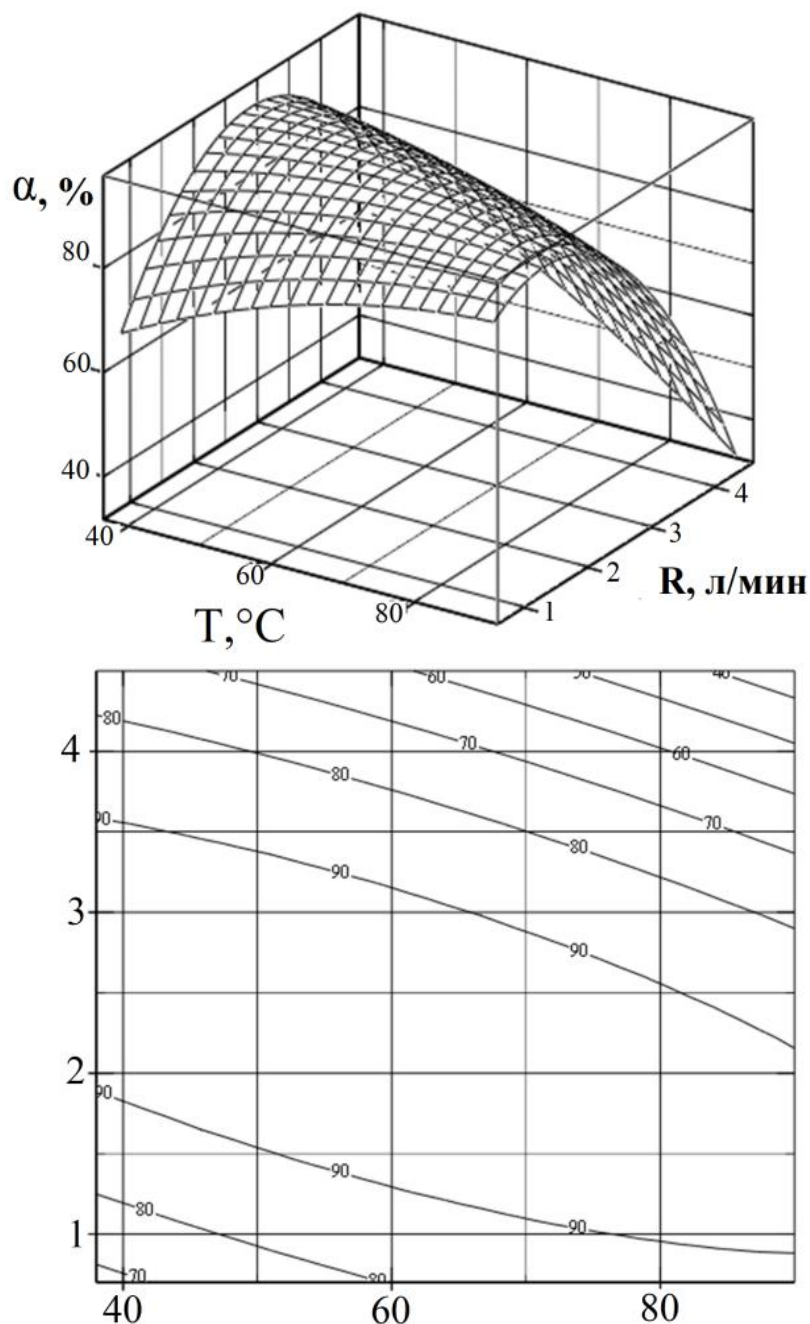
Кесте 5.5 – Эксперименттердің жоспары және нәтижелері

Айнымалы параметрлер		Тұрақты параметр		Мұнай өнімдерінен тазарту дәрежесі	Минералды қоспалардан тазарту дәрежесі
X ₁	X ₂	T ⁰ C	шығын л/мин		
+1	+1	81,9	2,88	63,8	60,3
-1	+1	54,7	2,88	79,9	80,1
+1	-	78,9	2,25	88,4	95,2
-1	-	55,2	2,25	99,1	72,95
+1,41	0	89,8	3,4	97,8	89,7
-1,41	0	37,8	3,4	96,9	80,1
0	+1,41	63,9	5,0	95,8	88,8
0	-1,41	63,9	1,0	93,7	84,9
0		63,9	2,4	94,9	90,9
0		63,9	2,47	94,	90,8
0		63,9	2,47	95,	91,9
0		63,9	2,47	89,8	92,1
0		63,9	2,47	89,9	89,6

Эксперименттердің нәтижелерін өңдеу үшін MsWindowsXP жүйесінің ортасында қолданылатын MsExcel жүйесіне негізделген арнайы бағдарлама қолданылды. Бұл диалог барысында есептеулердің барлық қажетті нәтижелерін

дереу алуға және процестің оңтайлы режимдерін іздеуді қамтамасыз етуге мүмкіндік берді.

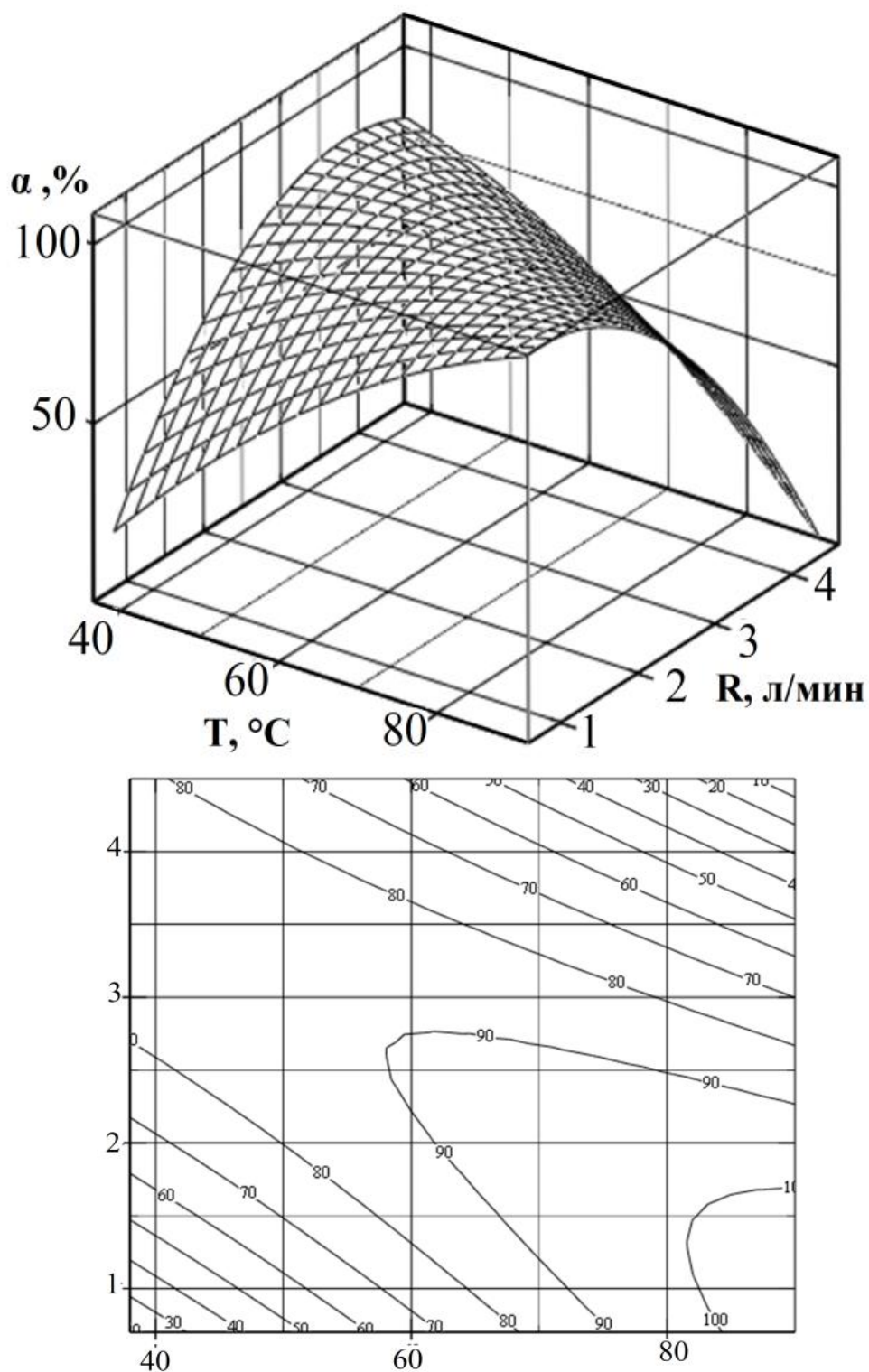
Мұнайды өндеудің ағынды суларын минералдық өлшенген қоспалардан және мұнай өнімдерінен тазарту дәрежесінің үш өлшемді графикалық тәуелділігін талдау нәтижелері 5.1 және 5.2-суреттерде келтірілген. 5.1-суреттен 40°C температурада және сұйықтықты тұтыну 4л/мин кезінде мұнай өнімдерінен тазарту дәрежесі 98%-ға жетеді. Минералды қоспалардан тазарту дәрежесі 40°C кезінде 82%-ға жетеді.



Сурет 5.1 –Мұнай өнімдерінен тазарту дәрежесіне тәуелділіктің үш өлшемді графигі

5.1-суреттен 40°C температурада және сұйықтықты тұтыну 4л/мин кезінде мұнай өнімдерінен тазарту дәрежесі 98%-ға жететінін көруге болады.

Минералды қоспалардан тазарту дәрежесі 40°C кезінде 82% құрайтындығы анықталды.



Сурет 5.2 – Минералды қоспалардан тазарту дәрежесіне тәуелділіктің үш өлшемді графигі

5.2-суреттен ағынды сулардан мұнай өнімдерінің сорбция (бөліну) дәрежесінің эксперименттік мәндері олардағы қоспалардың құрамына байланысты айтарлықтай айырмашылықтарға ие екендігі көрінеді. Сонымен,

40-50 мл/л аралықтағы қоспалар санының артуымен 40°C температурада және процестің ұзақтығы 60 секунда максималды бөліну дәрежесі -98,3% құрайтыны белгілі болды.

5.2 Минералды тыңайтқыштар өндірісінің ағынды суларын сорбциялық тазартудың экологиялық инженериясын математикалық модельдеу

Экстракциялық фосфор қышқылын (ЭФК) сүзгеннен кейін және құбырлар мен аппараттарды жуғаннан кейін ағынды суларды сорбциялық тазартуды алдын ала күкірт қышқылымен белсендірілген және 40%-ға дейін мұнай шламын қосылған бентонитті саз негізіндегі сорбенттерді пайдалана отырып зерттеу зертханалық қондырғыда жүргізілді.

Зерттеулер сұйықтық шығыны 1-4 л/мин, 20-40°C температура диапазонында бағдарламалық басқарылатын зертханалық қондырғыда жүргізілді. Зертханалық зерттеулерде «Қазфосфат» ЖШС минералды тыңайтқыштар зауытының (МТЗ) ағынды сулары пайдаланылды, ол келесі химиялық қосылыстардың болуымен сипатталады, %: P₂O₅ -2,0-2,1, SO₃-0,6-0,8, CaO-2,8-3,1, K₂O-0,6-0,8, MgO-0,8-1,1, Al₂O₃-0,8-0,9, Fe₂O₃-0,3-0,4.

Минералды тыңайтқыштар зауыты ағынды суларын сорбциялық тазартудан кейін алынған нәтижелер 5.6-кестеде келтірілген.

Кесте 5.6. Белсендірілген алюмосиликатты материалдың сорбциялық қасиеттері

m, мг/г	Тығыздық, г/см ³	Меншікті бет, см ² /г	α, %	V, мин
10	2,07	1380	94,5	0,25
20	2,2	1330	97,2	0,20
40	2,4	1320	99,01	0,18
60	2,3	1335	98,7	0,17
80	2,25	1342	99,5	0,23
120	2,2	1365	97,8	0,31
260	2,35	1428	95,3	0,24
400	2,32	1437	96,4	0,15

Ескерту:

1. α-минералды қоспалардан тазарту дәрежесі.
2. V-сүзудің сызықтық жылдамдығы.
3. m-сорбенттердегі алюмосиликаттардың мөлшері

5.6-кестедегі деректерден белсендірілген бентонитте максималды тазарту дәрежесі m=80 мг/г кезінде байқалатыны шығады. Осылайша, белсендірілген бентониттегі алюмосиликатты қосылыстардың мөлшері 80 мг/г болғанда, сорбент ең жоғары сорбциялық сипаттамаларға ие болады.

Эксперименттік мәліметтер негізінде (5.6-кесте) ағынды сулардан көмірсутектерді алу дәрежесінің адсорбция уақытына тәуелділігін көрсететін қисық салынған. Қисықтарды сипаттау үшін мына теңдеу қолданылады:

$$y = Cxy^{kx} \quad (5.1)$$

Егер тәуелділік эксперименттік мәліметтерге негізделсе, онда келесі теңдеу қолданылады:

$$\alpha = \alpha_0 + Cme^{km} \quad (5.2)$$

мұнда m – алюмино силикаттардың есептік құрамы;

α – тазарту дәрежесі;

α_0 – бөліп алу дәрежесі ($\alpha_0=94\%$). Теңдеудің туындысы (2):

$$\alpha = Ce^{km} + Ckme^{km} = Ce^{km}(1+km) \quad (5.3)$$

$m=80$ кезінде біз аламыз: $(1+km)=0$; $k = -1/m = -1/80 = -0,025$, при $\alpha = 94$, $m=80$, $C = 0,090$, $\alpha = 94 + 0,09 me^{1-0,025}$

Ағынды суларды минералды қоспалар мен улы қосылыстардан тазарту дәрежесі келесі формула бойынша тазартуға дейінгі және кейінгі құрамы бойынша есептелді:

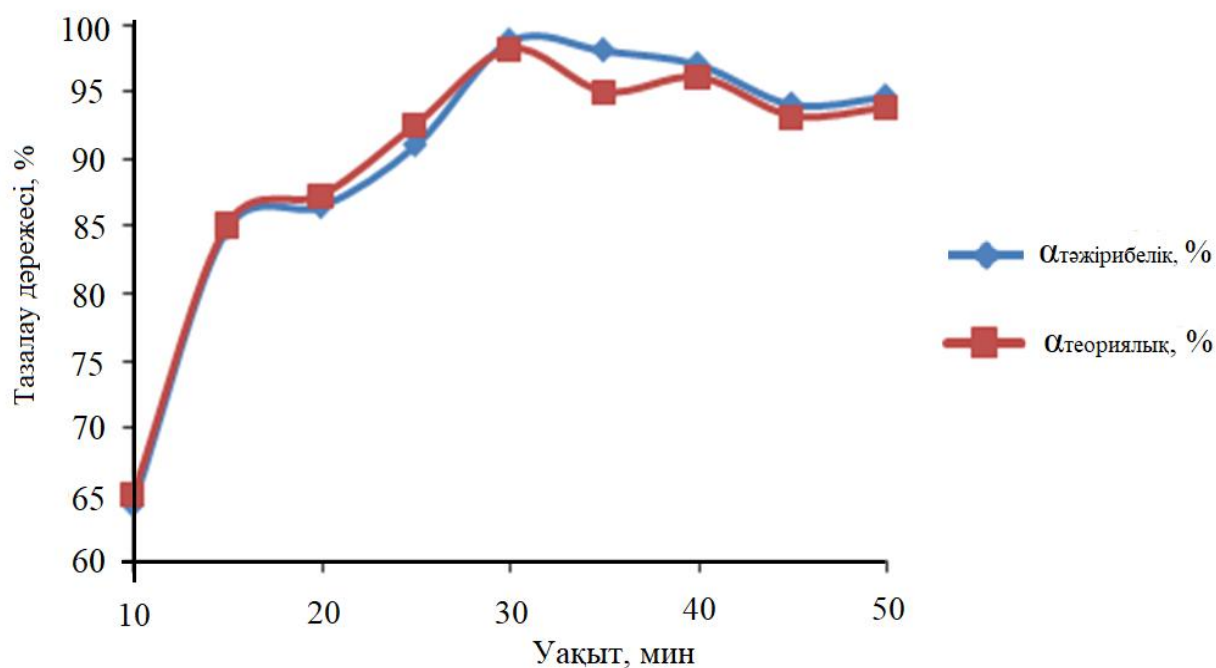
$$\alpha = \frac{m_{\text{до}} - m_{\text{после}}}{m_{\text{до}}} \cdot 100\%$$

Есептелген қорытындылармен эксперименттік мәліметтердің салыстырмалы нәтижелері алынған математикалық қатынастың сәйкестігін көрсетті (5.7-кесте). 5.3-суретте тазарту дәрежесінің сорбция уақытына тәуелділігінің теориялық және тәжірибелік алынған графигі көрсетілген.

Кесте 5.7 – Минералды тыңайтқыштар өндірістерінің ағынды суларды сорбциялық тазартудың салыстырмалы эксперименттік және теориялық көрсеткіштері

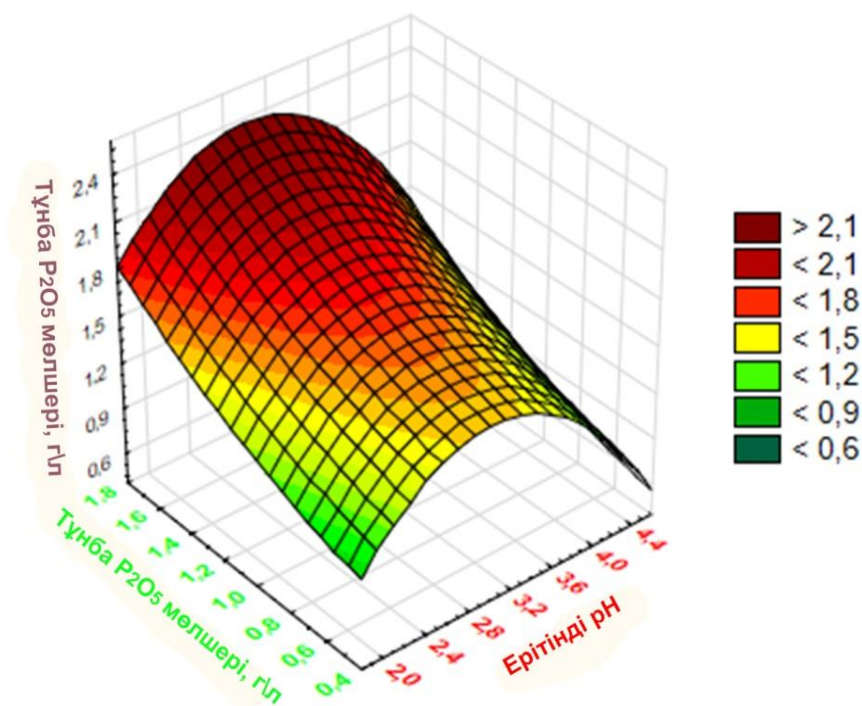
t, c	9	14,9	19,9	24,9	29,9	34,9	39,9	44,9	49,9
$\alpha_{\text{оп}}, \%$	64,35	84,97	86,58	91,18	98,97	96,24	97,2	94,2	94,8
$\alpha_{\text{теор}}, \%$	65,16	85,24	87,38	92,69	98,29	95,1	96,19	93,29	93,93
$\Delta \alpha$	0,81	0,27	0,8	1,51	0,68	1,14	1,01	0,91	0,87
$\Delta \alpha^2$	0,656	0,073	0,64	2,28	0,462	1,29	1,02	0,82	0,75

5.3-суреттен Минералды тыңайтқыштар зауытының ағынды суларынан минералды қоспалардан тазарту дәрежесінің тәжірибелік мәндерінің олардағы қоспалардың құрамына байланысты шамалы айырмашылықтары бар екендігі шығады [131, p. 252-256]. Осылайша, 30-40 сек уақыт аралығындағы қоспалар мөлшерінің ұлғаюымен тәжірибелік мәндер теориялық есептелгеннен жоғарылаудың жүйелі сипатына ие болады.



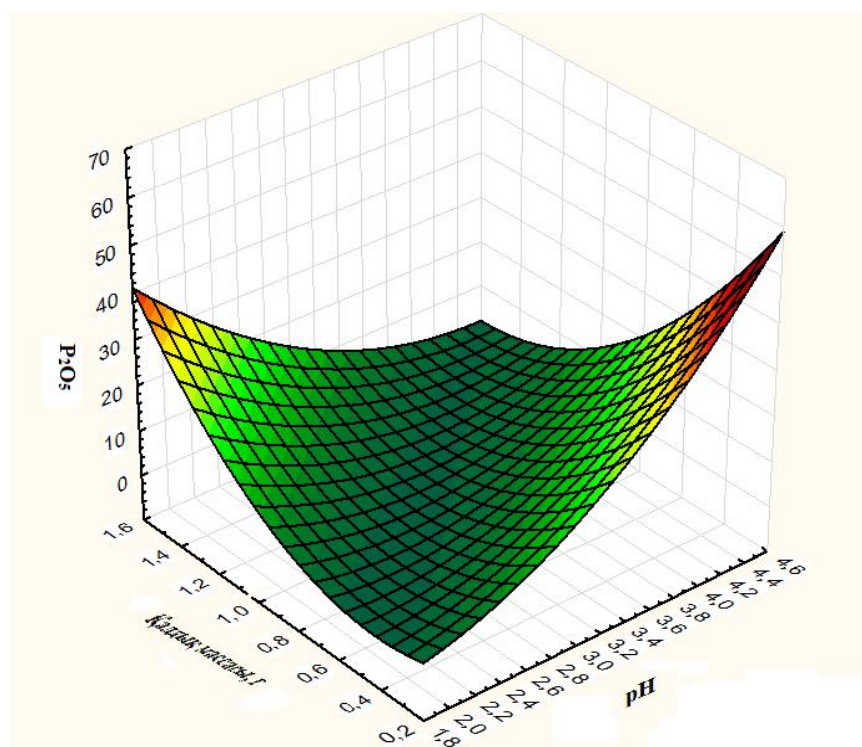
Сурет 5.3 – Минералды қоспаларды тазарту дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

5.4-суретте фосфор өндірісінің ағынды суларын тазартудың екі тәуелсіз факторға – рН-ға, сондай-ақ P_2O_5 және CaO қоспаларының өзгермелі көрсеткіштеріне тәуелділігі STATISTICA бағдарламасымен алынған үш өлшемді графикалық суреттерде келтірілген.

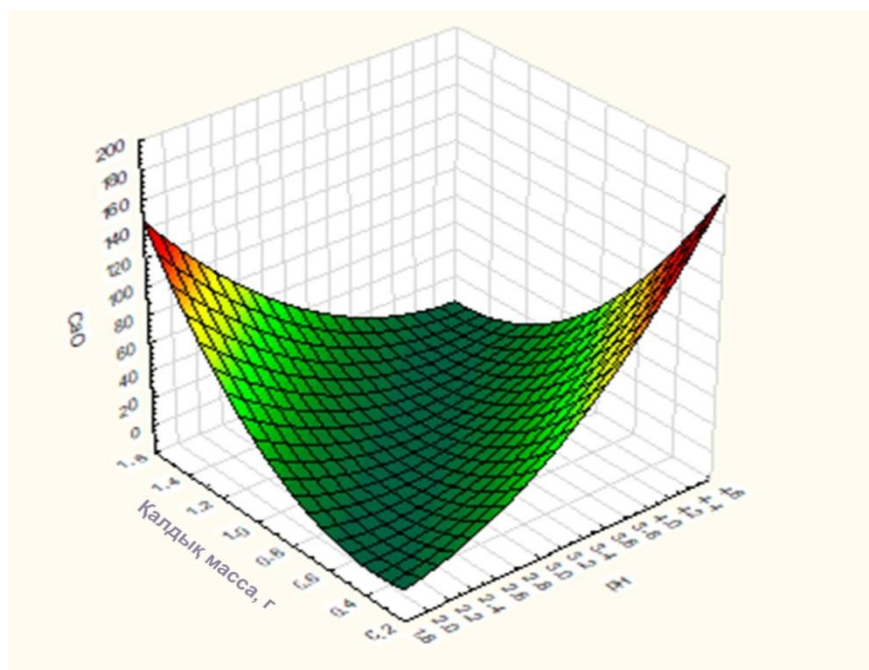


Сурет 5.4 – P_2O_5 және CaO , ерітінді рН үшін беттердің көлемдік кескіні

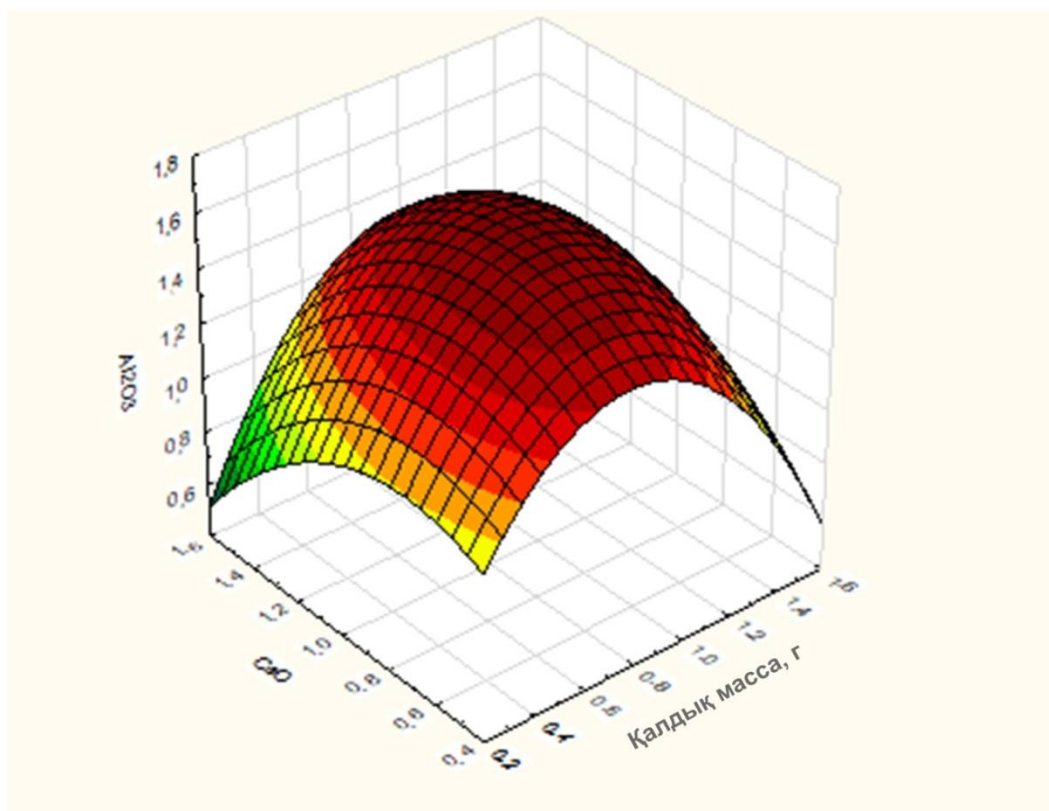
Фосфор өндірісінің ағынды суларын тазартудың екі тәуелсіз факторға – рН және ұзақтығына, сонымен қатар айнымалы көрсеткіштерге – P_2O_5 , CaO және Al_2O_3 қоспаларының мөлшеріне үш өлшемді графикалық тәуелділіктері 5.5, 5.6, 5.7, 5.8-суреттерде көрсетілген.



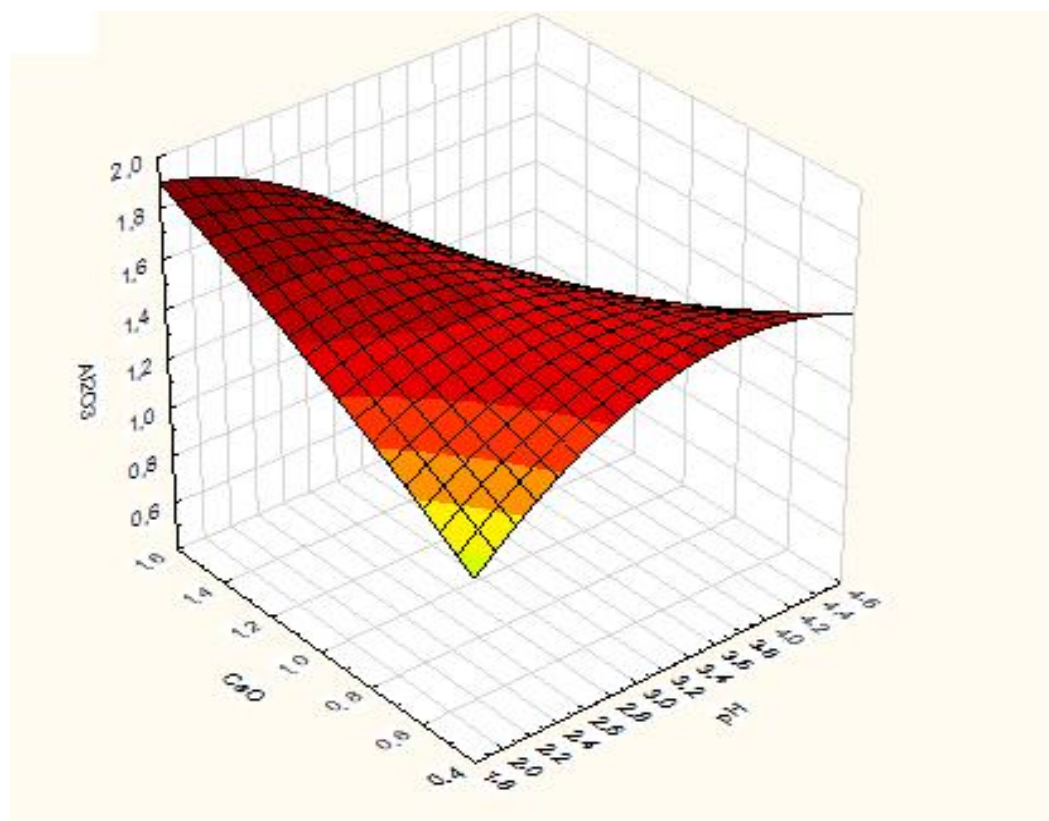
Сурет 5.5 – P_2O_5 , ерітінді рН және қалдық массасы үшін беттердің көлемдік кескіні



Сурет 5.6 – CaO , рН және қалдық масса үшін беттердің көлемдік кескіні



Сурет 5.7 – Al_2O_3 , CaO және қалдық массаның беттік көлемдік кескіні



Сурет 5.8 – Al_2O_3 , CaO және ерітінді рН үшін беттердің көлемдік кескіні

Фосфор өндірісінің ағынды суларын тазартудың үш өлшемді графикалық тәуелділігі P_2O_5 -тен тазарту дәрежесі рН 4,6-да тиісінше 60%-ға дейін максималды мәнге жететіндігін көрсетті. Бұл ретте зерттелетін ерітіндінің рН 4,6 кезінде алюминий оксиді мен кальций оксидінің жалпы құрамы 1,86 және 1,6-ға дейін азаяды.

Сорбциялық тазартудан кейін кальций оксидінің мөлшері рН мен алынған тұнба массасына байланысты. Бұл ретте алюминий оксиді мен кальций оксидінің жалпы құрамы сорбциялық тазартудан кейін зерттелетін ерітіндінің түзілетін тұнбасы мен рН массасына байланысты болады.

"Қазфосфат" ЖШС ЖФҚ өнеркәсіптік ағынды суларына жүргізілген зерттеулердің нәтижелері 40% мұнай шламын қоса отырып, бентонитті саз негізіндегі сорбенттерді қолдана отырып жүргізілді, бұл ретте зерттелетін ағынды суларды 50-60°C температурада сорбциялық тазарту жағдайында зерттелетін сұйықтықтың шығыны 2-4 л/мин, сондай-ақ рН 2-4,5 тазарту дәрежесі 86-92%-ға жетеді. Бірнеше рет пайдаланғаннан кейін, тазартудан және ағартудан кейінгі тұнба 5.8-кестеде келтірілген құрамға ие. Көпфункционалды сорбенттерді қолданып фосфор өндірісінің ағынды суларын тазартудың зертханалық нәтижелердің өндірісте қолданудың сынақ актісі қосымша F –да, ал пайдалы моделдің негізі Д және Е қосымшаларында келтірілген.

Кесте 5.8 –Ағынды суларды тазартудан және ағартудан кейінгі тұнба құрамының тәжірибелік деректері

рН	Тұнба массасы, г	Тұнбадағы компоненттердің құрамы, г/л				
		CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
2,0	0,4	0,5	1,3	1,3	2,2	1,5
2,5	0,62	0,6	3,7	1,5	4,4	1,6
3,0	0,97	1,1	3,9	1,6	5,9	1,5
3,5	1,2	1,4	1,9	1,4	6,6	1,7
4,0	1,4	1,1	1,4	1,3	6,9	1,8
4,5	1,45	0,9	1,2	1,2	7,3	2,2

Алынған нәтижелерді талдау рН =2,0-4,5 кезінде негізгі компоненттердің құрамы (Fe₂O₃ қоспағанда) 0,5-тен 2,2 г/л-ге дейін болатындығын көрсетті, бұл рұқсат етілген және концентрация нормасына сәйкес келеді.

5.3 Табиғи сорбенттерді пайдаланып мұнай өңдеудің ағынды суларын сорбциялық тазартудың кинетикалық заңдылықтары

Кәсіпорындардың ағынды суларында мұнай өнімдері, минералды қоспалар, көптеген түрлі химиялық қосылыстар бар.

Зиянды химиялық элементтер мен заттар су қоймаларына түсіп, олардың санитарлық жағдайын нашарлатады, сондықтан суды шаруашылық –ауыз су және кейбір өнеркәсіптік мақсаттар үшін пайдаланбас бұрын оны терең тазарту қажет.

Технологиялық шектердің әсерінен табиғи сулар сапасының өзгеруіндегі келесі айқын тенденцияларды ажыратуға болады.

Мұнай өнімдері ағынды суларды ластаудың ең қауіпті компоненттерінің бірі болып табылады. Олар биологиялық объектілердің ағзасындағы биохимиялық, физиологиялық процестерге зиянды әсер етеді.

Мұнай өнімдерінің едәуір бөлігі және органикалық қосылыстардың үлкен жиынтығы майлау-салқындату сұйықтықтарынан (май және су араластыратын) және майсыздандыру ерітінділерінен келеді.

Сулы ортада мұнай шламдары табиғи беткі қабатпен әрекеттесетін, оның қалыңдығын артыратын және квази тепе –теңдік жүйесін құрайтын пленка түзеді. Бір тонна мұнай 6-7 күн ішінде 20 км² су бетіне жайылып, жабуы мүмкін. Жалпы массаның 25%-на дейін (ұшпа компоненттер) бірнеше күнде буланып кетеді.

Табиғи су қоймаларына май мен мұнай өнімдерінің түсуі судың физикалық қасиеттерінің өзгеруінен көрінеді: жағымсыз иістердің, дәмдердің пайда болуы; түсі, беткі кернеуі, тұтқырлығы өзгереді; химиялық құрамы өзгереді. Су бетінің үлкен аумақтарын ең жұқа қабықпен жауып, мұнай көмірсутектері газ алмасуды азайту арқылы еріген оттегінің мөлшерін азайтады. Беткі пленка, судың булануын азайтау арқылы жылу алмасудың бұзылуына әкеледі [132].

Мұнай өнімдерінен суды тазартудың технологиялық шешімдерін іздеу қазіргі таңда жалғасуда [133, 134]. Қоршаған ортаны мұнай өнімдерімен ластаудың әдіснамалық негіздері де дамуда [135].

Осыған байланысты біз Қыррақ және Дарбаза кен орындарының және Ленгір кен орнының оңтүстік-шығыс горизонтының қиын балқитын саздары негізінде модификацияланған сорбенттер алдық.

Материалдардың сорбциялық қасиеттері туралы негізгі ақпаратты сорбциялық қабілеттіліктің тұрақты температурада сорбцияланатын компонент концентрациясына тәуелділігін сипаттайтын сорбция изотермаларынан алуға болады. «Сорбент –ерітінді» фазаларының шекарасында сорбент бетінде сорбаттың артық құрамымен сипатталатын тепе-теңдік жағдайы пайда болады.

Ағынды суларды тазарту процестерінің кинетикалық заңдылықтарын зерттеу үшін 100:30 қатынасында мұнай шламы қосылған модификацияланған бентонитті саз негізіндегі сорбенттер пайдаланылды.

Мұнайды өңдеудің ағынды суларын фенолдан, механикалық қоспалардан және формальдегидтен адсорбциялық тазартудың кинетикалық заңдылықтарын зерттеу зертханалық қондырғыда жүргізілді, оның әртүрлі температурада, процестің ұзақтығы мен ерітіндінің ағымында сипаттамасы 5.1-суретте келтірілген.

Мұнай өнімдерінен ағынды суларды адсорбциялық тазарту нәтижелерін математикалық сипаттау үшін гетерогенді процестердің кинетикасын есептеу үшін қолданылатын В. Яндер теңдеуі қолданылды, ол келесі түрге ие:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k\tau \quad (5.4)$$

мұнда α – тазалау дәрежесі, бірлік үлестерінде;

τ – процестің ұзақтығы, мин;

k – сорбциялық тазалау жылдамдығының шартты константасы.

В. Яндер теңдеуімен эксперименттік деректерді өңдеу процесі $\ln \tau$ және $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ параметрлерінәр температурада тазарту дәрежесіне тәуелділік қисықтарын құру арқылы анықтауға және сондай-ақ $\ln \tau$ -тен $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ және ординат осінің абсцисса осіндегі түзудің көлбеу бұрыштың $\text{tg } \varphi$ анықтауға саяды.

Көрінетін белсендіру энергиясы ($E_{\text{көріністі}}$) $1/T$ графикалық тәуелділіктен мына (5.5) формула бойынша анықталды.

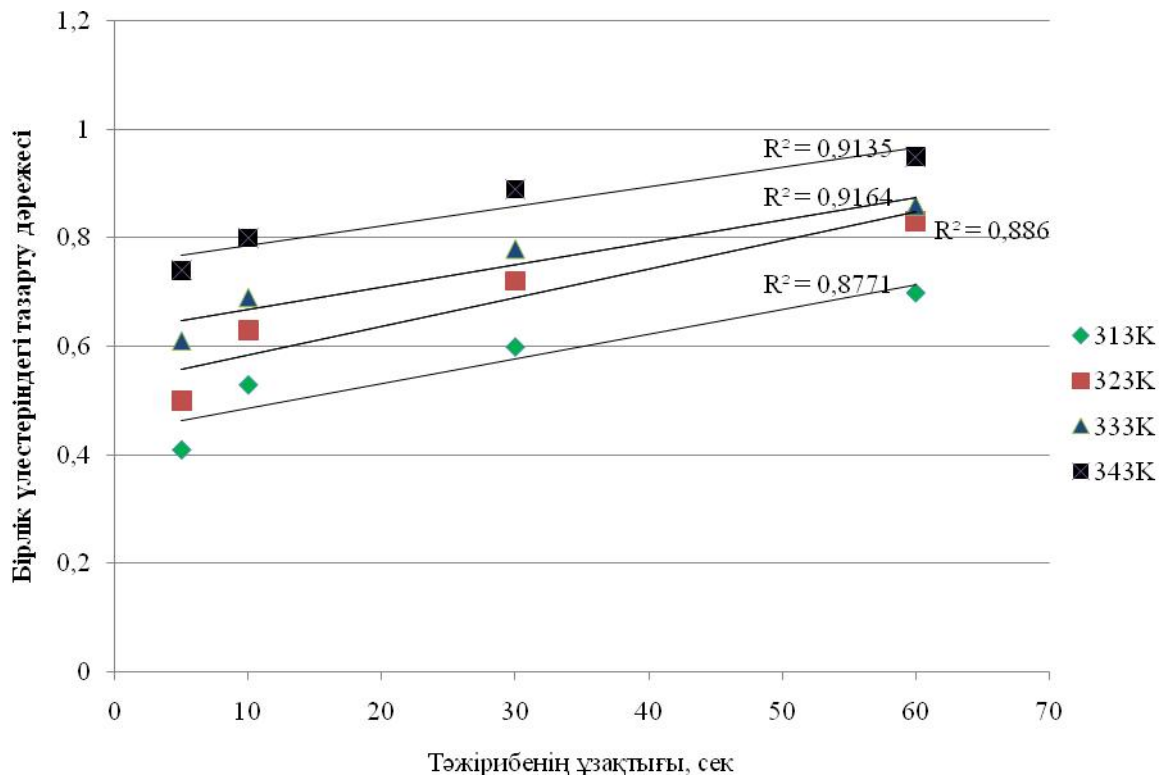
$$E_{\text{көріністі}} = 8,314 \text{ tg } \varphi, \text{ кДж/моль} \quad (5.5)$$

Фенолдан, формальдегидтен және механикалық қоспалардан адсорбциялық тазарту процесінің $E_{\text{көріністі}}$ есептеу нәтижелері 5.9-кестеде, Ж, З және И қосымшаларында келтірілген.

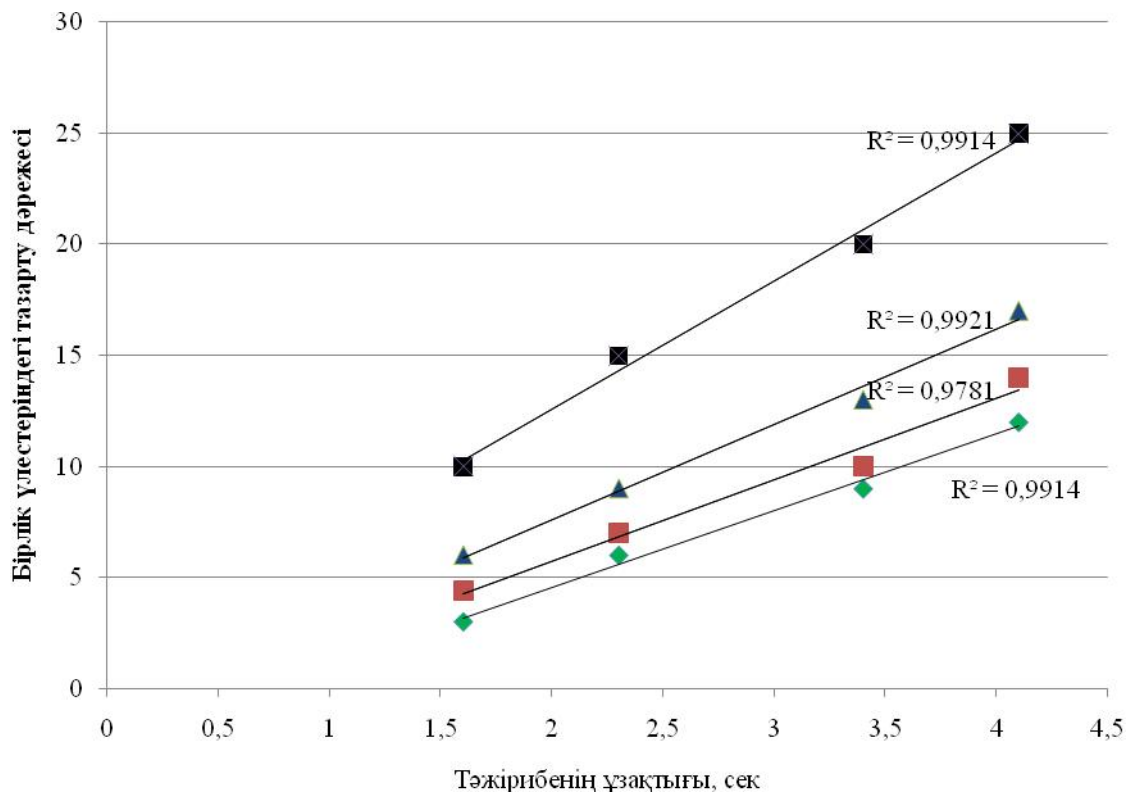
Кесте 5.9 - $E_{\text{көріністі}}$ -ды және түрлендіру теңдеулерін есептеу нәтижелері

Ағынды суларды тазарту	Трансформация теңдеуінің көрінісі	$E_{\text{көріністі}}$, кДж/моль
Фенолдан	$y = -0,6x + 2,8$ $R^2 = 1$	55,43
Формальдегидтен	$y = -0,9x + 4$ $R^2 = 1$	79,88
Механикалық қоспалардан	$y = -0,67x + 3,67$ $R^2 = 0,9987$	91,05

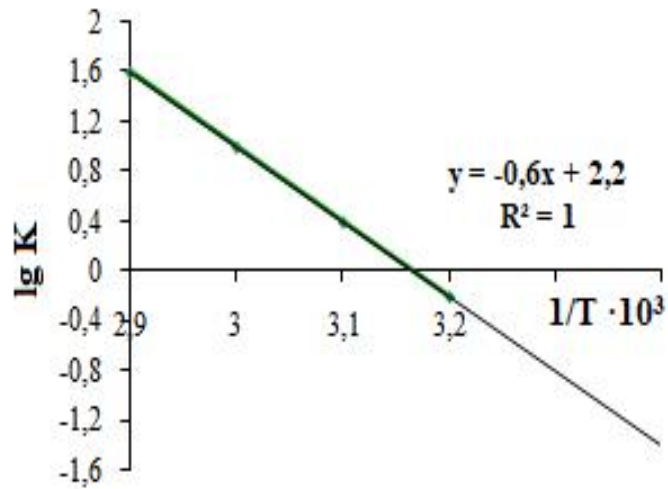
Яндер теңдеуі бойынша $E_{\text{көріністі}}$ -55-91 кДж/моль алынған есептік мәліметтерге сәйкес, сыртқы және ішкі диффузияны ескере отырып, өтпелі режимдегі процестің барысын көрсетеді.



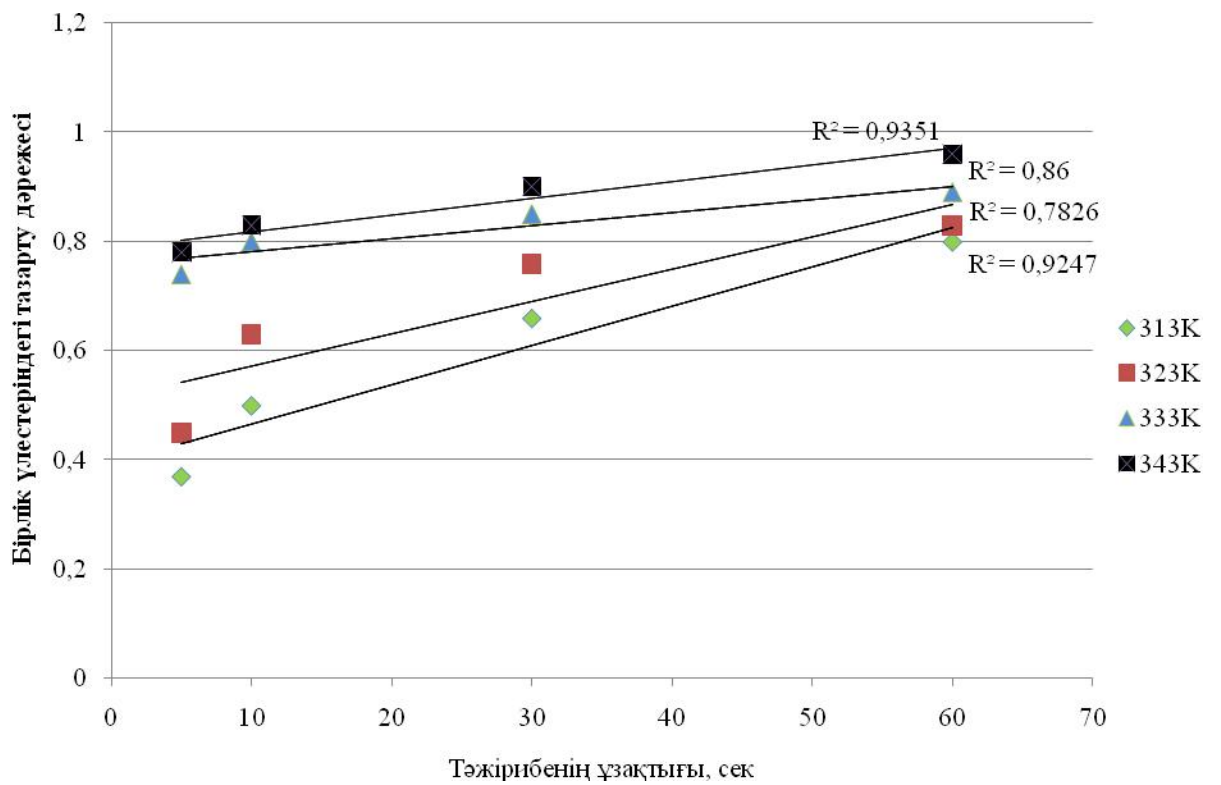
Сурет 5.9 – Ағынды суларды фенолдан тазарту дәрежесінің уақытқа тәуелділігі



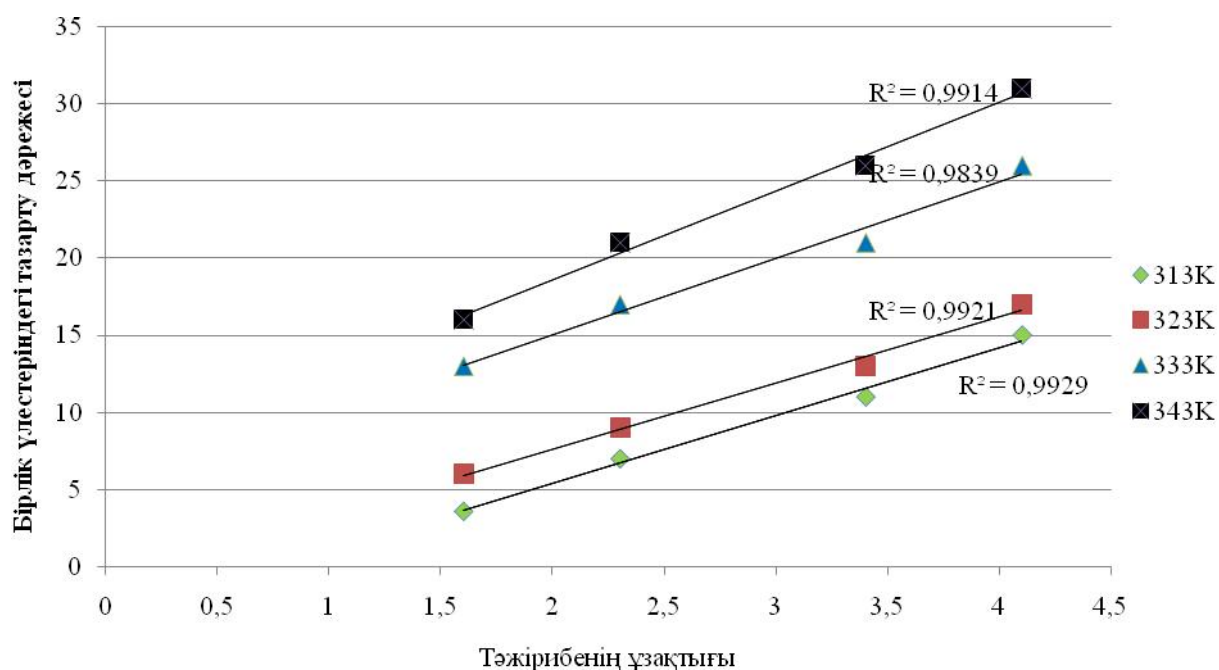
Сурет 5.10– Ағынды суларды фенолдан тазарту дәрежесінің уақытқа тәуелділігі



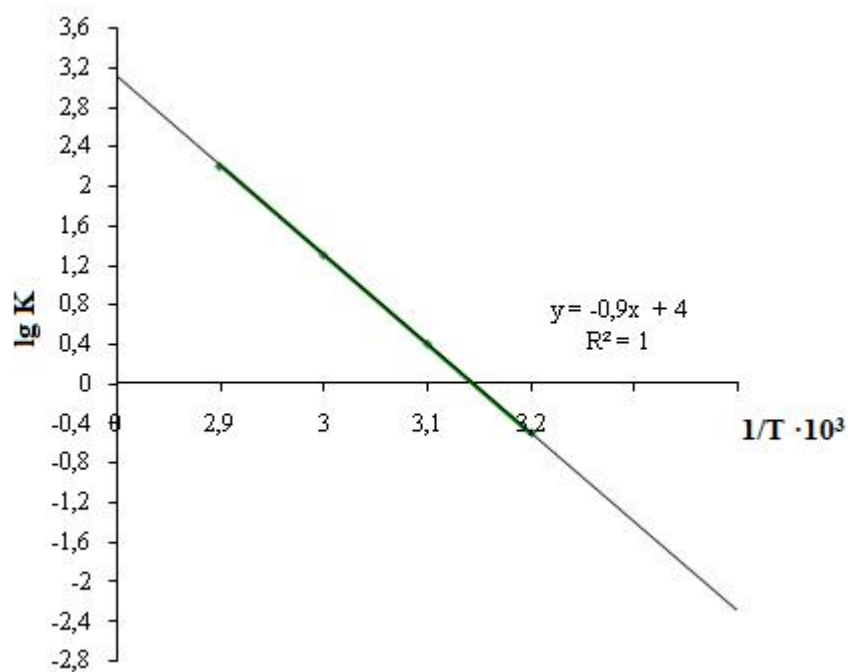
Сурет 5.11– $\lg K$ кері температураға әсері



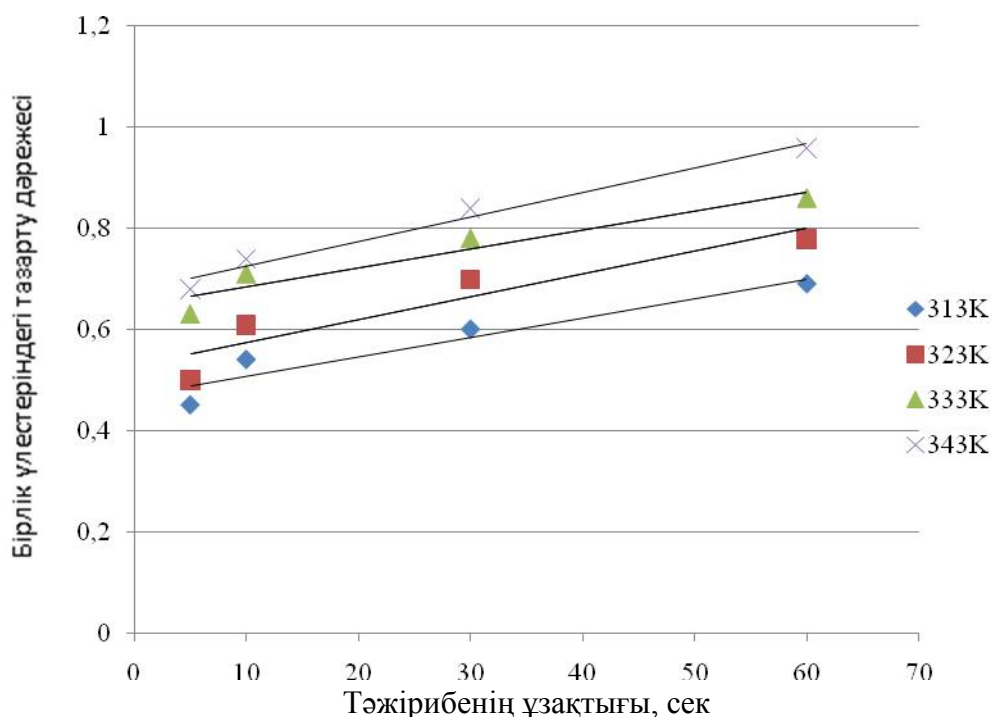
Сурет 5.12– Ағынды суларды формальдегидтен тазарту дәрежесінің уақытқа тәуелділігі



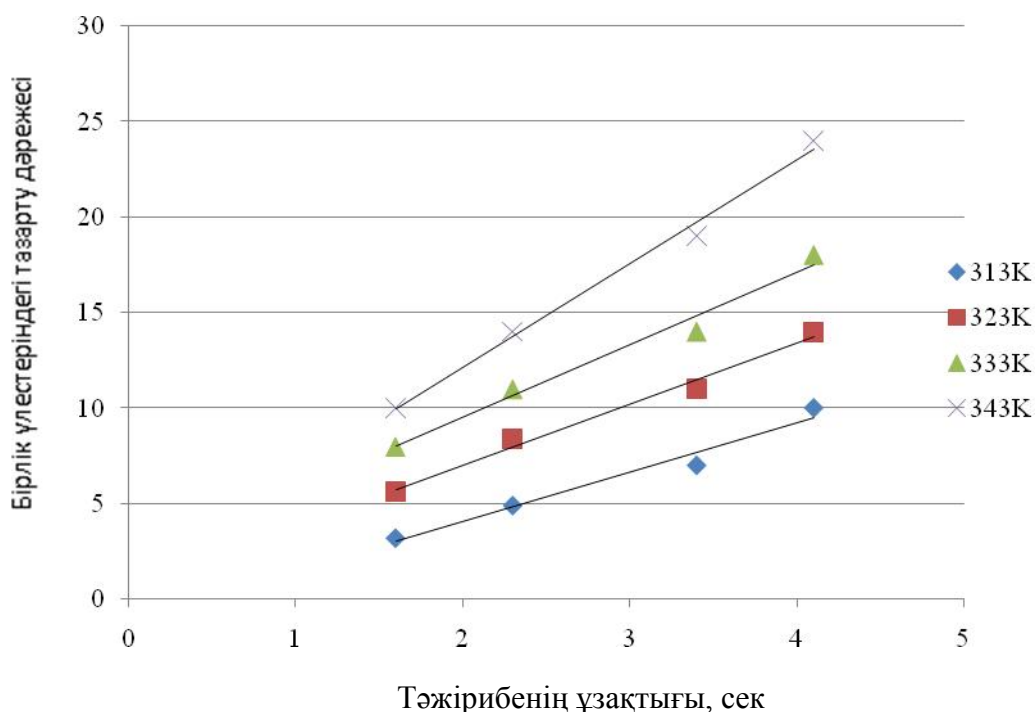
Сурет 5.13– Ағынды суларды формальдегидтен тазарту дәрежесінің уақытқа тәуелділігі



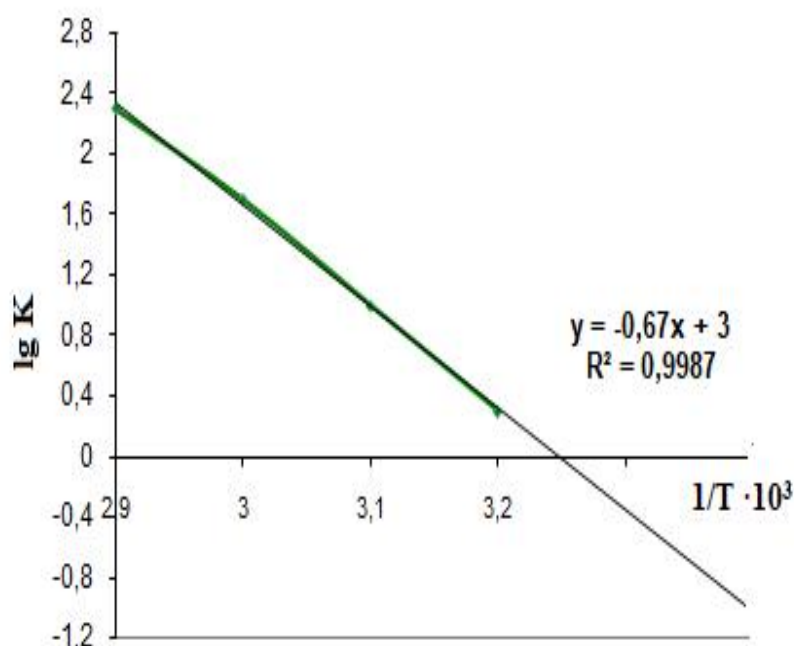
Сурет 5.14– lg K кері температураға әсері



Сурет 5.15– Ағынды суларды механикалық қоспалардан тазарту дәрежесінің уақытқа тәуелділігі



Сурет 5.16– Ағынды суларды механикалық қоспалардан тазарту дәрежесінің уақытқа тәуелділігі



Сурет 5.17 – $\lg K$ кері температураға әсері

5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16, 5.17-суреттерде температураның, адсорбция ұзақтығының фенол, формальдегидтен және механикалық қоспалардан тазарту дәрежесіне әсері көрсетілген. Алынған қисықтардың $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ -тың $\ln \tau$ -тан графикалық тәуелділігі және табиғаты В. Яндер теңдеуін қолдану мүмкіндігін көрсетеді.

Фенолдан, формальдегидтен және механикалық қоспалардан адсорбциялық тазарту процесінің $E_{\text{көріністі}}$ есептеу нәтижелері 5.10-кестеде келтірілген.

Кесте 5.10 – $E_{\text{көріністі}}$ -ды және түрлендіру теңдеулерін есептеу нәтижелері

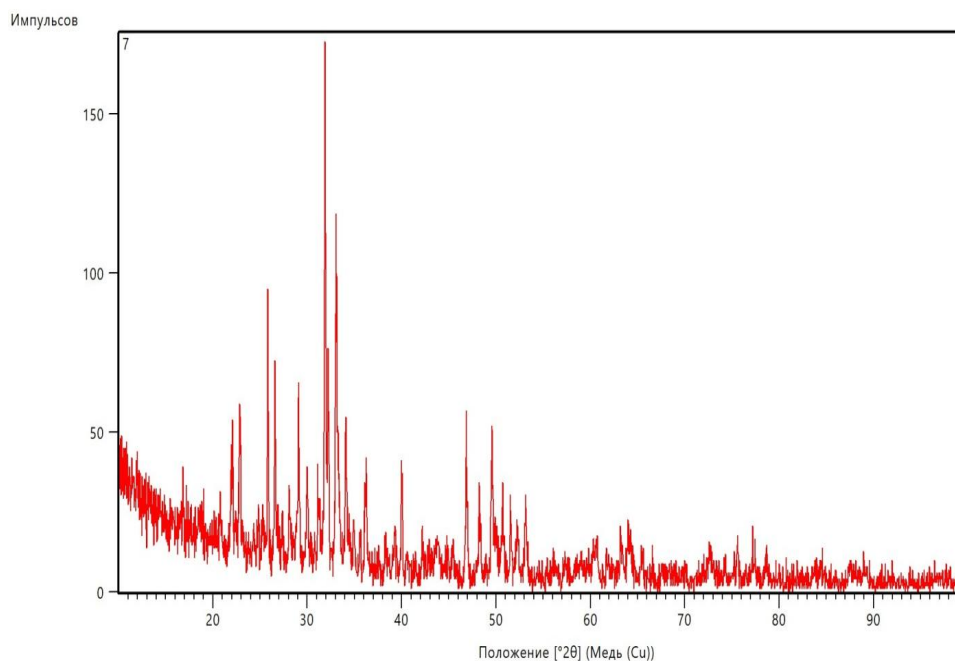
Ағынды суларды тазарту	Трансформация теңдеуінің көрінісі	$E_{\text{көріністі}}$, кДж/моль
Фенолдан	$y = -0,6x + 2,8$ $R^2 = 1$	55,43
Формальдегидтен	$y = -0,9x + 4$ $R^2 = 1$	79,88
Механикалық қоспалардан	$y = -0,67x + 3,67$ $R^2 = 0,9987$	91,05

Яндер теңдеуі бойынша алынған $E_{\text{көріністі}}$ -55 -91 кДж/моль есептік деректері кинетикалық факторлардың әсерімен өтпелі аймақта процестің жүруін көрсетеді.

5.4 Қолданылған сорбенттердің физика-химиялық сипаттамасы

Химиялық өндірістің ағынды суларын бірнеше рет тазартқаннан кейін пайдаланылған сорбенттер құрамы мен құрылымының өзгеру ерекшеліктерін анықтау үшін дифрактометрде және растрлық электронды микроскопта талданды.

30% мұнай шламын қосумен белсендірілген бентонитті саз негізіндегі өңделген сорбентті рентгенофазалық талдау нәтижелері 5.18-суретте келтірілген. Қарқынды дифракциялық максимумдарды талдау монотермит пен галлуазит фазаларының сақталуын көрсетеді. Кварц, каолин және алюминий гидроксиді фазаларымен байыту байқалады.



Сурет 5.18– Мұнай өңдеудің ағынды суларын сорбциялық тазартудан кейін пайдаланылған сорбенттің рентгенограммасы

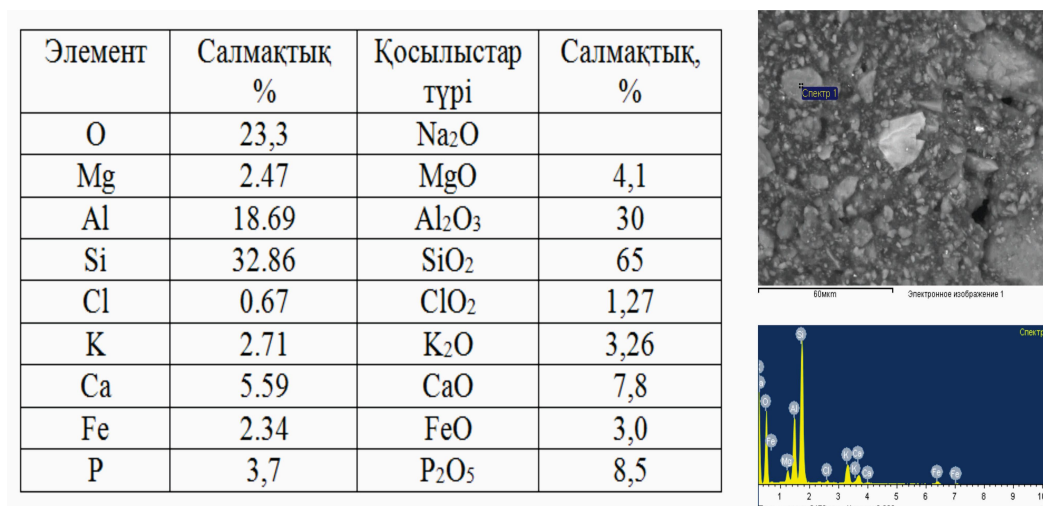
Кесте 5.11 –Мұнай өңдеудің ағынды суларын сорбциялық тазартудан кейін пайдаланылған сорбенттің рентгенограммасының көрсеткіштері

Орналасуы [°2θ]	Биіктігі [имп]	FWHM сол жақтағы [°2θ]	Аралық қашықтық [Å]	Салыс. қарқын. [%]	Минералдар
22,4417	15,03	0,9446	3,96182	17,50	Галлуазит (Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 4H ₂ O)
26,6363	28,30	0,3542	3,34669	32,96	Кварц SiO ₂
31,9764	85,86	0,3542	2,79893	100,00	Актинолит Ca ₂ (Mg, Fe) ₅ [Si ₈ O ₂₂]OH

36,2160	26,82	0,3542	2,48042	31,24	Каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
48,2284	20,92	0,3542	1,88698	24,37	Монотермит $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
50,6892	21,11	0,3542	1,80099	24,59	Кварц SiO_2

Пайдаланылған сорбенттің микроқұрылымы мен элементтік құрамы растрлы электронды микроскоп (РЭМ) арқылы зерттеліп, нәтижелері 5.19, 5.20 суреттерінде келтірілген.

Фосфор өндірісінің ағынды суларын тазартуға қолданылғаннан кейінгі пайдаланылған сорбент кальций, магний, алюминий, кремний оксидтерінің құрамының артуымен сипатталады (5.19-сурет). Бастапқы бентониттен оксидті формадағы темір, хлор және фосфор мөлшері бойынша айырмашылықтар бар

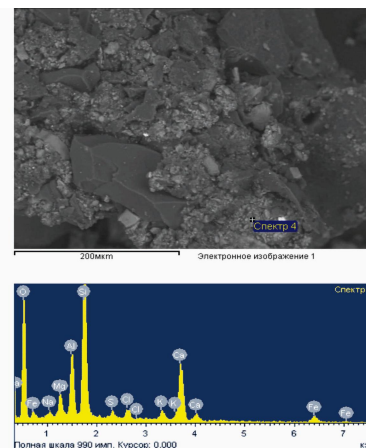


Сурет 5.19– Фосфор өндірісінің ағынды суларын тазартқаннан кейін пайдаланылған сорбенттің микроқұрылымы және элементтік құрамы

Фосфор өндірісінің ағынды суларын тазартуға қолданылған сорбенттің зерттелетін сынамасының микроқұрылымы алюмосиликат кристалдарының ашық сопақ және ұзын пішінді бұлыңғыр құрылымымен сипатталады. Микрористалды құрылым кварцтың ұсақ түйірлерімен толтырылған.

Мұнайды қайта өңдеудің ағынды суларын тазартудан кейінгі сорбенттің РЭМ нәтижелері 5.20-суретте көрсетілген. Элементтік құрамы 30% мұнай шламы қосылған белсендірілген бентонитті саз негізіндегі өңделген сорбент кремний, алюминий, кальций, магний және темір оксидтерінің басым болуымен сипатталады. Сонымен қатар, Қырақ кен орнының бентонитінің бастапқы сынамасымен салыстырғанда олардың құрамының жоғарылауы байқалады. Сонымен қатар, пайдаланылған сорбент күкірт, калий, хлор және натрий қосылыстарымен байытылған.

Элемент	Салмақтық, %		
O	20,3		
Na	2.19	Na ₂ O	2,95
Mg	3.31	MgO	5,57
Al	19,9	Al ₂ O ₃	35,7
Si	32	SiO ₂	64,7
S	1.08		
Cl	2.09		
K	3.05	K ₂ O	3,67
Ca	13.72	CaO	16,7
Fe	7.15	Fe ₂ O ₃	9,19



Сурет 20 – Мұнай өндірісінің ағызынды суларын тазартқаннан кейін пайдаланылған сорбенттің микроқұрылымы және элементтік құрамы

Пайдаланылған сорбенттің минералогиялық құрылымы ферритті қосындылардың беткі кристалдарының және кварц кристалдарының дөңгелек түйірлерінің және коалин минералдарының құрылымдарының майланған түрінде пайда болуымен сипатталады.

«Қазфосфат» ЖШС Жаңа Жамбыл фосфор зауытының ағынды суларын талдау нәтижелері 5.12 кестеде келтірілген.

Кесте 5.12– «Қазфосфат» ЖШС (ЖФЗ) өнеркәсіптік ағынды суларды сорбциялық тазартудан кейінгі қоспалардың құрамын талдау нәтижелері

Кезеңнің, процестің атауы	Бақыланатын көрсеткіш	Қоспаның құрамы, %	Сорбциядан кейінгі қоспалардың құрамы, %	Тазалау дәрежесі, %
Қабылдаукамерасы	Температура40°C	-	-	-
	Фосфаттар	2	0,2	92,4
	Өлшенген заттар	3,5	0,3	91,5
Бастапқы тұндырғыш	pH 2			
	Фосфаттар	2,3	0,21	90,1
	Өлшенген заттар	3,1	0,29	90,1
	Фосфаттар	2,2	0,24	90,1
2-ші тұндырғыш	Өлшенген заттар	3,0	0,30	90,1
Қосымша	Фосфаттар	2,0	0,23	89,5
Аэрации	Өлшенген заттар	3,3	0,31	91,1
Тұрмыстық ағынды су	Өлшенген заттар	3,3	0,34	90
Ағынды (кіру)	Фосфаты	2,2	0,27	88,8
Ағынды су	Өлшенген заттар	3,1	0,33	90
шаруашылық - тұрмыстық	Фосфаттар	2,0	0,25	87,5

Ағынды (шығу)		2,0	0,25	88,5
Шаруашылық ішетін су.				
Көлденең.	Өлшенген заттар	2-3:3,1	0,30	87,9
Тұндырғыш (кіру)	Темір	10 : 3,7	0,51	86,3
Тұндырғыш (шығу)	Өлшенген заттар	2-3:3,0	0,21	93
	Темір	10 :3,9	0,50	87,3
Крандағы ауыз су	pH 4	0,05	0,051	88,2
Салқындатылған айналмалы су	Жалпы қаттылық	0,2мг/экв/дм ³	0,13	
Кіріс	Темір	10:3,6	0,53	86,3
Тұтынушылар - цехы	Фосфаттар	2 :2,2	0,29	86,9

Қатты заттардан, фосфоттардан сорбциялық тазартудан алынған нәтижелерін талдау, ерітіндінің рН мәніне байланысты фосфаттар тазартылғаннан кейін 90%-ға 2,3-тен 0,21%-ға дейін, қатты заттар 3,5-тен 0,3%-ға дейін дейін төмендегені байқалады. Өнеркәсіптік ағынды суларды ластандырушылардан тазалау дәрежесі 86,3 -93% аралығында екені анықталды.

5.5 Көпфункционалды сорбенттерді дайындаудың технологиялық сызбасы

Ион алмасу, сорбция және сүзу қасиеттерін бір уақытта біріктіретін, бентониттер осындай болып табылатын материалдарды қолдану суды дайындау және ағынды суларды тазарту әдістерін жетілдіруге, үнемді жабық айналым циклдерін құруға және сол арқылы өнеркәсіптік кәсіпорындардың экологиялық көрсеткіштерін едәуір жақсартуға мүмкіндік береді.

Бастапқы материалдарды физика-химиялық зерттеулер, сондай-ақ термодинамикалық және кинетикалық заңдылықтар және ұсынылатын шихталық құрамдарды термиялық өңдеуді математикалық оңтайландыру негізінде химия өнеркәсібінің ағынды суларын тазарту үшін көп функциялы сорбенттерді дайындау мүмкіндігі белгіленді. Ұсынылған сорбенттерді дайындау технологиясын жүзеге асыру үшін Қыңрат кен орнының жергілікті бентонит саздары мен мұнай шламы қолданылды. Жоғары физикалық-механикалық қасиеттерді қамтамасыз ететін бастапқы компоненттердің химиялық құрамы мен арақатынастары 5.13 және 5.14 кестелерде көрсетілген.

Кесте 5.13 –Сорбент компоненттерінің химиялық құрамы

Компоненттер	Мөлшері, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO - Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	к.к.ж
Бентонит сазы	53,6	28	5,4	7,4	2,2	2,9	0,42

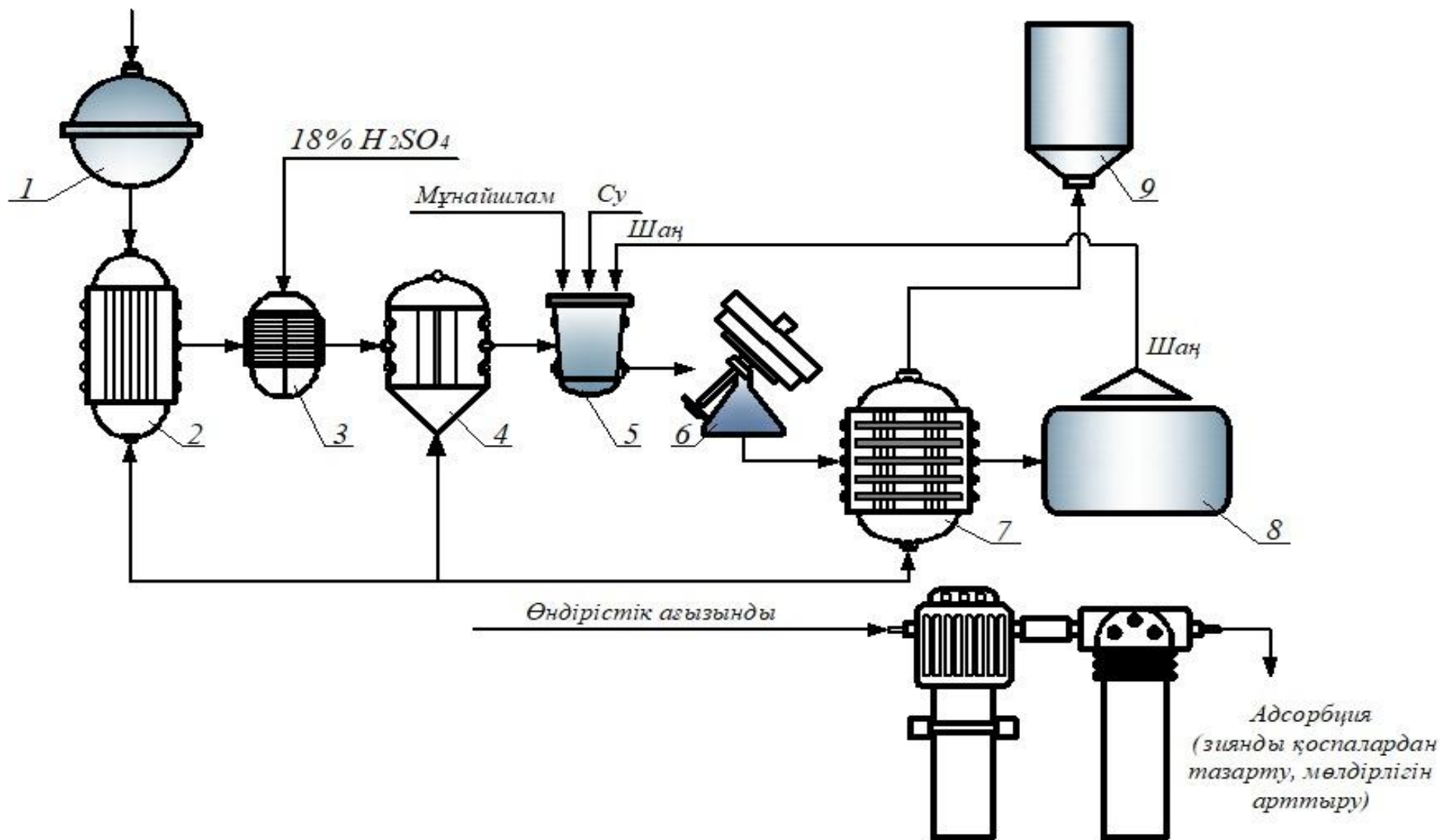
Мұнайшلامы	24,8	10,9	9,47	17,3	-	-	37,71
------------	------	------	------	------	---	---	-------

Кесте 5.14 –Сорбент компоненттерінің қатынасы және физика – механикалық сипаттамалары

Компоненттер, %		Тығыздығы, г/см ³	Беріктігі, МПа
Бентонит сазы :	Мұнайшلامы		
90	10	2,4	5,12
80	20	2,48	5,2
70	30	2,5	5,22

Бастапқы шикізат бентонит балшығы роликті ұнтақтағышта (1) ұнтақталады. Содан кейін 1 сағат ішінде 100°С температурада кептіргіш шкафта (2) кептіріледі. Кептірілген бентонит концентрациясы әр түрлі (0,1 М; 0,5 М; 1,8 М) күкірт қышқылымен арнайы арластырғышта (3) қышқылды белсендіруге ұшырайды. Белсендірілген бентонитті саз кептіру шкафында (4) T=100°С температурада кептіріледі. Кептіруден кейін белсендірілген бентонит балшығына 18-20 % су қосып, белгіленген ара қатынас бойынша мұнай шلامымен арластырғыш қондырғысында (5) арластырылады және табақшалы грануляторда (6) түйіршіктелінеді және кептіріледі. Түйіршіктерді термиялық өңдеу пешінде (7) 1000°С температурада және 60 минут аралығында күйдіріледі. Термоөңдеуден шығатын шаңды газ циклонда (8) тазартылып, ұсталынған шаң қайтадан арластыру қондырғысына қайта өңдеуге жіберіледі. Өңделінген дайын сорбенттер салқындатқыш қондырғысында (9) салқындатылып, химиялық өндірістердің ағынды суларын тазарту үшін адсорберге (10) жіберіледі (5.20-сурет).

Бастапқы бетонит сазы



Сурет 5.20 –Көпфункционалды сорбенттерді дайындаудың технологиялық сызбасы

5-бөлім бойынша қорытынды

Яндер теңдеуімен кинетикалық зерттеулерді талдау және органикалық құраушылардан сорбциялық тазарту нәтижелерін математикалық өңдеу, сондай-ақ $\ln K$ -тың $1/T$ графикалық тәулділігімен $E_{\text{көріністі}}$ есептеу өтпелі аймақта жүретін факторлардың айтарлықтай әсерімен диффузиялық аймақтағы процестің барысын көрсетеді.

Мұнай шламын қосу арқылы күкірт қышқылымен белсендірілген Қынрақ кен орнының бентониттерін пайдалана отырып, химиялық өндірістің ағынды суларын сорбциялық тазарту нәтижелеріне жүргізілген зерттеулер негізінде көпфункционалды сорбенттерді дайындау технологиясы ұсынылды.

6 АҒЫНДЫ СУЛАРДЫ ТАЗАРТУДА КӨПФУНКЦИОНАЛДЫ СОРБЕНТТЕРДІ ПАЙДАЛАНУДЫҢ ЭКОНОМИКАЛЫҚ ТИІМДІЛІГІН ЕСЕПТЕУ

Өндірістік қалдықтарды пайдалана отырып, жергілікті алюмосиликатты шикізат негізінде әзірленетін сорбциялық материалдардың нарықтағы қолданыстағы аналогымен техникалық-экономикалық көрсеткіштеріне салыстырмалы талдау жүргізілді.

6.1 Жергілікті бентониттер негізіндегі сорбенттердің өзіндік құнын есептеу

Сорбциялық материалдардың өзіндік құнын есептеу мұнай өңдеу өндірісі қалдықтарын қолдана отырып алынған сорбенттің экономикалық көрсеткіштерін қолда бар аналогтармен салыстыруға мүмкіндік береді [137-138].

Таблеткаланған сорбент пен мұнай шламын қоса отырып, күкірт қышқылымен белсендірілген Қыңрақ бентонитінен сорбент өндіруге арналған материалдардың шығындарын есептеудің негізгі нәтижелері 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9-кестелерінде келтірілген.

Кесте 6.1 -Қыңрақ кен орнының бентониті негізінде 1 кг сорбциялық материалды өндіруге арналған материалдардың өзіндік құнын есептеу

Материал атауы	Өлшем бірліктері	1 кг өнімге жұмсалатын шығын	Бағасы, 1 кг үшін. теңге	Құны, теңге
Бентонит	кг	1,0	250	250
Күкірт қышқылы	кг	0,4	850	340
Мұнайшламы	кг	0,3	500	150
Жиыны	-	-	-	740

Кесте 6.2 –Таблеткаланған сорбент өндіруге арналған материалдардың өзіндік құнын есептеу (ТС-2)

Материал атауы	Өлшем бірліктері	1 кг өнімге жұмсалатын шығын	Бағасы, 1 кг үшін. теңге	Құны, теңге
ПСМ-1	кг	0,25	420	105
ОГ	кг	0,75	1083	812,25
Жиыны	-	-	-	917,5

Сорбциялық материалдарды өндіру кезінде жабдыққа жұмсалатын күрделі шығындарды есептеу 6.3, 6.4-кестелерде келтірілген.

Кесте 6.3– ТС-2 өндірісіне арналған жабдыққа күрделі шығындар

Жабдықтың атауы	Бірлік бағасы, теңге	Бірлік саны	Құны, тенге
Араластыру шнегі	342 000	1	342 000
Z-қалақтары бар араластырғыш	461 700	1	461 700
Таблетка машинасы	1050,0	1	2 050 000
Термоөңдеуге арналған айналмалы пеш	5 682 035	1	5 682 035
Дайын өнімді жинауға арналған ыдыс	8 550	1	8550
Жиыны			8 544 285
Жеткізу және монтаждау шығындары	Σқұның 15 %		1 281 642,75
Жиыны			9 825 927,75

Кесте 6.4 -Қынрақ кен орнының бентониті негізінде сорбциялық материалды өндіруге арналған жабдықтарға жұмсалатын күрделі шығындар

Жабдықтың атауы	Бірлік бағасы, теңге	Бірлік саны	Құны, тенге
Ұсақтағыш	274 400	1	274 400
Жуу ыдысы	250 000	1	150 000
Араластырғыш	336 000	1	336 000
Кептіру камерасы	211 000	1	211 000
Гранулятор	1 850 000	1	1 850 000
Термоөңдеуге арналған айналмалы пеш	5 682 035	1	5 682 035
Жиыны			8 503 435
Жеткізу және монтаждау шығындары	15% құнынан		1 275,1525
Жиыны			9 778 950,25

Сорбциялық материалдарды дайындау үшін келесі қызметкерлер штаты қажет.

Кесте 6.5 -Жалақы шығындарын есептеу

Жұмысшылар	Саны	Тариф бойынша еңбекақы, теңге/сағ	Жұмыс уақыты сағ / жыл	Жылдық жалақы төлем, теңге
------------	------	---	------------------------------	----------------------------------

Жұмысшы	2	194 313	~2000	777 252
Механик	1	259,065	~2000	518 130
Инженер	1	323,874	~2000	647 784
Жиынтығы				1 943 130

ТС-2 және Қынрақ кен орнының бентонитінен сорбент өндіру үшін 5 тонна жылдық шығарылымын ескере отырып бастапқы кезеңде, 1 кг жалақыға салынған ақша қаражатының сомасы жылына:

$$Зс = 1\,943\,130 / 5\,000 = 388,626 \text{ тенге./кг}$$

Жылдық жұмсалған электр энергиясының есептеулері мына (6.1) формуламен анықталады:

$$\mathcal{E} = N \cdot T \cdot \mathcal{E} \cdot D \quad (6.1)$$

мұнда N – электр жабдықтарының қуаты, кВт;

T – жабдықтың жұмыс істеу уақыты, сағ;

Э – 1 кВт/сағ электр энергиясының құны (24,51 тенге);

D – бір жылдағы жұмыс күндерінің саны (250 күн).

6.6 және 6.7 кестелерде ТС-2 және Қынрақ кен орнындағы бентонит негізіндегі сорбциялық материалды өндіру кезіндегі электр энергиясының шығындарының есебі берілген.

Кесте 6.6 -ТС-2 электр энергиясына шығындарды есептеу

Құрал-жабдықтар	Қуат, кВт	Жұмыс күні, сағ.	Жылына электр энергиясының құны, теңге
Жылыту қаптамасы бар араластырғыш	9	2	19350
Мешалкасы бар араластырғыш	2,2	1	2365
Вакуум-сүзгі	1,1	0,5	591
Кептіру камерасы	2,5	2	5375
Араластыру шнегі	0,5	8	24 510
Таблетка машинасы	4	8	196 080
Термоөндеуге арналған айналмалы пеш	9	2	110 295
Жиыны			358 566

Кесте 6.7– Қынрақ кен орнының бентониті негізінде сорбциялық материалды өндірудегі жылдық электр энергиясының өзіндік құнының есебі

Құрал-жабдықтар	Қуат, кВт	Жұмыс күні, сағ.	Жылына электр энергиясының
-----------------	-----------	------------------	----------------------------

			құны, теңге
Кептіру камерасы	2,5	2	30 637,5
Жууға арналған ыдыс	1,1	1	6 740,25
Араластырғыш	2,2	1	13 480
Гранулятор	4	8	196 080
Термоөңдеуге арналған айналмалы пеш	9	2	110 295
Жиыны			357 232,75

1 кг ТС-2 сорбентіне жұмсалған жылдық электр энергиясы:

$$358\ 566/5000 = 72 \text{ теңге}$$

Кынрақ кен орнының бентониті негізінде 1 кг сорбциялық материалға жұмсалған жылдық электр энергиясы:

$$357\ 232,75/5000 = 71$$

6.1, 6.7-кестелерін қолдана отырып, 1 кг материалдың құнын есептеуге болады. ТС-2 үшін нәтижелер 6.18-кестеде келтірілген. Қыңрақ кен орнының бентониті үшін нәтижелер 6.9-кестеде келтірілген.

Кесте 6.8– ТС-2 өзіндік құнының есебі

Шығындар	Өнім өндіруге арналған шығындар, теңге
Шикізат пен негізгі материалдарға арналған шығындар	917,5
Шығындар: - электр энергиясы	72
Жалақы қоры	388,626
Салықтар (34 % жалақыдан)	132,132
Жабдықты жөндеу және техникалық қызмет көрсету шығындары (жабдық құнының 1%)	98 259,27
Амортизациялық аударымдар, 10 %	982 592,7
Толық құны	1 082 362,228

6.9 –кестеде Кынрақ кен орнының бентонитінің өзіндік құнын есептеу бойынша жиынтық деректер берілген

Кесте 6.9– Кынрақ кен орнының бентонитінің өзіндік құнын есептеу

Шығындар туралы	Өнім өндіруге арналған шығындар, теңге
Шикізат пен негізгі материалдарға арналған шығындар	740

Шығындар: - электр энергиясы	71
Жалақы қоры	388,626
Салықтар (21 % жалақыдан)	18,5
Жабдықты жөндеу және техникалық қызмет көрсету шығындары (жабдық құнының 1%)	97 789,50
Амортизациялық аударымдар, 10 %	977 895,
Толық құны	1 076 902,626

6-бөлім бойынша қорытынды

ТС-2 маркалы және Қынрақ бентонитінен сорбциялық материал өндіруге жүргізілген салыстырмалы техникалық-экономикалық есептеулер ұсынылып отырған технологияның экономикалық тұрғыдан тиімді екенін көрсетті.

ТС 2 шикізатынан сорбент алу құны 1 082 362,228 теңгені құраса, Қынрақ кен орынының бентонитінен алынған сорбенттің құны 1 076 902,626 теңгеге тең болды. салыстырмалы техника –экономикалық есептеулер көрсеткендей алынған сорбенттердің құны 5459 теңгеге төмен екені белгіленді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Қазақстанның оңтүстігінде бентонитті саздардың бай кен орындарының географиялық орналасуына және ақпараттық дереккөздерге жүргізілген аналитикалық шолудың негізінде оларды сорбциялық үдерістерде қолдану перспективасы анықталды. Аналитикалық шолуда ағынды суларды минералды қоспалардан және мұнай өнімдерінен тазарту үшін сорбциялық материалдар алу мүмкіндігі көрсетілген отандық және шетелдік авторлардың жұмыстары қорытындыланды.

Физика-химиялық талдаулар негізінде Қынрақ кен орнының бентонит саздарының және Ленгір кен орнының қиын балқитын саздарының химиялық құрамы мен минералогиялық құрылымдарының ерекшеліктері анықталды. Химиялық құрамды талдау Қыңрақ кен орнының бентониттері қышқыл оксидтердің қосындысы негізгі оксидтердің қосындысынан жоғары 6,9-ға тең көрсеткіштері бар алюмосиликатты компоненттердің басым болуымен сипатталғанын көрсетті.

Термиялық бағдарламаланған талдау нәтижелері көрсеткендей, сутектің тотықсыздануы 350°C температурада сутегінің сіңірілуімен және 433°C сутегінің десорбциясымен, сондай-ақ 650°C температурада сутектің көп мөлшерін сіңірумен сипатталады. Бұл көрсеткіштер мұнай шламын ісіндіргіш қоспа ретінде пайдаланған кезде маңызды рөл атқарады.

Термиялық өңдеуден кейін бентонит сорбенттерінің физика-химиялық көрсеткіштерін талдау бентонит құрамына мұнай шламын 30%-ға дейін қосқанда физика-механикалық сипаттамалары жақсаратынын көрсетті. Бұл жағдайда механикалық беріктік 5,22 МПа жетеді, түйіршіктердің орташа диаметрі 18,9 мм-ге дейін артады, ал меншікті бетінің ауданы 1560 см²/г жетеді. 40%-ға дейінгі қоспасы бар Ленгерлік саз негізіндегі сорбенттердің физикалық-механикалық сипаттамаларының көрсеткіштері бентонит саздарынан айтарлықтай ерекшеленбейді. Бірақ мұнай шламы қосылған бентонит саздары негізіндегі сорбенттердің меншікті бетінің ауданы мен механикалық беріктігі әлдеқайда жоғары.

Көмірсутекті қосылыстардың қатысуымен монтмориллонит минералына сәйкес келетін алюмосиликатты қосылыстардың түзілу реакцияларының Гиббс энергиясын есептеу нәтижелері силикат минералдарының синтезі C_6H_6 қатысында ең жоғары, ал CH_4 қатысуымен ең төмендігімен термодинамикалық ықтималдылықпен сипатталатынын көрсетті. C_6H_6 болған кезде келесі минералдар қатарында синтездеу ықтималдығы артады: $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 > CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 > 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 > Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2 > Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Жұмыс жүйелеріндегі сорбенттер құрамына сәйкес келетін $Al_2O_3 - 0,5SiO_2 - C_2H_6 - O_2$ және $Al_2O_3 - SiO_2 - C_2H_6 - O_2$ қосылыстардың тепе-теңдік таралуының графикалық тәуелділігін талдау бастапқы құрам мен алынған өнімдердің сандық өзгеруін көрсетті. 100–200°C аймағында гидроалюмосиликаттың, сонымен қатар C_2H_6 көмірсутекті қосылыстардың сандық көрсеткішінің айтарлықтай төмендеуі байқалады және $Al_2O_3 - 2SiO_2$ түрлену процесіне байланысты Al_2O_3 -тің 99%-ға дейін максималды түзілуі байқалады. Температура 700°C-қа дейін көтерілгенде алюминий

оксиді мен кремнийдің мөлшері азаяды, бұл алюмосиликатты қосылыс түзілуіне байланысты. Сол аралықта 59%-ға дейін алюмосиликат $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ максималды түзілуі байқалады. 100°C -тан бастап 88%-ға дейін CO_2 түзілуі байқалады.

Химия өндірістерінің ағынды суларын сорбциялық тазартудың жүргізілген эксперименттік зерттеулерінің негізінде қоспаның тиісті массасының 30-40% мөлшерінде мұнай шламын қоса отырып, химиялық өндірістердің ағынды суларын тазартуды қамтамасыз ететін түрлендірілген бентонитті саз негізінде сорбенттерді пайдалану мүмкіндігі белгіленген.

Химия өндірістерінің ағынды суларын сорбциялық тазарту процесін математикалық модельдеу 2 –ші дәрежелі ротатабельдік жоспарлау әдісі бойынша жүргізілді. Фишер критерийі бойынша тәуелділіктің барабарлығын белгілей отырып, эксперименттік және теориялық деректер бойынша салыстырмалы орындалды. Бұл ретте ағынды суларды мұнай өнімдері мен минералдық құрамдастардан сорбциялық тазарту мүмкіндігі зерттелетін сұйықтықтың шығыны 1-4 л/мин, $20-40^\circ\text{C}$ температуралық интервалда болған кезде оптималдық режимді қамтамасыз ететіні анықталды.

Фосфор өндірісінің ағынды суларын тазартудың үш өлшемді графикалық тәуелділігі P_2O_5 -тен тазарту дәрежесі рН 4,6-да тиісінше 60%-ға дейін максималды мәнге жететіндігін көрсетті. Бұл ретте зерттелетін ерітіндінің рН 4,6 кезінде алюминий оксиді мен кальций оксидінің жалпы құрамы 1,86 және 1,6-ға дейін азаяды.

Яндер теңдеуімен кинетикалық зерттеулерді талдау және органикалық құраушылардан сорбциялық тазарту нәтижелерін математикалық өңдеу, сондай-ақ $\ln K$ -тың $1/T$ графикалық тәуелділігімен $E_{\text{көріністі}}$ есептеу өтпелі аймақта жүретін факторлардың айтарлықтай әсерімен диффузиялық аймақтағы процестің барысын көрсетеді.

Мұнай шламын қосу арқылы күкірт қышқылымен белсендірілген Қынрақ кен орнының бентониттерін пайдалана отырып, химиялық өндірістің ағынды суларын сорбциялық тазарту нәтижелеріне жүргізілген зерттеулер негізінде көпфункционалды сорбенттерді дайындау технологиясы ұсынылды. ТС -2 маркалы және Қынрақ бентонитінен сорбциялық материал өндіруге жүргізілген салыстырмалы техникалық-экономикалық есептеулер біздің сорбенттердің құны 5459 теңгеге төмен екенін көрсетеді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Горная энциклопедия // <http://www.mining-enc.ru/b/bentonit/>. издательство БСЭ в 1984-1990 годах. 29.09.2022.
- 2 Ужкенов Б.С. и др. Полезные ископаемые Казахстана. Объяснительная записка к Карте полезных ископаемых Казахстана масштаба 1:1 000 000. – Кокшетау, 2002. – 188 с.
- 3 Байбатша А.Б. Геология месторождений полезных ископаемых: учеб. – Алматы: КазНТУ, 2008. – 368 с.
- 4 Галымхан Н.Т., Жумагалиева Ш.Н., Абилов Ж.А.. Возможности использования бентонитовых глин в медицине// Известия Национальной академии Республики Казахстан. – 2016. – Т. 4, №308. – С. 24-33.
- 5 Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонита. –Алма-Ата: Наука, 1986 – 165 с.
- 6 Данилов М.С., Воробьёв А.Л. Сравнительная характеристика некоторых минеральных соединений Восточного Казахстана// Вестник Омского государственного аграрного университета. – 2012. – №1. – С. 40-43.
- 7 Кирсанова Н.В., Ратеев М.А. и др. Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР. –М., 1981. – 215 с.
- 8 Тюпина Е.А., Крупская В.В., Закускин С.В. и др. Влияние различных факторов на максимальную адсорбцию цезия при преобразовании монтмориллонитов в ходе длительной эксплуатации в качестве компонента инженерного барьера// Матер. 5-й Российской школы по глинистым минералам «ArgillaStudium-2017». – М., 2017. – С. 170-174.
- 9 Сапаргалиев Е.М. Таганское месторождение бентонитов в Зайсанской впадине // Геология и охрана недр. – 2008. – №4. – С. 42-49.
- 10 Васильянов Л.С. Бентониты в экологии// Новости науки Казахстана. –2016. – №3(129). – С. 70-101.
- 11 Цэрна В.В., Юрьев П.О., Костин И.В. и др. Исследование влияния механоактивированных слоистых минералов на основные технологические свойства ПГС// Молодежь и наука: сб. матер. 10-й юбил. всеросс. науч.-техн. конф. студ., аспирант. и молод. уч. с междунар. уч., посв. 80-летию образования Красноярского края. – Красноярск, 2014. – С. 127-131.
- 12 *Прянишников С.Е.* Бентониты Южного региона Казахстана// В кн.: Бентониты Узбекистана. – Ташкент, 1963. – С. 54-62.
- 13 Мельдешов А.А. Адсорбционные характеристики активированной келеской глины// ҚазККА Хабаршысы. – 2017. – №2(101). – С. 48-52.
- 14 Курбаниязов С.Т., Абдимуталип Н.А. Бентонитовые глины ибата и использование их в производстве керамзита // Вестник КазНТУ. – 2012. – №1. – С. 212-216.
- 15 Сырцевая база бентонитов СССР и их использование в народном хозяйстве / под ред. В.П. Петрова. – М., 1972. – 288 с.

16 Батталова Ш.Б., Ликерова А.А., Ошакпаев Т. Общие сведения о бентонитах Казахстана //Тр. Ин-та хим. наук АНКаз ССР. – 1961. – Т. 7. – С. 97-99.

17 Каратаева Г.Е., Тлеуова С.Т., Шевко В.М. Исследования влияния температуры и давления на распределения элементов и состав газовой фазы систем $Fe_2O_3 - C_2H_6$, $Fe_2O_3 - C_4H_{10}$, $Fe_2O_3 - C_6H_6$ //Тр. Республ. Научно –прак. Конф. «Теория и практика интенсификации, ресурсо-энергосбережения в химической технологии и металлургии». –Шымкент. –Алматы, 2000. –Т.1. –С. 43-44.

18 Tleuov A. S., Lavrov B.A., Tleuova S.T., Userbayeva B. The adsorptive characteristics of Lenger refractory clays for sorbent preparation IV International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2017, M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan, 2017.

19 Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. – М.: Высшая школа, 2008. – 632 с.

20 Родионов А.И., Клушин В.Н., Соловьев Г.С. Защита биосферы от промышленных выбросов. Основы проектирования технологических процессов. – М.: Химия, 2006. – 392 с.

21 Глазкова Е.А. Извлечение нефтепродуктов из водных сред многослойными фильтрами: автореф. ... канд. техн. наук: 02.00.13. – Томск: ТПУ, 2005. – 25 с.

22 Яковлев С.В. и др. Водоотведение и очистка сточных вод: учеб. – М.: Стройиздат, 1996. – 591 с.

23 ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно–питьевого и культурно–бытового водопользования. – Введ. 2003-06-15. – М., 2003. – 152с.

24 Ягодовский В.Д. Адсорбция. – М.: Лаборатория знаний, 2015. – 216 с.

25 Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

26 Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 384 с.

27 Киселев В.Я., Комаров В.М. Адсорбция на границе раздела твердое тело – раствор: учеб. пос. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005. – 81 с.

28 Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N. et al. Studies in adsorption: a system of classification of solution adsorption isotherms // Journal of the Chemical Society. – 1960. – Vol. 3. – P. 3973-3993.

29 Балезин С.А. Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1975. – 398 с.

30 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.

31 Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.

32 Motoyuki S. Adsorption engineering. – Токуо: Kodansha, 1990. – 295 p.

33 Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 169 с.

34 Кукушкина И.И., Митрофанова А.Ю. Коллоидная химия. – Кемерово: Кемерово, 2009. – 185 с.

35 Брунауер С.Н. Адсорбция газов и паров. – Л.: Нева, 1948. – 784 с.

- 36 Левченков С.И. Физическая и коллоидная химии: конспект лекций. – Р-на-Д.: Изд-во Южного федерального университета, 2007. – 76 с.
- 37 Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. –М.: Химия, 1984. – 592 с.
- 38 Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
- 39 Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. – М.: Физматлит, 2013. – 624 с.
- 40 Пат. 2042634 РФ, МКИ С 02 F1/28. Способ очистки вод от нефтепродуктов / Пензин Р.А., Беяков Е.А., Соловьев В.Г. и др.; опубл. 27.08.95, Бюл. №5. – 6 с.
- 41 Дистанов У.Г., Конюхов Т.П. Сорбенты природные: справ. –М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. – 42 с.
- 42 Алексеев М.И. и др. Технический справочник по обработке воды: в 2 т. / пер с фр. – СПб.: Новый журнал, 2007. – Т. 1. – 650 с.
- 43 Исмагилов Ф.Р., Вольцов А.А., Аминов О.Н. и др. Экология и новые технологии очистки сероводородсодержащих газов. – Уфа: Экология, 2000. – 214 с.
- 44 Петру А. Промышленные сточные воды. –М., 1965. – 327 с.
- 45 Левинсон С.З., Михайлов И.А. и др. Опыт освоения и промышленной эксплуатации установок адсорбционной очистки и разделения нефтепродуктов и органических жидкостей//В кн.: Адсорбенты, их получение свойства и применение. –Л., 1978. – С. 180-183.
- 46 Пат. 2165284 РФ. Способ проведения непрерывного противоточного сорбционного процесса/Горовой Л.Ф., Косяков В.Н., Кузнецов Г.И., и др.; опубл. 20.04.01, Бюл. №6. – 7 с.
- 47 Артемов А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений//Вода: химия и экология. – 2008. –№1. –С. 18-24.
- 48 Аренс В.Ж., Гридин О.М., Эффективные сорбенты для ликвидации нефтяных разлив// Экология промышленность России. –1997. – №3. – С. 32-37.
- 49 Фиалков А.С., Смирнов Б.Н. Изучение свойств активированных углеродных волокнистых материалов //Высокомолекулярные соединения. – 1969. – Т.9, №6. – С. 464-467.
- 50 Scharff P. Использование активированных углеродных материалов влитиевых батареях // Carbon. – 1998. – Vol. 36. – P.481-486.
- 51 Toyota M., Shimizu A. Obtaining nanofibers //Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 1697-1707.
- 52 Беликов С.Е. Водоподготовка. – М.: Аква-Терм, 2007. – 231 с.
- 53 Финаенов А.И., Кольченко А.С., Яковлев А.В. и др. Адсорбенты на основе терморасширенного графита //Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2011. – №2. – С. 46-54.
- 54 Bayat A., Aghamiri S.F., Moheb A. Oil Sorption by Synthesized Exfoliated Graphite (EG) // Iranian Journal of Chemical Engineering. –2008. – Vol. 5, №1. – P. 51-64.
- 55 Дедов А.В., Назаров В.Г. Эффективность применения терморасширенного графита в качестве сорбента нефтепродуктов //Мембраны – 2001: тез. докл. всерос. науч. конф. –М.: Изд-во, 2001. – С. 135.

56 Сигал В.Л. Сорбционные свойства углеродных материалов // Журнал прикладной химии.– 1997.– Т.65, №7. – С. 1668-1670.

57 Собгайда Н.А., Финаенов А.И. Новые углеродные сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов // Экология и промышленность России. – 2007. – №11. – С. 32-33.

58 Пат. 2117635 РФ, МПК C02F1/28. Способ очистки вод от нефтепродуктов /Смирнов А.В., Котельников В.А.; опубл. 20.08.98. – 7 с.

59. Пат. 2134155 РФ, МПК B01J20/06 B01J20/20B01J20/30. Способ получения графитового сорбента / Коваленко Б.М., Козлов С.И. и др.; опубл. 10.08.99. – 3 с.

60 Tleuov A.S., Tleuova S.T., Arystanova S.D. et al. Studies of Acid Activation and Thermodynamic Characteristics of Aluminosilicates in Sorption Process of Phosphorus Release from Sludges // Oriental Journal of chemistry. – 2016.–Vol. 32, №5. –P. 2577-2584.

61 Балыкбаева Г.Т., Еримбетов К.А., Маликова Г.М. и др. Очистка сырдарьинской воды от патогенных бактерий бентонитовыми глинами // Вестник КазНУ. – 2012. – №3. – С. 159-163.

62 Оразова С.С., Белов В.М., Евстигнеев В.В. Эффективность использования сорбентов Восточного Казахстана в очистке воды от ионов тяжелых металлов (Cu^{2+}) // Известия Томского политехн. ун-та. – 2007. – Т. 311, №2. – С. 150-152.

63 Bakatula E.N., Cukrowska E.M., Weiersbye I.M. et al. Removal of toxic elements from aqueous solution using bentonite modified with L-histidine // Water Science and Technology. – 2014. – Vol. 70, №12. – С. 2022-2030.

64 Муздыбаева Ш.А., Теум Е.В. Коллоидно-химическая очистка шахтных вод полиметаллического месторождения от ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) // Вестник КазНУ. – 2012. – №1. – С. 305-309.

65 Куртукова Л.В. Умягчение подземных вод с использованием обратноосмотических мембран и новых сорбентов на основе бентонитовых глин // Водоочистка. – 2014. – №10. – С. 41-49.

66 Минигазимов Н.С., Расветалов В.А., Зайнуллин Х.А. Утилизация и обезвреживание нефтесодержащих отходов.– Уфа: Экология, 1999.– 299 с.

67 Европейская конференция по термическим методам переработки отходов // Экспресс-информация: Ресурсосберегающие технологии.– М.: ВИНТИ, 1998, №2.– С.9-33.

68 Баширов В.В., Бриль Д.М. и др. Способы переработки нефтешламов // Защита от коррозии и охрана окружающей среды.– 1994, №10.– С.7-14.

69 Минигазимов Н.С. Нефтешламы – резерв углеводородного сырья в РБ // Тр. I научн.-техн. респ. конф.: Ресурсо- и энергосберегающие в РБ.– Уфа, 1997.– Ч.2.– С.6-10

70 Брондз Б.И., Домбрачева Л.В., Левина Э.А. Перспективная схема переработки и использование нефтешламов // Сб. научн. тр.– М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988.– С.70-75.

71 Каратаева Г.Е., Тлеуова С.Т., Шевко В.М. Исследования получения керамзита с использованием нефтешлама // Наука и образование Южного Казахстана. – 2001, №25. – С. 198-201.

72 Тлеуов А.С. О возможности использования нефтяного шлама в производстве фосфоритных агломератов // Уз. хим. журн.–2002, №1.–С.24-27.

73 Тлеуов А.С., Шевко В.М., Тлеуова С.Т. Распределение элементов и составов газовой фазы при агломерации фосфоритной мелочи с использованием нефтешлама // Журн. «Поиск».– Алматы, 2002, №1.– С. 28-35.

75 Тлеуов А.С., Шевко В.М., Тлеуова А.Х., Ибраева Ж.Н. Моделирование агломерации фосфатного сырья с использованием программного комплекса «Астра-4» // Тр. научно-практ. конф. «Теория и практика интенсификации ресурсосбережений в химической технологии и металлургии».– Шымкент–Алматы, 2000.– С. 47-50.

76 Свержинская Е.А., Книпович Ю.Н. Силикаты // Вкн.: Анализ минерального сырья. – Л., 1959.– С. 73-143.

77 Аринушкина Е.Б. Руководство по химическому анализу почв. – М., 1970. – 467 с.

78 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование / пер. с нем. – М., 1970. – 360 с.

79 Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия / пер. с англ.– Л., 1971. – 296 с.

80 Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. – М., 1967. – 307 с.

81 ГОСТ 12536-2014. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. – Введ. 2015-07-01. – М., 2019. – 23 с.

82 Носенко Т.Н., Ситникова В.Е., Стрельникова И.Е. и др. Практикум по колебательной спектроскопии: учеб. пос. – СПб.: Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО, 2021. – 176 с.

83 Методы анализа: рентгеновская спектроскопия // <http://www.eurolab.ru/rentgenspektrometriya>. 17.02. 2020.

84 Горшков И.И. Физико-химические методы анализа: электронно-микроскопический анализ: учеб. пос. – СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001. – 178 с.

85 Вопросы современной науки: коллект. науч. монография / под ред. Н.Р. Красовской. – М.: Интернаука, 2016. – Т. 15. – 198 с.

86 ГОСТ 21216-2014. Сырье глинистое. Методы испытаний. Межгосударственный стандарт. – Введ. 2014-05-25.– М.: Стандартинформ 2015. – 40 с.

87 Комиссаренков А.А. Сорбционные технологии: учеб.-метод. пос. – СПб., 2015. – 44 с.

88 ГОСТ 16187-70. Сорбенты. Метод определения фракционного состава. – Введ. 1970-07-15.– М., 1970. – 6 с.

89 ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. – Введ. 1977-06-30. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 23 с.

90 Пат. 120642 РФ, МПК С02F1/48, В01D25/00. Магнитно-сорбционный элемент / Синагагин А.А., Кузьмин А.С.; опубл. 27.09.2012, Бюл. №27.

91 Christidis G.E., Scott P.W., Dunham A.C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands Milos and Chios, Aegean, Greece // *Appl. Clay Sci.* – 1997. – Vol. 12, №4. – P. 329-347.

92 Eloussaief M., Benzina M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions // *J. of Hazard. Mat.* – 2010. – Vol. 178, №1-3. – P. 753-757.

93 Breen C., Watson R. Acid-activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of polycation-treated bentonites // *Appl. Clay Sci.* – 1998. – Vol. 12, №6. – P. 479-494.

94 Hart M.P., Brown D.R. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2004. – Vol. 212, №1-2. – P. 315-321.

95 Suarya R. et al. Interkalasi tetraetil ortosilikat (TEOS) para lempung teraktifasi asam sulfat dan pemanfaatannya sebagai adsorben warna limbah garmen // *Jurnal Kimia.* – 2010. – Vol. 1, №4. – P. 43-48.

96 Novaković T., Rozić L., Petrović S. et al. Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments // *J. Chem. Eng.* – 2008. – Vol. 137, №2. – P. 436-442.

97 Мосталыгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И. Кислотная активация бентонитовой глины // *Вестник ЮУрГУ.* – 2012. – №24. – С. 57-61.

98 Naseem R., Tahir S.S. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as adsorbent // *Wat. Res.* – 2001. – Vol. 35, №16. – P. 3982-3986.

99 Eren E., Afsin B. Removal of basic dyes using raw and acid-activated bentonite samples // *J. of Hazard. Mat.* – 2009. – Vol. 166, №2. – P. 830-835.

100 Meunier A. *Clays.* – Berlin: Springer, 2005. – 476 p.

101 Бельчинская Л.И., Козлов К.А., Читечан С.С. и др. Адсорбционные характеристики нанопористого монтмориллонита, активированного фосфорной кислотой // *Физикохимия поверхности и защита металлов.* – 2008. – Т. 44, №3. – С. 295-299.

102 Salem A., Karimi L. Physicochemical variation in bentonite by sulfuric acid activation // *Korean J. Chem. Eng.* – 2009. – Vol. 26, №4. – P. 980-984.

103 Temuujin J., Jadamba Ts., Burmaa J. et al. Characterization of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia) // *Ceramics International.* – 2004. – Vol. 30, №2. – P. 251-255.

104 Breen C., Watson R., Madejová J. et al. Acid activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of acid treated tetraalkylammonium exchanged smectites // *Langmuir.* – 1997. – Vol. 13, №24. – P. 6473-6479.

105 Heyding R.D., Ironside R., Norris A.R. Acid activation of montmorillonite // *Can. J. Chem.* – 1960. – Vol. 38, №4. – P. 1003-1015.

106 Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.

107 Абдулин А.А., Медоев Г.Ц., Сагунов В.Г. и др. Геологическая наука – сельскому хозяйству Казахстана // *Вестник АНКазССР.* – 2006. – №4. – С. 3-13.

108 Сырманова К.К., Қалдыбекова Ж.б. Полифункциональные сорбенты: монография. – Шымкент: ЮКГУ, 2012. – 168 с.

- 109 Сырманова К.К., Рывкина Т.В. Вермиулит–природный адсорбент// Промышленный сервис. –2011. –№4(41). –С. 2-6.
- 110 Ahmetov A. et al. Flow of Emulsion through Slot and Pore Structures// Progress in Mining and Oilfield Chemistry. –2003. –Vol.5. –P.287-295.
- 111 Когановский А.М., Клименко Н.А. Адсорбция органических веществ из воды. –Л.: Химия, 1990. –256 с.
- 112 Сатаев М.И. Моделирование стационарного процесса ультрафильтрации растворов через пористые мембраны //Наука и образование Южного Казахстана. – 2003. – №35. –С. 108-112.
- 113 Процессы и аппараты химической промышленности: основы теории, процессы химии / под. ред. А. Кутепова. –М.: Академия, 2004. – 304 с.
114. Ботабаев Н. Е. МӨЗ –дің құрамында фенолы бар ағын суларын тазартуға арналған полифункциональды сорбенттер алу технологиясын құрастыру. Философия докторы (PhD) академиялық дәрежесін іздену диссертациясы. Шымкент, 2016 ж. С. 138.
- 115 Усербаева Б.А., Тлеуова С.Т. Исследование физико-химических особенностей подготовки сорбентов на основе алюмосиликатных минеральных ресурсов Южного Казахстана //Инновационный менеджмент и технологии в эпоху глобализации, матер. 8-й междунар.науч.-практ. конф.– Бирменгем, 2021. – С. 250-257.
- 116 Качинский М.А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. –М., 1958. –192 с.
- 117 Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глины и глинистых минералов. –Киев, 1961. –291 с.
- 118 Тлеуов А. С. Разработка технологии получения фосфоритных агломератов с использованием нефтешлама, нефтебитуминозных пород и шунгита. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, 05.17.01 – Технология неорганических веществ. Шымкент 2007. С 247.
- 119 Усербаева Б.А., Тлеуова С.Т., Тлеуов А.С. и др. Исследование процесса получения сорбентов из бентонитовых глин с использованием техногенных отходов //Actual problems of applied sciences Jornal world. – 2018. – №10. – С. 18-27.
- 120 Жумаев К.К., Рахимов Б.Б., Бакаев Б.Б. Многоступенчатые гидроциклонные установки для разделения нефтяных шламов // Молодой ученый. – 2013. – №5(52). – С. 56-57.
- 121 Userbayeva B.A., Tleuova S.T. Process of obtaining sorbents from bentonite and refractory clays using industrial wastes //Oriental Journal of chemistry. – 2019. – Vol.35, №1. – P. 370-376.
- 122 Userbayeva B.A., Tleuova S.T. Physical and Chemical Features of the Sorbents on the Basis of South Kazakhstan Bentonite Clays //Innovation Management and Technology in the Era of Globalization:mater.of the 7th internat. scient.-pract. conf. – London, 2020. – P. 249-257.
- 123 Синярев Г.Б., Ватолин Н.А. и др. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов.– М. : Металлургия, 1982.– 264 с.

124 Тлеуов А.С., Шевко В.М., Тлеуова С.Т. Термодинамическое моделирование разложения CaCO_3 при агломерации фосфоритов в присутствии водорода и углеводородов //Тр. межд. науч.-метод. конф. «Совершенствование взаимосвязи образования и науки в XXI веке и актуальные проблемы повышения качества подготовки высококвалифицированных специалистов».–Шымкент, 2006.– С.188-193.

125 Pat. 5326 RK, IPC C02F11/01. Method of obtaining sorbent for treatment of phosphorus-containing wastewaters /Tleuov A.S., Tleuova S.T.,Usserbayeva B.A.; 28.08.2020.

126 Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учеб.–Изд. 3-е. – М.: Химия, 2002. – Кн.1. – 400 с.; Кн. 2. – 368 с.

127 Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование: идеи, методы, примеры. – М.: Физматгиз, 2001. – 320с.

128 Исмаилов Б.Р. Химиялық технология үрдістерін математикалық моделдеу негіздері:оқу кұр. –Шымкент: ОҚМУ, 2016. – 168 б.

129 Xiaobing L., ChunjuanZ., JiongtianL. Adsorption of oil from wastewater by coal: characteristicsandmechanism // MiningScience and Technology.– 2010. – Vol. 20. – P. 778-781.

130 Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: учеб. пос. – М.:ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.

131 Tleuova S.T., Userbayeva B.A., Tleuov A.S.etal.Kinetic study of oil-containing wastewater treatment with the use of natural sorbents // Journal of Water and Land Development. – 2021. – Vol. 49, Issue IV-VI. – P. 252-258.

132 Минаков В.В., Кривенко С.М., Никитина Т.О. Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений // Экология и промышленность России. – 2002. – №5. – С. 7-9.

133 Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

134 Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 376 с.

135 Огняник Н.С., Парамонова Н.К., Брикс А.П. и др. Основы изучения загрязнения геологической среды легкими нефтепродуктами. – Киев: А.П.Н., 2006. – 278 с.

136 Сергеев И.В. Экономика предприятия. – М.: Финансы и статистика, 2000. – 166 с.

137 Волков О.И. Экономика предприятия: учеб. – М.: ИНФРА, 1997. – 176 с.

138 Семенов В.М. Экономика предприятия: уч. пос. – М.: Центр экономики и маркетинга, 1996. – 184 с.

ҚОСЫМША А

Қыңрақ кен орны бентонитінің рентгенограммасы

Орналасуы [°2 θ]	Биіктігі [имп]	FWHM сол жақтағы [°2 θ]	Аралық қашықтық [Å]	Салыс. қарқын. [%]
17,7589	3,10	0,2952	4,99453	1,70
19,7867	7,78	0,3542	4,48702	4,26
20,7722	23,94	0,3542	4,27633	13,13
25,3433	25,11	0,3542	3,51442	13,77
27,3871	182,41	0,3542	3,25663	100,00
30,1559	4,81	0,4723	2,96363	2,64
31,6274	98,09	0,3542	2,82902	53,77
34,7098	5,81	0,5904	2,58452	3,18
36,0816	39,92	0,7085	2,48935	21,89
38,6206	7,79	0,2952	2,33134	4,27
39,2619	6,43	0,3542	2,29473	3,53
40,3678	7,44	0,4723	2,23438	4,08
41,2461	43,45	0,3542	2,18880	23,82
42,4208	7,40	0,3542	2,13088	4,06
44,0811	10,19	0,3542	2,05439	5,59
45,4440	37,60	0,3542	1,99590	20,61
50,1549	14,89	0,3542	1,81892	8,16
54,3275	90,37	0,3542	1,68867	49,55
56,5788	36,06	0,3542	1,62671	19,77
58,5744	1,97	0,4723	1,57595	1,08
59,9562	17,23	0,2952	1,54289	9,45
62,7596	14,09	0,3542	1,48055	7,73
64,0913	14,79	0,3542	1,45297	8,11
66,2746	14,36	0,3542	1,41030	7,87
68,2135	8,21	0,2952	1,37486	4,50
69,0442	23,78	0,3542	1,36034	13,04
69,7960	15,13	0,3542	1,34752	8,29
73,3920	2,49	0,9446	1,29012	1,36
74,2271	1,31	0,2952	1,27766	0,72
75,3454	18,75	0,3542	1,26145	10,28
79,9567	3,61	0,7085	1,19991	1,98
82,3728	3,24	0,3542	1,17073	1,78
84,0550	6,36	0,5904	1,15153	3,49
88,2758	2,36	0,2952	1,10705	1,29
89,5926	8,41	0,3542	1,09417	4,61
90,8084	4,27	0,3542	1,08266	2,34
94,5969	5,91	0,3542	1,04904	3,24
95,3234	8,08	0,3542	1,04296	4,43
97,1887	3,67	0,3542	1,02785	2,01

ҚОСЫМША Ә

Ленгiр кен орнының қиын балқитын сазының рентгенограммасы

Орналасуы [°2θ]	Биіктігі [имп]	FWHM сол жақтағы [°2θ]	Аралық қашықтық [Å]	Салыс. қарқын. [%]
11,6713	29,23	0,0900	7,57610	15,70
12,2643	11,37	0,3542	7,21702	6,11
17,4925	10,79	0,3542	5,07000	5,80
19,7864	33,45	0,3542	4,48708	17,97
20,8150	31,69	0,4723	4,26762	17,03
23,4926	7,39	0,3542	3,78693	3,97
24,9990	14,43	0,4723	3,56204	7,75
26,6186	186,12	0,3542	3,34888	100,00
27,8524	20,00	0,2952	3,20327	10,75
31,9819	3,99	0,7085	2,79846	2,14
34,8832	22,64	0,7085	2,57207	12,17
36,5100	26,64	0,0900	2,45908	14,31
37,6584	9,30	0,5904	2,38867	5,00
42,3918	11,84	0,4723	2,13227	6,36
45,6625	6,42	0,9446	1,98686	3,45
50,2705	10,03	0,7085	1,81501	5,39
54,8665	8,59	0,9446	1,67335	4,61
59,9523	15,85	0,3542	1,54299	8,52
61,8893	7,88	0,9446	1,49927	4,23
68,2207	10,34	0,3542	1,37474	5,55
75,9132	3,78	0,9446	1,25342	2,03
79,9496	5,75	0,2952	1,19999	3,09
81,3070	2,39	0,5904	1,18336	1,28
90,9909	3,37	0,7085	1,08096	1,81

ҚОСЫМША Б

Мұнай шламының рентгенограммасы

Орналасуы [°2θ]	Биіктігі [имп]	FWHM сол жақтағы [°2θ]	Аралық қашықтық [Å]	Салыс. қарқын. [%]
11,8305	40,84	0,3542	7,48065	18,95
12,7103	17,72	0,3542	6,96474	8,22
17,9574	11,10	0,3542	4,93978	5,15
20,1273	15,95	0,2952	4,41186	7,40
21,2696	13,57	0,7085	4,17743	6,29
23,2655	20,95	0,3542	3,82338	9,72
25,4438	5,71	0,4723	3,50077	2,65
26,8606	215,53	0,3542	3,31925	100,00
27,8986	19,69	0,4723	3,19807	9,14
29,6365	179,34	0,3542	3,01438	83,21
31,1708	12,50	0,3542	2,86941	5,80
31,8366	11,45	0,3542	2,81090	5,31
33,5527	6,87	0,3542	2,67096	3,19
34,9315	10,16	0,4723	2,56863	4,71
36,4669	13,99	0,4723	2,46393	6,49
37,6584	9,72	0,3542	2,38867	4,51
39,6957	47,01	0,3542	2,27064	21,81
43,4983	30,14	0,3542	2,08056	13,98
45,6630	11,01	0,5904	1,98684	5,11
47,7585	28,34	0,3542	1,90444	13,15
48,7788	24,74	0,4723	1,86697	11,48
50,3434	16,09	0,4723	1,81255	7,46
55,1623	8,56	0,3542	1,66508	3,97
56,8371	6,39	0,2952	1,61992	2,97
57,7091	17,83	0,3542	1,59751	8,27
60,2281	17,98	0,3542	1,53658	8,34
65,0114	10,06	0,3542	1,43461	4,67
65,8866	5,63	0,3542	1,41766	2,61
68,4101	13,06	0,7085	1,37139	6,06
70,5163	2,55	0,2952	1,33551	1,18
73,2159	9,35	0,3542	1,29279	4,34
75,8942	6,25	0,4723	1,25369	2,90
77,6323	2,77	0,9446	1,22991	1,28
80,0830	5,99	0,2952	1,19833	2,78
81,9459	12,15	0,3542	1,17574	5,64
84,1316	6,75	0,4723	1,15068	3,13
85,3125	3,67	0,4723	1,13775	1,70
90,9990	4,01	0,3542	1,08089	1,86
95,1824	7,13	0,4723	1,04413	3,31

ҚОСЫМША В

Al₂O₃ – 0,5SiO₂ – C₂H₆ – O₂, жүйесінің қосылыстарының сандық таралуының температураға тәуелділігі

		Data:																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9										
C:\HSC6\Gibbs\Al2O3-05SiO2-C2H6-O2.OGI																				
Temperatur	Phase	Units	MW	g/mol	Min	Max	1	2	3	4	5	6	7	8	9					
		C	0.000		0.000	100.000	1.00E+02	2.00E+02	3.00E+02	4.00E+02	5.00E+02	6.00E+02	7.00E+02	8.00E+02	9.00E+02					
Al2O3	2	kg	101.961		67.017	100.200	7.76E+01	1.00E+02	9.83E+01	9.33E+01	8.72E+01	8.13E+01	7.64E+01	7.23E+01	6.94E+01					
CO2(g)	1	kg	44.010		87.962	87.967	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01					
Al2O3*2SiC	2	kg	258.160		0.000	61.788	6.18E+01	2.19E+00	5.74E-03	8.51E-05	3.75E-06	3.39E-07	5.17E-08	1.18E-08	3.57E-09					
H2O(g)	1	kg	18.015		45.389	54.013	4.54E+01	5.37E+01	5.40E+01	5.40E+01	5.40E+01	5.40E+01	5.40E+01	5.40E+01	5.40E+01					
*3Al2O3*2SiC	2	kg	426.052		0.001	48.728	5.98E-04	1.30E+00	5.19E+00	1.21E+01	2.07E+01	2.88E+01	3.56E+01	4.14E+01	4.55E+01					
SiO2	2	kg	60.084		1.238	1.000	1.24E+00	2.86E+01	2.85E+01	2.66E+01	2.42E+01	2.19E+01	1.99E+01	1.83E+01	1.72E+01					
O2(g)	1	kg	31.999		0.000	1.000	3.20E-35	3.12E-30	8.13E-21	3.73E-14	3.51E-09	8.06E-07	1.01E-05	7.47E-05	3.99E-04					
CO(g)	1	kg	28.010		0.000	1.000	6.01E-11	7.99E-10	4.56E-09	1.47E-08	3.35E-08	3.43E-07	5.32E-06	5.06E-05	3.24E-04					
H2(g)	1	kg	2.016		0.000	1.000	2.02E-08	2.01E-08	1.98E-08	1.91E-08	1.82E-08	9.69E-08	9.07E-07	5.79E-06	2.69E-05					
Al2O3*2SiC	2	kg	222.130		0.000	1.000	1.45E-23	2.87E-16	4.05E-13	6.14E-11	2.37E-09	3.73E-08	3.20E-07	1.81E-06	7.43E-06					
CH4(g)	1	kg	16.043		0.000	1.000	2.43E-19	1.27E-24	5.01E-28	1.62E-30	1.97E-32	5.83E-31	3.12E-28	5.78E-26	4.32E-24					
CH3(g)	1	kg	15.035		0.000	0.000	1.50E-35	1.50E-35	1.50E-35	1.50E-35	1.50E-35	1.50E-35	1.89E-32	1.90E-29	5.75E-27					
CH2(g)	1	kg	14.027		0.000	0.000	1.40E-35	1.40E-35	1.40E-35	1.40E-35	1.40E-35	1.40E-35	1.40E-35	1.84E-34	2.63E-31					
CH(g)	1	kg	13.019		0.000	0.000	1.30E-35	1.30E-35	1.30E-35	1.30E-35	1.30E-35	1.30E-35	1.30E-35	1.30E-35	1.05E-34					
C2H2(g)	1	kg	26.038		0.000	0.000	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35					
H2Si2O5	2	kg	138.184		0.000	0.000	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34					
C2H6(g)	1	kg	30.069		0.000	0.000	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35					
C2H5(g)	1	kg	29.062		0.000	0.000	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35					
C2H4(g)	1	kg	28.054		0.000	0.000	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35					
C2H3(g)	1	kg	27.046		0.000	0.000	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35					
C2H(g)	1	kg	25.030		0.000	0.000	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35					
C	3	kg	12.011		0.000	0.000	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35					

ҚОСЫМША Г

Al₂O₃ – 2SiO₂ – C₂H₆ – O₂, жүйесінің қосылыстарының сандық таралуының температураға тәуелділігі

Temperatur	Phase	Units	MW g/mol	Min	Max	Data:								
						1	2	3	4	5	6	7	8	9
	0	C	0.000	0.000	300.000	1.00E+02	2.00E+02	3.00E+02	4.00E+02	5.00E+02	6.00E+02	7.00E+02	8.00E+02	9.00E+02
Al ₂ O ₃ *2SiC	2	kg	258.160	0.000	232.788	2.33E+02	8.71E+00	2.40E+02	3.78E-04	1.80E-05	1.78E-06	2.95E-07	7.27E-08	2.34E-08
SiO ₂	2	kg	60.084	11.642	118.510	1.16E+01	1.16E+02	1.19E+02	1.16E+02	1.14E+02	1.11E+02	1.09E+02	1.07E+02	1.06E+02
Al ₂ O ₃	2	kg	101.961	10.060	98.223	1.01E+01	9.76E+01	9.82E+01	9.31E+01	8.66E+01	8.03E+01	7.48E+01	7.00E+01	6.66E+01
CO ₂ (g)	1	kg	44.010	87.962	87.967	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01	8.80E+01
H ₂ O(g)	1	kg	18.015	21.523	54.013	2.15E+01	5.28E+01	5.40E+01	5.40E+01	5.40E+01	5.40E+01	5.40E+01	5.40E+01	5.40E+01
*3Al ₂ O ₃ *2SiC	2	kg	426.052	0.000	1.000	6.16E-05	1.27E+00	5.25E+00	1.24E+01	2.14E+01	3.03E+01	3.79E+01	4.45E+01	4.93E+01
O ₂ (g)	1	kg	31.999	0.000	1.000	3.20E-35	2.99E-30	8.13E-21	3.73E-14	3.51E-09	8.06E-07	1.01E-05	7.47E-05	3.99E-04
CO(g)	1	kg	28.010	0.000	1.000	1.27E-10	8.12E-10	4.56E-09	1.47E-08	3.35E-08	3.43E-07	5.32E-06	5.06E-05	3.24E-04
Al ₂ O ₃ *2SiC	2	kg	222.130	0.000	1.000	1.22E-22	1.16E-15	1.69E-12	2.72E-10	1.14E-08	1.96E-07	1.83E-06	1.12E-05	4.88E-05
H ₂ (g)	1	kg	2.016	0.000	1.000	2.01E-08	2.01E-08	1.98E-08	1.91E-08	1.82E-08	9.69E-08	9.07E-07	5.79E-06	2.69E-05
CH ₄ (g)	1	kg	16.043	0.000	1.000	2.16E-18	1.34E-24	5.01E-28	1.62E-30	1.97E-32	5.83E-31	3.12E-28	5.78E-26	4.32E-24
CH ₃ (g)	1	kg	15.035	0.000	0.000	1.50E-35	1.50E-35	1.50E-35	1.50E-35	1.50E-35	1.50E-35	1.89E-32	1.90E-29	5.75E-27
CH ₂ (g)	1	kg	14.027	0.000	0.000	1.40E-35	1.40E-35	1.40E-35	1.40E-35	1.40E-35	1.40E-35	1.40E-35	1.84E-34	2.63E-31
CH(g)	1	kg	13.019	0.000	0.000	1.30E-35	1.30E-35	1.30E-35	1.30E-35	1.30E-35	1.30E-35	1.30E-35	1.30E-35	1.05E-34
C ₂ H ₂ (g)	1	kg	26.038	0.000	0.000	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35	2.60E-35
H ₂ Si ₂ O ₅	2	kg	138.184	0.000	0.000	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34	1.38E-34
C ₂ H ₆ (g)	1	kg	30.069	0.000	0.000	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35	3.01E-35
C ₂ H ₅ (g)	1	kg	29.062	0.000	0.000	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35
C ₂ H ₄ (g)	1	kg	28.054	0.000	0.000	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35	2.81E-35
C ₂ H ₃ (g)	1	kg	27.046	0.000	0.000	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35	2.70E-35
C ₂ H(g)	1	kg	25.030	0.000	0.000	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35	2.50E-35
C	3	kg	12.011	0.000	0.000	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35	1.20E-35

ҚОСЫМША Ғ

Сынақ актісі «Казфосфат»

Қолданылды:
Проректор по НР и И
Сатаев М.И.
(Ф.И.О., подпись)
_____ 2019 г.

«Қазфосфат»
«Қазфосфат»
Директор НДФЗ ТОО «Казфосфат»
_____ (Ф.И.О., подпись)
«31» 07 2019 г.

Акт

Опытно –промышленных испытаний очистки сточных вод фосфорного производства с использованием алюмосиликатных сорбентов

Мы ниже подписавшиеся, директор НДФЗ ТОО «Казфосфат» и начальник цеха Пашикеев С; представители ЮКГУ им. М.Ауэзова: д.т.н., профессор кафедры «ХТНВ» Тлеуов А.С., к.т.н., доцент Тлеуова С.Т., докторант Усербаева Б.А. составили настоящий акт о том, что в период с 19.07 по 31.07 2019 года на промышленной площадке проведены опытные испытания очистки сточных вод фосфорного производства с использованием алюмосиликатных сорбентов на основе бентонитовых глин с добавкой нефтяного шлама разработанный рНД докторантом ЮКГУ им. М. Ауэзова Усербаевой Б. под руководством к.т.н., доцента кафедры «ХТНВ» Тлеуовой С.Т.

В процессе выделения фосфора из шлама в лабораторных условиях были исследованы сорбенты, обладающие большой сорбционной емкостью. На возможность извлечения товарного фосфора из шламов с помощью высокопористых твердых поверхностей были опробованы три класса сорбентов:

- Сорбенты на основе бентонитовых глин Дарбазинского месторождения;
- Сорбенты на основе бентонитовых глин с добавкой нефтяного шлама;
- Сорбенты на основе тугоплавких глин Ленгерского месторождения с добавкой нефтяного шлама. В лабораторных условиях на стендовой сорбционной установке была исследована кинетика процесса, определен температурный интервал, расходные коэффициенты, степень очистки и осветления сточных вод. Проверка результатов лабораторных исследований способа очистки и осветления сточных вод фосфорного производства на различных сорбентах была проведена на опытно –промышленной установке периодического действия, смонтированной на НДФЗ ТОО «Казфосфат» производительностью установки 0,3 т/час по исходному продукту.

В таблице 1 представлены результаты анализов сорбционной очистки сточных вод НДФЗ ТОО "Казфосфат".

Таблица 1.

Результаты анализа содержания примесей после сорбционной очистки промышленных сточных вод ЖФ ТОО "Казфосфат"(НДФЗ)

№ пп	Наименование стадии, процесса	Контролируемый показатель	Содержание примесей, %	Содержание примесей после сорбции, %	Степень очистки, %
1	2	3	4	5	
1	Приемная камера	Температура			
		Фосфаты	2%	0,2	92,4
		Взвешен. в-ва	3,5	0,3	91,5
2	Первичный отстойник	рН			
		Фосфаты	2,3	0,21	90,1
		Взвешен. в-ва	3,1	0,29	90,1
		Фосфаты	2,2	0,24	90,1
	Вторичный отстойник	Взвешен. в-ва	3,0	0,30	90,1
		Фосфаты	2,0	0,23	89,5
	дополнительн. азрации	Взвешен. в-ва	3,3	0,31	91,1
		Фосфаты	2,0	0,23	89,5
1	Сточная вода хозяйственных стоков (вход)	Взвешен. в-ва	3,3	0,34	90
		Фосфаты	2,2	0,27	88,8
2	Сточная вода хозяйственных стоков (выход)	Взвешен. в-ва	3,1	0,33	90
		Фосфаты	2,0	0,25	87,5
	Хозяйственная вода Горизонтальн. отстойник (вход)	Взвешен. в-ва	2-3% отн.3,1	0,30	87,9
		Железо	10% отн. 3,7	0,51	86,3
	отстойник (выход)	Взвешен. в-ва	2-3% отн.3,0	0,21	93
		Железо	10% отн.3,9	0,50	
	Хозяйственная вода из крана	рН	0,05	0,051	88,2
	Охлажденная оборотная вода, поступающая в цеха-потребители	Общая жесткость	0,2мг/экв/дм ³	0,13	
		Железо	10% отн. 3,6	0,53	86,3
		Фосфаты	2% отн.2,2	0,29	86,9

Результаты проведенных испытаний показали, что степень очистки промышленных сточных вод ЖФ ТОО «Казфосфат» НДФЗ в сорбционной установке с применением сорбентов на основе бентонитовой глины Дарбазинского месторождения с добавкой 40% нефтешлама от массы смеси достигает 86 -92%. При этом при многократном использовании, осадок после очистки и осветления имеет состав, который приведен в таблице 2.

Таблица 2 –Экспериментальные данные состава осадка после очистки и осветления сточных вод

рН	Масса осадка, г	Содержание компонентов в осадке, г/л				
		CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
2,0	0,4	0,5	1,3	1,3	2,2	1,5

ҚОСЫМША Д

Пайдалы модель патентітер

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 3657

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2017/0708.2

(22) 21.10.2017

Қазақстан Республикасы пайдалы модельдер мемлекеттік тізілімінде тіркеу күні /
Дата регистрации в Государственном реестре полезных моделей Республики
Казахстан / Date of the registration in the State Register of Utility Models of the
Republic of Kazakhstan: 11.02.2019

(54) Фосфорқұрамды шламдардан фосфорды бөліп алу үшін сорбентті алу тәсілі
Способ получения сорбента для извлечения фосфора из фосфорсодержащих шламов
Method for obtaining sorbent for phosphorus extraction from phosphorus-containing sludges

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің "М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
"M. Auezov South Kazakhstan State University" Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Тлеуов Аликбек Спабекович (KZ) Tleuov Alibek Spabekovich (KZ)
Усербаева Бану Абдраймовна (KZ) Userbayeva Banu Abdraimovna (KZ)
Тлеуова Салтанат Талиповна (KZ) Tleuova Saltanat Talipovna (KZ)
Улбекова Мариям Мускановна (KZ) Ulbekova Mariyam Muskanovna (KZ)
Алтыбаев Жаксылық Мамырбекович (KZ) Altybayev Zhaksylyk Mamyrbekovich (KZ)



«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РІП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of RSE «National institute of intellectual property»

ҚОСЫМША Ж

Ағынды суларды фенолдан тазартудың тәжірибелік мәліметтерін өңдеу нәтижелері

Жандыру температура К	τ , сек	$\ln \tau$	Бірлік үлестеріндегі тазарту дәрежесі	$1 - \sqrt[3]{1-\alpha}$	$\sqrt[3]{(-\alpha)^2} \cdot 10^2$	$K = \frac{(1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^2}{\ln \tau} 10^2$
313	5	1,6	0,51	0,22	4,84	0,96
	10	2,3	0,52	0,23	5,29	0,52
	30	3,4	0,56	0,24	5,76	0,19
	60	4,1	0,56	0,24	5,76	0,096
323	5	1,6	0,50	0,21	4,41	0,88
	10	2,3	0,51	0,22	4,84	0,48
	30	3,4	0,56	0,24	5,76	0,19
	60	4,1	0,63	0,29	8,41	0,14
333	5	1,6	0,61	0,27	7,29	1,45
	10	2,3	0,65	0,30	9,00	0,90
	30	3,4	0,70	0,33	10,89	0,36
	60	4,1	0,72	0,35	12,25	0,20
343	5	1,6	0,74	0,36	12,96	2,59
	10	2,3	0,74	0,36	12,96	1,29
	30	3,4	0,82	0,44	19,36	0,64
	60	4,1	0,87	0,50	25,00	0,41

ҚОСЫМША 3

Ағынды суларды формальдегидтен тазарту бойынша тәжірибелік мәліметтерін өңдеу нәтижелері

Жандыру температура, К	τ , сек	$\ln \tau$	Бірлік үлестеріндегі тазарту дәрежесі	$1 - \sqrt[3]{1-\alpha}$	$\frac{(1-\alpha)^2}{10^2}$	$K = \frac{(1-\sqrt[3]{1-\alpha})^2}{\ln \tau} 10^2$
313	5	1,6	0,47	0,19	3,61	0,72
	10	2,3	0,48	0,20	4,0	0,40
	30	3,4	0,49	0,21	4,41	0,14
	60	4,1	0,50	0,21	4,41	0,07
323	5	1,6	0,58	0,26	6,76	1,35
	10	2,3	0,61	0,27	7,29	0,72
	30	3,4	0,67	0,31	9,61	0,32
	60	4,1	0,75	0,37	13,69	0,22
333	5	1,6	0,74	0,36	12,96	2,59
	10	2,3	0,79	0,41	16,81	1,68
	30	3,4	0,83	0,45	20,25	0,67
	60	4,1	0,86	0,48	23,04	0,38
343	5	1,6	0,78	0,40	16,60	3,20
	10	2,3	0,81	0,43	18,49	1,84
	30	3,4	0,88	0,51	26,01	0,86
	60	4,1	0,89	0,53	30,25	0,50

ҚОСЫМША И

Ағынды суларды механикалық қоспалардан тазарту бойынша тәжірибелік мәліметтерін өңдеу нәтижелері

Жандыру температура, К	τ , сек	$\ln \tau$	Бірлік үлестеріндегі тазарту дәрежесі	$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$	$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 \cdot 10^2$	$K = \frac{(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2}{\ln \tau} \cdot 10^2$
313	5	1,6	0,45	0,18	3,24	0,64
	10	2,3	0,52	0,22	4,84	0,48
	30	3,4	0,56	0,24	5,76	0,19
	60	4,1	0,60	0,27	7,29	0,12
323	5	1,6	0,59	0,26	6,76	1,35
	10	2,3	0,63	0,29	8,41	0,34
	30	3,4	0,68	0,32	10,24	0,34
	60	4,1	0,75	0,37	13,69	0,22
333	5	1,6	0,69	0,33	10,89	2,17
	10	2,3	0,71	0,34	11,56	1,15
	30	3,4	0,73	0,36	12,96	0,43
	60	4,1	0,78	0,40	16,00	2,26
343	5	1,6	0,70	0,33	10,89	2,17
	10	2,3	0,72	0,35	12,25	1,22
	30	3,4	0,77	0,39	15,21	0,50
	60	4,1	0,80	0,42	17,64	0,29