

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 87 – 91

**PERSPECTIVES OF USE OF DRILLING FOR OIL
AND OIL-PROCESSING PLANT'S WASTE-SULFUR
IN PRODUCTION OF TECHNICAL RESIN****G. Z. Turebekova¹, A. S. Naukenova¹, Z. I. Bagova¹, P. M. Zharylkasyn¹,
S. A. Sakibayeva¹, A. A. Sadenova¹, Sh. K. Shapalov¹, M. S. Kurmanbayeva²**¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,²Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: g.ture@mail.ru

Keywords: Emergency situations, mudflows, reinforced compositional materials, mudflow constructions, and strength of constructions to bend.

Abstract. There are considered information about development optimal composition of compound materials with industrial waste using, differed with high strength on bend for mudflow-protective constructions material using on people protection of the high-mountain areas of the Republic of Kazakhstan at the emergency situations of natural character in the article.

For resolution of the problem of the work the following main tasks were solved: learning of variety of the mudflow constructions; learning mechanism of destroying of mudflow-protective constructions; development of technology of the compositional material with Portland cement, waste of electric-thermo phosphoric slag production, mineral wool and slate-pipe production application, calculation and determination of optimal compound of the raw mixture, which strength of mudflow constructions on bend improvement, length of exploitation period, mathematical method of experiment planning.

The experimental works with physical-chemical methods complex application: X-ray-phase, analytical, electron-microscopic with electron-solution microscope JSM 63-90 LV, JED-2300 "Analysis station" Japanese firm JOEL. It is established optimal compound and shown calculation meanings for compositional material with the aim of strengthened mudflow-protective constructions manufacturing.

УДК 661.2

**ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ СЕРЫ –
ОТХОДА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНИЧЕСКИХ РЕЗИНАХ****Г. З. Туребекова¹, А. С. Наукенова¹, З. Багова¹, П. М. Жарылкасын¹,
С. А. Сакибаева¹, А. А. Саденова¹, Ш. К. Шапалов¹, М. С. Курманбаева²**¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан,²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: сера, полимерная сера, тенгизская сера, сернистые соединения, химические соединения, серная пыль, сульфид серы, каучук, резиновые изделия, вулканизаты, вулканизирующий агент.

Аннотация. В статье рассматриваются сведения о разработке оптимального состава композиционных материалов с использованием отходов промышленности, отличающийся высокой прочностью на изгиб, для изготовления конструкций селезащитных сооружений по защите населения высокогорных районов Республики Казахстан при чрезвычайных ситуациях природного характера.

Для решения поставленной цели работы решались следующие задачи: изучение разновидностей селезащитных сооружений; изучение механизма разрушения селезащитных сооружений; разработка технологий композиционного материалов с использованием портландцемента, отходов производства электротермофос-

фора, минеральной ваты и шиферно-трубного производства; расчет и определение оптимального состава сырьевой смеси композиционных материалов, повышающих прочность селезащитных сооружений на изгиб, длительность эксплуатационного срока, методом математического планирование экспериментов.

Проведение экспериментальных работ с применением комплекса физико-химических методов: рентгенофазного, аналитического, электронно-микроскопического с помощью электронно-растрового микроскопа JSM 63-90 LV, JED-2300 "Analysis station" японской фирмы JOEL. Установлен оптимальный состав и представлены расчетные значения для композиционных материалов с целью изготовления прочных на изгиб селезащитных сооружений.

Введение. Особенности Тенгизского месторождения: высокое внутрипластовое давление и высокая концентрация сероводорода требуют решения сложнейших технических и технологических задач. Особенно решения экологических проблем утилизации серы.

Высокий уровень содержания меркаптана в тенгизской сырой нефти является наиболее серьезной проблемой, хотя сера является одной из постоянных частей нефти и содержится главным образом в виде органических сернистых соединений, а содержание общей серы относительно не высокое от 0,51 до 0,8 мас. %. В процессе очистки сырой нефти от сероводорода ТШО производит элементарную серу, которая является в Тенгизе результатам переработки «кислых» нефти и газа, обозначающих содержание в них сероводорода. Из года в год растут искусственные «горы» серных массивов, около 69 кг серы на 1 тонну добытой нефти. Гигантские объемы отходов нефтедобычи - серы (сегодня в «серных картах» хранится более 8 млн. тонн продукта) вызывает серьезную озабоченность экологов и местного населения, так как при местных климатических условиях сера может перейти во многие серные соединения [20]. При комнатной температуре сера слабо окисляется, но под сильным воздействием ультрафиолетовых лучей на Тенгизе процесс окисления идет достаточно активно, вероятно с образованием кроме серной кислоты различных оксидов серы. Тем более что массивы серы расположены в санитарно-защитной зоне Тенгизского газоперерабатывающего завода, загазованной зоне, находящихся под влиянием отходящих факельных газов, содержащих углерод, водород различные металлы и многое другое. Их действие усиливается, когда ветры направлены в сторону участка хранения серы [3]. Для окисления серы, особенно в летнее время созданы «идеальные условия»: открытая поверхность массива серы, свободный доступ кислорода, наличие природного катализатора – сильных ультрафиолетовых лучей. На контакте атмосфера – сера могут возникнуть микрзоны выветривания различной интенсивности по всей поверхности массивов серы, и при постоянном сильном ветре частицы серы могут разноситься по воздушному бассейну на значительные расстояния. При этом они могут оседать на поверхность земли, воды или вступать в реакции с другими химическими соединениями, переходя при это в новые вредные вещества [19]. Поэтому главными проблемами, возникающих при добыче нефти на Тенгизе является опасность загрязнения почвы и грунтовых вод, распространение серной пыли, а также поступление сульфида серы в атмосферу. В этой связи правительство Казахстана поставило перед ТШО задачу ликвидировать накопившиеся запасы. Очевидно, что по мере увеличения добычи нефти (по прогнозам добыча нефти возрастет с 12 до 20 млн т в год) проблема утилизации серы будет все более острой [1, 2].

В практике мировой нефтяной и газовой промышленности используют в основном три способа получения твердой серы: чешуйчатая, гранулированная и комовая. На Тенгизе сера выделяется в жидком виде. Поиск применения серы ведется во многих странах мира и одним из перспективным направлением признано использование ее при производстве резин [18]. Много элементарной серы потребляет резиновая промышленность - для вулканизации каучуков. Сера, входящая в вулканизирующую группу, обеспечивает вулканизацию, т.е. превращение пластичной и вязкоупругой резиновой смеси в высокоэластичную резину в результате образования единой пространственной сетки с атомами серы, соединяющей химическими связями отдельные макромолекулы каучука [4].

Сера является основным агентом вулканизации для большинства резиновых изделий, в том числе шин. К ее качеству и химическому составу предъявляются особые требования, к которым в первую очередь относятся высокая степень чистоты продукта (минимальное содержание вредных примесей – металлов переменной валентности) и высокая степень дисперсности. Эти характеристики определяют вулканизационную активность серы, ее диспергируемость в каучуке, технологические и технические свойства резиновых смесей и резин [5].

Постоянно возрастающие требования к качеству шин обуславливают необходимость создания эффективных компонентов резиновых смесей. Особенно большое внимание уделяется разработке

вулканизирующих агентов. Еще в начале 80-х годов прошлого столетия появилась полимерная сера, которая быстро стала применяться на предприятиях, выпускающих шины и резино-технические изделия [6, 7].

Методы исследования. Нами проведены исследования и в данной работе представлены результаты экспериментов по возможности применения полимерной серы, полученной из отходов нефтепереработки. Полимерная сера позволяет снизить количество серы в рецептуре не снижая при этом скорость вулканизации, что приводит, в конечном счете к повышению качества резин. Применение полимерной серы позволяет также возможность регулировать эластические свойства получаемых резин. Предварительно тенгизскую серу, содержащую много примесей, очищали и переводили в полимерное состояние. Полимерную серу получали из расплава при резком охлаждении расплавленной серы в закалочной среде. Полимерная сера получается в виде дисперсного порошка светло-желтого цвета [11].

В резиновые смеси сера полимерная вводилась для частичной или полной замены технической серы.

Технологический регламент № 12 «Л»-2004 г. производства легковых шин, ТОО «Интерконшина»; г. Шымкент, 2005 г.

Технологический регламент № 12 «Г»-2004 г. производства грузовых шин, ТОО «Интерконшина»; г. Шымкент, 2005 г.

Рецепты протекторных резиновых смесей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Рецепты резиновых смесей

Наименование	Масс. ч. на 100 масс. ч. каучука		Наименование	Масс. ч. на 100 масс. ч. каучука
СКИ-3	50		Ацетонанил Р	1,0
СКД	50		Октофор NN	2,0
Сера техническая	1,8		Смолы углеводородные	4,0
Сера полимерная	0-1,5		Воск ЗВИ	1,0
Сульфенамид М	1,5		Масло ПН-6Ш	4,0
Фталевый ангидрид	0,3		Диафен ФП	1,5
Белила цинковые	3,0		Технический углерод П 245	55,0
Стеариновая кислота	2,0			

Полимерную серу вводили на лабораторных вальцах в конце смешения, на второй стадии, в целях предотвращения преждевременной вулканизации. Проведенные опыты показали, что технология смешения, переработка резиновых смесей и вулканизация практически не отличается от стандартного режима, указанного в технологическом регламенте. Вулканизацию образцов проводили при температуре 155⁰С в течение 15 минут. Испытание образцов на старение проводили в автоклаве при температуре 393⁰К в среде насыщенного водяного пара при давлении 0,2 МПа в течение 40 часов, а также в аналогичных условиях при постоянном орошении 5%-ным водным раствором NaCl в течение 8 часов [12].

Результаты исследований

Таблица 2 – Физико-механические свойства протекторных резин

Показатели	Содержание полимерной серы масс. ч. на 100 масс. ч. каучука				
	эталон	0,5	1,0	1,3	1,5
Напряжение при удлинении 300%, МПа	8,5	8,9	8,7	8,6	8,5
Условная прочность при растяжении, МПа	20,0	19,9	20,7	20,8	21,2
Относительное удлинение при разрыве, %	650	650	643	644	645
Сопротивление раздиру, кН/м	70	72	68	68	75
Сопротивление многократному растяжению при удлинении 200%, тыс. цикл	4,2	3,05	5,5	5,6	4,8
Истираемость, кДж/м ³	45	48	45,7	45,9	44,5
Твердость по Шору А, усл. ед.	52	53	53	53	55

Обсуждение результатов

По результатам исследований показанных в таблице 2 наиболее оптимальная дозировка полимерной серы при которой достигается максимум основных физико механических свойств протекторных резин составляет 1,3 масс.ч. на 100 масс. ч. каучука. [15, 16] При этом в эталонном рецепте дозировка технической серы составляет 1,8 масс.ч. на 100 масс. Ч. Каучука, что на 0,5 больше чем при применении полимерной серы. Это, по видимому, объясняется тем что благодаря своей активности полимерная сера полностью вступает в реакцию вулканизации, образуя при этом довольно таки прочные серные мостики, благодаря которым происходит частичное повышение прочностных свойств вулканизатов при меньшей дозировке [13, 14].

Выводы. Таким образом, применение полимерной серы, полученной из отходов нефтепереработки позволяет улучшить физико-механические свойства шинных резин, решая при этом и экологическую проблему утилизации отходов нефтяной промышленности [17].

Источник финансирования исследований. *Источник финансирования исследования тенгизской серы, очистке и получении полимерной серы проводилось в научно-исследовательской лаборатории ИРЛПП ЮКГУ им. М. Ауезова. Источник финансирования исследования - ЮКГУ им. М. Ауезова.*

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Надиров Н.К. Тенгиз – море нефти – море проблем. Алматы: Гылым, 2003
- [2] Надиров Н.К., Зайкина Р.Ф., Зайкин Ю.А. и др. Современные методы сероочистки казахстанских нефтей // Проблемы нефтегазового комплекса: Материалы международной научно-технической конференции. Атырау, 5-6 декабря 2001г. Т.2, 456с.
- [3] Туребекова Г.З., Пусурманова Г.Ж., Сакибаева С.А., Оразымбетова А.О. Перспективы использования отхода нефтедобычи и нефтепереработки – серы в производстве технических резин// Инновация – 2015: Материалы международной научно-технической конференции. Ташкент, 23-24 октября 2015 г., С. 51-53
- [4] Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1998. – 509 с.
- [5] Калверт С., Трешоу М. и др. Защита атмосферы от промышленных загрязнений // Под ред Калверта С. – М.: Химия, 1988. – Т.1, Т.2. – 1470 с.
- [6] Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая химическая технология резин. – М.: Химия, 1978. – 527 с.
- [7] Горелик Р.А. и др. Минеральные наполнители резиновых смесей. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. -56 с.
- [8] Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана. В 2-х т. Алматы: Гылым, 1996
- [9] Ормистон Р.М., Кербер Дж.Л., Мазгаров А.М. Демеркапганизация сырой нефти Тенгизского месторождения// Нефть и газ Казахстана. 1997, № 2 С.71-83
- [10] Драйден Р.Л. Хранение комовой серы и охрана окружающей среды// Нефть и газ Казахстана. 1997, № 2. С.126-133
- [11] Сера – отходы производства или ценное ископаемое?//Cashian.202.С. 80-82
- [12] Кенжегалиев А. Экологическое состояние Тенгизского месторождения пути его оздоровления// Нефть и газ Казахстана. 1997, № 2. С.119-122
- [13] Нефтяная энциклопедия Казахстана. В 2-х т. Астана-Лондон, 1999
- [14] Б. В. Некрасов. Основы общей химии. – 3-е изд., исправленное и доп. – М.: Химия, 1973. – Т. 1. – 656 с.
- [15] Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. Производство сульфитной целлюлозы. –М.: «Лесная промышленность», 1976. – С. 151.
- [16] Ключников Н. Г. Неорганический синтез. М., Просвещение, 1971, С. 267–269
- [17] Н. С. Ахметов. Общая и неорганическая химия / Рецензент: проф. Я.А.Угай. – Москва: Высшая школа, 1981. – Т. 1. – 672 с.
- [18] Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: «Издательство иностранной литературы», 1961. – С. 695.
- [19] Глинка Н. Л. Общая химия. – М.: «Химия», 1977, переработанное. – С. 382. – 720 с.
- [20] Химическая энциклопедия: в 5 т. / Редкол.: Зефирова Н. С. (гл. ред.). – Москва: Советская энциклопедия, 1995. – Т. 4. – С. 319. – 639 с. – 20 000 экз. – ISBN 5–85270–039–8.

REFERENCES

- [1] Nadirov N. To. The Tengiz – sea of oil, sea of problems. Almaty: Gylym, 2003
- [2] Nadirov N. To., Zaykin R. F., Zaykin Yu. a. IDR. Modern methods of desulfurization of oils Kazakhstan// Problems of oil and gas complex: Materials of international scientific-technical conference. Atyrau, 5-6 December 2001. T.2, 456с.
- [3] G. Z. Turebekova, Pusermanov G. J., Sakibaev S. A., Orazymbetova A. O. prospects for the use of waste oil production and refining – sulfur in the production of technical rubbers// Innovation – 2015: Materials of international scientific-technical conference. Tashkent, 23-24 October 2015, Pp. 51-53
- [4] Rodionov A. I., Klushin V. N., Torocheshnikov N. With. The technique of environmental protection. – М.: Chemistry, 1998. – 509 p.

- [5] Calverts., Treshow M., etc. protection of the atmosphere from industrial pollution // ed Calvert S. – M.: Chemistry, 1988. – Т. 1, Т. 2. – С. 1470
- [6] Koshelev FF, Kornev A. E., Bukanov, A. M. General chemical technology of rubber. – M.: Chemistry, 1978. – 527 S.
- [7] R. A. Gorelik and other Mineral fillers of rubber mixtures. – M.: Tsniteneftehim, 1984. -56 C.
- [8] Nadirov N. To. Oil and gas of Kazakhstan. 2-НТ. Almaty: Gylym, 1996
- [9] Ormiston R. M., Kerber, J. L., Mazgarov A. M. Demercaptanization of crude oil Tenginskogo Deposit// Oil and gas of Kazakhstan. 1997, No. 2 P. 71-83
- [10] Dryden, R. L., Storage of solid sulphur and the environment// Oil and gas of Kazakhstan. 1997, No. 2. P. 126-133
- [11] Sulfur – production waste or valuable fossil?//Cashian.202.With. 80-82
- [12] kenzhegaliev A. Ecological condition of Tengiz mestorozhdenii ways of its improvement// Oil and gas of Kazakhstan. 1997, No. 2. Pp. 119-122
- [13] Petroleum encyclopedia of Kazakhstan. 2 Т. Astana-London, 1999
- [14] B. V. Nekrasov. Fundamentals of General chemistry. – 3rd ed., fixed and extra – M.: Chemistry, 1973. – Vol. 1. – 656 p.
- [15] Nepenin N. N. Technology of cellulose. The production of sulphite pulp. M: "Forest industry", 1976. – S. 151.
- [16] Klyuchnikov N. G. Neorganicheskie synthesis. Moscow, Prosveshchenie, 1971, Pp. 267-269
- [17] N. S. Akhmetov. General and inorganic chemistry / Rezedent: Professor J. A. Ugai. – Moscow: Higher school, 1981. – Vol. 1. – 672 p.
- [18] Remy, Course of inorganic chemistry. – M.: "Publishing house of foreign literature", 1961. – S. 695.
- [19] Glinka N. L. General chemistry. – M.: Chemistry, 1977, revised. – S. 382. – 720 p.
- [20] Chemical encyclopedia: in 5 volumes / editorial Board.:Zefirov N. S. (ed.) – Moscow: Soviet encyclopedia, 1995. – Т. 4. – S. 319. – 639 S. – 20 000 copies – ISBN 5-85270-039-8.

МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН ӨНДЕУ ӨНЕРКӘСІБІНДЕ КҮКІРТТІ ТЕХНИКАЛЫҚ РЕЗИНАДА ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ КӘДЕГЕ ЖАРАТУ МҮМКІНДІГІ

Г. З. Туребекова¹, А. С. Наукенова¹, З. Багова¹, П. М. Жарылқасын¹,
С. А. Сакибасва¹, А. А. Саденова¹, Ш. К. Шапалов¹, М. С. Курманбаева²

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,
²эль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: күкірт, полимерлі күкірт, теңіз күкірті, күкіртті қосылыстар, химиялық қосылыстар, күкірт шаңы, сульфид күкірті, каучук, резеңке бұйымдар, вулканизаттар, вулканизация агенті.

Аннотация. Осы жұмыста мұнай өндеу қалдықтарының - күкірттің - вулкандық жүйе үшін техникалық резеңке өндірісінде игеру мүмкіншілігін зерттеу нәтижелері келтірілген. Мұнайлы Солтүстік - Каспий аймағында, Қазақстан шетел компанияларымен бірге бірнеше перспективалық және ауқымды жобаларды жүзеге асырады. Тенгиз және аталмыш аймақтың басқа кен орындарының шикі мұнайы жоғары күкіртті болып табылады, яғни осындағы мұнайдың маңызды өзгешелігі ілеспе газда күкіртті сутектің зор мөлшері бар болып табылады. Шикі мұнайды тауар калпына келтіру үшін, ол тазаланады және нәтижеде элементарлық күкірт пайда болады. Мұнайды шығарудың артуымен күкірттің жинақталуы да өседі. Қазақстандық мұнайдан шығатын элементарлық күкірт-химиялық өнеркәсіптің индустриялық кәсіпорындары үшін құнды шикізат болып табылады. Алайда шынайы ақиқатқа сүйенер болсақ осы химиялық заттың негізгі көлемі әлі мұнай шығару нысандарының жанында тапталып тасталады. Тенгизде күкірт көлемді қатты блоктар түрінде әдейі жабдықталған алаңшықтарда, басқаша айтқанда - "күкірттің карталары", сақталады. Күкірттің шығырларда сақталуы - Канада, Мексика, Нидерландия, Польша және АҚШ сияқты елдерде қолданылатын бірден-бір әдіс.

Күкірт, техникалық резеңке бұйымының көпшілігі үшін вулканизацияның негізгі агенті болып табылады. Оның сапасы мен химиялық құрамына айрықша талап көрсетіледі, оның ішінде ең маңыздысы шикізаттың адалдығының (зарарлы қоспаның, айнымалы валенттіктің, металдардың ең төмен мөлшері) және дисперсиялық биік дәрежесі жатады. Осы мінездемелер күкірттің вулканизациялық белсенділігін, оның каучукта дисперсиялануы, резеңке қоспаның және резеңкелердің технологиялық және техникалық қасиеттерін анықтайды. Полимерлік күкірт рецептурадағы вулканизацияның жылдамдығын төмендетпей күкірттің санын төмендетуге мүмкіндік береді, ақыр соңында резеңке сапасының көтерілуіне алып келеді. Полимерлік күкірттің қолданысы, өндіріліп алынатын резеңкелердің икемділік қасиеттерін реттеуге мүмкіндік береді.

Мұнай қалдықтарынан шығатын күкірттің қолданысы, мұнай өнеркәсібінің қалдықтарын кәдеге жарату экологиялық мәселесін шешеді және дөңгелек резеңкелерінің физикалық-механикалық қасиеттерін жақсартады.

Поступила 03.12.2015г.