

ӘОЖ 661.2.+678.01:544.23
МРНТИ 61.31.29

КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫН ӨНДІРУ ЦЕХЫНЫҢ БАЛҚЫҒАН КҮКІРТҚҰРАМДЫ ҚАЛДЫҒЫН ОРГАНИКАЛЫҚ ҚЫШҚЫЛМЕН ӘРЕКЕТТЕСТІРІП КӘРІПТАС (ЯНТАРЬ) АЛУ

БЕКТЕНОВ Н.А., НУРЖИГИТОВА А.Т., САДИЕВА Х.Р.,
МАСАЛИМОВА Б.К., НУРЛЫБАЕВА А.Н.

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті

Аңдатпа: Теңіз мұнай-газ кенішіндегі мұнайдан бөлінген күкірттен Тараз қаласындағы ЖШС «Қазфосфат» Минералды тыңайтқыштар зауытында күкірт қышқылын алады. Күкірт қышқылын алу кезінде күкірттің құрамындағы органикалық заттар балқып қатты қалдық есебінде қалып қояды. Бұл мақалада күкірторганикалық қалдықтарды қайта өңдеу қарастырылған.

Түйінді сөздер: күкірт қышқылы, күкірторганикалық заттар, шайыр, кәріптас

ПОЛУЧЕНИЕ ЯНТАРЯ ПУТЕМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВЛЕННОГО СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА ЦЕХА ПО ПРОИЗВОДСТВУ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Аннотация: ТОО «Казфосфат» на заводе минеральных удобрений получают серную кислоту из гранулированной нефтяной серы Тенгизского месторождения. При получении серной кислоты органическое вещество, содержащееся в сере, остается расплавленным. В данной статье рассматривается переработка сероорганических отходов.

Ключевые слова: серная кислота, сероорганическое вещество, смола, янтарь

OBTAINING AMBER BY REACTING MOLTEN SULFUR-CONTAINING WASTE FROM THE SULFURIC ACID PRODUCTION PLANT WITH ORGANIC ACIDS

Abstract: Kazphosphate LLP at a mineral fertilizer plant receive sulfuric acid from granulated petroleum sulfur of the Tengiz field. Upon receipt of sulfuric acid, the organic substance contained in sulfur remains molten. This article discusses the processing of organosulfur waste.

Key words: sulfuric acid, organosulfur, resin, amber

«Теңіз» мұнай-газ кеніші республикамыздағы ең ірі көмірсутек өндіретін ошақтың бірі. «Теңіз» мұнайы жеңіл, жоғары сапалы өнім. Оның құрамы жоғары күкіртті. Күкіртсутек мөлшері 20-30%, ал жалпы күкірттің үлесі – меркаптандар, сульфидтер, дисульфидтер 1-10%. Мұнайды күкіртсіздендіру кезінде күкірт органикалық қосылыстар ыдырап, күкіртсутек түзіледі,

одан күкірт өндіріледі. Бір жылда 3 млн. тонна мұнай шикізаты өндірілсе, соған сәйкес 1000 тонна күкірт өндіріледі. Теңіз кенішінде күкірт сақтайтын қоймада 8-10 млн. тонна күкірттің қоры жиналған. Бұл сақталған күкірт пен күкіртсутек қоршаған ортаға зиянын тигізуде. Күкірторганикалық және бейорганикалық қосылыстарды алуда таптырмайтын шикізат. Сол себепті жыл

сайын күкіртқұрамды заттарды тұтыну көбейіп отыр.

Теңіз кенішіндегі мұнай-газ өнімінен бөлінген күкіртқұрамды заттардың химиялық құрамын зерттегенде, оның құрамында төмендегі бейорганикалық қоспалар бар екендігі анықталды. Олар: S (78,61%), C (8,22%), H (1,95%), N (0,69%), O(10,51%), Cr (0,05%), Si (0,01%), Mg (0,001%), Cu (0,0005%), Fe (0,0005%). Химиялық сараптамадан көрініп тұрғандай «теңіз күкіртінің» күкірт элементінен айырмашылығы – органикалық қосылыстардың болуында. «Теңіз күкіртінің» сулы-спиртті ерітіндіде экстракциялап, оған

хроматографиялық сараптама жасалынған. Газды-сұйықты хроматография әдісімен химиялық сараптама нәтижесінде күкірт құрамындағы органикалық заттардың компоненттері анықталды. Күкірт өнімін сулы-спиртті ерітіндіде Сокслет аппаратында экстракция жасап, газ-сұйық хроматография әдісі бойынша масспектроскопиялы детектирленген хроматомасспектрометрде Hewlett & Packard 5890/5972 анықталған спектрлер бойынша органикалық қосылыстардың түрлері көрсетілген. Хроматомасспектрометрде түсірілген күкіртқұрамды заттардың органикалық қосылыстары 1 кестеде – көрсетілген [1].

1 кесте – «Теңіз күкіртінің» экстракциялау кезіндегі органикалық фракциялардың салыстырмалы көрсеткіштері:

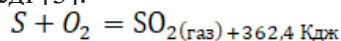
№ п/п	Қосылыстар	Салыстырмалы құрамы, %
1	Октанды қышқыл	0,16
2	Нонанды қышқыл	0,24
3	Деканды қышқыл	0,19
4	3,3,5-три метилциклогексанол	0,04
5	Пентадекан	0,03
6	Додеканды қышқыл	0,24
7	Альфа 3-циклогексено 1-метанол	0,06
8	2,6,10,14-тетраметилпентадекан	0,30
9	Тетрадеканды қышқыл	0,54
10	Октадекан	0,45
11	3-гексадецен	0,40
12	Нонадекан	1,49
13	2,6,11-триметилгептадекан	0,87
14	9-гексадеценді қышқыл	1,33
15	1,2-бензиндикарбонды қышқыл	3,59
16	Эйкозан	1,47
17	7-циклогексилтридекан	1,23
18	3-метилэйкозан	1,60
19	10-метилэйкозан	3,35
20	Генэйкозан	1,59
21	11-трикозен	1,32
22	Олеинді қышқыл	2,84
23	Октадеканды қышқыл	3,38
24	Докозан	2,12
25	2,6,10,15-тетраметилнонадекан	1,98
26	2-метилдокозан	2,80
27	Трикозан	2,10
28	2-метилэйкозан	1,44
29	3-метилтрикозан	3,72
30	Тетракозан	1,92
31	2,6,11-триметилгенэйкозан	2,14
32	Пентакозан	2,71
33	Гексакозан	2,25
34	Октакозан	0,61
35	Нонакозан	0,84

Теңіз кенішінен өңделген жоғары күкіртті мұнай шикізатын күкіртсіздендіру кезінде бөлінген күкірт өнімінің құрамында 30-дан аса органикалық қосылыстар мен қоспалар анықталған. Ондағы негізгі компоненттің бірі – парафиндер (C_8-C_{22}), көміртек атомдарының сандары 8-ден 19-ға дейінгі қаныққан және қанықпаған карбон қышқылдары. Сонымен қатар, алкилді ауыстыра алатын құрылымы қалыпты циклді қосылыстардың бар екендігі анықталған [2].

«Теңіз күкіртінің» құрамындағы кездесетін органикалық қосылыстардың көпшілігі мұнай компоненттерінде болатын қосылыстар. Олар – мұнайды күкіртсіздендіру үрдісі кезінде өзгермей қалған алкендер, алкандар, циклоалкандар, арендер және карбон қышқылдары. Бұл қосылыстардың «теңіз күкірті» кездесуі – мұнай шикізатының құрамындағы күкіртті күкіртсіздендіру үрдісінен кейін күкіртсутектің қышқылдануынан, атмосферадағы оттегінің әсерінен және ашық ауада көп уақыт бойы сақтау кезіндегі ылғалдың әсерінен де байқалады.

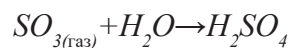
«Теңіз күкіртінің» айырмашылығы мынада: ол мұнай шикізатынан бөлінгендіктен, құрамындағы органикалық қосылыстар тек қоспа түрінде ғана емес, оның беттік қабатына сіңірілген немесе адсорбирленген ковалентті байланыстың, донорлы-акцепторлы механизмнің түзілуінен хемосорбирленген жағдайда болуы мүмкін. Мысалы, донор ретінде карбокислат – карбон қышқылдарының аниондары, ал акцептор ретінде күкірт қолданылады. Күкірт өзінің бос d-орбитасында орналасады. Күкіртқұрамды заттардың құрамындағы барлық органикалық қосылыстардың суда жақсы еритіні – карбон қышқылдары. Олар сілтілік ерітінділермен әрекеттескенде, карбон қышқылдарының тұздарын түзеді. Мысалы, беттік-активті заттар (БАЗ) ретінде белгілі натрий тұздарын алуға болады.

Күкірт қышқылын алу кезінде күкіртті жағып өртейді, бұл жерде күкірт диоксиді – SO_2 бөлінеді [3].



Табиғи күкірттен күкірт қышқылын өндіру кезінде газды тазалаудың, жуудың қажеті болмайды. Балқытылған және сүзілген күкіртті пеште құрғақ ауамен жаққанда пайда болған күкіртті газдарды пеш утилизаторда салқындату арқылы жоғары қысымдағы су буын алады. Салқындатылған ($390-450^\circ C$) газды ДК-жүйесінде тотықтырады және SO_2 газын абсорбциялайды.

Газдарды тазалағанда алынатын H_2S шоғыры 90%-ке дейін кездеседі, ондай газды жаққанда көп мөлшерде жылу бөлінеді. Сондықтан қосымша су буын өндіру мүмкіндігі бар. Контакт массасы қабатынан шыққан ыстық газды ауаны қосу арқылы салқындатады. Газды салқындатқан кезде реакция бойынша күкірт қышқылы пайда болады:

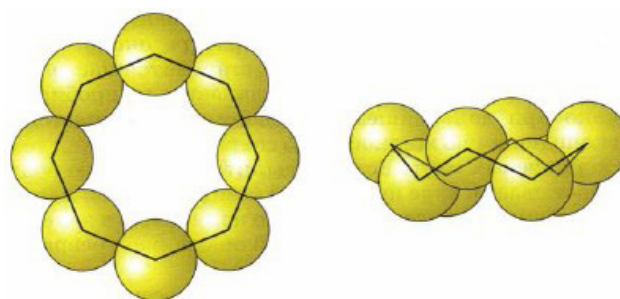


Бұл күкірттің құрамындағы басқа да бейорганикалық және органикалық заттар балқыған күкіртпен бірге балқып, жанады да сағыз тәрізді шайыр немесе резина тәрізді созылатын сукцинит жасалады, олар аппараттың немесе трубалардың ішкі қабырғаларына жабысып тұрып қалады. Мұндай кезде міндетті түрде аппараттарды тазалау керек. Енді сол күкіртті балқытып, оны баяу салқындатып, шала қата бастаған кезде төгіп тастаса, ыдыстың ішкі қабырғасына жабысып қатқан, толып жатқан қошқыл сары түсті ине тәрізді кристалдар көрінеді. Бірақ күкірттің аллотропиялық түрі $96^\circ C$ жоғары жағдайда ғана тұрақты, одан төмен температурада ұзақ шыдамай, біртіндеп ромбалық күкіртке ауа бастайды. Осы екі модификацияның бірінің-біріне ауысу температурасы $96^\circ C$ болады. Бұл жағдайда күкірт молекуласындағы атомдар саны өзгеріп полимерленеді.

Кәдімгі күкіртті баяу қыздырып, бақыласа біраз қызық құбылыстар көрінеді. Әуелі $112,8^\circ C$ -та балқып, сары түсті су сияқты сылдыраған сұйыққа айналады, одан әрі $160^\circ C$ шамасында түсі қошқыл тартып күңгірттене бастайды, ал $250^\circ C$ маңында қойылып төңкергенде, ыдыстан төгілмейтінін

көреміз. Қыздыра берсе, 300°C-тан асқан кезде сұйылып, бірақ түсі қоңыр қалпында қалады, 444,6°C-та қайнайды. Салқындатқанда жаңағы құбылыстар кері қайталанады. Мұнда болған құбылысты түсіну үшін мынаны ескеру керек.

Кәдімгі жағдайда күкірттің молекуласы сегіз атомнан тұрады – S_8 . Қыздырғанда 160°C-тан бастап S_6 айналып, 900°C-қа дейін $S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_4 \rightarrow S_2$ айнала береді, ал 1500 – 2000°C-та жеке атомдарға айналады. Салқындатқанда, полимерзация құбылысы жүреді. Әрине, осы полимерия құбылыстарына байланысты күкірттің қасиеттері өзгереді [4].



1 сурет – Ромбалық күкірт молекуласының моделі

Тәжірибелік бөлім: Теңіз кенішіндегі мұнайдан бөлінген күкірттен күкірт қышқылын өндіру кезінде игерілмей қалған күкірт түрін өзгертіп пластикалық күкіртке ауысады және оның бастапқы кездегі құрамындағы C(8,22%), H(1,95%), N(0,69%), O(10,51%), Cr(0,05%), Si(0,01%), Mg(0,001%), Cu(0,0005%), Fe(0,0005%), т.б. минералды заттар мен органикалық заттар бірге балқып, құрамы күрделі шайыр (смола) немесе құрамында көміртегі, сутегі, оттегі,

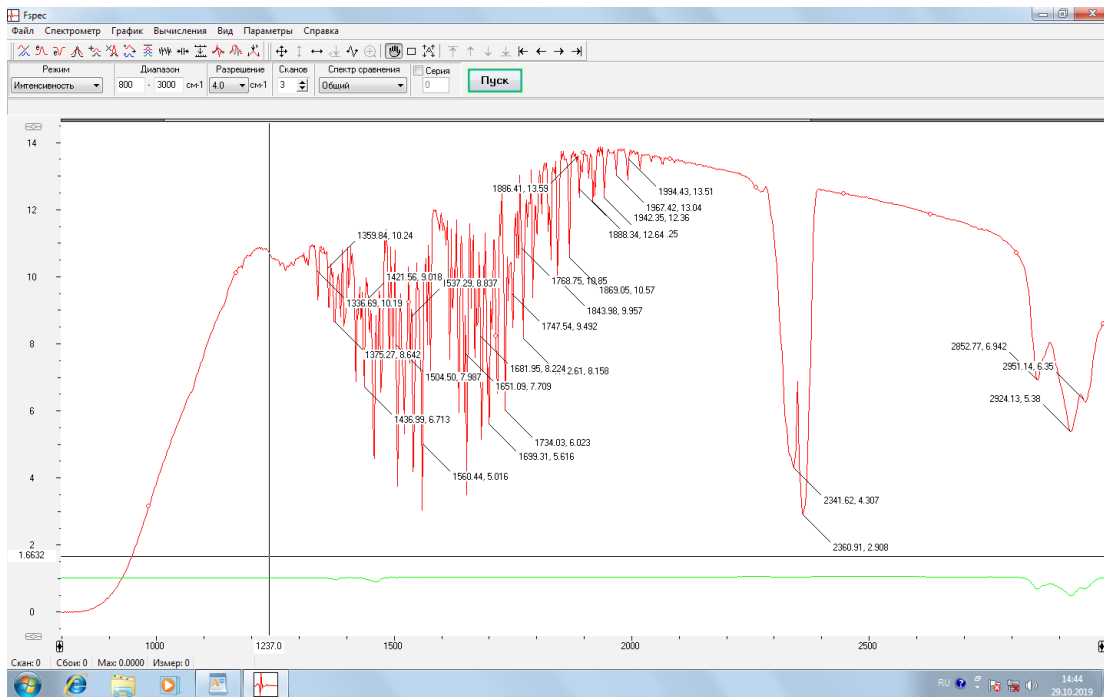
күкірт бар органикалық қышқылдардың жоғары молекулалы қосылысы түзіледі. Осы қатты қалдықты екінші рет өңдеу мақсатында майдалап үгітіп, оған янтарь қышқылының құрғақ тұзын (1:2 және 1:3) қатынасындай етіп өлшеп алып, жақсылып араластырып керамикалық табақшаға салып, электр плиткасында 95°C қыздырып балқытқанда, түрі ерекше өзгерді, біртіндеп араластыру кезінде сағыз тәрізді созылатын сукцинитке айналғаны байқалды.



2 сурет – Пластикалық күкірт пен янтарь қышқылы тұзын араластырып балқыту процесі, түзілген өнім органикалық қышқылдардың жоғары молекулалы қосылысы



3 сурет – Түзілген өнім янтарь кристалы (кәріптас) Түзілген кристалл Фурье – ИК-спектроскопиялық әдіспен зерттелінді



4 сурет – Түзілген өнім янтарь кристалы (кәріптас) Фурье – ИК-спектроскопиялық әдістің талдауы

Бұл 4-суретте көрініп тұрғандай әлсіз сызықтар 1375 см^{-1} , 1432 см^{-1} , орташа сызықтар 1504 см^{-1} , 1734 см^{-1} пластикалық күкіртке сәйкес келеді, сонымен қатар орташа сызықтар 1537 см^{-1} , 1560 см^{-1} , қарқынды сызықтар 1747 см^{-1} , 1768 см^{-1} , әлсіз сызықтар 1843 см^{-1} және 1869 см^{-1} янтарь қышқылына сәйкес келеді, сондай-ақ әлсіз сызықтар 1942 см^{-1} , 1994 см^{-1} минералды заттарға, 2652 см^{-1} , 2924 см^{-1} органикалық қышқылдарға сәйкес келеді.

Кәдімгі табиғи янтарь (кәріптас) суда ерімейді. Кейбір органикалық қосылыстарда – алкогольде (20-25%), эфирде (18-23%), хлороформда (20% дейін), зығыр майында ішінара ериді. Ол ыстық концентрацияланған азот қышқылында толық ыдырайды. [6] Қайнаған суда (100°C температурада) жұмсарады. Янтарь (Кәріптас) – орташа молекулалық 79% көміртегі, 10,5% сутегі, 10,5% оттегі бар органикалық қышқылдардың жоғары молекулалы қосылысы. Оның формуласы $C_{10}H_{16}O_4$. 100 г янтарь (кәріптас) құрамында 81 г көміртек, 7,3 г сутегі, 6,34 г оттегі, аздап күкірт, азот және минералдар бар. Янтарь (кәріптас) құрамындағы жекелеген элементтер арасындағы сандық қатынастар әртүрлі болып тұрады. Бұл серияның басты өкілі – сукци-

нит. Сукцин қышқылы – $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ органикалық қышқылы. Құрамында көптеген өсімдіктер, янтарь (кәріптас) бар. Бұл өсімдікті өсуге бейімдейді және өсімдіктердің өнімділігін арттырады, жүгерінің дамуын тездетеді. Сукцин қышқылы пластмасса алу үшін, шайырлардан есірткі алу үшін; синтетикалық мақсаттар үшін қоспа есебінде аналитикалық химияда қолданылады.

Л. Шмид пен Л. Эрдештің [6], сукцин қышқылының химиялық құрамын зерттеу кезінде сукциниттің спиртпен еритін бөлігінен суксокси-диет қышқылы, сукцино-абиетинол қышқылы, борнеол және бірқатар жақын анықталмайтын қосылыстардан алынатындығы айқын. Сукциннен құрамында 10% натрий гидроксиді және 22% шайыры бар сукцин қышқылы алынады. Осы заттарды селенмен дегидрлеу кезінде келесі құрамды екі көмірсутек алынады. $C_{13}H_{14}$ -1,2,5-триметилнафтален (агаталин) және $C_{16}H_{14}$ -1,7-диметилфенантрен (димантрена).

Янтарь (кәріптас) жағып өртесе күл қалады. Балтика сукцинитінің күл мөлшері аз – 0,2% тең. Украиналық (Клесовский) янтарьдың күл мөлшері 8,7% жетеді. Янтарь (Кәріптас) құрамындағы күлдің едәуір мөл-

шері олардағы минералды заттардың механикалық қоспасының айтарлықтай анық болғанын көрсетті. Қоспаның өзара араласу процесінде оттегі көп, ал қалған компоненттердің мөлшері азаяды. Янтарьдағы (кәріптас) қоспалар (химиялық элементтердің іздерінен бастап, 3% дейін) 24 химиялық элемент табылған (Y, V, Mn, Cu, Ti, Zr, Al, Si, Mg, Ca, Fe, Nb, P, Pb, Zn, Cr, Ba, Co, Na, Sr, Si, Sn, Mo, Yb). Олардың ішінде 17 - элемент Клесовский кен орнының өзгертілмеген янтарынан, 12 - Приморский кен орнының жағажай учаскесіндегі янтарынан, 11 және 13 – сәйкесінше Курондық және ПреКарпаттың янтарынан табылған. Химиялық элементтердің ең аз мөлшері түсі мөлдір янтарь болады. Аталған элементтердің ішінен Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mg, Cu өзгеріссіз үнемі янтарьда кездеседі, ал ауада тотығып кеткен янтарьда алғашқы бес элементі ғана қалады. Кәдімгі янтарь сирек ұшырасады. Ол мөлдір, сарғыштығымен немесе жасылдау, теңіз жағасындағы толқын тәрізді, күн батуы қызыл немесе көкшіл, бұлттың ашық тұманындағы аспан сияқты түсте болады. Сонымен, сары түстің сипаттамасына янтарь (кәріптас) молекуласында белгілі бір позицияны иемденетін C = O тобы себеп екен. Янтарь (кәріптас) электр тогын нашар өткізеді, [7], бірақ жүн матамен ысқылаған кезде, ол электрленеді және ұзақ уақыт теріс электр зарядтарын сақтайды. Сонымен қатар, янтарь (кәріптас) қағаз бөліктерін, сабанды, шашты тартады. Бұл қасиет барлық шайырларға тән, бірақ олардың ешқайсысында (кәріптас) сияқты тартымды күш жоқ. Янтарь

(кәріптас) диэлектрлік тұрақтысы – 2,863 тең. Янтарь (кәріптас) тығыздығы – теңіз суының тығыздығына тең. Кәріптас тұщы суға батып, тұзды суда жүзеді. Сондықтан кәріптас бөліктері толқындарға оңай түседі, түбіне батып кетпейді. Ауыр сұйықтықтардағы гидростатикалық салмақпен анықталатын өзгермеген кәріптастың тығыздығы 1 ден 1,18 г см³ аралығында болады.

Янтарь (кәріптас) – кеуекті, ол оны сұйық және газ тәрізді заттарға өткізгіш етеді. Суда және кейбір органикалық заттарда ісінеді. Сұйықтыққа қаныққан кезде оның көлемі 8%-ға артады. Құбырды толтырудың ең үлкен дәрежесі эвакуация және қанықтыруға мәжбүрлеу арқылы жүзеге асырылады.

Кәріптас – жұмсақ органикалық зат. Оның қаттылығы Мох шкаласы бойынша 2-2,5 баллды құрайды. Микрохардометрде 100 г жүктеме кезінде өлшенгенде, 16,3-тен 38,7 кг/м³-ге дейін кездеседі. Кәріптастың қаттылығы, мөлдір түстен сары мөлдір түске дейін біртіндеп артады. Ең қиыны мөлдір кәріптас. Қаттылығы көптеген себептерге байланысты болады. Олардың негізгілері кәріптас құрамы, қоспаның қасиеттері жағынан ұқсас.

Қорытынды

Жасалынған ғылыми-зерттеу жұмысын қорытындылай келе, ЖШС «Қазфосфат» Минералды тыңайтқыштар зауытындағы күкірт қышқылын алу цехында туындаған пластикалық күкіртті қайта өңдеу мәселесі қарастырылды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Х.Р. Садиева, Г.К. Бишимбаева, Ш.М. Умбетова, С.З. Матеева, Г.Б. Джумабекова, А.М. Сейсебаев, Е.И. Атенев// Производство сульфида и полисульфида щелочных и щелочно-земельных металлов на основе переработки нефтяной серы Тенгизского месторождения. Журнал Инновации для бизнеса России и Казахстана материалы форума иннов-х бизнес-лидеров – Российской Федерации и РК, 2016 г. – С. 75-82.
2. Г.К. Бишимбаева, Ш.М. Умбетова, Х.Р. Садиева, Д.Т. Сартаев, Е.А. Джахметов, Ж. Беркинова//Тенгизская сера, как сырье для получения инновационных материалов на основе модифицированной полимерной серы. – ИХН, Серия Химическая. – № 2. – 2015 г. – С.18-22.

3. У.К. Бишимбаев, Ш. Молдабеков, К.Т. Жантасов, Ә.Ә. Анарбаев//Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы. – 1 том. Күкірт қышқылының технологиясы. – Алматы: Кітап баспасы, 2006 ж. – 41-56 б.
4. Вертушков Г.Н., Авдонин В.Н. Физические и химические свойства минералов и определитель минералов по внешним признакам. – М.: Издание С.Г.И. им. В.В. Вахрушева, 1970.
5. Кленов А.С. Занимательная минералогическая энциклопедия. – М.: Педагогика-Пресс, 2000.
6. Николаев С.М. Камни и легенды. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2007.
7. Сребродольский Б.И. Янтарь. – М.: Наука, 1987.