

ӨОЖ 544.723; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2026-4.17>

<https://orcid.org/0000-0003-3592-5671>

<https://orcid.org/0000-0003-1670-9914>

<https://orcid.org/0000-0001-7520-6730>

<https://orcid.org/0009-0009-5003-5037>

<https://orcid.org/0000-0002-9070-0398>

<https://orcid.org/0000-0001-5275-4769>

<https://orcid.org/0000-0001-8323-4619>

КАОЛИН САЗЫНАН ХИМАДСОРБЕНТТЕРДІ ЖАСАҚТАП АУЫР КӨМІРСУТЕКТІ ШИКІЗАТТЫ ДЕМЕТАЛДАНДЫРУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӨЗІРЛЕУ



Ғ.К. МАЛДЫБАЕВ¹,
қауымдастырылған
профессор, PhD,
g.maldybaev@kbtu.kz



Р.Х. ШАРИПОВ^{1*},
ассистент-профессор,
PhD,
r.sharipov@kbtu.kz



Р.К. УРЛИБАЙ²,
докторант,
Ur.raushan@mail.ru



М.Ж. ЖҰРЫНОВ³,
химия ғылымдарының
докторы, профессор,
mur.zhurinov@mail.ru

А.Н. НЕФЕДОВ³, химия ғылымдарының кандидаты, PhD, a.nefedov@ifce.kz
Д.С. ПУЗИКОВА³, аға ғылыми қызметкері, PhD, d.puzikova@ifce.kz
Н.Р. КЕНЗИН³, магистр, n.kenzin@ifce.kz

¹ҚАЗАҚСТАН-БРИТАН ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ
 Қазақстан Республикасы, 050000, Алматы қ., Төле би к., 59

²«DECARBONIZE SOLUTIONS GROUP» ЖШС
 Қазақстан Республикасы, 020000, Астана қ., Тұран даңғылы, 75

³«Д.В. СОКОЛЬСКИЙ АТЫНДАҒЫ ЖАНАРМАЙ, КАТАЛИЗ
 ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯ ИНСТИТУТЫ» АҚ
 Қазақстан Республикасы, 050010, Алматы қ., Қонаев к., 142

Жұмыста Құндыбай кен орнының каолин сазы негізінде алынған химиялық адсорбенттерді қолдана отырып ауыр көмірсутекті шикізатты деметаллизациялау мүмкіндігі зерттелді. Зерттеудің өзектілігі мұнай өңдеу процестері мен эксплуатациялық қасиеттеріне теріс әсерін тигізетін ауыр мұнай құрамындағы металдардың (V, Ni, Fe) жоғары мөлшеріне негізделген.

Зерттеу барысында сульфаттау, қышқылдық шаймалау және 700-750 °C температурада термиялық белсендіру кезеңдерін қамтитын алюмосиликатты адсорбент алудың тиімді әдістемесі жасалынды. Модификация нәтижесінде меншікті беті 250-275 м²/г және кеуек жүйесі дамыған мезокеуекті материал түзілетіні анықталды.

Алынған материалдың адсорбциялық қасиеттеріне 300-360 °C температурада кинетикалық зерттеулер жасалынды. Температураның жоғарылауы металдарды жою дәрежесінің артуына ықпал ететіні көрсетілген: ванадий (V) үшін-56-57% дейін, никель (Ni) үшін-54-57% дейін, темір (Fe) үшін-50-52% дейін.

Алайда, күкіртсіздендіру дәрежесі айтарлықтай төмен болып 30%-дан аспады. Бұл адсорбенттің негізінен металл қоспаларына қатысты жоғары селективтілік көрсететінін айғақтайды.

Алынған нәтижелер модификацияланған алюмосиликаттарды ауыр мұнай шикізатын алдын ала тазарту үшін қолданудың жоғары перспективасын дәлелдейді және деметаллизацияның энергия тиімділігі жоғары технологияларын өзірлеуде пайдаланылуы мүмкін.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: көмірсутекті шикізат, химиялық адсорбент, каолинді саз, температура, деметалдау.

ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХИМАДСОРБЕНТОВ ИЗ КАОЛИНОВОЙ ГЛИНЫ

Г.К. МАЛДЫБАЕВ¹, ассоциированный профессор, PhD, g.maldybaev@kbtu.kz
Р.Х. ШАРИПОВ^{1*}, ассистент-профессор, PhD, r.sharipov@kbtu.kz
Р.К. УРЛИБАЙ², докторант, Ur.raushan@mail.ru
М.Ж. ЖУРИНОВ³, доктор химических наук, профессор, mur.zhurinov@mail.ru
А.Н. НЕФЕДОВ³, кандидат химических наук, PhD, a.nefedov@ifce.kz
Д.С. ПУЗИКОВА³, старший научный сотрудник, PhD, d.puzikova@ifce.kz
Н.Р. КЕНЗИН³, магистр, n.kenzin@ifce.kz

¹КАЗАХСТАНСКО-БРИТАНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
 Республика Казахстан, 050000, г. Алматы, ул. Толе би, 59

²ОО «DECARBONIZE SOLUTIONS GROUP»
 Республика Казахстан, 020000, г. Астана, пр. Туран, 75

³АО «ИНСТИТУТ ТОПЛИВА, КАТАЛИЗА И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМЕНИ Д.В. СОКОЛЬСКОГО»
 Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кунаева, 142

В работе исследована возможность деметаллизации тяжелого углеводородного сырья с использованием химадсорбентов, полученных на основе каолиновой глины месторождения Кундыбай. Актуальность исследования обусловлена высоким содержанием металлов (V, Ni, Fe) в тяжелых нефтях, негативно влияющих на процессы переработки и эксплуатационные свойства нефтепродуктов. Разработана методика получения алюмосиликатного адсорбента, включающая стадии сульфатизации, кислотного выщелачивания и термической активации при 700–750 °С. Установлено, что в результате модификации формируется мезопористый материал с удельной поверхностью 250–275 м²/г и развитой системой пор.

Проведены кинетические исследования адсорбционных свойств полученного материала при температурах 300–360 °С. Показано, что повышение температуры способствует увеличению степени удаления металлов: для ванадия – до 56–57%, никеля – до 54–57%, железа – до 50–52%. При этом степень десульфуризации значительно ниже и не превышает 30%. Установлено, что адсорбент проявляет селективность преимущественно к металлическим примесям.

Полученные результаты подтверждают перспективность применения модифицированных алюмосиликатов для очистки тяжелого нефтяного сырья и могут быть использованы при разработке энергоэффективных технологий деметаллизации.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: углеводородное сырье, химадсорбент, каолиновая глина, температура, деметаллизация.

DEMETALLIZATION OF HEAVY HYDROCARBON FEEDSTOCKS USING KAOLIN-BASED CHEMICAL ADSORBENTS

G.K. MALDYBAYEV¹, associate professor, PhD, g.maldybaev@kbtu.kz

R.KH. SHARIPOV^{1*}, assistant professor, PhD, r.sharipov@kbtu.kz

R.K. URLIBAY², doctoral student, Ur.raushan@mail.ru

M.ZH. ZHURYNOV³, doctor of chemical sciences, professor, mur.zhurinov@mail.ru

A.N. NEFEDOV³, candidate of chemical sciences, PhD, a.nefedov@ifce.kz

D.S. PUZIKOVA³, senior researcher, PhD, d.puzikova@ifce.kz

N.R. KENZIN³, master, n.kenzin@ifce.kz

¹KAZAKH-BRITISH TECHNICAL UNIVERSITY
Republic of Kazakhstan, 050000, Almaty, Tole Bi str., 59

²"DECARBONIZE SOLUTIONS GROUP" LLP
Republic of Kazakhstan, 020000, Astana, Turan ave., 75

³"D.V. SOKOLSKY INSTITUTE OF FUEL, CATALYSIS AND ELECTROCHEMISTRY" JSC
Republic of Kazakhstan, 050010, Almaty, Kunayev str., 142

This study investigates the possibility of demetallization of heavy hydrocarbon feedstock using chemisorption adsorbents derived from kaolin clay of the Kundybai deposit. The relevance of the research is due to the high content of metals (V, Ni, Fe) in heavy crude oils, which negatively affect refining processes and the performance properties of petroleum products. A method for producing an aluminosilicate adsorbent was developed, including the stages of sulfation, acid leaching, and thermal activation at 700 - 750 °C. It was established that modification results in the formation of a mesoporous material with a specific surface area of 250 - 275 m²/g and a well-developed pore structure.

Kinetic studies of the adsorption properties of the obtained material were carried out in the temperature range of 300-360 °C. It was shown that an increase in temperature enhances the degree of metal removal: vanadium up to 56 - 57%, nickel up to 54 - 57%, and iron up to 50 - 52%.

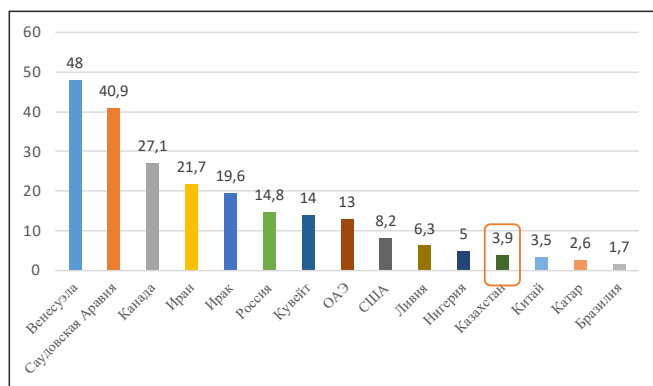
At the same time, the degree of desulfurization is significantly lower and does not exceed 30%. The adsorbent was found to exhibit selectivity primarily toward metallic impurities.

The obtained results confirm the potential of modified aluminosilicates for the purification of heavy petroleum feedstock and can be used in the development of energy-efficient demetallization technologies.

KEYWORDS: hydrocarbon feedstock, chemisorption adsorbent, kaolin clay, temperature, demetallization.

Қіріспе. Дәлелденген мұнай қоры бойынша Қазақстан әлемде – 3,9 млрд тонна 12-орында, табиғи газ қоры бойынша – 2,7 трлн м³ 14-орында тұр. 2021 жылы мұнай өндіру 85,9 млн тоннаны құрады. Соңғы 30 жылда Қазақстан мұнай өндіруді 3,5 есеге ұлғайтты және 2021 жылы мұнай өндіру бойынша әлемде 13-орында тұр (жалпы әлемдік өндірудің 2%).

Қазақстан аумағында 200-ден астам мұнай кен орны ашылды. Ел аумағының 62% мұнай-газ аудандары алып жатыр (1-сурет) [1].



1 сурет – Ауыр мұнайдың әлемдік қоры

Қазақстанда мұнай өңдеудің негізгі үлесін төрт мұнай өңдеу зауыты жүзеге асырады: «Атырау мұнай өңдеу зауыты» ЖШС (бұдан әрі «АМӨЗ» ЖШС), «Павлодар мұнай-химия зауыты» ЖШС (бұдан әрі «ПМХЗ» ЖШС), «ПетроҚазақстан Ойл Продактс» ЖШС және «CASPI BITUM» БК» ЖШС. Мұнай өңдеу зауыттарындағы жеңіл мұнай өнімдерінің үлесі 71%, ауыр (қара) мұнай өнімдері – 23%, мұнай химиясы және басқа да өнімдер – 6% құрайды [2].

1 кесте – Қазақстандағы мұнай өңдеу зауыттары қызметінің 2021 жылға арналған негізгі көрсеткіштері

Негізгі көрсеткіштер	«АМӨЗ» ЖШС	«ПМХЗ» ЖШС	«ПетроҚазақстан Ойл Продактс»
Жоба қуаттылығы, млн тонна	5,5	6,0	6,0
Қайта өңдеу көлемі, млн тонна	5,5	5,4	5,1
Жеңіл мұнай өнімдерінің шығымы, %	63	69	80
Нельсон индексі	13,9	10,5	8,2

Ауыр мұнайды қайта өңдеуді игеру – Қазақстан мен әлемдегі қазіргі заманғы мұнай-химия өндірісіндегі өзекті міндет. Ауыр мұнайлар көбінесе металл-қоспаларымен (олардың ішінде ең көп тарағандары-ванадий және никель) немесе олардың кешендерімен байытылған. Бұл металдардың мұнайдағы үлесі олардың кендердегі концентрациясымен деңгейлес, кейде тіпті одан да асып түседі. Мысалы, мұнай гудрондары мен мазуттарда ванадий концентрациясы пайыздың ондық үлесіне жетуі мүмкін. Ванадийге ең бай мұнай Венесуэла мұнайы, онда тұзсыздандырылған мұнайда бұл металдың концентрациясы 0,014%-ға жетуі мүмкін [3].

Шикі мұнайда әртүрлі металл қоспаларының болуы мұнайды одан әрі өңдеуді қиындатады. Өйткені каталикалық крекинг кезінде металдар (мысалы, ванадий, никель және темір) катализаторларды улайды, мұнайдың крекингіне кедергі келтіреді, жабдықтың коррозиясын тудырады және турбоактивті, дизельді, газ турбиналы қозғалтқыштары мен қазандық қондырғыларының қызмет ету мерзімін төмендетеді. Бұған ванадий бар отындардың жануы кезінде ванадийдің адгезиялық және коррозияға белсенді бейорганикалық қосылыстары күл тудыратын қарқынды эрозия мен жоғары температуралы беттердің коррозияға ұшырауы негізгі себеп болады. Сонымен қатар, бұл ванадий болаттың арнайы сорттарын өндіруде легирлеуші қоспа ретінде, сондай-ақ химия өнеркәсібінде катализатор ретінде кеңінен қолданылады, оның органикалық қосылыстарын дәрілік заттар мен бояғыштарды жасауда қолдануға болады. Сондықтан қоспа металдарды-ілеспе алу арқылы мұнай өңдеуді жетілдіру өте перспективті бағыт болып саналады.

Дәстүрлі емес әдіс ретінде мұнайды металдардан тазартудың электрохимиялық әдістерін, шикі мұнайды немесе оның фракцияларын деасфальтизациялау және деметаллдау әдістерін жасауды атап өтуге болады. Бұл әдістердің кемшіліктеріне - мұнайды тұтқырлығын азайту үшін еріткішпен сұйылту қажеттілігі, оларды мұнай ағынында тазарту үшін пайдалану мүмкін еместігі, қолданылатын реагенттерді қосымша тазарту немесе оларды кәдеге жарату жатады [4-7].

Қазіргі уақытта әлемде жасалынған кокстеу, крекинг, гидротазарту, күкіртті кетіру сияқты ауыр тұтқырлығы жоғары мұнайды «синтетикалық» мұнайға қайта өңдеу технологиялары негізінен мұнай қалдықтарын өңдеудің классикалық әдістерін біріктіруге негізделген. Ауыр көмірсутек шикізатын бастапқы кезеңде өңдеудің типтік схемаларына әдетте атмосфералық және вакуумдық айдау блогы кіреді, ол жерден гудрон кез-келген қайталама процестердегі технологиялық мақсаттарға сәйкес жіберіледі: асфальттау, кокстеу, висбрекинг немесе екеуінің тіркесімі [8], содан кейін алынған газойларды гидротазарту және текше қалдықтарын газдандыруға жіберіледі.

Мұнайлардан металдарды жою үшін келесі тәсілдер қолданылады: экстракциялық-тұндырғыш [9]; адсорбциялық және адсорбция-каталитикалық [10]; гидрогенизациялық [11]; термиялық [12]; химиялық және басқа да дәстүрлі емес тәсілдер.

Гидрогенизация және термиялық процестерінің аталған тобы бүкіл әлемге белгілі, зерттелген және қолданылады, алайда мұндай технологиялардың айтарлықтай кемшіліктері бар, атап айтқанда капитал сыйымдылығы; энергия сыйымдылығы; шарттардың қаттылығы; процестің өндірістік икемсіздігі [13] сияқты елеулі кемшіліктер бар.

Цеолиттердің каталитикалық белсенділігі кремнийді алюминиймен алмастыру кезінде кристалдық тор түйіндерінде заряд балансының бұзылуымен түсіндіріледі. Металл катиондары немесе протондары жақтаудың артық теріс зарядын өтейді. Бірінші жағдайда Льюистің қышқыл орталықтары, екіншісінде Бренстед (Si-OH-Al) орталықтары түзіледі. Катиондағы/протондағы және оттегіндегі нақты зарядтың мөлшеріне байланысты цеолит қышқылдық немесе негіздік қасиеттерді көрсетеді және оны қатты қышқыл немесе негіз деп атауға болады. Торлы химиялық құрамының, катион түр мен жақтау топологиясының сәйкес комбинациясын таңдай отырып, цеолиттің химиялық қасиеттерін кең ауқымда өзгертуге болады[14-15].

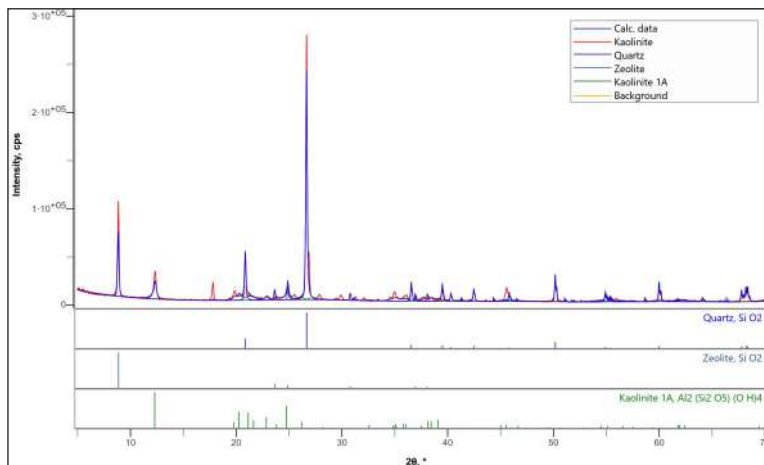
Зерттеу материалдары мен әдістері

Құндыбай кен орны кенінің алюмосиликат бөлігінің негізгі құрамдас бөліктері сілтілі және сулы алюмосиликаттар (сілтілі алюмосиликаттар - үш өлшемді қаңқаға біріктірілген аниондық кремний-оттегі және алюминий-оттегі тетраэдрлерінен жасалған қаңқалы силикаттар, ал слюдалар – химиялық құрамы бойынша қабатты сулы алюмосиликаттар) болып табылады.

Төмендегі 2 кестеде бастапқы кенді химиялық анализ нәтижелері келтірілген, ал рентгендік дифракциялық анализ 2 суретте берілген.

2 кесте – Бастапқы кендегі негізгі компоненттердің массалық үлесі (1 партия)

№ үлгілер	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	K ₂ O %	Na ₂ O%	Сирек және сирек жер элементтерінің қосындысы, %
1	20,97	60,75	2,81	0,2	0,29
2	22,24	61,4	2,05	0,17	0,27
3	20,72	60,38	2,1	0,2	0,28
4	22,88	56,12	3,43	0,22	0,25



2 сурет – Құндыбай кен орнының бастапқы кенінің диффрактограммасы

Рентгендік дифракциялық анализ бойынша зерттелетін үлгі каолинит, кварц (SiO₂) және цеолит минералдарын қамтитын көп компонентті жүйе екенін көрсетті. Каолиниттің негізгі дифракциялық шыңдары 2θ ≈ 12°, 20° және 25° диапазонында байқалады, бұл Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ алюмосиликат фазасының болуын растайды. Кварц

шындары $2\theta \approx 21^\circ - 70^\circ$ диапазонында бекітілген, бұл SiO_2 кристалды фазасына тән. Цеолит сигналдары кеуекті архитектурасы бар алюмосиликаттардың типтік құрылымына сәйкес келетін $2\theta \approx 8^\circ - 30^\circ$ диапазонында көрінеді.

3 кесте – Рентгендік дифракция анализінде анықталған үлгінің фазалық құрамы

Компонент атауы		Формуласы	Массалық үлесі, %
А	Кварц	SiO_2	54.7
Ә	Цеолит	SiO_2	8.39
Б	Каолинит	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	36.91

Кешенді физика-химиялық талдау деректерінен Құндыбай кен орнының кені құрамында сазды (аморфты) кремний диоксиді түріндегі глиноземді, кремнийлі, яғни қос қаттылы, ультрадисперсті, бөлшектенуі қиын екенін және дәстүрлі әдісті қолдана отырып, бағалы компоненттерді механикалық (гравитациялық) немесе флотациялық байытуға бейім емес екенін білдіреді.

Ауыр көмірсутек шикізаты ретінде келесі құрамдағы (мг/кг) гудрон да пайдаланылды: V – 200; Ni – 65; Fe – 54; және S – 1,97%.

Химиялық адсорбентті дайындау үшін бастапқы кен саз және құм фракцияларына бөлінді, содан кейін алынған саз материалы кептірілді. Кептірілген үлгі сульфаттануға және қышқылмен шаймалауға ұшырады. Алынған кек 110°C температурада кептірілді, содан кейін $700-750^\circ\text{C}$ температурада өнімді белсендіруге ұшырады.

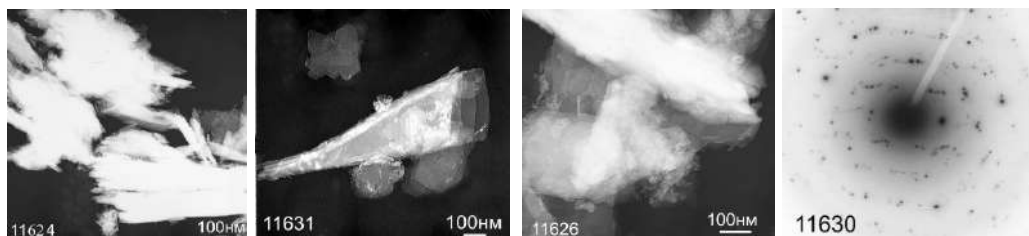
Нәтижелер және талқылау

Бастапқы алюмосиликаттарының негізгі минералдары-каолинит, слюда, кварц, (3-сурет) мазмұны мен формалары олардың жеке фракцияларға мәжбүрлі түрде шоғырлануы үшін өте қолайлы. Қоспа минералдарының арасында гематит, магнетит, ильменит, кальцит, опал бар. Темір оксидтері мен гидроксидтері, алюмосиликаттар сияқты, кремний диоксиді мен глинозем микроскоппен көзбен бір-бірінен ажыратылмайды, өйткені бұл минералдардың оптикалық қасиеттері өте ұқсас және каолинит дәндерінің мөлшері 0,063 мм-ден аспайды.

Cu-Pd торында, көміртекті (аморфты) пленкада (ЖЭМ) (жарықтандырғыш)-JEM-100 SX құрғақ бөлшектеу әдісімен қолдану арқылы электронды микроанализ зерттеулері жүргізілді. Үлгінің әр бөлшегінен микродифракциялық үлгіні берді.

Ұнтақта кем дегенде үш түрдің бөлшектері бар. Бөлшектердің көп бөлігі ине тәрізді (№ 11631), олар көбінесе оралған пленкалардан түзіледі (№ 11631). Инелердің өлшемдері ені 100-120 нм және ұзындығы 1-2 мкм дейін. Пленкалар – бұйыштары 1 мкм-ге дейінгі пластинкалар. Құрамында кеуекті бөлшектері бар агрегаттар (№11626) пленка тәрізді бөлшектерден, әсіресе ине тәрізді бөлшектерден кішірек. Негізгі массадағы бөлшектер кристалдық құрылымы(№ 11630). Электронды микрографияда түйіршіктердің түрлерімен қатар, осы қатардағы минералдарға тән алтыбұрышты қабыршақтардың бар екенін анық байқалады (1-сурет). Алтыбұрышты парақшалар әр уақытта тұрақты бола бермейді және көбінесе жиектері қиғаш болады, бұл тісті көрініс береді. Кейбір жағдайларда қабыршақтардың бүйір қырлары негізгі жазықтықтарына қатысты қиғаш (әртүрлі бұрыштарда) болады. Кейбір ірі бөлшек-

тердің бетінде алтыбұрыштардың кішірек контурлары түзіліп алтыбұрышты фигуралардың торын құрайды, бұл каолиниттің бұрынғы кристалдық құрылымдарына негізделген, реттелген құрылымдардың дамуын көрсетеді. Алтыбұрышты пішіндердегі микробөлшектер кескінінің әртүрлілігі және олардың арасында жыртылған қабыршақтардың болуы бұл саз минералының кристалдық құрылымының біркелкі емес жетілуін көрсетеді.



3 сурет – Бөлшектердің әр түрінен алынған морфологиялық суреттері және үлгінің микродифракциясы

Бастапқы кеннің қарастырылып отырған үлгісіндегі пластиналық бөлшектерінің кең ауқымына сәйкес, каолиниттің классикалық түрімен қатар, оның түрлері – дикит, накрит және галлуазит кездеседі. Микроморфологиялық тұрғыдан алғанда, дикит негізгі беткі жазықтық бойымен үлкен алтыбұрышты пішіндерді құрайтын жақсы кесілген шеттері бар қабыршақтармен сипатталады. Сынамалардағы бұл түзілімнің мөлшері аз және ықтималдық сипатқа ие.

Төмен температуралы сульфаттау теориясының қазіргі жағдайын талдау оның күрделі, гетерогенді физика-химиялық процесс екенін көрсетті, оның химиясы мен механизмі өзгермелі және процесс жағдайларына, минералды шикізаттың жеке қасиеттері мен құрамына байланысты.

Алюмосиликат бөлігінің термогравиметриялық өлшеулеріне сүйене отырып, күкірт қышқылының негізгі бөлігі қиын бөлінетін силикаттарды сулау үшін пайдаланылатыны белгілі болды – сондықтан қабатты алюмосиликаттарды төмен температурада сульфаттау процесін 150 °C-тан төмен температурада және 10%-дан төмен сулау үшін күкірт қышқылын тұтынуда жүргізу алюминийдің күтілетін экстракциясын қамтамасыз етпейді.

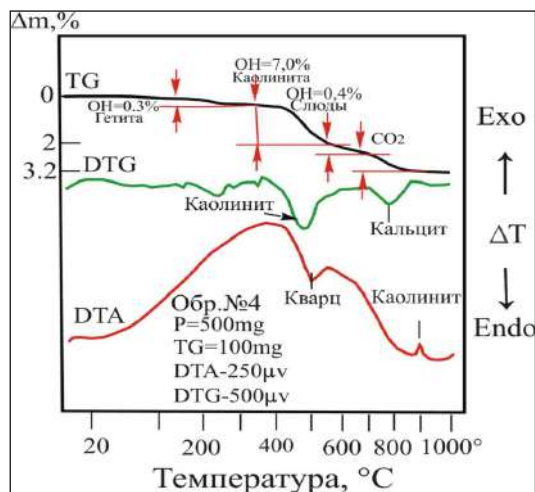
Зерттеліп жатқан кен сілтілік алюмосиликаттардың жоғары құрамымен сипатталатынын, күкірт қышқылын тұтынуды 12%-ға дейін арттыруды талап ететінін атап өткен жөн, ол басқа қышқылға бай компоненттерді: кальций мен барий карбонаттарын және сілтілік металл оксидтерін, әсіресе K_2O еріту үшін қолданылады. Материал күкірт қышқылымен толығымен қаныққан кезде, кен бөлшектеріндегі және ерітіндідегі күкірт қышқылының концентрациясы арасында тепе-теңдік орнайды. Жоғары ылғалдылық пен кеуектілікпен сипатталатын кенді қышқылмен сіңірілуі кезінде күкірт қышқылы алюмосиликат бөлшектерінің тесіктері мен жарықтарын толтырып, суды ығыстырып, температураның жоғарылауына әкеледі.

Төмен температуралы сульфаттау процесінің тән ерекшелігі- оның жоғары активтену энергиясы. Сондықтан сульфаттану жылдамдығына әсер ететін ең тиімді параметр температура болып табылады. Бастапқы компоненттерді дайындау мате-

риалды тазартуға және оны қажетті ылғалдылыққа дейін кептіруден тұрады. Бұл кезеңде химиялық адсорбенттің одан әрі сапасына теріс әсер ететін шикізаттың қажетті фазалық түрленулері орын алады, ұшқыш компоненттер алынып тасталады және артық пластикалық қасиеттерді жою үшін күйдіру жүргізіледі.

Алюмосиликаттардың қасиеттерін белсендіру немесе өзгерту үшін қолданылатын және үнемі жетілдіріліп отыратын әдістердің алуан түрлілігіне қарамастан, саз минералдарын белсендіру әдістерінің бірнеше жалпы топтарын анықтап өтуге болады. Оларға механикалық белсендіру (каолинитті ұнтақтау), термиялық, химиялық (қышқылдарды, сілтілерді, тұздарды және т.б. пайдалана отырып) және физикалық белсенділік (магнит өрісінің әсері) жатады. Сонымен бірге аралас әдістер болуы мүмкін, мысалы, механохимиялық және термохимиялық белсендіру.

Дифференциалды термоаналитикалық қисық және термогравиметриялық өлшемдер үлгіде кварцтың <40%, каолиниттің – 50%, гидрослюданың – 4,4%, хлориттің <1%, гетиттің – 1,6% және термиялық инертті минералдардың <5% болатынын көрсетті. Қыздыру процесінде бастапқы кенді құрайтын осы фракцияның компоненттерінің термиялық сипатында ешқандай ерекшеліктер байқалмаған.



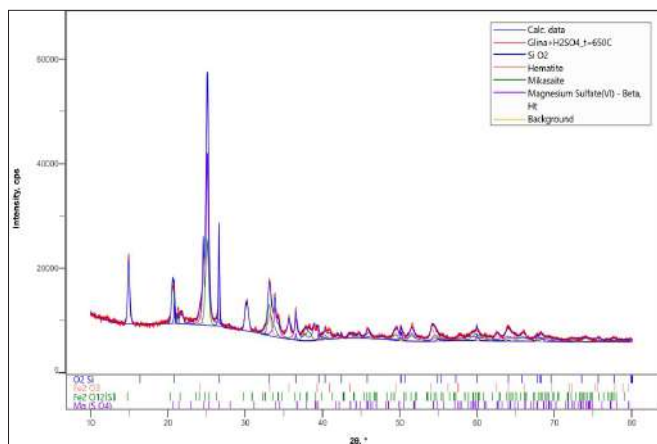
4 сурет – Құм фракциясының туынды диаграммасы - (0,25+0,1). Минералды құрамы: кварц <80%, каолинит –12,1%, слюда – 2,5%, гетит – 1,6%, кальцит – 1,8%, ТІМ –5%

ДТА-ТГ-ДТГ талдау нәтижелері үлгіде гидроксильді және карбонатты қосылыстардың бар екенін растайды, сондай-ақ каолинитті дегидроксилденуді аяқтау және құрылымды айтарлықтай жоғалтпай реактивті метакаолин түзу және белсенді адсорбциялық орындарды сақтау үшін оңтайлы термиялық белсендіру температурасы диапазонын – 600-ден 700 °C-қа дейін – анықтауға мүмкіндік береді.

200 °C-қа дейін физикалық адсорбцияланған ылғалдың жойылуына және минералды беттің дегидратациясына байланысты салмақтың аздап төмендеуі байқалады; 250 °C шамасында гетиттен гидроксильді топтардың жойылуына байланысты салмақтың аздап өзгеруі байқалады (ОН ≈ 0,3%); 400-550 °C диапазонында каолинитті (ОН ≈ 7%) дегидроксилденуімен байланысты қарқынды эндотермиялық төмендеуі байқалады, бұл метакаолиннің пайда болуына әкеледі; 600 °C шамасында слюданы

дегидроксилденудің әлсіз шыңы ($\text{OH} \approx 0,4\%$) байқалады; $700-850^\circ\text{C}$ диапазонында кальциттің ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) ыдырауына сәйкес келетін CO_2 бөлінеді болады; 900°C жоғары температурада каолиниттің қайта кристалдануы басталады, жоғары температуралы фазалар (муллит, кварц) пайда болады.

Реакторға 100 г күйдірілген және ұсақталған саз үлгісі тиелді, содан кейін бөлме температурасында 1 литр 15% H_2SO_4 ерітіндісі қосылды, ал қоспа $80-90^\circ\text{C}$ дейін қыздырылды. Өңдеу 3 сағат бойы қарқынды араластырумен (~ 300 айн/мин) жүргізілді, қатты және сұйық фазалардың үлгілері кинетикалық бақылау үшін 30, 60, 120 және 180 минуттан кейін жиналды. Реакция аяқталғаннан кейін суспензия $\sim 40^\circ\text{C}$ дейін салқындатылды, содан кейін пульпа сүзіліп, қатты және сұйық қалдықтар бөлінді. Алынған тұнба сүзіндінің рН мәні $\sim 6,5-7,0$ жеткенше және өткізгіштік фондық мәнге жақын болғанша бірнеше порция сумен жуылды; бақылау рН өлшегішті пайдаланып жүргізілді.



5 сурет – Фазалық құрамды анықтау үшін XRD әдісімен алынған рентгенограмма

Тазартылған қатты қалдық 105°C температурада тұрақты салмаққа дейін кептірілді, содан кейін құрылымды тұрақтандыру және беткі ауданды ұлғайту үшін $450-600^\circ\text{C}$ температурада 2-4 сағат бойы қосымша термиялық белсендіру жүргізілді. Алынған белсенді материал рентгендік дифракция (XRD) талдауына ұшырады.

4 кесте – XRD әдісімен анықталған үлгінің фазалық құрамы

Компоненттер атауы	Формуласы	Массалық үлесі, %
Кремний оксиді	SiO_2	7.23
Гематит	Fe_2O_3	12.07
Микасаит	$\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{S}_3$	30.3

Рентгендік фазалық анализ (РФА) нәтижелері көрсеткендей, алынған материал метакаолин минералына негізделген белсенді компоненттің түзілуі үшін қажетті күтілетін сипаттамаларға сәйкес келмейді. Бұл нәтиже бастапқы каолиниттің метакаолинге толық емес өзгергендігін көрсетеді, бұл дегидроксияцияның жеткіліксіз дәрежесімен немесе қажетті құрылымның қалыптасуына кедергі келтіретін қоспа фазаларының (кварц, иллит және т.б.) болуымен байланысты болуы мүмкін. Сонымен қатар, екінші реттік силикат қосылыстарының түзілу ықтималдылығы құрамдағы

бос алюминий оксидінің үлесінің төмендеуіне әкеледі. Бұл ауытқулар материалды химиялық адсорбент ретінде одан әрі пайдалану мүмкіндігін шектейді.

Қышқылдық сульфаттандырудан және саз шикізатын сілтісіздендіруден кейін алынған материал 700-750 °C температурада 1 сағат бойы термиялық өңделді. Бұл кадам кеуекті құрылымды ашу және бетті белсендіру үшін маңызды, бұл материалды адсорбент ретінде тиімді пайдалану үшін қажет.

Аталған температура диапазонында бірнеше өзара байланысты процестер жүреді:

1. Қалдық сульфат пен гидроксил топтары 600 °C жоғары қыздырылған кезде жойылады:

2. Бұл қосымша кеуектердің пайда болуына ықпал ететін газ тәрізді өнімдердің (H_2O , SO_3) бөлінуімен қатар жүреді.

3. Аморфизация және құрылымдық қайта құру. 700-750°C температурада минералдардың айтарлықтай бөлігі аморфты күйге өтеді. Бұл процесс қалдық кристалды аймақтардың бұзылуына және жаңа белсенді орындардың пайда болуына байланысты материалдың меншікті беткі ауданын арттырады.

4. Кеуектіліктің дамуы. Ұшқыш компоненттердің бөлінуі молекулаларға адсорбенттің белсенді орталықтарына қол жеткізуді қамтамасыз ететін дамыған мезо- және макрокеуек жүйесінің пайда болуына әкеледі. Мұндай кеуектердің пайда болуы ауыр көмірсутек шикізатынан күкірт, ванадий, никель және темір қосылыстарын селективті түрде ұстау үшін өте маңызды.

Осылайша, сульфаттау және сілтісіздендіруден кейін термиялық күйдіру екі функцияны орындайды: (1) құрылымдық – минералды аморфты және жоғары белсенді күйге айналдыру; (2) текстуралық – кеуекті құрылымды ашу және тұрақтандыру. Нәтижесінде меншікті бетінің ауданы ұлғайтылған және кеуектердің оңтайлы таралуы бар материал түзіледі, бұл оның адсорбциялық процестердегі тиімділігін тікелей арттырады.

Төменде белсенді компоненттің меншікті бетінің ауданы мен кеуек көлемінің нәтижелері келтірілген.

5 кесте – Белсенді компоненттің меншікті бетінің ауданы, меншікті көлемі және орташа кеуек өлшемі

Үлгі	Меншікті беті, m^2/g	Кеуекті меншікті көлемі, cm^3	Кеуектің орташа өлшемі, Å	Үлгі массасы, г
Химиялық адсорбент	250-275	0,75	48	0,15

5-кестеде БЭТ анализі бойынша анықталған модификацияланған материалдың (химиялық адсорбент) текстуралық сипаттамаларын анықтау нәтижелері көрсетілген. Алынған үлгі үшін меншікті беткі ауданы 250-275 m^2/g құрайды, бұл дисперсияның жоғары дәрежесін және айтарлықтай дамыған кеуек жүйесін көрсетеді. Кеуектердің меншікті көлемі 0,75 cm^3/g құрайды, бұл қолжетімді кеуек кеңістігінің айтарлықтай көлемін көрсетеді. Кеуектің орташа диаметрі 48 Å, бұл материалды мезокеуекті адсорбент ретінде жіктеуге мүмкіндік береді. Талдауға арналған үлгі салмағы 0,15 г болды, бұл өлшеулердің дәлдігін көрсетеді.

Салыстыру үшін, бастапқы саздың параметрлері айтарлықтай төмен болды: меншікті беткі ауданы 15-20 m^2/g аспады, кеуектің меншікті көлемі 0,05-0,08 cm^3/g

диапазонында болды, ал орташа кеуек диаметрі 20 Å-ден төмен болды, бұл оның адсорбент ретінде нашар жарамдылығын көрсетеді.

Осылайша, жүргізілген модификация кезеңдері - қышқылды сульфаттау, сілтісіздендіру және кейіннен 650-750 °C температурада күйдіру - дамыған мезокеуек жүйесі бар аморфты құрылымның қалыптасуын қамтамасыз етті, нәтижесінде меншікті беткі аудан 10 еседен астам артты және кеуек кеңістігі айтарлықтай кеңейді. Бұл көмірсутек шикізатынан күкірт, ванадий, темір және никель қосылыстарын тиімді ұстай алатын жоғары белсенді химиялық адсорбент алу үшін таңдалған активтендіру әдісінің тиімділігін растайды.

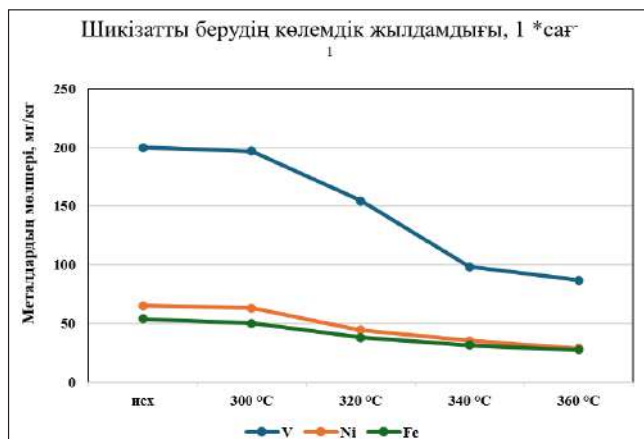
Ауыр мұнайды деметализациялау қондырғысында химадсорбенттің адсорбциялық қасиеттерін зерттеу бойынша бірқатар эксперименттер жүргізілді.

6 кесте – Температураға байланысты металдарды бөліп алу

Шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы, ч ⁻¹	Металдардың мөлшері, мг/кг			Күкірт мөлшері, %	Металдарды жою дәрежесі, %		
	V	Ni	Fe	S	V	Ni	Fe
Деметалдану процесінің температурасы, T = 300 °C							
Бастапқы	200	65	54	1,97			
1	196,5	63	52	1,97	1,75	3,08	3,70
2	198,2	65	47	1,95	0,90	0,00	12,96
3	195,7	61	51	1,96	2,15	6,15	5,56
Деметалдану процесінің температурасы, T = 320 °C							
Бастапқы	200	65	54	1,97			
1	157	46	40	1,6	21,5	29,23	25,93
2	146	42	38	1,48	27,00	35,38	29,63
3	160	45	36	1,8	20,00	30,77	33,33
Деметалдану процесінің температурасы, T = 340 °C							
Бастапқы	200	65	54	1,97			
1	98	35	32	1,72	51	46,15	40,74
2	102	37	31	1,67	49,00	43,08	42,59
3	95	34	32	1,7	52,50	47,69	40,74
Деметалдану процесінің температурасы, T = 360 °C							
Бастапқы	200	65	54	1,97			
1	87	28	27	1,36	56,5	56,92	50,00
2	85	28	29	1,56	57,50	56,92	46,30
3	88	30	26	1,4	56,00	53,85	51,85

Бастапқы деректерден процестің температурасы 300-ден 360 °C-қа дейін көтерілгенде металдардың жойылу дәрежесінің (V, Ni, Fe) табиғи түрде жоғарылауы байқалады, бұл термодинамикалық тұрғыдан қолайлы адсорбция жағдайларын және модификацияланған алюмосиликат адсорбентінің кеуектеріне диффузияның жақсаруын көрсетеді.

300 °C температурада ванадийдің жойылуы тек 0,9-2,15% құрайды; 320 °C температурада тиімділік 20-27% дейін артады; 340 °C температурада 49-52,5% дейін жетеді; ал 360 °C температурада 56-57,5% дейін жетеді. Осылайша, ванадийдің жойылуы температураның жоғарылауымен біртіндеп артады. Бұл кеуек диффузиялық



6 сурет – Өртүрлі температурада металдарды жою дәрежесі

кедергілердің және температураның жоғарылауымен белсендірілетін хемосорбциялық өзара әрекеттесулердің болуын растайды.

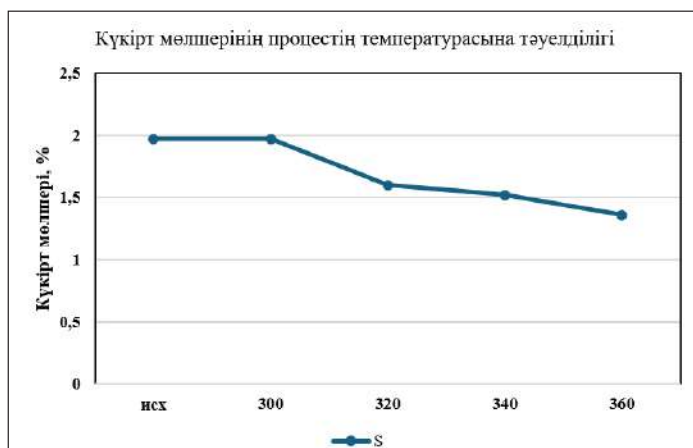
300 °C диапазонында Ni-дің жойылуы өте нашар (0-6%); 320 °C температурада жою жылдамдығы 29-36%; 340°C температурада 43-48% дейін артады; ал 360 °C температурада 54-57% дейін жетеді. Осылайша, Ni-дің жойылуы V-ға қарағанда сәл нашар, бірақ 360°C температурада ол салыстырмалы мәндерге жетеді.

Кинетикалық зерттеулер ауыр шикізаттан Fe алу тиімділігі температураның жоғарылауымен айтарлықтай артатынын көрсетті. Темірді кетіру жылдамдығы 300 °C температурада 13%-дан аспаса да, 320 °C температурада 26-30%-ға жетеді, 340 °C температурада 40-43%-ға дейін артады және 360 °C температурада ең жоғары 50-52%-ға жетеді. Бұл Fe қосылыстарының адсорбциясы мен сіңірілуі тек салыстырмалы түрде жоғары температурада ғана белсендірілетінін көрсетеді, бұл диффузиялық кедергілерді жеңумен де, органометалл кешендеріндегі күшті темір координациялық байланыстарының бұзылуымен де байланысты.

Осылайша, темірдің сипаты процесс температурасына айқын тәуелділікті көрсетеді және алынған химиялық адсорбенттердің сорбциялық қасиеттерін белсендірудегі термиялық факторлардың негізгі рөлін растайды.

Зерттеулерден алынған нәтижеде алюмосиликат химиялық адсорбенттерін қолдана отырып күкіртсіздену дәрежесі деметаллизация процестеріне қарағанда айтарлықтай әлсіз екенін көрсетті. 300 °C температурада мұнайдың күкірт мөлшері практикалық түрде өзгеріссіз қалады (1,95-1,97%). Температураның жоғарылауымен орташа төмендеу байқалады: 320°C температурада 1,48-1,80%-ға дейін, 340 °C температурада 1,67-1,72%-ға дейін және 360 °C температурада 1,36-1,56%-ға дейін. Сонымен, күкірт мөлшерінің максималды төмендеуі бастапқы мәнге қатысты шамамен 30%-ды құрай отырып металдарды жою көрсеткішімен салыстырғанда айтарлықтай төмен мәнді көрсетті.

Алынған нәтижелер зерттелген температура жағдайында адсорбенттің металл қоспаларына қатысты басым селективтілік көрсететінін, ал органикалық күкірт қосылыстарын тиімді жою үшін қатаң жағдайларды немесе қосымша белсендендіру әдістерін қолдануды қажет ететінін растайды.



7 сурет – Өртүрлі температурадағы күкіртті жою дәрежесі

Қорытынды

Химиялық адсорбенттің физика-химиялық зерттеулер жасалынды, сондай-ақ көмірсутек шикізатынан ауыр металдарды жою бойынша сынақтар жүргізілді. Алынған химиялық адсорбенттің меншікті беті 250-275 м²/г құрайды, бұл дисперсияның жоғары дәрежесін және айтарлықтай дамыған кеуек жүйесін көрсетеді. Кеуектің меншікті көлемі қолжетімді кеуек кеңістігінің айтарлықтай көлемін көрсететін 0,75 см³/г құрады. Орташа кеуектің диаметрі 48 Å құрап материалды мезокеуекті адсорбент ретінде жіктеуге мүмкіндік береді.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде алынған алюмосиликат химиялық адсорбенттерін қолдана отырып күкіртсіздену дәрежесі деметаллизация процестеріне қарағанда айтарлықтай әлсіз екенін көрсетті. 300 °C температурада мұнайдағы күкірт мөлшері іс жүзінде өзгермейді (1,95 - 1,97%). Температура жоғарылаған сайын орташа төмендеу байқалады: 320 °C температурада 1,48 - 1,80%-ға дейін, 340 °C температурада 1,67-1,72%-ға дейін және 360 °C температурада 1,36-1,56%-ға дейін.

Осылайша, күкірттің мөлшерінің максималды азаюы бастапқы мәнге қатысты шамамен 30%-ды құрайды, бұл металдарды жою көрсеткіштерімен салыстырғанда айтарлықтай төмен. 🌐

Зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырды. (Программа BR24992812 Мұнай-химия, машина және аспап жасау өнеркәсібіндегі технологиялық жабдықтарды коррозияға қарсы кешенді қорғауға бағытталған материалдар мен технологияларды әзірлеу).

ӘДЕБИЕТ

1. Аргинбаева Г. М., Медебаева А. Б. Закономерности развития нефтегазовой отрасли как способа обеспечения эффективности использования недр в Республике Казахстан // Вестник Университета Туран. – 2017. – № 2. – С. 230-234. [Arginbaeva G. M., Medebaeva A. B. Zakonomernosti razvitiya neftegazovoy otrasli kak sposoba obespecheniya effektivnosti ispolzovaniya neдр v Respublike Kazakhstan // Vestnik Universiteta Turan. – 2017. – No. 2. – S. 230-234.]

2. Kaiser M. J., Pulsipher A. G. A review of the oil and gas sector in Kazakhstan // *Energy Policy*. – 2007. – Vol. 35. – No. 2. – P. 1300–1314. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2006.03.020>
3. Chacon-Patino M. L. et al. Vanadium and nickel distributions in selective-separated n-heptane asphaltenes of heavy crude oils // *Fuel*. – 2022. – Vol. 312. – P. 122939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122939>
4. Zhang W. et al. Determination of vanadium, iron, and nickel in petroleum coke by laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2021. – Vol. 177. – P. 106076. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106076>
5. Мустафина Э. А., Полетаева О. Ю., Мовсумзаде Э. М. Тяжелые металлоносные нефти и их деметаллизация // *Нефтегазохимия*. – 2014. – № 4. – С. 15–18. [Mustafina E. A., Poletaeva O. Yu., Movsumzade E. M. Tyazhelye metallonosnye nefi i ikh demetallizatsiya // *Neftegazokhimiya*. – 2014. – No. 4. – S. 15–18.]
6. Сафаров А. Х. Снижение техногенной нагрузки на окружающую среду отходов нефтехимического производства // *Дисс. на соис. учен. степ. док. тех. наук., по спец.* – 2019. – Т. 3. [Safarov A. Kh. Snizhenie tekhnogennoy nagruzki na okruzhayushchuyu sredu otkhodov neftekhimicheskogo proizvodstva // *Diss. na sois. uchen. step. dok. tekhn. nauk., po spets.* – 2019. – T. 3.]
7. Svyatchenko A. V. et al. Using leaves and needles of trees as sorption materials for the extraction of oil and petroleum products from solid and water surfaces // *Environmental and Construction Engineering: Reality and the Future: Selected Papers*. – Springer International Publishing, 2021. – P. 299–306. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-75182-1_40
8. Хайрудинов И. Р. и др. Разработка технологии и комплексной установки переработки нефтебитумных пород // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. – 2011. – № 3. – С. 24–28. [Khayrudinov I. R. i dr. Razrabotka tekhnologii i kompleksnoy ustanovki pererabotki neftebitumnykh porod // *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompaniy*. – 2011. – No. 3. – S. 24–28.]
9. D. Atoufi H., Lampert D. J. Impacts of oil and gas production on contaminant levels in sediments // *Current pollution reports*. – 2020. – Vol. 6. – P. 43–53. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40726-020-00137-5>
10. Song J., Huang Z., El-Din M. G. Adsorption of metals in oil sands process water by a biochar/iron oxide composite: Influence of the composite structure and surface functional groups // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 421. – P. 129937. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129937>
11. Peprah B. A. et al. Selective hydrogenation and defunctionalization of heavy oil model compounds using an unsupported iron catalyst // *Fuel*. – 2023. – Vol. 333. – P. 126184. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126184>
12. Gharby S. Refining vegetable oils: Chemical and physical refining // *The Scientific World Journal*. – 2022. – Vol. 2022. – No. 1. – P. 6627013. DOI: <https://doi.org/10.1155/2022/6627013>
13. Zhang X. et al. Review of Molybdenum Disulfide Research in Slurry Bed Heavy Oil Hydrogenation // *ACS omega*. – 2023. – Vol. 8. – No. 21. – P. 18400–18407. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c02029>
14. Bandura L. et al. Synthesis of zeolite-carbon composites using high-carbon fly ash and their adsorption abilities towards petroleum substances // *Fuel*. – 2021. – Vol. 283. – P. 119173. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119173>
15. Golubeva O. Y. et al. Aluminosilicate nanosponges: Synthesis, properties, and application prospects // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – No. 22. – P. 17008–17018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02122>