

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті

ӘОЖ675.92

Қолжазба құқығында

ЖАРЫЛҚАСЫН ПЕРИЗАТ МҰРАТҚЫЗЫ

**Мұнай өндіру қалдығы – Теңіз күкіртін қолдана отырып термотұрақты
композициялық материалдар технологиясын әзірлеу**

6D073100 – Қоршаған ортаны қорғау
және өмір тіршілігінің қауіпсіздігі

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін орындалған диссертация

Ғылыми жетекшісі:
т.ғ.к., доцент Раматуллаева Л.И.
Ғылыми кеңесшісі:
PhD доктор Мезиани С.

Қазақстан Республикасы
Шымкент, 2026

МАЗМҰНЫ

	НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
	АНЫҚТАМАЛАР	5
	БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	7
	КІРІСПЕ	8
1	ТЕҢІЗ КҮКІРТІН ҚАЙТА ӨНДЕУ ЖӘНЕ ПАЙДАЛАНУДЫҢ ҒЫЛЫМИ-ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ	11
1.1	Мұнай-газ өндіру және өңдеу үдерістерінде күкіртті қалдықтардың түзілуі және олардың экологиялық мәселелері	11
1.2	Теңіз күкіртін ашық сақтау кезіндегі экологиялық әсер факторлары	21
1.3	Мұнай-газ өндірісінің күкіртті қалдықтарын сақтау, қайта өңдеу және кәдеге жаратудың заманауи тәсілдері	24
1.4	Элементтік күкіртті полимерлік және композициялық материалдар өндірісінде қолданудың ғылыми негіздері	29
1.5	Күкірттің каучуктерді вулкандау үдерісіндегі рөлі және полимерлі күкірттің ерекшеліктері	33
1.6	Полимерлі күкіртті алу технологияларын талдау және оларды жетілдіру бағыттары	37
1.7	Әдеби шолуды қорытындылау және зерттеу міндеттерін негіздеу	40
2	ТЕҢІЗ КЕН ОРНЫНДА КҮКІРТТІҢ ЖИНАҚТАЛУЫ ЖӘНЕ ОНЫ ТИІМДІ ПАЙДАЛАНУ МӘСЕЛЕЛЕРІ	43
2.1	Теңіз кен орнында күкірттің түзілуі және жинақталуы	43
2.2	Күкіртті ашық карталарда сақтау ерекшеліктері	44
2.3	Күкіртті ашық сақтаудың қоршаған ортаға әсерін бағалау	45
2.4	Жинақталған күкіртті қайта өңдеу және тиімді пайдалану қажеттілігі	47
2.5	Зерттеу нысандары мен әдістері	50
2.5.1	Зерттеу нысандары және эксперименттік зерттеулердің жалпы сұлбасы	50
2.5.2	Теңіз күкіртінің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу әдістері ..	52
2.5.3	Полимерлі күкіртті алу әдістемесі	53
2.5.4	Полимерлі күкірттің құрылымы мен қасиеттерін зерттеу әдістері	54
2.5.5	Резеңке қоспаларын дайындау және вулкандау әдістемесі	55
2.5.6	Вулканизаттардың физика-механикалық қасиеттерін анықтау әдістері	57
3	ТЕҢІЗ КҮКІРТІН ПОЛИМЕРЛІК ТҮРЛЕНДІРУ ЖӘНЕ ОНЫ РЕЗЕҢКЕ КОМПОЗИЦИЯЛАРЫНДА ҚОЛДАНУ НӘТИЖЕЛЕРІ	61
3.1	Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру нәтижелері	61
3.2	Полимерлі күкірттің құрылымы мен қасиеттерінің өзгеруі	62

3.3	Полимерлі күкірттің резеңке қоспаларының вулкандану үдерісіне әсері	63
3.4	Вулканизаттардың физика-механикалық қасиеттеріне полимерлі күкірттің әсері	65
3.5	Алынған нәтижелерді салыстырмалы талдау және технологиялық режимді негіздеу	67
3.6	Теңіз күкіртін кәдеге жаратудың технологиялық негіздері	70
3.6.1	Теңіз күкіртін қайта өңдеудің технологиялық сұлбасын әзірлеу ...	70
3.6.2	Полимерлі күкірт өндіру үдерісінің негізгі технологиялық параметрлері	72
3.6.3	Технологиялық үдерістің материалдық балансын есептеу	74
3.6.4	Полимерлі күкіртті резеңке өндірісінде қолданудың технологиялық тиімділігі	76
3.6.5	Ұсынылған технологияны өндірістік жағдайға бейімдеу және масштабтау	78
4	ТЕҢІЗ КҮКІРТІН КӘДЕГЕ ЖАРАТУДЫҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖӘНЕ РЕСУРСТЫҚ ТИІМДІЛІГІ	84
4.1	Теңіз күкіртін қайта өңдеудің экологиялық маңызы	84
4.2	Теңіз күкіртін өндірістік айналымға тартудың ресурстық тиімділігі	86
4.3	Теңіз күкіртін қайта өңдеудің өнеркәсіптік симбиоздағы орны	88
4.4	Теңіз күкіртін кәдеге жарату нұсқаларын салыстырмалы экологиялық бағалау	90
4.5	Ұсынылған технологияны өндірістік енгізудің экологиялық және ресурстық перспективалары	94
	ҚОРЫТЫНДЫ	99
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	102
	ҚОСЫМШАЛАР	108

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Осы диссертациялық жұмыста келесі нормативтік құжаттар мен стандарттарға сілтемелер қолданылған:

ASTM D4528-88(2025) – Standard Classification for Rubber Compounding Materials—Sulfur.

ASTM D4578-22 – Standard Test Methods for Rubber Chemicals—Determination of Percent Insoluble Sulfur by Extraction.

ASTM E1252-98(2021) – Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis.

MEMСТ ISO 2393-2016 – Сынауға арналған резеңке қоспалары. Дайындау, араластыру және вулкандау. Жабдықтар мен әдістер.

MEMСТ 12535-84 – Резеңке қоспалары. Вулкандау сипаттамаларын вулкаметрде анықтау әдісі.

MEMСТ 270-75 – Резеңке. Созылу кезіндегі серпімділік-беріктік қасиеттерін анықтау әдісі.

MEMСТ 263-75 – Резеңке. Шор А бойынша қаттылықты анықтау әдісі.

MEMСТ 267-73 – Резеңке. Тығыздықты анықтау әдістері.

АНЫҚТАМАЛАР

Элементтік күкірт – негізінен S_8 циклдік молекулалары түрінде болатын күкірттің жай заты; диссертациялық жұмыста Теңіз кен орнында көмірсутек шикізатын өңдеу нәтижесінде алынатын бастапқы күкірт шикізаты ретінде қарастырылады.

Полимерлі күкірт – элементтік күкірттің циклдік S_8 құрылымдарының ашылуы нәтижесінде түзілетін тізбекті құрылымды күкірт түрі.

Ерімейтін күкірт – органикалық еріткіштерде ерімейтін, негізінен тізбекті полимерлік күкірт құрылымдарынан тұратын күкірт фракциясы. Қазіргі диссертацияда ASTM жіктелуі бойынша полимерлі күкірт резеңке өнеркәсібінде ерімейтін күкірт ретінде қарастырылады.

Полимерлік түрлендіру – элементтік күкірттің циклдік құрылымдарын термиялық әсер ету арқылы ашып, кейінгі салқындату нәтижесінде тізбекті полимерлік құрылымдар қалыптастыру үдерісі.

Вулкандау – каучук макромолекулалары арасында көлденең байланыстар түзілуі нәтижесінде резеңке қоспасының кеңістіктік торлы құрылымға айналу үдерісі.

Вулкандаушы агент – вулкандау барысында каучук макромолекулалары арасында көлденең байланыстардың түзілуіне қатысатын компонент; осы жұмыста техникалық және полимерлі күкірт вулкандаушы агент ретінде қарастырылады.

Резеңке қоспасы – каучук немесе каучуктер қоспасынан және қажетті технологиялық және пайдалану қасиеттерін қалыптастыратын ингредиенттерден тұратын көпкомпонентті жүйе.

Вулканизат – вулкандау үдерісінен өткен және кеңістіктік торлы құрылым қалыптасқан резеңке материалы.

Протекторлық резеңке композициясы – шинаның протекторлық бөлігін алуға арналған каучук пен функционалдық ингредиенттерден тұратын резеңке композициясы.

Рационалды мөлшер – зерттелген жағдайларда материал шығыны мен алынатын вулканизат қасиеттерінің тиімді арақатынасын қамтамасыз ететін компонент мөлшері. Диссертацияда 1,3 массалық бөлік дәл осы мағынада қабылданған, абсолюттік механикалық максимум ретінде емес.

Екіншілік шикізат – бастапқы өндірістік үдерісте түзілген және қосымша өңдеуден кейін басқа технологиялық үдерісте материалдық ресурс ретінде пайдаланылатын шикізат.

Ресурстық тиімділік – материалдық ресурстардың пайдалы қасиеттерін барынша пайдалану және оларды өндірістік айналымға қайта енгізу арқылы бастапқы ресурстарды пайдалану мен қалдықтардың жинақталуын төмендету тиімділігі.

Кәдеге жарату – материалды немесе өндірістік жанама өнімді қайта өңдеу және пайдалы қасиеттерін пайдалану арқылы өндірістік айналымға енгізу.

Теңіз кен орны – Қазақстан Республикасының Атырау облысында орналасқан ірі мұнай-газ кен орны.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ASTM - American Society for Testing and Materials (ASTM International)

ATR - әлсіреген толық ішкі шағылу (Attenuated Total Reflectance)

FTIR - Фурье-түрлендірулі инфрақызыл спектроскопия (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

МЕМСТ (ГОСТ) - мемлекетаралық стандарт

ISO - International Organization for Standardization

ҚР - Қазақстан Республикасы

ТШО - Теңізшевройл

РТБ - резеңке-техникалық бұйымдар

масс. бөлік - массалық бөлік

МПа - мегапаскаль

кН - килоньютон

кН/м - килоньютон/метр

СКМС-30 АРКМ-15 - маймен толтырылған бутадиен-стиролды синтетикалық каучук

СКИ-3 - синтетикалық изопренді каучук

СКД - синтетикалық дивинилді каучук

IS - ерімейтін күкірт (insoluble sulfur)

S₈ - элементтік күкірттің циклдік сегіз атомды молекуласы

КІРІСПЕ

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Мұнай-газ өнеркәсібінің тұрақты дамуы көмірсутек шикізатын өндіру және өңдеу барысында түзілетін жанама өнімдерді тиімді басқару, олардың қоршаған ортаға әсерін төмендету және екіншілік шикізат ретінде өндірістік айналымға қайта енгізу міндеттерімен тығыз байланысты. Күкіртсутек мөлшері жоғары мұнай-газ шикізатын өңдеу кезінде едәуір көлемде элементтік күкірт түзіледі. Теңіз кен орны жағдайында бұл мәселе өндірілетін көмірсутек шикізатының құрамындағы күкіртті қосылыстардың жоғары мөлшеріне және күкірттің тұрақты өндірістік ағын ретінде түзілуіне байланысты ерекше маңызға ие. Элементтік күкірттің едәуір көлемін ұзақ мерзімді сақтау өндірістік аумақтарды пайдаланумен және қоршаған ортаға ықтимал ұзақ мерзімді әсермен байланысты. Сондықтан Теңіз кен орнында түзілетін күкіртті тек сақтау немесе тауарлық өнім ретінде өткізу объектісі ретінде емес, қайта өңдеуге жарамды ресурстық шикізат ретінде қарастыру маңызды. Күкіртті өндірістік айналымға қайта енгізу оның жинақталуын төмендетумен қатар, бастапқы ресурстарды алмастыру және қосылған құны жоғары материалдар алу мүмкіндігін қалыптастырады. Диссертацияда да күкіртті қайта өңдеудің негізгі артықшылығы оның сақтау объектісінен материалдық ресурсқа ауысуы ретінде қарастырылған.

Элементтік күкіртті тиімді пайдаланудың перспективалы бағыттарының бірі – оның құрылымдық күйін мақсатты түрде өзгерту арқылы полимерлі өнім алу және оны резеңке-техникалық материалдар өндірісінде қолдану. Күкірт каучуктерді вулкандау жүйесінің негізгі компоненттерінің бірі болып табылады. Алайда кәдімгі кристалдық күкірттің резеңке қоспасында миграциялануы және оның бетінде кристалдануы технологиялық шектеулер туғызады. Полимерлі, соның ішінде ерімейтін күкірттің каучук матрицасындағы мінез-құлқы кристалдық күкірттен ерекшеленеді және вулкандауға дейінгі кезеңде күкірттің миграциясы мен бетте кристалдануын төмендетуге мүмкіндік береді.

Қазіргі уақытта элементтік күкірттің полимерлену заңдылықтары, ерімейтін күкірттің тұрақтылығы және оны резеңке композицияларында қолдану мәселелері бойынша елеулі ғылыми нәтижелер жинақталған. Сонымен бірге әдеби деректерді талдау аталған мәселелердің көп жағдайда бір-бірінен бөлек зерттелетінін көрсетті. Теңіз кен орнында түзілетін нақты элементтік күкірт шикізаты үшін бастапқы шикізаттың қасиеттері, оны полимерлік күйге түрлендіру жағдайлары, алынған өнімнің құрылымдық және термиялық сипаттамалары және оның резеңке композицияларының қасиеттеріне әсері арасындағы өзара байланыс жеткілікті дәрежеде жүйеленбеген.

Осыған байланысты бастапқы Теңіз күкіртінің қасиеттерінен бастап оны полимерлік түрлендіру, алынған өнімнің құрылымы мен қасиеттерін қалыптастыру, резеңке композициясында қолдану және дайын вулканизаттың сипаттамаларын бағалауға дейінгі өзара байланысты кешенді зерттеу ғылыми және практикалық тұрғыдан өзекті болып табылады. Мұндай тәсіл Теңіз күкіртін жинақталатын жанама өнім ретінде ғана емес, резеңке-техникалық материалдар

өндірісінде функционалдық компонент алуға арналған екіншілік шикізат ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Диссертациялық жұмыс BR24992882 «Өңірдегі экологиялық жағдайды жақсартатырып, өндірістік қалдықтарды қайта өңдеудің жаңа технологияларын әзірлеу» жобасы шеңберінде орындалды.

Зерттеудің мақсаты. Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкіртті полимерлік түрлендірудің ғылыми-технологиялық негіздерін әзірлеу және алынған полимерлі күкіртті резеңке композицияларында вулкандашушы компонент ретінде тиімді қолдану мүмкіндігін негіздеу.

Зерттеу міндеттері

1. Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкірттің қасиеттерін, жинақталу және сақтау ерекшеліктерін зерттеп, оны полимерлік түрлендіру арқылы тиімді пайдаланудың ғылыми алғышарттарын негіздеу.

2. Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру үдерісін зерттеп, алынған полимерлі күкірттің құрылымдық және термиялық қасиеттерін анықтау.

3. Полимерлі күкірттің резеңке композицияларының вулкандану үдерісіне және вулканизаттардың физика-механикалық қасиеттеріне әсерін анықтап, оның рационалды мөлшерін негіздеу.

4. Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру және алынған өнімді резеңке өндірісінде қолданудың технологиялық сұлбасын әзірлеп, үдерістің негізгі технологиялық параметрлері мен материалдық балансын негіздеу.

5. Ұсынылған технологиялық шешімнің экологиялық және ресурстық тиімділігін бағалап, оны өндірістік жағдайларда қолдану бойынша ұсынымдар әзірлеу.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы

Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкірттің бастапқы физика-химиялық қасиеттері, оның полимерлік түрлену жағдайлары, алынған полимерлі күкірттің құрылымдық және термиялық сипаттамалары мен резеңке композицияларындағы функционалдық қасиеттері арасындағы өзара байланыс ғылыми тұрғыдан негізделіп, полимерлі күкіртті вулкандашушы компонент ретінде тиімді қолданудың технологиялық параметрлері анықталды.

Зерттеудің практикалық құндылығы. Зерттеудің практикалық құндылығы Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкіртті полимерлік түрлендіру арқылы резеңке-техникалық материалдар өндірісінде вулкандашушы компонент ретінде пайдалану мүмкіндігін негіздеумен анықталады.

Зерттелген протекторлық резеңке композициясында эталондық рецептурадағы каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,8 массалық бөлік техникалық күкірттің орнына 1,3 массалық бөлік полимерлі күкіртті қолдану вулкандашушы агенттің рецептуралық мөлшерін 27,8 %-ға төмендетуге мүмкіндік берді. Бұл ретте күкірт мөлшерінің азаюы дайын вулканизаттың негізгі физика-механикалық қасиеттерінің елеулі төмендеуімен қатар жүрген жоқ. Полимерлі күкірттің 1,3 массалық бөлігі қолданылған құрамда созылу кезіндегі шартты беріктік 20,8 МПа, 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу 8,6 МПа, үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару 644 %, жыртылуға кедергі 68 кН/м құрады. Алынған

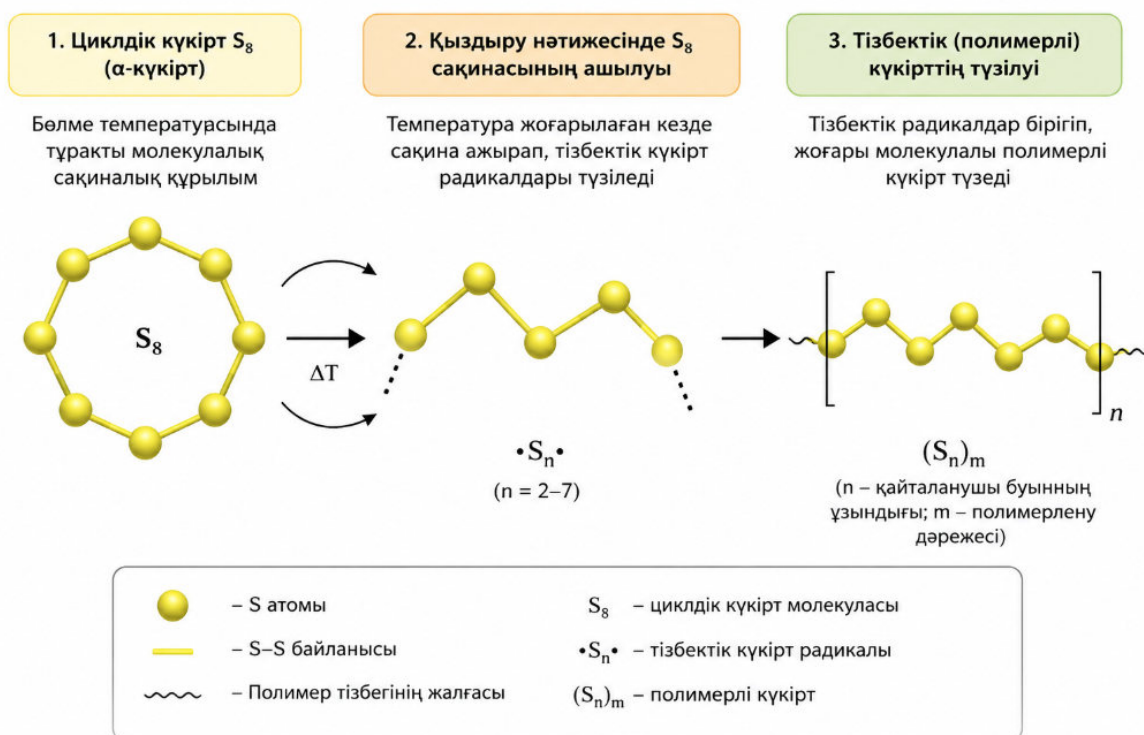
нәтижелер негізінде бастапқы Теңіз күкіртін дайындау, полимерлік түрлендіру, алынған өнімді резеңке қоспасына енгізу және вулкандау сатыларын қамтитын технологиялық бағыт әзірленді. Полимерлі күкірттің резеңке композициясында техникалық күкіртті алмастырушы вулкандаушы агент ретінде қолданылуы оның рецептуралық шығынын азайтуға және вулканизаттың негізгі пайдалану қасиеттерін сақтауға мүмкіндік береді.

Ұсынылған тәсіл Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкіртті дәстүрлі сақтау объектісі ретінде ғана емес, резеңке-техникалық материалдар өндірісінде пайдалануға жарамды екіншілік ресурстық шикізат ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Оның практикалық қолданылуы күкіртті өндірістік айналымға тартудың қосымша бағытын қалыптастыруға, ұзақ мерзімді сақтауға бағытталатын күкірт мөлшерін төмендетуге және оның функционалдық құндылығын арттыруға негіз болады.

1 ТЕҢІЗ КҮКІРТІН ҚАЙТА ӨНДЕУ ЖӘНЕ ПАЙДАЛАНУДЫҢ ҒЫЛЫМИ-ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

1.1 Мұнай-газ өндіру және өндеу үдерістерінде күкіртті қалдықтардың түзілуі және олардың экологиялық мәселелері

Элементтік күкірттің құрылымдық ерекшелігі оның әртүрлі аллотропиялық және молекулалық күйде болу қабілетімен анықталады. Қалыпты жағдайда күкірт негізінен циклдік S_8 молекулаларынан тұратын кристалдық түрде кездеседі, ал температура жоғарылаған кезде сақиналы молекулалардың ашылуы нәтижесінде тізбекті құрылымдардың түзілуі жүреді. Түзілген полимерлік күкірт ұзын тізбекті күкірт атомдарынан тұрады және кристалдық күкіртпен салыстырғанда өзгеше физика-химиялық қасиеттермен сипатталады. Күкірттің осы құрылымдық түрлену қабілеті оны полимерлік материалдар мен резеңке технологиясында функционалдық компонент ретінде қолданудың ғылыми негізін құрайды [1,2]. Элементтік күкірттің полимерлік күйге ауысуы температура әсерінен S_8 сақинасының ашылуымен және тізбекті күкірт құрылымдарының түзілуімен байланысты. Түзілген полимерлік күкірт термодинамикалық тұрақсыз жүйе болып табылады және белгілі бір жағдайларда қайтадан циклдік S_8 күйіне өтуге бейім. Сондықтан күкіртті полимерлік материалдар алуда пайдалану кезінде полимерлену үдерісімен қатар түзілген тізбекті құрылымдарды тұрақтандыру мәселесі де маңызды орын алады (сурет 1) [3,4].



Сурет 1 – Элементтік күкірттің қыздыру кезіндегі құрылымдық түрленуінің сұлбасы

Мұнай және газ өндіру мен өңдеу үдерістерінде күкіртсутекті газдарды тазарту нәтижесінде едәуір мөлшерде элементтік күкірт түзіледі. Қазақстанның мұнай-газ кешені жағдайында мұндай күкірттің ірі көздерінің бірі Теңіз кен орны болып табылады. Мұнай өндірудің күкіртті жанама өнімдерін ұзақ мерзімді жинақтау олардың жаңа қолдану бағыттарын іздестіру қажеттігін қалыптастырады. Осыған байланысты Теңіз күкіртін екіншілік шикізат ретінде қарастырып, оны резеңке-техникалық және композициялық материалдар өндірісіне тарту мүмкіндігі бірқатар зерттеулерде қарастырылған [5–7]. Элементтік күкіртті дәстүрлі бағыттармен қатар полимерлік және композициялық материалдар алуға пайдалану оның шикізаттық әлеуетін кеңейтеді. Күкірттің химиялық белсенділігі мен құрылымдық түрленуге қабілеттілігі оны резеңке қоспаларындағы вулкандашушы жүйенің құрамдас бөлігі ретінде қолдануға мүмкіндік береді. Бұған дейін жүргізілген зерттеулер мұнай өндіру кезінде алынған күкіртті алдын ала өңдеу және полимерлік күйге түрлендіру арқылы техникалық резеңке рецептураларына енгізуге болатынын көрсеткен [8–9]. Мұнай өндіру және мұнай өңдеу кәсіпорындарында түзілетін күкіртті екіншілік материалдық ресурс ретінде пайдалану шикізатты кешенді өңдеу қағидаларына сәйкес келеді. Күкіртті ұзақ уақыт бойы жинақтаумен қатар оны химиялық және материалдық өндірістерге тарту табиғи шикізатты алмастырудың және өндірістік жанама өнімдердің пайдалы қасиеттерін пайдаланудың перспективалы бағыты болып табылады. Теңіз күкірті жағдайында мұндай тәсілдің практикалық маңызы оның резеңке өнеркәсібінде дәстүрлі түрде қолданылатын күкіртпен функционалдық ұқсастығына және вулкандашушы компонент ретінде пайдаланылу мүмкіндігіне байланысты [10–12]. Резеңке өнеркәсібінде күкірттің негізгі технологиялық қызметі каучук макромолекулалары арасында кеңістіктік байланыстар түзіп, пластикалық резеңке қоспасын серпімді вулканизатқа айналдырумен байланысты. Сондықтан мұнай-газ өндірісінен алынатын күкіртті резеңке өндірісінде пайдалану тек қалдықты кәдеге жарату міндетімен шектелмей, оның нақты функционалдық қасиетін мақсатты пайдалануға негізделеді [13]. Күкіртпен вулкандашу кезінде эластомер макромолекулалары арасында көлденең байланыстар түзіліп, бастапқы пластикалық материал кеңістіктік торлы құрылымға өтеді. Вулканизаттың қасиеттері түзілген байланыстардың санына ғана емес, олардың химиялық табиғатына да тәуелді. Күкірттік вулкандашу жүйелерінде моносұльфидтік, дисұльфидтік және полисұльфидтік байланыстар түзілуі мүмкін, ал олардың арақатынасы вулканизаттың беріктігіне, серпімділігіне, жылуға төзімділігіне және деформациялық қасиеттеріне әсер етеді [14–16]. Техникалық резеңкелер өндірісінде күкірттік вулкандашу, әдетте, күкірттің жеке әсеріне емес, үдеткіштер мен активаторлардан тұратын көпкомпонентті жүйеге негізделеді. Үдеткіштердің қолданылуы вулкандашу реакциясының жылдамдығын арттыруға және қажетті технологиялық режимде кеңістіктік тордың қалыптасуын қамтамасыз етуге мүмкіндік береді. Мырыш оксиді мен стеарин қышқылы активаторлық жүйенің кең таралған компоненттері болып табылады, ал күкірт пен үдеткіш мөлшерінің арақатынасы түзілетін сульфидтік

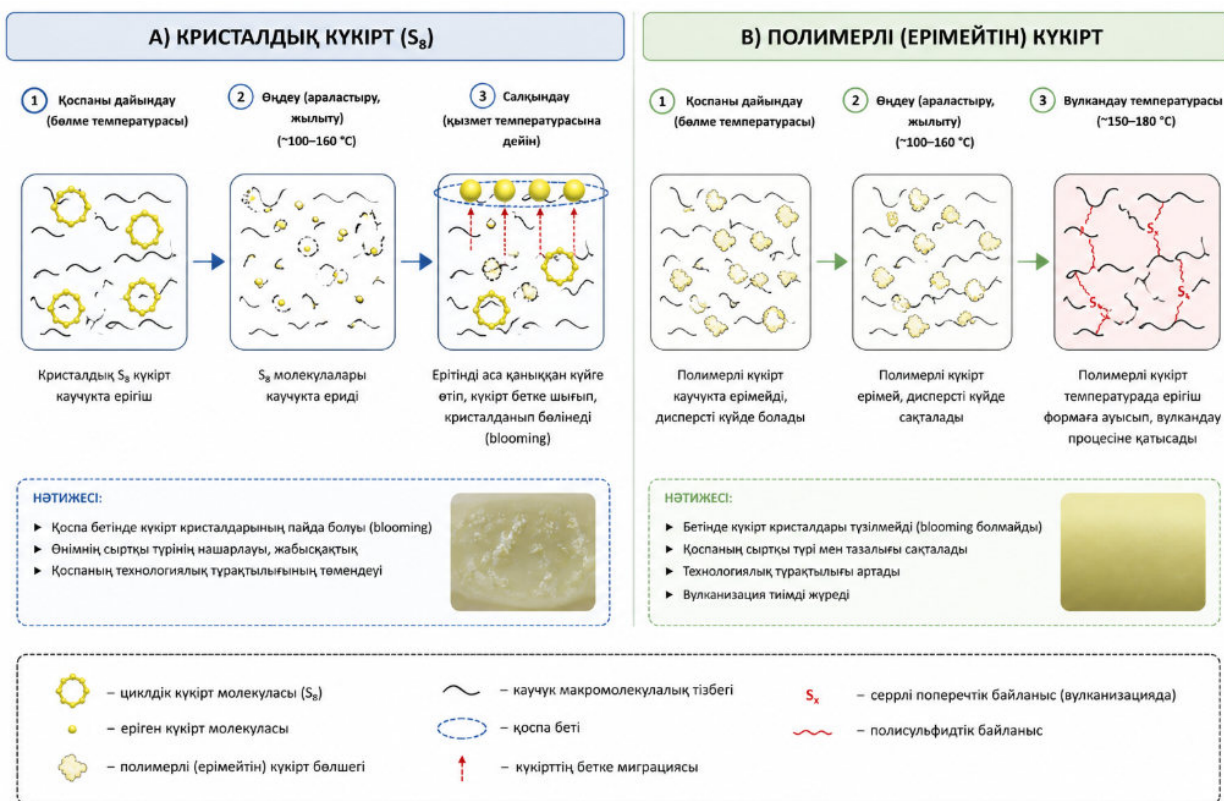
байланыстардың құрылымына және вулканизаттың соңғы қасиеттеріне әсер етеді [17,18]. Дәстүрлі кристалдық күкіртті резеңке қоспаларында қолданудың технологиялық шектеулерінің бірі оның каучук фазасындағы ерігіштігі мен температураға тәуелді миграциялық құбылыстарымен байланысты. Қоспаны сақтау және салқындату кезінде күкірттің бетке бөлінуі компоненттердің біркелкі таралуын бұзып, кейінгі технологиялық операцияларға әсер етуі мүмкін. Осы мәселені төмендетудің бір бағыты ретінде каучукта ерімейтін күйде диспергирленетін полимерлі күкіртті пайдалану қарастырылады [19,20].

Полимерлі күкірттің резеңке технологиясындағы маңызды ерекшелігі оның каучук көмірсутектерінде ерімейтін күйде болуымен байланысты. Кристалдық күкірт резеңке қоспасын өңдеу кезінде белгілі бір мөлшерде каучук фазасында еріп, кейін температура төмендегенде аса қаныққан күйден бөлініп, қоспа бетінде кристалдануы мүмкін. Бұл құбылыс резеңке технологиясында күкірттің бетке көшуі немесе *blooming* ретінде белгілі. Полимерлі күкірт каучукта ерімей, дисперсті күйде сақталады, ал оның технологиялық тиімділігі полимерлік тізбектердің құрылымы мен термиялық тұрақтылығына байланысты [21–23].

Полимерлі күкірттің технологиялық құндылығы оның тек ерімейтін күйімен ғана емес, термиялық тұрақтылығымен де анықталады. Полимерлік күкірт термодинамикалық тұрақсыз болғандықтан, температура әсерінен оның ұзын тізбекті құрылымы біртіндеп қысқарып, циклдік S_8 түріне қайта ауысуы мүмкін. Зерттеулер полимерлі күкірттің термиялық тұрақтылығы күкірт тізбектерінің ұзындығына және өнімді алғаннан кейінгі термиялық өңдеу жағдайларына тәуелді екенін көрсетеді. Төмен температурадағы кейінгі термиялық өңдеу полимерлік тізбектердің ұзаруына жағдай жасап, ерімейтін күкірттің шығымын айтарлықтай төмендетпей оның тұрақтылығын арттыруға мүмкіндік береді [22, б.77; 23, б.94]. Полимерлі күкіртті алудың кең таралған тәсілдерінің негізінде циклдік S_8 молекулаларының термиялық сақина ашу полимерленуі жатыр. Күкіртті балқыту, жоғары температуралық түрлендіру және балқыманы кейіннен салқындату нәтижесінде бастапқы циклдік құрылымдармен қатар ұзын тізбекті ерімейтін күкірт түзіледі. Алынған өнімнің технологиялық сапасын бағалауда ерімейтін күкірттің мөлшері негізгі көрсеткіштердің бірі болып табылады, өйткені ол бастапқы күкірттің полимерлік күйге өту дәрежесін сипаттайды [24,25].

Полимерлі күкіртті алу тәсілдері бастапқы элементтік күкірттің циклдік құрылымын бұзып, түзілген тізбекті күйді тұрақтандыруға негізделеді. Әдеби деректер бойынша ерімейтін күкірт S_8 молекулаларының термиялық сақина ашу полимерленуі нәтижесінде түзіледі. Алынатын өнімнің мөлшері мен тұрақтылығына полимерлену жағдайлары, кейінгі термиялық өңдеу және тұрақтандыру параметрлері әсер етеді. Осыған байланысты полимерлі күкірт алу технологиясын таңдауда ерімейтін фракцияның шығымымен қатар оның термиялық тұрақтылығы да негізгі технологиялық критерийлердің бірі болып табылады [26]. Өнеркәсіптік немесе зертханалық жағдайда полимерлі күкірт алу үшін бастапқы шикізаттың тазалығы да маңызды. Мұнай-газ өндірісінен алынған элементтік күкірттің құрамында технологиялық шығу тегіне байланысты

минералдық және органикалық қоспалардың болуы мүмкін, сондықтан оны полимерлік түрлендіру алдында шикізаттың құрамын бағалау және қажет болған жағдайда алдын ала тазарту талап етіледі. Теңіз кен орны күкіртін зерттеген жұмыстарда да бастапқы өнімнің физика-химиялық сипаттамаларын анықтау, оны резеңке композицияларында пайдалану мүмкіндігін бағалау және кейіннен полимерлік күйге түрлендіру мәселелері өзара байланысты кезеңдер ретінде қарастырылған (сурет 2) [5, б.187; 6, б.236; 7, б.69; 8, б.89; 9, б.1212].



Сурет 2 – Кристалдық және полимерлі күкірттің резеңке қоспасындағы күйінің салыстырмалы сұлбасы

Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкіртті екіншілік шикізат ретінде пайдалану мәселесі оның физика-химиялық қасиеттерімен қатар, ұзақ мерзімді сақтау жағдайларымен де байланысты. Ашық алаңдарда күкірттің жинақталуы кезінде жел әсерінен ұсақ дисперсті бөлшектердің таралуы, күкірт массивінің атмосферамен жанасуы және қоршаған орта компоненттеріне ықтимал әсері оны жинақтау көлемін азайтатын технологиялық шешімдерді іздестіру қажеттігін күшейтеді. Осы тұрғыдан күкіртті тек өндірістік жанама өнім ретінде емес, химиялық және композициялық материалдар өндірісіне қайта енгізуге жарамды екіншілік ресурс ретінде қарастыру орынды [27,28].

Теңіз күкіртін кәдеге жаратудың технологиялық бағыттарының ішінде оны резеңке қоспаларының құрамына енгізу ерекше қызығушылық тудырады. Бұл бағытта жүргізілген зерттеулер мұнай өндіру мен өңдеудің күкіртті жанама өнімдерін техникалық резеңкелер үшін вулканданушы компонент ретінде

қарастыруға мүмкіндік беретінін көрсетті. Күкірттің резеңке қоспасындағы функционалдық қызметі каучук макромолекулалары арасында кеңістіктік байланыстардың қалыптасуымен байланысты болғандықтан, мұндай тәсіл қалдықты кәдеге жарату міндетін нақты технологиялық функциямен ұштастырады [12, б.52; 13, б.54].

Теңіз күкіртін резеңке өндірісінде пайдалану бойынша жүргізілген зерттеулер бастапқы элементтік күкіртті тікелей қолданумен ғана шектелмеген. Күкіртті алдын ала өңдеу және оның полимерлі түрін алу вулкандаушы жүйенің тиімділігін арттыру бағыттарының бірі ретінде қарастырылған. Тәжірибелік жұмыстарда Теңіз кен орны күкіртінің полимерлі және коллоидты түрлерінің қоспасын шиналық резеңке рецептурасына енгізу мүмкіндігі зерттеліп, дәстүрлі вулкандаушы компоненттерді мұнай өндірісінің күкіртті жанама өнімімен алмастырудың принциптік мүмкіндігі көрсетілген [29].

Полимерлі күкіртті қолданудың тиімділігі оның резеңке қоспасындағы мөлшерін оңтайландырумен тікелей байланысты. Вулкандаушы агент мөлшерінің өзгеруі вулканизаттың беріктік-деформациялық сипаттамаларына әсер ететіндіктен, күкірттің ұсынылатын мөлшерін тек оның қоспаға енгізілу мүмкіндігі бойынша емес, дайын материалдың қасиеттері бойынша негіздеу қажет. Теңіз күкіртін пайдаланып жүргізілген тәжірибелерде рецептура құрамының өзгеруі созылу беріктігіне, салыстырмалы ұзаруға және қаттылыққа әсер ететіні көрсетілген [30].

Жинақталған тәжірибелік деректер Теңіз күкіртін резеңке өндірісіне тартудың бірнеше өзара байланысты бағытын көрсетеді: бастапқы күкіртті тазарту, оны полимерлік күйге түрлендіру, алынған өнімді вулкандаушы жүйеге енгізу және рецептура құрамын вулканизаттың қажетті қасиеттеріне сәйкес оңтайландыру. Осы кезеңдердің бірізділігі Теңіз күкіртін жай ғана өндірістік жанама өнім ретінде пайдаланудан оның қасиеттері мақсатты түрде өзгертілген функционалдық компонент ретінде қолдануға көшуге мүмкіндік береді [6, б.236; 7, б.68; 29, б.19].

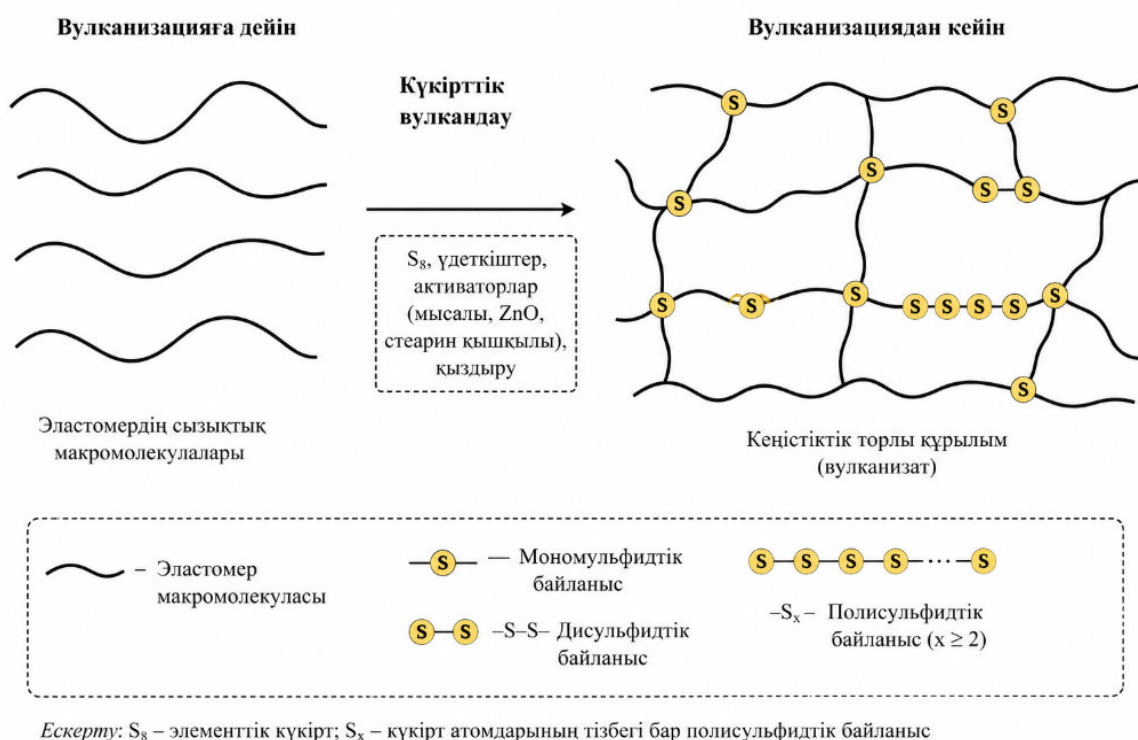
Мұнай-газ өндірісінде түзілетін элементтік күкіртті тиімді пайдалану мәселесі оны тек қалдық ретінде залалсыздандырумен шектелмейді. Қазіргі технологиялық тәсілдерде мұндай өнімдерді екіншілік шикізат ретінде өндірістік айналымға қайта енгізу ресурстарды ұтымды пайдаланудың маңызды бағыты ретінде қарастырылады. Күкірттің химиялық белсенділігі, термиялық түрлену қабілеті және полимерлік материалдардың құрылымын қалыптастыруға қатысуы оны әртүрлі функционалдық материалдар алуға жарамды шикізат ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Мұнай өңдеу кәсіпорындарының технологиялық дамуы да жанама өнімдерді терең өңдеу мен олардан қосылған құны жоғары материалдар алу бағыттарының маңыздылығын арттырады [31,32].

Күкіртті екіншілік шикізат ретінде пайдаланудың перспективалы бағыттарының бірі оны эластомерлік және композициялық материалдар құрамына енгізу болып табылады. Резеңке өндірісінде күкірттің технологиялық маңызы оның вулкандау үдерісіне қатысуымен анықталады: күкірт атомдарының қатысуымен каучук макромолекулалары арасында көлденең байланыстар

калыптасып, материалдың кеңістіктік торлы құрылымы түзіледі. Осы ерекшелік мұнай өндіру кезінде алынатын элементтік күкіртті резеңке қоспалары үшін функционалдық компонент ретінде пайдалануға ғылыми негіз береді [33].

Күкірттік вулкандық үдерісінде эластомердің сызықтық макромолекулалары арасында химиялық көлденең байланыстар түзіліп, нәтижесінде үшөлшемді кеңістіктік тор қалыптасады. Вулкандық жүйесінің құрамы мен технологиялық режимі түзілетін байланыстардың тығыздығына және құрылымына әсер етеді. Күкірт мөлшері, үдеткіштер мен активаторлардың арақатынасы өзгерген кезде вулкандық кинетикасы мен кеңістіктік тордың сипаттамалары да өзгереді, бұл өз кезегінде вулканизаттардың беріктік, серпімділік және деформациялық қасиеттеріне ықпал етеді [34,35].

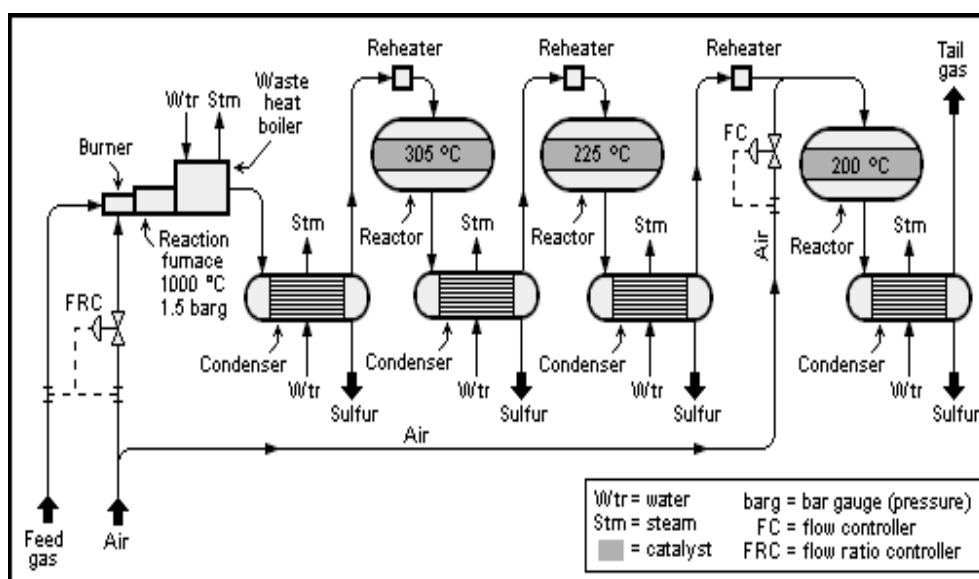
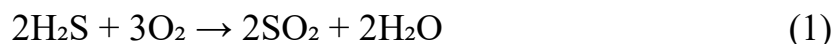
Вулкандық жүйедегі күкірт мөлшерін оңтайландыру резеңке материалының қасиеттерін басқарудың маңызды факторларының бірі болып табылады. Күкірт концентрациясының өзгеруі вулкандық реакциясының жүруіне және түзілетін кеңістіктік тордың параметрлеріне әсер ететіндіктен, вулкандық агенттің рационалды мөлшерін таңдау тәжірибелік негіздеуді талап етеді. Қазіргі зерттеулерде табиғи каучук негізіндегі композициялар үшін күкірт мөлшерін кең аралықта өзгерту вулкандық үдерісінің термохимиялық сипаттамаларына елеулі әсер ететіні көрсетілген (сурет 3) [36].



Сурет 3 – Күкірттік вулкандық кезінде эластомердің кеңістіктік торлы құрылымының қалыптасуы

Мұнай мен табиғи газды өңдеу барысында күкіртсутекті газдарды залалсыздандыру және олардан тауарлық элементтік күкірт алу мұнай-газ

кешеніндегі маңызды технологиялық міндеттердің бірі болып табылады. Күкіртсутекті тікелей атмосфераға шығаруға жол берілмейтіндіктен, күкіртті қосылыстарды бөліп алғаннан кейін оларды элементтік күкіртке айналдыру технологиялары қолданылады. Өнеркәсіптік практикада күкіртсутекке бай қышқыл газдарды өңдеудің кең таралған тәсілі Клаус үдерісі болып табылады. Бұл технология күкіртсутекті ішінара тотықтыру және түзілген күкірт диоксидінің қалған күкіртсутекпен кейінгі каталитикалық әрекеттесуі арқылы элементтік күкірт алуға негізделген [37]. Клаус үдерісі термиялық және каталитикалық сатылардан тұрады. Термиялық сатыда күкіртсутектің шамамен үштен бір бөлігі оттег қатысында күкірт диоксидіне дейін тотықтырылады. Кейін түзілген SO₂ қалған H₂S-пен әрекеттесіп, элементтік күкірт пен су түзеді. Үдерістің тиімді жүруі үшін каталитикалық сатыға түсетін газдағы H₂S пен SO₂ стехиометриялық арақатынасы шамамен 2:1 деңгейінде қамтамасыз етіледі (сурет 4) [38,39].



Белгіленуі: Feed gas – бастапқы газ; Air – ауа; Burner – жанарғы; Reaction furnace – реакциялық пеш; Waste heat boiler – жылу-утилизациялық қазандық; Condenser – конденсатор; Reheater – қайта қыздырғыш; Reactor – реактор; Sulfur – күкірт; Tail gas – қалдық газ; Wtr (water) – су; Stm (steam) – су буы; ■ – catalyst – катализатор; FC (flow controller) – шығын реттегіші; FRC (flow ratio controller) – шығындар қатынасын реттегіш; barg (bar gauge pressure) – манометрлік қысым, бар.

Сурет 4 – Клаус үдерісі бойынша элементтік күкіртті алудың технологиялық сұлбасы

Термиялық сатыдан шыққан газ салқындатылып, түзілген күкірт конденсация арқылы бөлінеді. Қалған H_2S және SO_2 каталитикалық реакторларға жіберіліп, онда олардың элементтік күкіртке айналу дәрежесі жоғарылайды.

Әрбір каталитикалық сатыдан кейін газды салқындату және түзілген күкіртті конденсациялау жүргізіледі. Дәстүрлі Клаус қондырғыларында бірнеше каталитикалық сатының қолданылуы күкіртті бөліп алу дәрежесін арттырады, алайда тепе-теңдік шектеулеріне байланысты қалдық газдарды қосымша тазарту технологиялары да пайдаланылуы мүмкін [40].

Теңіз кен орнында элементтік күкірттің жинақталуы өндірілетін көмірсутек шикізатының құрамындағы күкіртті қосылыстарды бөліп алу және өңдеу үдерістерімен байланысты. Өндірілген күкірттің бір бөлігі тауарлық өнім ретінде пайдаланылғанымен, оның едәуір көлемінің белгілі кезеңдерде арнайы күкірт карталарында ұзақ уақыт сақталуы экологиялық және технологиялық мәселелердің қалыптасуына себеп болды. Әдеби деректерде Теңіз аумағында күкірттің ірі қатты блоктар түрінде арнайы алаңдарда жинақталғаны және мұндай сақтау жағдайында қоршаған орта факторларының әсеріне ұшырайтыны көрсетілген [41].

Ашық жағдайда сақталатын күкірт массивтеріне климаттық факторлардың әсері ерекше маңызға ие. Желдің жоғары жылдамдығы кезінде күкірттің ұсақ дисперсті бөлшектері ауа ағынымен таралып, топырақ пен су бетіне түсуі мүмкін. Сонымен қатар атмосфера мен күкірт массивінің жанасу аймағында жүретін физика-химиялық үдерістер күкірттің қоршаған орта компоненттерімен өзара әрекеттесу жағдайларын қалыптастырады. Осыған байланысты Теңіз кен орнындағы күкіртті ашық сақтау мәселесі жинақталған өнім көлемімен ғана емес, оның қоршаған ортаға ықтимал әсерімен де бағалануы тиіс [42,43].

Теңіз кен орнында жинақталған элементтік күкіртті ұзақ мерзімді сақтау мәселесін шешудің тиімді бағыттарының бірі оны екіншілік шикізат ретінде өндірістік айналымға тарту болып табылады. Бұл жағдайда күкіртті кәдеге жарату тек жинақталған қор көлемін азайту тәсілі ретінде емес, оның химиялық және құрылымдық қасиеттерін пайдалана отырып, жаңа материалдар алуға бағытталған технологиялық міндет ретінде қарастырылады. Күкіртті құрылыс материалдары, күкіртті композициялар, жол-құрылыс қоспалары және полимерлік материалдар өндірісінде қолдану мүмкіндігі әртүрлі зерттеулерде қарастырылған [44–47].

Аталған бағыттардың ішінде күкіртті эластомерлік материалдар өндірісінде пайдалану ерекше қызығушылық тудырады. Резеңке технологиясында күкірт дәстүрлі түрде каучук макромолекулалары арасында көлденең байланыстар түзетін вулкандашушы агент қызметін атқарады. Сондықтан мұнай-газ өндірісінен алынатын элементтік күкіртті тиісті алдын ала өңдеуден кейін резеңке қоспаларының құрамына енгізу оның өндірістік жанама өнімнен функционалдық химиялық шикізатқа айналуына мүмкіндік береді [5, б.187; 9, б.1212; 12, б.52; 15, б.348; 29, б.19; 46, б.4-6]. Теңіз күкіртін резеңке-техникалық материалдар өндірісінде пайдалану мүмкіндігі бірқатар тәжірибелік жұмыстарда зерттелген. Зерттеу нәтижелері күкіртті резеңке қоспаларының құрамына енгізудің

принциптік мүмкіндігін көрсетіп, оның вулкандаушы жүйедегі қызметін және алынатын вулканизаттардың физика-механикалық сипаттамаларына әсерін бағалауға мүмкіндік берді. Сонымен қатар бастапқы күкірттің қасиеттерін мақсатты түрде өзгерту, оның ішінде полимерлі түрге ауыстыру, вулкандаушы компоненттің технологиялық тиімділігін арттырудың перспективалы бағыты ретінде қарастырылды [5, б. 187; 9, б. 1212; 12, б. 52; 13, б. 54; 29, б. 18].

Алайда бастапқы элементтік күкіртті резеңке қоспаларында тікелей пайдалану оның каучук фазасында ерігіштігімен және сақтау барысында қоспа бетіне миграциялану ықтималдығымен шектеледі. Сондықтан күкірттің құрылымдық күйін өзгертіп, каучукта ерімейтін полимерлі түрін алу резеңке өндірісіндегі перспективалы бағыттардың бірі болып саналады. Полимерлі күкірттің дисперсті күйде сақталуы күкірттің қоспа бетінде кристалдану ықтималдығын төмендетуге мүмкіндік береді, ал вулкандау температурасында ол күкірттік көлденең байланыстардың түзілуіне қатысады [48].

Полимерлі күкірттің технологиялық ерекшелігі оның молекулалық құрылымымен байланысты. Элементтік күкірттің тұрақты циклдік S_8 молекулалары термиялық әсер кезінде сақинасының ашылуы нәтижесінде тізбекті құрылымдарға ауысып, полимерлі күкірт түзе алады. Түзілген ұзын күкірт тізбектері бастапқы циклдік күкіртпен салыстырғанда өзгеше ерігіштік және термиялық тұрақтылық қасиеттерімен сипатталады. Полимерлі фракцияның мөлшері мен тұрақтылығы температураға, термиялық өңдеу ұзақтығына және кейінгі салқындату жағдайларына тәуелді болғандықтан, аталған параметрлер полимерлі күкірт алу технологиясын қалыптастыруда шешуші рөл атқарады [22, б. 78; 24, б. 348].

Полимерлі күкірттің резеңке технологиясындағы тиімділігі оның каучук ортасында дисперсті күйде сақталуымен де анықталады. Кәдімгі ерігіш күкірттің мөлшері каучуктегі ерігіштік шегінен асқан жағдайда сақтау кезінде оның қоспа бетіне миграцияланып, кристалдану ықтималдығы артады. Ал ерімейтін полимерлі күкірт жеке дисперсті бөлшектер түрінде болатындықтан, мұндай миграциялық үдерістердің жүруі шектеледі. Бұл қасиет әсіресе бірнеше резеңке қабаттарын біріктіру талап етілетін шиналық және резеңке-техникалық бұйымдар өндірісінде маңызды [21, б. 3; 22, б. 77; 23, б. 94].

Сонымен қатар полимерлі күкірттің тиімділігі тек оның ерімейтін күйімен анықталмайды. Полимерлік тізбектер термодинамикалық тұрғыдан тұрақсыз болғандықтан, температура жоғарылаған кезде олардың деполимерленуі және циклдік S_8 құрылымдарының қайта түзілуі мүмкін. Сондықтан өндірістік мақсаттағы полимерлі күкірт үшін ерімейтін фракцияның жоғары мөлшерімен қатар жеткілікті термиялық тұрақтылықты қамтамасыз ету қажет. Қазіргі зерттеулер полимерлі күкірттің тұрақтылығы оның тізбек ұзындығымен және алынған өнімді кейінгі термиялық өңдеу жағдайларымен байланысты екенін көрсетеді [22, б. 78; 23, б. 94].

Осы тұрғыдан Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкіртті полимерлі түрге айналдыру екі міндетті өзара байланысты шешуге мүмкіндік береді. Бір жағынан, мұнай-газ өндірісінің күкіртті жанама өнімін екіншілік шикізат ретінде

пайдаланудың қосымша бағыты қалыптасады; екінші жағынан, резеңке өндірісінде функционалдық қасиеттері жоғары вулкандасушы компонент алу мүмкіндігі пайда болады. Теңіз күкіртін композициялық және резеңке материалдар құрамында пайдалану мүмкіндігі бұған дейінгі зерттеулерде тәжірибелік тұрғыдан қарастырылған, бұл бастапқы күкіртті одан әрі құрылымдық түрлендірудің ғылыми-технологиялық алғышарттарын қалыптастырады [7, б. 69; 29, б. 18].

Полимерлі күкіртті алудың технологиялық негізі циклдік S_8 молекулаларын тізбекті құрылымға түрлендіруге негізделеді. Температура жоғарылаған кезде күкірт молекулаларының сақиналары ашылып, күкірт атомдарынан тұратын ұзын тізбектер түзіледі. Алайда түзілген полимерлік құрылым термодинамикалық тұрақсыз болғандықтан, балқыманы кейінгі өңдеу жағдайлары полимерлі фракцияның сақталуына елеулі әсер етеді. Осы себепті полимерлі күкірт алу технологиясында қыздыру температурасымен қатар балқыманы салқындату жылдамдығы, кейінгі термиялық өңдеу және өнімді тұрақтандыру жағдайлары маңызды технологиялық параметрлер болып табылады [22, б. 78; 24, б. 349].

Полимерлі күкіртті алудың дәстүрлі технологиялық сұлбасын шартты түрде үш негізгі кезеңге бөлуге болады: бастапқы күкіртті балқыту және термиялық түрлендіру, түзілген балқыманы салқындату, сондай-ақ алынған қатты өнімді кейінгі өңдеу. Балқыманы салқындату кезінде жоғары температурада түзілген тізбекті күкірт құрылымдарын барынша сақтап қалу көзделеді. Кейінгі өңдеу полимерлі фракцияның термиялық тұрақтылығын арттыруға бағытталады. Зерттеулерде кейінгі термиялық өңдеу температурасы мен ұзақтығы өзгерген кезде ерімейтін күкірттің шығымы мен тұрақтылығы арасында белгілі бір арақатынас қалыптасатыны анықталған [22, б. 78; 24, б. 348].

Полимерлі өнімнің қасиеттеріне бастапқы күкірттің сапасы да әсер етеді. Өнеркәсіптік жолмен алынған элементтік күкірт құрамында оның шығу тегі мен өндіру жағдайларына байланысты бөгде компоненттер болуы мүмкін. Сондықтан мұнай-газ өндірісінің күкіртін полимерлік түрлендіру кезінде бастапқы шикізатты сипаттау, қажет болған жағдайда тазарту және түрлендіру режимін нақты шикізат қасиеттеріне сәйкес таңдау қажет. Теңіз күкіртін екіншілік шикізат ретінде пайдалану мүмкіндігі бойынша жүргізілген зерттеулер оның резеңке және композициялық материалдар алуға жарамдылығын көрсетіп, күкіртті жай ғана жинақталатын жанама өнімнен технологиялық шикізатқа айналдыру бағытын негіздейді [7, б. 69; 29, б. 18].

Жүргізілген әдеби талдау мұнай-газ өндірісінде түзілетін элементтік күкіртті екіншілік шикізат ретінде пайдалану экологиялық және технологиялық тұрғыдан өзекті бағыт екенін көрсетеді. Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру оның резеңке өндірісіндегі функционалдық мүмкіндіктерін кеңейтуге жағдай жасайды. Сонымен бірге бастапқы күкіртті ашық жағдайда ұзақ мерзімді сақтау кезінде қоршаған орта компоненттеріне ықтимал әсер ету факторлары сақталады. Осыған байланысты күкіртті тиімді кәдеге жарату технологиясын

негіздеу үшін алдымен оны сақтау жағдайларымен байланысты экологиялық факторларды жүйелі қарастыру қажет [7, б. 69; 42, б. 39; 43, б.151].

1.2 Теңіз күкіртін ашық сақтау кезіндегі экологиялық әсер факторлары

Мұнай-газ өндірісінде түзілетін элементтік күкірттің едәуір көлемін ұзақ мерзімді сақтау қоршаған ортаға ықтимал әсерді кешенді бағалауды қажет етеді. Элементтік күкірт қалыпты жағдайда салыстырмалы түрде тұрақты болғанымен, оны ашық алаңдарда ірі көлемде сақтау кезінде қоршаған ортамен өзара әрекеттесу сипаты күкірттің дисперстілігіне, ылғалдылыққа, температураға, атмосфералық жауын-шашынға, жел режиміне, топырақтың физика-химиялық қасиеттеріне және микроорганизмдердің белсенділігіне тәуелді болады [42, б. 39; 43, б.151].

Теңіз кен орнында элементтік күкіртті ұзақ уақыт сақтау үшін күкірт карталарының қолданылуы өңделетін көмірсутек шикізатының жоғары күкірттілігімен және күкірттің өндірістік көлемде түзілуімен байланысты. Теңіз күкіртінің физика-химиялық қасиеттерін зерттеген S.A. Zaurbekov және т.б. оның жоғары тазалық дәрежесін және ашық сақтау ерекшеліктерін қарастырған [42, б.39]. Зерттеу нәтижелері күкірт карталарының қоршаған ортаға әсерін бағалау кезінде элементтік күкірттің өзін оның қоршаған ортада трансформациялануы нәтижесінде түзілетін күкірт қосылыстарынан ажырата қарастыру қажеттігін көрсетеді [42, б.39].

Сонымен қатар ашық сақтау жағдайында элементтік күкірттің қоршаған ортамен әрекеттесуі толығымен жоққа шығарылмайды. Оның ықтимал әсер ету жолдарының бірі – механикалық диспергирлену нәтижесінде ұсақ күкірт бөлшектерінің түзілуі және олардың жел арқылы тасымалдануы. Мұндай үдерістің қарқындылығы бөлшектердің өлшеміне, күкірт бетінің күйіне және метеорологиялық жағдайларға тәуелді. Осыған байланысты атмосфералық ауаға ықтимал әсерді бағалау кезінде күкірттің жалпы жинақталған мөлшерінен гөрі шаң түзілу жағдайларын, дисперсті бөлшектердің таралуын және өндірістік аумақтағы нақты мониторинг нәтижелерін ескеру қажет [42, б. 39; 43, б.151]. Элементтік күкірттің топырақ ортасындағы трансформациясы оның қоршаған ортаға ықтимал әсерін анықтайтын маңызды үдерістердің бірі болып табылады. Топыраққа түскен S^0 абиотикалық және биологиялық факторлардың әсерінен біртіндеп тотығуға ұшырайды, ал бұл үдерістің қарқындылығы топырақтың рН көрсеткішіне, температурасына, ылғалдылығына, гранулометриялық құрамына және күкірт тотықтырушы микроорганизмдердің белсенділігіне тәуелді. Микробиологиялық тотығу нәтижесінде элементтік күкірттің сульфатты түрлерге ауысуы жүреді және ортаның қышқылдануына жағдай жасалуы мүмкін. Сондықтан күкірт карталарының топырақ жамылғысына әсерін бағалау кезінде элементтік күкірттің бастапқы мөлшерімен қатар оның тотығу өнімдерінің түзілуі мен топырақтың қышқылдық-сілтілік жағдайының өзгеру мүмкіндігін ескеру қажет [28, б. 340; 42, б. 40; 43, б.151].



Элементтік күкірттің топырақтағы тотығуында күкірт тотықтырушы микроорганизмдер маңызды рөл атқарады. Әдеби деректерде *Acidithiobacillus*, *Thiobacillus* және басқа да күкірт тотықтырушы микроорганизмдердің S⁰-ді энергия көзі ретінде пайдаланып, оны сульфатты қосылыстарға дейін тотықтыра алатыны көрсетілген. Бұл микроорганизмдердің белсенділігі температураға, топырақ ылғалдылығына, аэрация жағдайына және ортаның рН көрсеткішіне байланысты өзгереді. Күкірттің биологиялық тотығуы нәтижесінде түзілетін қышқыл өнімдер топырақ ерітіндісінің рН мәнінің төмендеуіне және жекелеген химиялық элементтердің қозғалғыштығының өзгеруіне ықпал етуі мүмкін. Сондықтан күкірт карталары орналасқан аумақтардың экологиялық жағдайын бағалау кезінде күкірттің микробиологиялық трансформациясын да ескеру қажет [28, б. 344; 42, б. 40; 43, б.151].

Күкірттің тотығуы нәтижесінде түзілетін суда еритін қосылыстардың қоршаған ортада одан әрі таралуы гидрологиялық және гидрогеологиялық жағдайларға байланысты. Атмосфералық жауын-шашын мен жерүсті ағындары күкірт сақтау алаңдарымен жанасқан кезде тотығу өнімдерінің топырақ ерітіндісіне өтуі және олардың су ағынымен тасымалдануы мүмкін. Осыған байланысты күкірт карталарының ықтимал әсерін бағалау кезінде жерүсті және жерасты суларының химиялық құрамын, сульфаттардың мөлшерін, ортаның рН көрсеткішін және олардың кеңістіктік өзгерістерін бақылау маңызды [42, б. 40; 43, б.151].

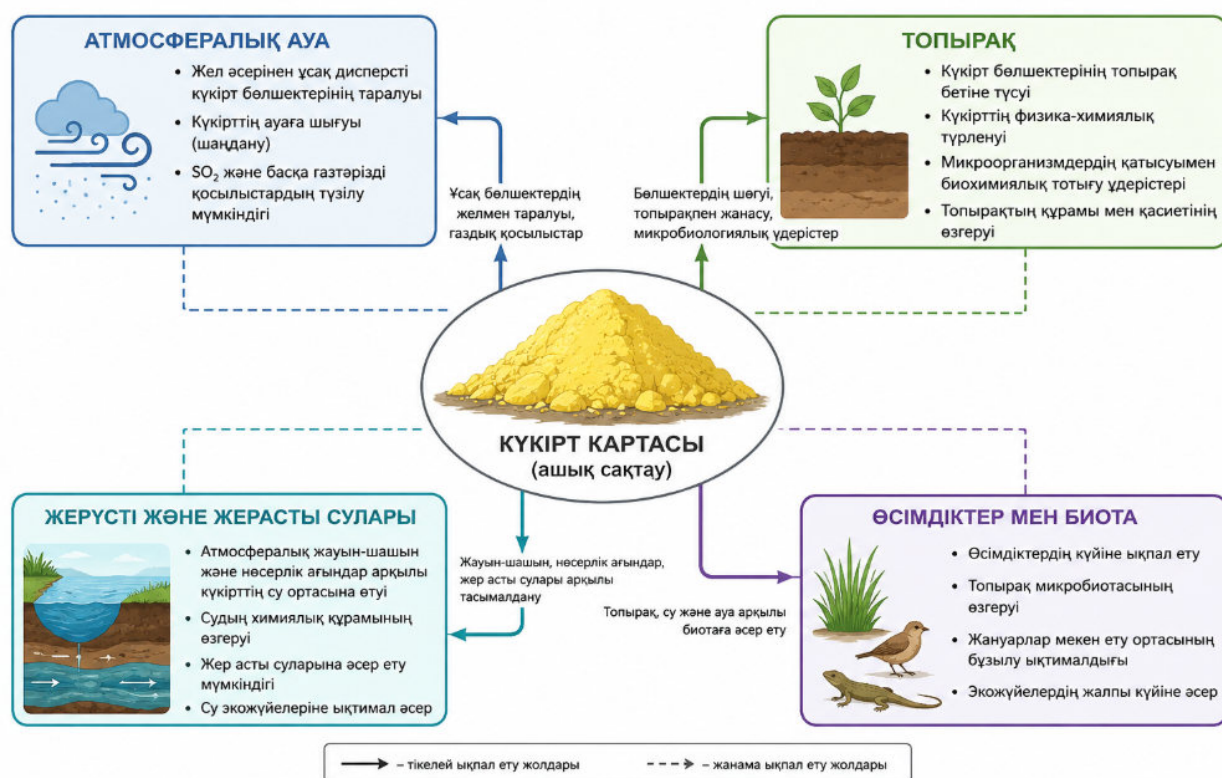
Теңіз кен орны аумағының табиғи-климаттық жағдайлары күкіртті ашық сақтау кезіндегі ықтимал экологиялық әсердің сипатына тікелей ықпал етеді. Өңірдің қуаң климаты, атмосфералық жауын-шашын мөлшерінің салыстырмалы аздығы, температураның маусымдық ауытқуы және жел белсенділігі күкірт карталарының қоршаған ортамен өзара әрекеттесу ерекшеліктерін қалыптастырады. Құрғақ кезеңдерде күкірт бетінің механикалық бұзылуы мен ұсақ дисперсті бөлшектердің жел арқылы таралу ықтималдығы жоғарыласа, жауын-шашын түскен кезеңдерде күкірттің тотығу өнімдерінің топырақ пен су ортасына өту жағдайлары қалыптасуы мүмкін. Сондықтан Теңіз жағдайында күкіртті ашық сақтаудың экологиялық әсерін бағалау кезінде климаттық факторлар мен күкірттің физика-химиялық трансформациясын өзара байланысты қарастыру қажет [42, б. 40; 43, б.151].

Атмосфералық ауаға ықтимал әсердің негізгі факторларының бірі күкіртті орналастыру және күкірт карталарын механикалық өңдеу кезінде ұсақ дисперсті бөлшектердің түзілуімен байланысты. Теңіз өңіріне тән жел жағдайында мұндай бөлшектердің сақтау алаңы шегінен таралу ықтималдығы артады. Сонымен қатар күкірт карталарының жағдайын экологиялық бағалау кезінде күкірт қосылыстарының атмосфералық ауадағы мөлшері мен олардың таралу жағдайлары ескерілуі тиіс. Осы себепті күкіртті ашық сақтау объектілерінің атмосфералық ауаға әсерін бағалау өндірістік экологиялық мониторингтің маңызды бағыттарының бірі болып табылады [42, б. 40; 43, б.151].

Күкірт карталарының топырақ жамылғысына ықтимал әсері күкірт бөлшектерінің жер бетіне түсуімен және олардың топырақ ортасында кейінгі

өзгерістерімен байланысты (сурет 5). Күкірттің қоршаған ортадағы түрленуі абиотикалық үдерістермен ғана емес, микроорганизмдердің қатысуымен жүретін биохимиялық реакциялармен де анықталуы мүмкін. Сондықтан күкірт сақтау алаңдарының топыраққа әсерін бағалау кезінде күкірт қосылыстарының мөлшерімен қатар топырақтың физика-химиялық және микробиологиялық жағдайын ескеру қажет [28, б. 354; 42, б. 40; 43, б.151].

Су ортасына ықтимал әсерді бағалау кезінде күкірт карталары орналасқан аумақтың гидрогеологиялық жағдайлары маңызды орын алады. Атмосфералық жауын-шашын мен жерүсті ағындары сақтау алаңдарымен жанасқан жағдайда күкірт қосылыстарының су ортасына өту мүмкіндігі қарастырылады. Осыған байланысты Теңіз аумағындағы зерттеулерде жерүсті және жерасты суларының жағдайы, күкірт карталарынан түзілетін нөсерлік ағындар және олардың су ресурстарына ықтимал әсері жеке зерттеу объектілері ретінде қарастырылған [42, б. 40; 43, б.151].



Сурет 5 – Күкіртті ашық сақтау кезінде қоршаған орта компоненттеріне ықтимал әсер ету факторлары

Сонымен бірге күкірт карталарының болуы қоршаған орта компоненттерінің ластануын автоматты түрде білдірмейді. Экологиялық әсердің нақты деңгейі күкірттің сақтау жағдайларына, оның дисперстілік дәрежесіне, тотығу қарқындылығына, метеорологиялық факторларға және аумақта жүргізілетін табиғи ортаның мониторинг нәтижелеріне байланысты анықталуы тиіс. Осыған байланысты күкірт карталарының әсерін бағалау кезінде күкірттің жинақталған көлемі туралы мәліметтерді атмосфералық ауа, топырақ және су

ортасының нақты физика-химиялық көрсеткіштерімен салыстыру ғылыми тұрғыдан негізделген тәсіл болып табылады [49, 50].

Күкіртті ұзақ мерзімді сақтаумен байланысты ықтимал әсерлерді төмендетудің негізгі бағыттарына сақтау жағдайларын жетілдіру, күкірттің диспергирленуін шектеу, қоршаған орта компоненттерінің жүйелі мониторингін жүргізу және жинақталған күкіртті өндірістік шикізат ретінде қайта өңдеу жатады. Соңғы бағыт экологиялық міндетпен қатар ресурстық міндетті де шешуге мүмкіндік береді, өйткені элементтік күкірттің химиялық қасиеттері оны әртүрлі материалдар өндірісінде пайдалануға мүмкіндік береді. Осы тұрғыдан алғанда Теңіз күкіртін сақтау мәселесі оны тиімді қайта өңдеу және кәдеге жарату технологияларын әзірлеу қажеттілігімен тікелей байланысты (сурет 6) [27, б. 372; 41, б. 5].



Сурет 6 – Теңіз кен орнындағы күкірт карталарының жалпы көрінісі

1.3 Мұнай-газ өндірісінің күкіртті қалдықтарын сақтау, қайта өңдеу және кәдеге жаратудың заманауи тәсілдері

Мұнай-газ өндірісінде түзілетін элементтік күкірт көлемінің артуы оны қауіпсіз сақтау мәселесімен қатар, қайта өңдеу және тиімді пайдалану технологияларын дамыту қажеттілігін қалыптастырады. Күкіртті басқарудың заманауи тәсілдері оның физикалық күйін өзгертуге, сақтау мен тасымалдау

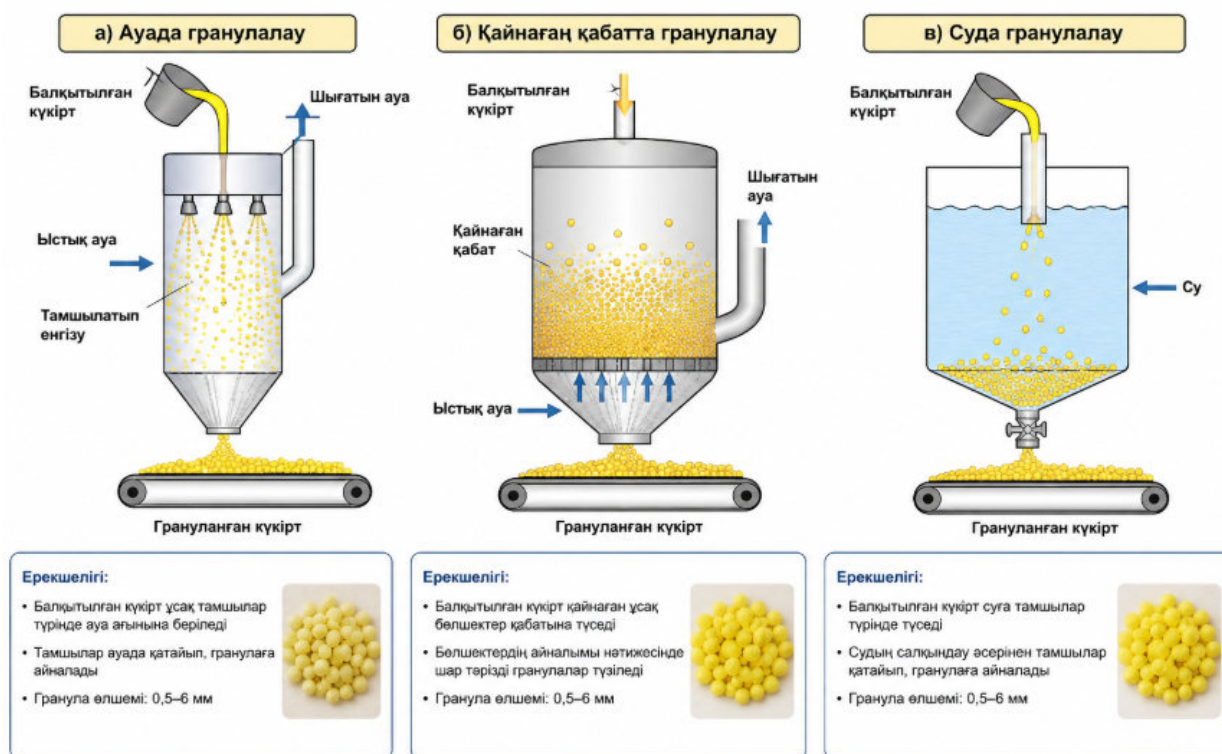
қауіпсіздігін арттыруға және әртүрлі өнеркәсіп салаларында екіншілік шикізат ретінде пайдалануға бағытталған. Осы тұрғыдан күкіртті гранулалау, түйіршіктеу, қалыптау, композициялық материалдар құрамына енгізу және химиялық түрлендіру технологиялары практикалық маңызға ие [51].

Элементтік күкіртті сақтау тәсілін таңдау оның өндірістік көлеміне, физикалық күйіне, тасымалдау жағдайларына және кейінгі пайдалану бағытына байланысты. Өнеркәсіптік практикада күкірт сұйық, блоктық және түйіршіктелген күйде сақталуы мүмкін. Сұйық күкіртті сақтау тұрақты температуралық режимді қамтамасыз етуді талап етсе, блоктық сақтау салыстырмалы түрде қарапайым технологиялық шешім болып табылады, алайда ұзақ мерзімді сақтау кезінде блоктардың механикалық бұзылуы мен ұсақ бөлшектердің түзілуі ықтимал. Осыған байланысты күкіртті түйіршіктелген күйге ауыстыру сақтау, тиеу-түсіру және тасымалдау операцияларын оңтайландыру тәсілдерінің бірі ретінде қарастырылады [52].

Күкіртті гранулалау технологиялары балқытылған күкіртті белгілі өлшемдегі қатты бөлшектерге айналдыруға негізделген (сурет 7). Өнеркәсіпте ауа ортасында, қайнаған қабатта және суда гранулалау тәсілдері қолданылады. Технологиялық режимге байланысты алынатын күкірт гранулаларының өлшемі шамамен 0,5–6 мм аралығында өзгеруі мүмкін. Гранулаланған өнімнің салыстырмалы біркелкі фракциялық құрамы оның сусымалылығын жақсартып, сақтау және тасымалдау кезінде технологиялық операцияларды жеңілдетеді. Сонымен қатар гранулалау күкірттің ашық бетінің механикалық бұзылу сипатын өзгертіп, блоктық күкіртпен салыстырғанда өніммен жұмыс істеуді технологиялық тұрғыдан қолайлы етеді [51, б.64; 52, б. 48].

Қазақстан жағдайында күкіртті құрылыс материалдарына енгізу мүмкіндігі бұрын да арнайы қарастырылған. P.D. Kalb және т.б. Теңіз аймағында мұнай-газ өндірісінің жанама өнімі ретінде түзілетін күкіртті жергілікті деңгейде қосылған құны жоғары екіншілік өнімдер алу үшін пайдалануды ұсынған [41, б. 5]. Бұл жұмыста күкірт негізіндегі құрылыс материалдарын өндіру жинақталған күкіртті азайтумен қатар, оны экономикалық тұрғыдан пайдалы материалдық ресурсқа айналдыру тәсілі ретінде қарастырылған. Осы тұрғыдан Теңіз күкіртінің жоғары тазалығы оны әртүрлі материалдық технологияларда қолдану мүмкіндігін кеңейтетін факторлардың бірі болып табылады [41, б. 6].

Күкіртті материалдық пайдаланудың келесі бағыты оның химиялық құрылымын өзгертуге негізделеді. Циклдік S_8 молекуласының сақинасын ашу арқылы күкіртті полимерлік күйге ауыстыру оның қасиеттерін едәуір өзгертуге мүмкіндік береді. Элементтік күкірт негізінде полимерлер синтездеу саласындағы зерттеулер күкірттің жоғары мөлшерін қамтитын полимерлік жүйелерді алуға және олардың қасиеттерін органикалық компоненттердің табиғаты мен синтез жағдайлары арқылы реттеуге болатынын көрсетеді [2, б.521]. Элементтік күкіртті полимерлік материалдарға айналдыру қазіргі уақытта күкіртті дәстүрлі химиялық шикізат ретінде пайдаланудан оның функционалдық материал ретіндегі мүмкіндіктерін игеруге өтудің перспективалы бағыты ретінде қарастырылуда.



Сурет 7 – Элементтік күкіртті гранулалаудың негізгі технологиялық тәсілдері

Мұндай тәсілдің осы диссертациялық зерттеу үшін ерекше маңызы бар, себебі күкірттің полимерлік модификациясы оны резеңке-техникалық композицияларда вулкандашы компонент ретінде қолдану мүмкіндігін береді. Бұл жағдайда күкіртті пайдалану тек оның массасын кәдеге жаратумен шектелмейді: күкірттің құрылымдық күйі вулкандашу кинетикасына, кеңістіктік тордың түзілуіне және дайын резеңкенің физика-механикалық қасиеттеріне әсер ететін функционалдық факторға айналады [44, б. 500; 48, б. 142]. Сондықтан элементтік күкіртті полимерлік күйге модификациялау күкіртті кәдеге жаратудың басқа ірі тоннажды тәсілдерінен ғылыми мақсаты мен алынатын өнімнің функционалдық қасиеттері бойынша ерекшеленеді.

Әдеби деректерді салыстырмалы талдау күкіртті кәдеге жаратудың әмбебап бір ғана тәсілі жоқ екенін көрсетеді. Күкірт қышқылы мен минералдық тыңайтқыштар өндірісі күкіртті ірі тоннажды химиялық шикізат ретінде пайдалануға мүмкіндік берсе, күкіртбетон мен күкіртті асфальт технологиялары оны құрылыс материалдарының құрамына енгізуге бағытталған [11, б. 84; 13, б. 54]. Полимерлік модификациялау, керісінше, бастапқы элементтік күкірттің құрылымдық күйін мақсатты өзгерту арқылы жаңа функционалдық қасиеттер қалыптастыруға мүмкіндік береді [2, б.521]. Осыған байланысты Теңіз күкіртін полимерлік модификациялау және оны резеңке композицияларында пайдалану мүмкіндігін зерттеу жинақталған күкіртті материалдық ресурс ретінде қолданудың ғылыми негізделген бағыттарының бірі болып табылады (кесте 1).

Кесте 1 – Элементтік күкіртті қайта өңдеу және кәдеге жаратудың негізгі бағыттарын салыстыру

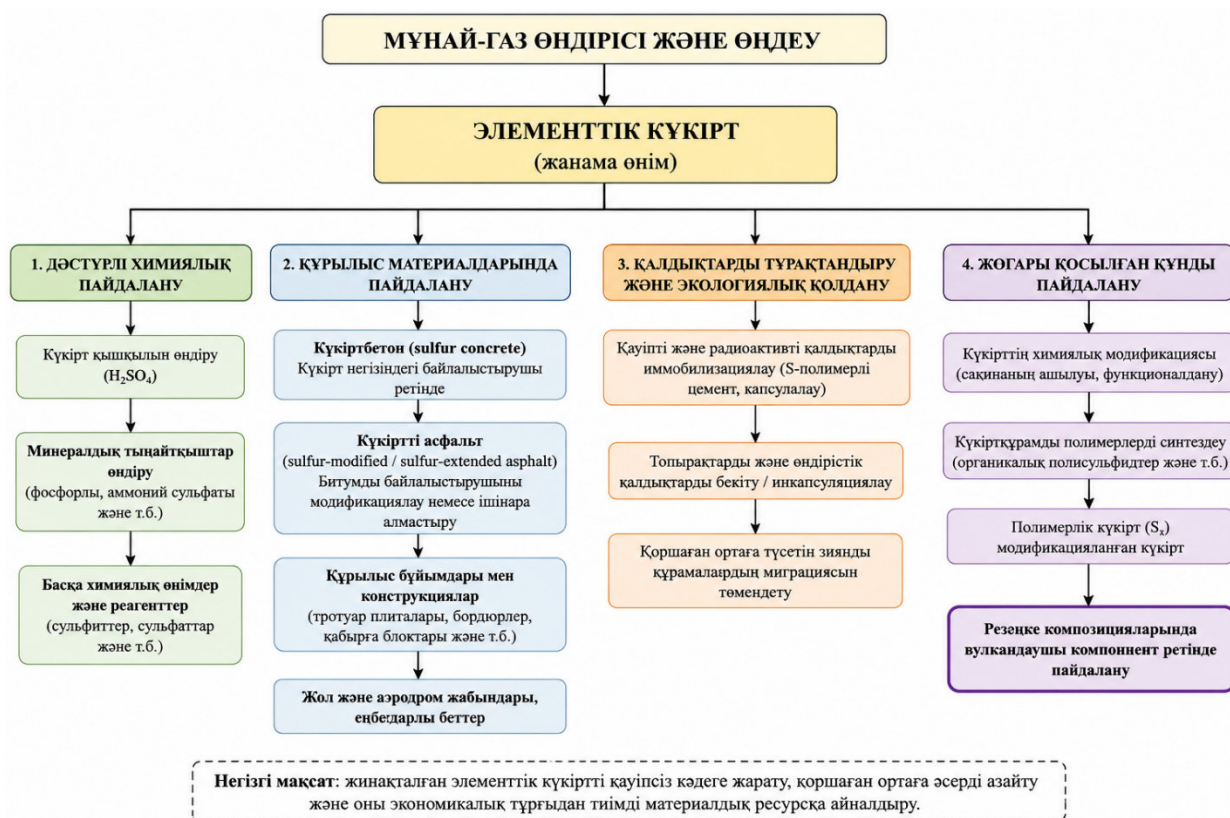
№	Бағыт	Күкірттің рөлі	Негізгі артықшылығы	Негізгі шектеуі
1	Күкірт қышқылы және тыңайтқыштар	химиялық шикізат	ірі тоннажды тұтыну	нарық пен тасымалдауға тәуелділік
2	Күкіртбетон	байланыстырушы	тез беріктену, химиялық төзімділік	морттылық, температуралық сезімталдық
3	Күкіртті асфальт	байланыстырушыны модификациялаушы/ ішінара алмастырушы	күкіртті үлкен көлемде пайдалану	құрам мен температуралық режимді оңтайландыру қажеттілігі
4	Күкірт негізіндегі полимерлер	полимерлік матрица немесе компонент	қасиеттерді мақсатты өзгерту мүмкіндігі	синтез жағдайларына тәуелділік
5	Резеңке композициялары	вулкандарушы компонент	функционалдық және материалдық пайдалану	полимерлік күкірттің тұрақтылығы мен оңтайлы мөлшерін анықтау қажеттілігі

1-кестеде келтірілген салыстырмалы талдау элементтік күкіртті кәдеге жарату бағыттарының технологиялық мақсаты мен алынатын өнімнің функционалдық қасиеттері бойынша едәуір ерекшеленетінін көрсетеді. Күкірт қышқылы мен минералдық тыңайтқыштар өндірісі күкіртті ірі тоннажды химиялық шикізат ретінде пайдалануға мүмкіндік бергенімен, бұл бағыт дайын өнімге деген нарықтық сұранысқа және өндірістік инфрақұрылымға тәуелді. Күкіртбетон мен күкіртті асфальт технологиялары элементтік күкіртті құрылыс материалдарының құрамына едәуір мөлшерде енгізуге мүмкіндік береді, алайда мұндай жүйелерде күкірттің фазалық тұрақтылығы, морттылығы және температуралық әсерге сезімталдығы материал қасиеттерін реттеуді талап етеді [11, б. 87; 14, б. 348].

Салыстырылған бағыттардың ішінде күкіртті химиялық және полимерлік модификациялау ерекше ғылыми қызығушылық тудырады. Бұл жағдайда бастапқы S_8 құрылымын мақсатты өзгерту арқылы күкірттің қасиеттерін басқаруға және оны жоғары қосылған құнды функционалдық материалдардың компоненті ретінде пайдалануға мүмкіндік туады [2, б. 521; 11, б. 87]. Полимерлік күйге ауысқан күкірттің құрылымдық ерекшеліктері оның каучуктермен әрекеттесу сипатына, вулкандару үдерісіне және түзілетін кеңістіктік тордың параметрлеріне әсер етуі мүмкін. Сондықтан күкіртті полимерлік модификациялау тек жинақталған шикізатты кәдеге жарату тәсілі емес, оның функционалдық қасиеттерін мақсатты түрде өзгертуге негізделген материалтанулық бағыт болып табылады.

Осы тұрғыдан Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкіртті полимерлік күйге модификациялау және алынған өнімді резеңке композицияларында пайдалану ғылыми және қолданбалы тұрғыдан негізделген бағыт ретінде қарастырылады. Мұндай тәсіл бір жағынан мұнай-газ өндірісінің жанама өнімін материалдық айналымға енгізуге, екінші жағынан резеңке қоспалары үшін функционалдық вулкандасушы компонент алуға мүмкіндік береді. Осыған байланысты элементтік күкірттің полимерлену механизмдерін, полимерлік күйдің тұрақтылығын және күкіртқұрамды полимерлік жүйелердің қалыптасу заңдылықтарын талдау келесі бөлімнің негізгі міндетін құрайды.

Әдеби деректерді талдау элементтік күкіртті кәдеге жарату бағыттарының дәстүрлі химиялық өңдеуден бастап жоғары қосылған құнды функционалдық материалдар алуға дейін кең ауқымды қамтитынын көрсетеді [10, б.110; 11, б.88; 12, б. 51; 13, б. 53; 14, б.348]. Мұнай-газ өндірісінің жанама өнімі ретінде түзілетін элементтік күкіртті пайдаланудың негізгі бағыттары 8-суретте жүйеленген.



Сурет 8 – Мұнай-газ өндірісінің жанама өнімі ретінде түзілетін элементтік күкіртті пайдаланудың негізгі бағыттары ([10, б.110; 11, б.88; 12, б. 51; 13, б. 53; 14, б.348] әдеби деректер негізінде автор құрастырған)

8-суретте көрсетілгендей, элементтік күкіртті пайдаланудың дәстүрлі бағыттары оның химиялық шикізат ретіндегі қасиеттеріне негізделсе, қазіргі материалтанулық тәсілдер күкірттің құрылымын мақсатты түрде модификациялау арқылы жаңа функционалдық қасиеттер қалыптастыруға

бағытталған. Осы тұрғыдан күкірткүрамды полимерлер мен полимерлік күкірт алу ерекше ғылыми қызығушылық тудырады, себебі бұл бағытта күкірт тек бастапқы шикізат ретінде емес, алынатын материалдың құрылымы мен қасиеттерін анықтайтын функционалдық компонент ретінде қарастырылады. Бұл ерекшелік элементтік күкірттің полимерлік және композициялық материалдардағы құрылымдық өзгерістерін тереңірек қарастыру қажеттігін негіздейді.

1.4 Элементтік күкіртті полимерлік және композициялық материалдар өндірісінде қолданудың ғылыми негіздері

Элементтік күкірттің полимерлік және композициялық материалдар алу үшін шикізат ретінде қолданылуы оның ерекше молекулалық құрылымымен және температура әсерінен құрылымдық өзгерістерге ұшырау қабілетімен байланысты. Қалыпты жағдайда элементтік күкірттің термодинамикалық тұрақты формаларының негізін сегіз күкірт атомынан тұратын циклдік S_8 молекулалары құрайды. $S-S$ байланыстарының салыстырмалы түрде оңай қайта құрылуы күкірттің қыздыру кезінде циклдік күйден ашық тізбекті құрылымдарға өтуіне және полимерлік күкірт түзуіне мүмкіндік береді [15, б. 348; 16, б. 524]. Элементтік күкірттің осы ерекшелігі оны дәстүрлі химиялық шикізат ретінде ғана емес, күкірт мөлшері жоғары полимерлік материалдарды синтездеуге арналған перспективалы бастапқы компонент ретінде қарастыруға негіз болды.

Қатты күйдегі күкіртті қыздырған кезде алдымен оның кристалдық құрылымы бұзылып, балқыма түзіледі. Температураның одан әрі жоғарылауы циклдік S_8 молекулаларының $S-S$ байланыстарының үзілуіне және реакциялық қабілетті тізбекті күкірт фрагменттерінің пайда болуына жағдай жасайды. Нәтижесінде күкірт атомдарынан құралған ұзын тізбектер қалыптасып, жүйенің молекулалық-массалық сипаттамалары мен реологиялық қасиеттері едәуір өзгереді [2, б. 520; 16, б. 531]. Сұйық күкірттің λ -ауысуы аймағында циклдік молекулалар мен ұзын тізбекті құрылымдар арасындағы өзгерістер қазіргі молекулалық-динамикалық зерттеулерде де қарастырылып, бұл құбылыстың күкірттің полимерленуімен байланысты екені көрсетілген.

Бұл құрылымдық өзгерісті жалпы түрде келесі сұлбамен көрсетуге болады:

S_8 (циклдік) $\rightarrow S_8^{\bullet}$ (ашық тізбекті реакциялық бөлшек) $\rightarrow -S-S-S-S-...-S-$ (полимерлік күкірт).

Көрсетілген сұлба элементтік күкірттің циклдік S_8 құрылымынан ашық тізбекті полимерлік күйге өтуінің жалпы бағытын сипаттайды. Түзілетін күкірт тізбектерінің ұзындығы тұрақты болмағандықтан, полимерлік күкіртті бір ғана молекулалық формуламен сипаттау мүмкін емес [2, б. 520; 15, б. 372]. Полимерлену нәтижесінде күкірттің молекулалық құрылымымен қатар оның макроскопиялық қасиеттері де өзгереді. Ұзын күкірт тізбектерінің түзілуі балқыманың тұтқырлығының күрт артуымен және циклдік S_8 молекулаларына тән кристалдық күйден ерекшеленетін құрылымның қалыптасуымен сипатталады [2, б. 521]. Алайда таза полимерлік күкірттің маңызды ерекшелігі – оның термодинамикалық тұрақсыздығы. Салқындату және сақтау барысында

ұзын күкірт тізбектері біртіндеп қайта құрылып, тұрақты циклдік S_8 формасына қайтуға бейім. Осы себепті қарапайым термиялық полимерлену арқылы алынған полимерлік күкірттің қасиеттерін ұзақ уақыт сақтау технологиялық тұрғыдан күрделі мәселе болып табылады [15, б. 373].

Полимерлік күйді тұрақтандыру үшін күкірт тізбектерінің кері циклизациясын шектеуге бағытталған әртүрлі тәсілдер ұсынылған. Олардың қатарына күкіртті органикалық қосылыстармен химиялық модификациялау, тізбектерді көлденең байланыстыру және күкіртті сополимерлік құрылым құрамында бекіту жатады [15, б. 373; 16, б. 532]. Мұндай модификация S–S байланыстарынан құралған тізбектердің тұрақтылығын арттыруға және алынатын материалдың механикалық, термиялық және технологиялық қасиеттерін реттеуге мүмкіндік береді. Элементтік күкіртті органикалық мономерлермен сополимерлеуге негізделген *inverse vulcanization* тәсілі осы бағыттың кеңінен зерттелетін заманауи мысалдарының бірі болып табылады [16, б. 531].

Сонымен бірге *inverse vulcanization* үдерісін осы диссертацияда қарастырылатын полимерлік күкірт алумен толықтай теңестіруге болмайды. Бірінші жағдайда элементтік күкірт органикалық мономерлермен әрекеттесіп, күкірт мөлшері жоғары тұрақтандырылған сополимерлік материал түзеді; ал полимерлік күкірт алу кезінде негізгі мақсат S_8 циклдік құрылымының ашылуы нәтижесінде түзілген күкірт тізбектерін тұрақтандыру болып табылады [15, б. 373; 16, б. 538]. Бұл айырмашылық күкірттің құрылымдық күйі мен оны кейіннен резеңке композицияларында вулкандашы компонент ретінде пайдалану мүмкіндігін талдауда принциптік маңызға ие.

Осылайша, элементтік күкіртті полимерлік материалдарға айналдырудың негізгі ғылыми мәселесі S_8 сақинасын ашумен ғана шектелмейді. Полимерлену нәтижесінде түзілген тізбекті құрылымның кері циклизациясын тежеу, полимерлік фазаның тұрақтылығын қамтамасыз ету және алынған өнімнің технологиялық қасиеттерін басқару қажет. Сондықтан полимерлік күкірт алу технологияларын салыстырмалы талдау кезінде полимерлену жағдайларымен қатар, тұрақтандыру тәсілі, алынатын өнімдегі полимерлік фаза мөлшері және оның сақтау кезіндегі тұрақтылығы негізгі бағалау көрсеткіштері ретінде қарастырылуы тиіс. Полимерлік күкіртті практикалық қолдану тұрғысынан оның алыну шығымымен қатар термиялық тұрақтылығы маңызды көрсеткіш болып табылады. N. Terada және т.б. [44, б. 500] ерімейтін күкірттің термиялық тұрақтылығы полимерлік тізбектердің құрылымдық күйімен және олардың ұзындығымен байланысты екенін эксперименттік түрде зерттеген. Авторлар электрондық парамагниттік резонанс (ESR) әдісін қолдана отырып, күкірт тізбектеріндегі радикалдық орталықтардың өзгеруін бағалаған. Зерттеу нәтижелері полимерлік күкіртті алғаннан кейінгі термиялық өңдеу жағдайлары оның тұрақтылығы мен шығымына әртүрлі әсер ететінін көрсетті [44, б. 501].

Атап айтқанда, 70 және 90 °C температурада кейінгі термиялық өңдеу ерімейтін күкірттің термиялық тұрақтылығын арттырғанымен, оның шығымының төмендеуіне алып келген. Ал 30 °C температурадағы ұзақ мерзімді

өңдеу кезінде күкірттің полимерлік тізбектерінің өсуі нәтижесінде термиялық тұрақтылық жоғарылап, ерімейтін күкірттің шығымы сақталған [44, б. 502]. Бұл нәтижелер полимерлік күкірттің тұрақтылығын тек бастапқы полимерлену температурасымен байланыстыру жеткіліксіз екенін және өнім алынғаннан кейін жүретін құрылымдық өзгерістерді де ескеру қажеттігін көрсетеді.

Полимерлік күкірттің технологиялық қасиеттерін бағалауда оның резеңке қоспасының құрамындағы мінез-құлқы да маңызды. W. Ни және т.б. [45, б. 339] төмен температуралы балқыту әдісімен термиялық тұрақтылығы жоғары ерімейтін күкірт үлгілерін алып, олардың резеңкені вулкандау кезіндегі қасиеттерін зерттеген. Зертханалық үлгінің термиялық тұрақтылығы 50 %-дан жоғары болған. Резеңке қоспасында ерімейтін күкіртті қолдану күйдіру алдындағы уақытты ұзартып, жоғары температурада вулкандау жылдамдығын арттырған. Сонымен қатар сканерлеуші электрондық микроскопия нәтижелері резеңке бетінде күкірттің бөлініп шығу құбылысының едәуір төмендегенін көрсеткен [45, б. 339].

Бұл нәтижелер полимерлік күкірттің элементтік күкірттен технологиялық айырмашылығы тек химиялық құрамымен емес, оның құрылымдық және термиялық тұрақтылығымен анықталатынын көрсетеді. Полимерлік тізбектер тұрақсыз болған жағдайда сақтау немесе технологиялық өңдеу барысында олардың циклдік S_8 формасына кері ауысуы мүмкін. Сондықтан өндірістік мақсаттағы ерімейтін күкіртті бағалау кезінде полимерлік фазаның бастапқы мөлшерімен қатар, температуралық әсерден кейін сақталатын үлесін де ескеру қажет [44, б. 504; 45, б. 339].

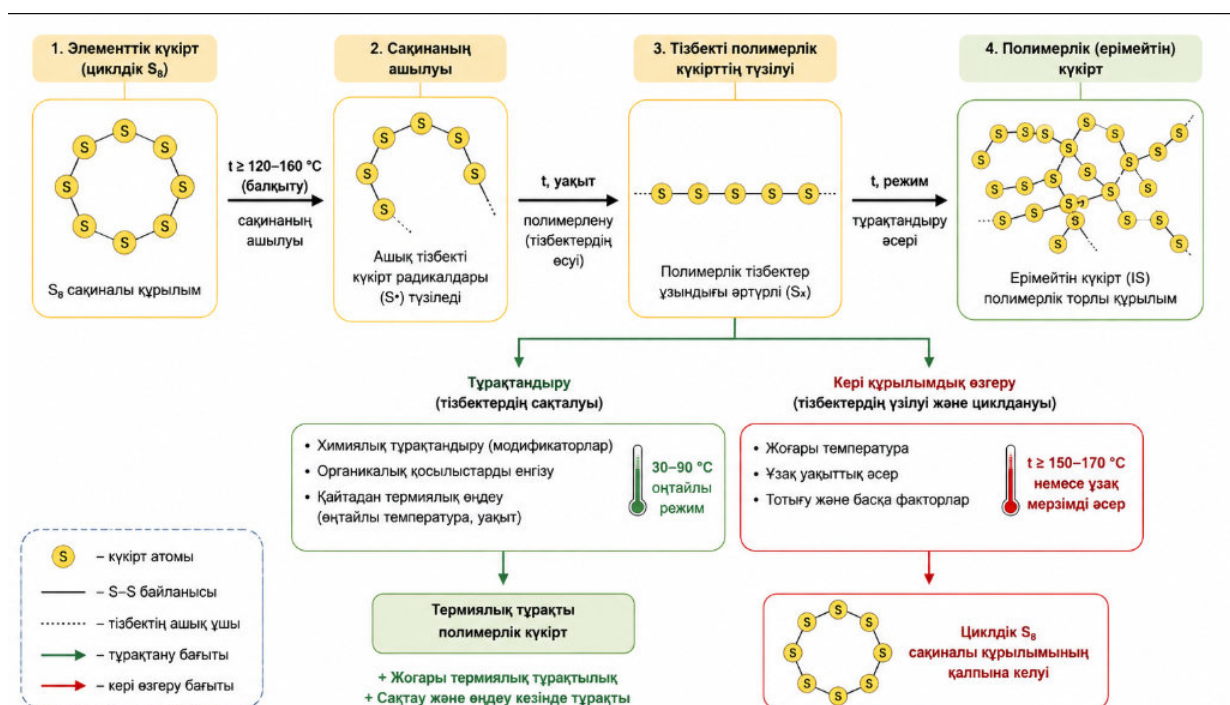
Полимерлік және ерімейтін күкірттің қасиеттерін салыстыру оның практикалық құндылығы полимерлену дәрежесімен ғана емес, түзілген тізбекті құрылымның тұрақтылығымен анықталатынын көрсетеді. Н. Терада және т.б. [44, б. 505] нәтижелері полимерлік тізбектердің ұзындығы мен ерімейтін күкірттің термиялық тұрақтылығы арасында байланыс бар екенін көрсетті. Сонымен қатар кейінгі термиялық өңдеу режимін өзгерту арқылы өнімнің тұрақтылығы мен шығымы арасындағы арақатынасты реттеуге болатыны анықталған. Атап айтқанда, 70 және 90 °C температурадағы өңдеу термиялық тұрақтылықты арттырғанымен, ерімейтін күкірттің шығымын төмендеткен, ал 30 °C температурадағы ұзақ мерзімді өңдеу тұрақтылықты шығымды төмендетпей арттыруға мүмкіндік берген [44, б. 504].

Бұл заңдылық полимерлік күкірт алу технологиясын оңтайландыру кезінде максималды полимерлену дәрежесіне ғана ұмтылу жеткіліксіз екенін көрсетеді. Технологиялық режим бір мезгілде полимерлік фазаның түзілуін, оның термиялық тұрақтылығын және кейінгі пайдалану жағдайларында құрылымдық күйінің сақталуын қамтамасыз етуі тиіс. Осыған байланысты полимерлік күкірттің сапасын бағалауда ерімейтін фракцияның мөлшері мен оның термиялық тұрақтылығын өзара байланысты көрсеткіштер ретінде қарастыру негізді.

Полимерлік күкірттің құрылымдық тұрақтылығы оның резеңке өнеркәсібінде қолданылуымен тікелей байланысты. У. Ху және т.б. [45, б. 339]

зерттеуінде жоғары термиялық тұрақтылықтағы ерімейтін күкіртті резеңке қоспасында қолдану күйдіру алдындағы уақытты ұзартып, жоғары температурадағы вулкандану жылдамдығын арттырған және резеңке бетінде күкірттің бөлініп шығуын едәуір төмендеткен [45, б. 340]. Бұл нәтижелер полимерлік күйді тұрақтандырудың тек күкіртті сақтау мәселесі емес, дайын вулкандану жүйесінің технологиялық қасиеттерін қалыптастыратын фактор екенін көрсетеді.

Әдеби деректерді талдау нәтижесінде элементтік күкіртті полимерлік күйге ауыстырудың негізгі кезеңдерін S_8 циклдік құрылымының ашылуы → тізбекті полимерлік күкірттің түзілуі → полимерлік құрылымды тұрақтандыру → ерімейтін күкірттің технологиялық қасиеттерін сақтау түрінде жүйелеуге болады. Сонымен қатар полимерлік құрылымның тұрақсыздығы кезінде кері құрылымдық өзгерістер жүруі мүмкін. Сондықтан полимерлік күкіртті алу мен модификациялаудың тиімді технологиясын негіздеу үшін температуралық режимнің, өңдеу ұзақтығының және тұрақтандыру тәсілінің өнімнің құрылымы мен қасиеттеріне әсерін кешенді бағалау қажет (сурет 9) [44, б. 502; 45, б. 340].



Сурет 9 – Элементтік күкірттің полимерленуі және полимерлік құрылымның тұрақтану үдерістерінің сұлбасы (әдеби деректер [15, б. 357; 16, б. 531; 44, б. 504] негізінде автор құрастырған)

9-суретте көрсетілген құрылымдық өзгерістер полимерлік күкірттің қасиеттері оның алыну сәтіндегі күйімен ғана емес, кейінгі тұрақтану және кері түрлену үдерістерімен де анықталатынын көрсетеді. Демек, резеңке композицияларында қолданылатын полимерлік күкірт үшін оның бастапқы полимерлік фракциясының мөлшерімен қатар, технологиялық өңдеу

жағдайларындағы тұрақтылығы шешуші мәнге ие. Бұл мәселе күкірттің каучуктерді вулкандау үдерісіндегі рөлін және полимерлік күкірттің кәдімгі кристалдық күкірттен айырмашылығын жеке қарастыруды қажет етеді.

1.5 Күкірттің каучуктерді вулкандау үдерісіндегі рөлі және полимерлі күкірттің ерекшеліктері

Күкірт каучуктерді вулкандау жүйелерінің негізгі компоненттерінің бірі болып табылады. Вулкандау барысында бастапқы сызықтық немесе тармақталған макромолекулалар арасында күкіртқұрамды көлденең байланыстар түзіліп, нәтижесінде кеңістіктік торлы құрылым қалыптасады. Мұндай құрылымдық өзгерістер каучуктің қайтымсыз деформацияға бейімділігін төмендетіп, вулканизаттың беріктігіне, серпімділігіне, қаттылығына және эксплуатациялық тұрақтылығына әсер етеді [14, б. 348; 15, б. 537; 18, б. 27; 19, б. 432]. ASTM D4528 стандарты бойынша күкірт қанықпаған каучуктер үшін негізгі вулкандаушы агенттердің бірі болып табылады және түзілген күкірттік байланыстар резеңкенің негізгі физика-механикалық қасиеттерін қалыптастыруға қатысады [21, б. 6].

Қалыпты жағдайда элементтік күкірт негізінен циклдік S_8 молекулаларынан тұратын кристалдық түрде болады. Бөлме температурасында кристалдық күкірттің каучуктегі ерігіштігі шектеулі; ASTM D4528 деректері бойынша оның мөлшері 1,5 %-дан төмен [21, б. 5]. Резеңке қоспасын дайындау барысында температура жоғарылаған кезде күкірттің каучук фазасында ерігіштігі артады, ал кейін салқындату кезінде жүйеде артық еріген күкірт болған жағдайда оның қайта кристалдануы және материал бетіне миграциялануы мүмкін. Резеңке технологиясында бұл құбылыс күкірттің бетке шығуы (sulfur blooming) ретінде белгілі.

Күкірттің бетке шығуы вулкандалмаған резеңке қоспалары үшін технологиялық тұрғыдан қолайсыз құбылыс болып табылады. Беткі қабатта күкірт кристалдарының түзілуі резеңке дайындамаларының жабысқақтығын төмендетіп, көпқабатты бұйымдарды қалыптастыру кезінде қабаттардың өзара байланысына әсер етуі мүмкін. Сондықтан күкірттің резеңке матрицасындағы миграциясын шектеу және оның вулкандауға дейінгі кезеңде біркелкі таралуын сақтау маңызды технологиялық міндет болып табылады [19, б. 432; 21, б. 6].

Осы мәселені шешудің тиімді тәсілдерінің бірі – полимерлік, яғни ерімейтін күкіртті (insoluble sulfur, IS) қолдану. Полимерлік күкірт тармақталмаған ұзын күкірт тізбектерінен тұрады және каучук көмірсутектерінде ерімейді [19, б. 432]. Резеңке қоспасына енгізілген кезде ол каучук фазасында молекулалық деңгейде ерімей, дисперсті күйде сақталады. Нәтижесінде кристалдық күкіртке тән аса қаныққан ерітіндінің түзілуі шектеліп, вулкандауға дейін күкірттің бетке шығу ықтималдығы төмендейді [19, б. 432].

Полимерлік күкірттің бұл ерекшелігі оның вулкандау реакциясына қатыспайтынын білдірмейді. Вулкандау температурасына жеткен кезде ерімейтін күкірт тұрақты полимерлік күйін жоғалтып, каучукта еритін күкірт түрлеріне ауысады және одан әрі вулкандау реакцияларына қатысады [19, б.

433]. Осылайша, полимерлік күкірттің технологиялық артықшылығы екі кезеңнің үйлесуіне негізделеді: резеңке қоспасын сақтау және өңдеу кезінде оның ерімейтін күйінің сақталуы, ал вулкандау жағдайында реакцияға қабілетті күкірт түрлеріне ауысуы.

Күкірттік вулкандау нәтижесінде каучук макромолекулалары арасында әртүрлі ұзындықтағы күкірттік көлденең байланыстар түзілуі мүмкін. Олардың құрылымы вулкандау жүйесінің құрамына және үдеріс жағдайларына тәуелді. Күкірт атомдарының санына қарай мұндай байланыстарды шартты түрде моносұльфидті ($-C-S-C-$), дисұльфидті ($-C-S_2-C-$) және полисұльфидті ($-C-S_x-C-$, $x > 2$) байланыстарға бөледі. Полисұльфидті байланыстардың термиялық тұрақтылығы моно- және дисұльфидті байланыстарға қарағанда төмен, сондықтан вулкандау режимі мен түзілетін көлденең байланыстардың құрылымы дайын материалдың қасиеттеріне елеулі әсер етеді.

Осы тұрғыдан полимерлік күкірттің тиімділігін тек күкірттің бетке шығуын төмендету қабілетімен бағалау жеткіліксіз. Оның термиялық тұрақтылығы, каучук матрицасында диспергирленуі және вулкандау температурасында реакциялық күйге өту ерекшеліктері резеңке композициясының технологиялық және физика-механикалық қасиеттерін қалыптастыруға қатысады [21, б. 5; 44, б. 502; 45, б. 340]. Н. Терада және т.б. [44, б. 506] анықтаған полимерлік тізбектердің тұрақтылығы мен У. Ху және т.б. [45, б. 340] көрсеткен резеңке қоспаларындағы технологиялық әсерлер осы факторлардың өзара байланысын көрсетеді. Демек, резеңке өндірісінде полимерлік күкіртті қолданудың негізгі ғылыми-технологиялық мәні оның вулкандауға дейінгі кезеңде тұрақты дисперсті күйді сақтап, ал қажетті температураға жеткен кезде вулкандау реакцияларына қатысу қабілетімен анықталады. Бұл қасиеттер полимерлік күкірттің құрылымы мен термиялық тұрақтылығына тікелей тәуелді болғандықтан, оны алу технологиясы мен резеңке композицияларының қасиеттері арасындағы байланысты анықтау маңызды ғылыми міндет болып табылады.

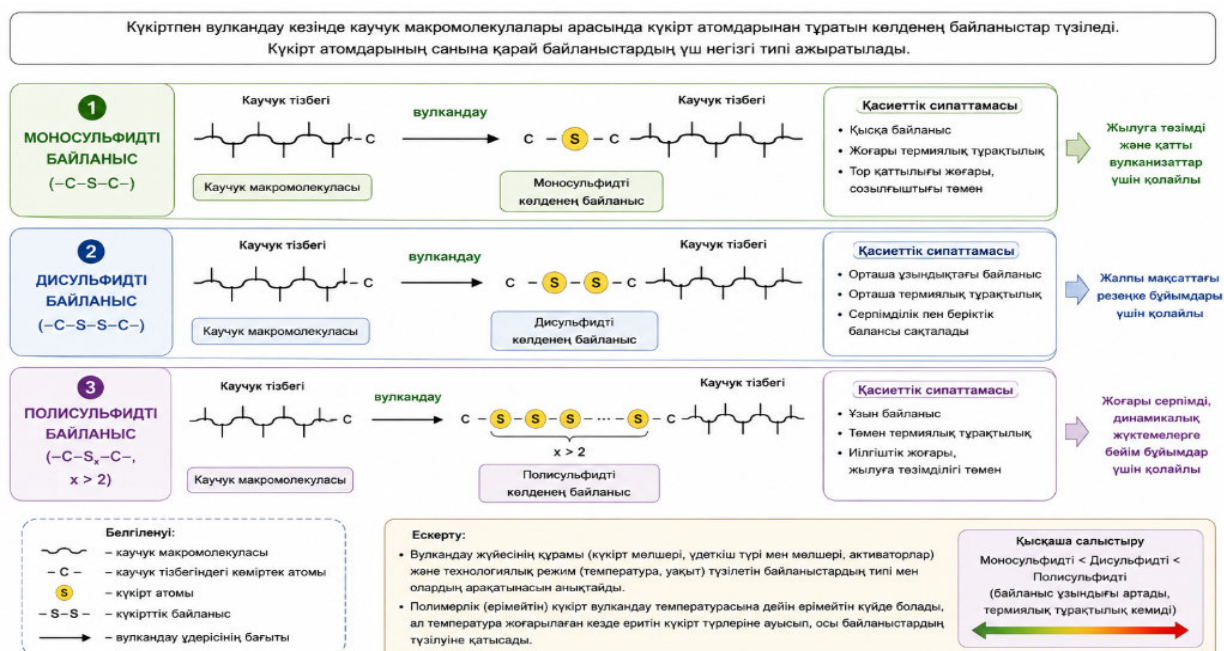
Күкіртпен вулкандау үдерісі каучук макромолекулалары арасында көлденең байланыстардың түзілуімен сипатталады. Бұл үдерістің механизмі тек күкірттің каучукпен тікелей әрекеттесуімен шектелмейді және вулкандау жүйесінің құрамына, үдеткіштердің табиғатына, активаторлардың болуына, температура мен өңдеу ұзақтығына тәуелді. Нәтижесінде каучук макромолекулалары арасында бір немесе бірнеше күкірт атомдарынан тұратын көлденең байланыстар қалыптасады [15, б. 537; 18, б. 27; 33, б. 5].

Күкірт атомдарының санына байланысты түзілетін көлденең байланыстар моносұльфидті ($-C-S-C-$), дисұльфидті ($-C-S_2-C-$) және полисұльфидті ($-C-S_x-C-$, мұндағы $x > 2$) болып бөлінеді [15, б. 537; 18, б. 27]. Олардың арақатынасы вулкандау жүйесіндегі күкірт пен үдеткіш мөлшеріне және технологиялық режимге байланысты өзгереді. Сондықтан резеңкенің соңғы қасиеттерін тек көлденең байланыстардың жалпы тығыздығымен сипаттау жеткіліксіз; түзілген байланыстардың химиялық құрылымын да ескеру қажет.

Полисульфидті байланыстар салыстырмалы түрде иілгіш болғанымен, олардың байланыс энергиясы моносұльфидті байланыстарға қарағанда төмен. Соның нәтижесінде полисульфидті тор динамикалық деформация кезінде құрылымдық қайта түзілуге бейім, бірақ жоғары температура жағдайында тұрақтылығы төмен болады [18, б.28; 34, б.5; 36, б.6]. Моносұльфидті байланыстар, керісінше, қысқа және термиялық тұрақты болып келеді. Дисұльфидті байланыстар осы екі құрылымның арасындағы аралық қасиеттермен сипатталады. Демек, вулканизаттағы әртүрлі типтегі күкірттік байланыстардың арақатынасы материалдың серпімділігі, беріктігі, жылуға төзімділігі және динамикалық жүктемелер кезіндегі мінез-құлқын қалыптастыратын маңызды құрылымдық фактор болып табылады [15, б. 348; 34, б. 4; 36, б. 5].

Вулкандау жүйесінің құрамы түзілетін көлденең байланыстардың құрылымын мақсатты түрде өзгертуге мүмкіндік береді. Күкірт мөлшері салыстырмалы түрде жоғары дәстүрлі вулкандар жүйелерінде полисульфидті байланыстардың үлесі басым болуы мүмкін, ал күкірт мөлшері төмен және үдеткіш мөлшері жоғары тиімді вулкандар жүйелерінде қысқа моно- және дисұльфидті байланыстардың түзілу ықтималдығы артады [15, б. 348; 18, б.28; 33, б. 7; 35, б. 4778]. Осы айырмашылықтар вулкандар жүйесін таңдау кезінде дайын резеңке бұйымының пайдалану жағдайларын ескеру қажеттігін көрсетеді.

Күкіртпен вулкандар кезінде каучук макромолекулалары арасында түзілетін негізгі көлденең байланыстардың құрылымдық айырмашылықтары 10-суретте көрсетілген.



Сурет 10 – Күкіртпен вулкандар кезінде түзілетін моносұльфидті, дисұльфидті және полисульфидті көлденең байланыстардың құрылымдық сұлбасы

10-суретте көрсетілгендей, күкіртпен вулкандану нәтижесінде түзілетін көлденең байланыстар күкірт атомдарының саны бойынша ерекшеленеді. Моносульфидті байланыстар қысқа және термиялық тұрақтылығы жоғары болса, полисульфидті байланыстардың ұзындығы мен құрылымдық икемділігі жоғары, алайда температуралық әсерге тұрақтылығы төмен болады. Дисульфидті байланыстар осы екі шектік жағдайдың аралық сипаттамаларына ие. Сондықтан вулканизаттың қасиеттері көлденең байланыстардың жалпы санымен ғана емес, олардың құрылымдық типтерінің арақатынасымен де анықталады [15, б. 348; 18, б.27; 33, б. 6; 35, б. 4778].

Полимерлік күкіртті қолдану кезінде түзілетін вулкандық тордың табиғаты кәдімгі күкірт қолданылғандағы негізгі химиялық заңдылықтардан принципті түрде ерекшеленбейді. Оның басты технологиялық ерекшелігі вулкандануға дейінгі кезеңде байқалады. Кристалдық күкірт каучукта белгілі бір дәрежеде еріп, температура төмендеген кезде аса қаныққан күйден кристалдануға және қоспа бетіне миграциялануға қабілетті. Ал ерімейтін күкірт каучук матрицасында дисперсті фаза түрінде сақталып, осы үдерістің жүруін шектейді [21, б.5; 44, б. 501; 45, б. 339]. Бұл айырмашылық әсіресе резеңке қоспасын дайындау, сақтау және кейіннен көпқабатты бұйымдарды қалыптастыру кезінде маңызды. Күкірттің бетке шығуы резеңке дайындамаларының беткі жабысқақтығын төмендетіп, қабаттар арасындағы адгезиялық әрекеттесуге кері әсер етуі мүмкін. Ерімейтін күкіртті қолдану күкірттің вулкандануға дейінгі миграциясын төмендетуге және оның резеңке қоспасының көлемінде біркелкі таралуын сақтауға мүмкіндік береді [19, б. 445; 21, б. 4; 45, б. 339].

Сонымен қатар ерімейтін күкірттің тиімділігі оның полимерлік күйінің тұрақтылығына тәуелді. Егер сақтау немесе резеңке қоспасын өңдеу барысында полимерлік күкірттің бір бөлігі циклдік еритін S_8 формасына ауысса, оның миграцияға төзімділігі төмендейді. Осы себепті резеңке өнеркәсібіне арналған полимерлік күкірт үшін ерімейтін фракция мөлшері және термиялық тұрақтылық өзара байланысты сапа көрсеткіштері ретінде қарастырылуы тиіс (кесте 2) [44, б. 501; 45, б. 339; 47, б.20; 48, б. 142].

Кесте 2 – Кристалдық және полимерлік (ерімейтін) күкірттің резеңке технологиясындағы қасиеттерін салыстыру

№	Салыстыру көрсеткіші	Кристалдық күкірт	Полимерлік (ерімейтін) күкірт
1	2	3	4
1	Негізгі құрылымдық күйі	Циклдік S_8	Ұзын тізбекті S_x
2	Каучуктағы күйі	Шектеулі мөлшерде ериді	Іс жүзінде ерімейтін дисперсті фаза
3	Күкірттің миграциясы	Аса қанығу кезінде мүмкін	Полимерлік күй сақталған жағдайда төмен
4	Blooming түзілу ықтималдығы	Жоғарырақ	Төмен
5	Вулкандануға дейінгі тұрақтылығы	Ерігіштікке және температураға тәуелді	Полимерлік фазаның термиялық тұрақтылығына тәуелді

2-кестенің жалғасы

1	2	3	4
6	Вулкандау кезіндегі рөлі	Күкірттік көлденең байланыстардың түзілуіне қатысады	Реакциялық күкірт формасына ауысқаннан кейін көлденең байланыстар түзуге қатысады
7	Негізгі технологиялық артықшылығы	Қолжетімділігі және дәстүрлі қолданылуы	Күкірт миграциясы мен бетке шығуын төмендету
8	Негізгі шектеуі	Күкірттің бетке шығу мүмкіндігі	Полимерлік күйдің кері S ₈ формасына ауысу мүмкіндігі

2-кестедегі салыстырмалы деректер полимерлік күкірттің негізгі артықшылығы оның вулкандаушы қабілетінің принципті түрде өзгеше болуында емес, вулкандауға дейінгі технологиялық кезеңдегі құрылымдық күйінде екенін көрсетеді. Ерімейтін полимерлік форма күкірттің каучук фазасында молекулалық еруін және кейінгі миграциясын шектейді, ал вулкандау температурасына жеткен кезде реакциялық күкірт түрлеріне ауысып, көлденең байланыстардың қалыптасуына қатысады [44, б. 501; 45, б. 339; 47, б.20; 48, б. 142]. Сондықтан полимерлік күкірттің тиімділігін бағалау кезінде оның ерімейтін фракциясының мөлшері, термиялық тұрақтылығы және резеңке қоспасының технологиялық қасиеттеріне әсері кешенді түрде қарастырылуы тиіс.

1.6 Полимерлі күкіртті алу технологияларын талдау және оларды жетілдіру бағыттары

Полимерлі күкіртті алу технологиясын таңдауда бастапқы элементтік күкірттің құрылымдық түрлену жағдайлары, түзілген полимерлік фазаны сақтау және оның кейінгі технологиялық тұрақтылығын қамтамасыз ету негізгі мәнге ие. Полимерлі күкірт элементтік күкірттің циклдік S₈ құрылымының ашылуы нәтижесінде түзілетін тізбекті құрылымдардан тұрады. ASTM D4528 стандарты бойынша мұндай күкірт тармақталмаған күкірт атомдарының тізбектерінен құралған және резеңке өнеркәсібінде ерімейтін күкірт (*insoluble sulfur*) ретінде қарастырылады [21, б. 4]. Стандартта полимерлі күкіртті жоғары температуралық әсерден кейін жылдам салқындату арқылы аморфты күйде алуға болатындығы көрсетілген.

Әдеби деректерді және зерттеліп отырған технологиялық тәсілдерді салыстыру полимерлі күйдің қалыптасуында күкірт балқымасын салқындату жылдамдығының ерекше рөл атқаратынын көрсетеді. Қыздыру нәтижесінде түзілген тізбекті құрылымдарды баяу салқындату олардың термодинамикалық тұрақты циклдік күйге қайта ауысуына жағдай жасайды. Ал балқыманы қысқа уақыт аралығында салқындату түзілген тізбекті құрылымдардың бір бөлігін метастабильді полимерлік күйде сақтауға мүмкіндік береді [5, б.187; 44, б. 501; 48, б. 142].

Осы қағида Теңіз кен орны күкіртін қайта өңдеуге негізделген зерттеулерде де қолданылған. Бастапқы диссертациялық зерттеулерде полимерлі күкірт балқытылған күкіртті шыңдалған ортада кенет салқындату арқылы алынған және

алынған өнім ашық сары түсті дисперсті ұнтақ ретінде сипатталған. Бұл тәсілдің технологиялық маңызы күкірт балқымасында түзілген тізбекті құрылымдардың салқындату барысында циклдік S_8 күйіне толық кері ауысуын шектеумен байланысты.

Алайда полимерлі күкірт алу үдерісін тек балқыманы қыздыру және кенет салқындатумен сипаттау жеткіліксіз. Түзілген өнімнің практикалық құндылығы оның құрамындағы ерімейтін фракция мөлшеріне және осы фракцияның кейінгі температуралық әсерге тұрақтылығына тәуелді. Осыған байланысты полимерлену жағдайларын бағалау кезінде бастапқы шикізаттың қасиеттері, температуралық режим, салқындату жағдайлары және алынған өнімнің термиялық тұрақтылығы өзара байланысты технологиялық факторлар ретінде қарастырылуы тиіс [44, б. 501; 45, б. 339; 47, б. 20; 48, б. 142].

Ерімейтін күкірттің мөлшерін объективті анықтау да технологияны бағалаудың маңызды бөлігі болып табылады. ASTM D4578-22 стандарты күкірт үлгісіндегі еріткіште ерімейтін материалдарды экстракциялық әдіспен анықтауды қарастырады; бөгде ерімейтін компоненттер болмаған жағдайда алынған көрсеткіш ерімейтін күкірт мөлшерін тікелей сипаттайды [25, б. 2]. Стандартта көміртек дисульфидімен және толуолмен экстракциялау нұсқалары қарастырылған.

Полимерлі күкірттің технологиялық тиімділігі оны резеңке композициясына енгізу кезінде нақты көрінеді. Зерттеліп отырған диссертациялық жұмыста Теңіз кен орны негізінде алынған полимерлі күкірт резеңке қоспасындағы кәдімгі күкіртті ішінара немесе толық алмастыру үшін қолданылған. Тәжірибелік нәтижелер протекторлық резеңке үшін полимерлі күкірттің оңтайлы мөлшері каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,3 массалық бөлік, ал салыстырмалы рецептурадағы техникалық күкірт мөлшері 1,8 массалық бөлік болғанын көрсетеді.

Бұл нәтижелер полимерлі күкіртті алу технологиясын тек мақсатты өнімнің шығымы тұрғысынан емес, оның кейінгі функционалдық тиімділігімен байланыстыра бағалау қажеттігін көрсетеді. Яғни технологиялық тізбек бастапқы күкіртті термиялық түрлендіру, полимерлік күйді бекіту, алынған өнімнің тұрақтылығын қамтамасыз ету және оның резеңке композициясындағы функционалдық тиімділігін бағалау кезеңдерінің өзара байланысы негізінде қарастырылуы тиіс. Мұндай тәсіл бастапқы Теңіз күкіртінің қасиеттерінен бастап дайын вулканизаттың сипаттамаларына дейінгі өзара байланысты анықтауға мүмкіндік береді. Осыған байланысты полимерлік фаза шығымын жоғарылату және кейінгі өңдеу операцияларын оңтайландыру ерімейтін күкірт өндірісінің технологиясын жетілдірудің маңызды бағыттарының бірі болып табылады.

3-кестеде келтірілген салыстырмалы талдау полимерлік күкірт алу технологиясының тиімділігі жеке технологиялық параметрмен емес, полимерлену, салқындату және тұрақтандыру сатыларының өзара байланысымен анықталатынын көрсетеді.

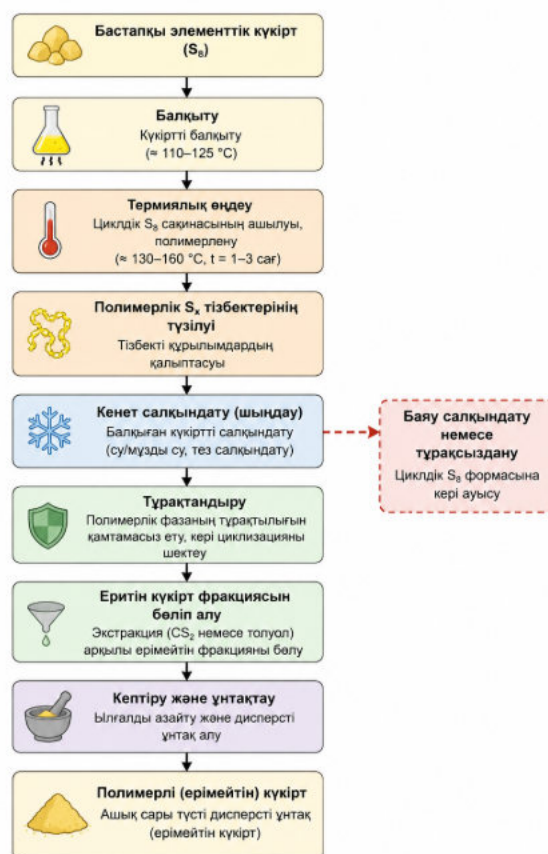
Кесте 3 – Полимерлік күкіртті алу технологиясының негізгі кезеңдері және оларды жетілдіру бағыттары

№	Технологиялық кезең	Негізгі мақсаты	Негізгі мәселе	Жетілдіру бағыты
1	Күкіртті термиялық өңдеу	S ₈ сақинасын ашу және полимерлік тізбектер түзу	Температуралық режимге тәуелділік	Полимерлену температурасын оңтайландыру
2	Салқындату	Түзілген тізбекті құрылымды сақтау	S ₈ формасына кері ауысу	Салқындату режимін басқару
3	Тұрақтандыру	Полимерлік фазаның тұрақтылығын арттыру	Тізбектердің кері циклизациясы	Тиімді тұрақтандыру жүйесін таңдау
4	Еритін күкіртті бөліп алу	Ерімейтін фракцияны тазарту	Қосымша технологиялық операциялар	Полимерлік фаза шығымын арттыру
5	Кейінгі термиялық өңдеу	Термиялық тұрақтылықты жоғарылату	Шығым мен тұрақтылық арасындағы қайшылық	Температура мен өңдеу уақытын оңтайландыру
6	Өнім сапасын бағалау	Технология тиімділігін анықтау	Бір көрсеткішпен бағалаудың жеткіліксіздігі	Ерімейтін фракция, термиялық тұрақтылық және технологиялық қасиеттерді кешенді бағалау
*Ескерту: [21, б.5; 44, б. 501; 45, б. 339; 48, б. 142] әдеби деректер негізінде автор құрастырған.				

Полимерлену дәрежесін жоғарылату кезінде алынған құрылымның тұрақтылығын қамтамасыз ету қажет, ал термиялық тұрақтылықты арттыру өнім шығымының төмендеуіне алып келмеуі тиіс [47]. Сондықтан технологияны оңтайландыру кезінде ерімейтін фракцияның мөлшері, оның термиялық тұрақтылығы және кейінгі резеңке композицияларындағы функционалдық қасиеттері бір мезгілде ескерілуі қажет.

Әдеби деректерде элементтік күкіртті полимерлеудің негізгі заңдылықтары мен ерімейтін күкіртті тұрақтандыру тәсілдері жеткілікті зерттелгенімен, нақты мұнай-газ өндірісінен алынатын элементтік күкірттің бастапқы қасиеттерін ескере отырып, полимерлену режимі–құрылым–термиялық тұрақтылық–вулкандау қасиеттері арасындағы өзара байланысты кешенді негіздеу мәселесі толық шешілмеген. Осы мәселе Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкіртті полимерлік өнімге айналдырудың технологиялық параметрлерін зерттеу қажеттігін айқындайды.

Полимерлі күкіртті алу кезінде қарастырылатын негізгі технологиялық операциялардың өзара байланысы 11-суретте жүйеленген. Сұлбада термиялық әсер нәтижесінде түзілген полимерлік құрылымды кенет салқындату арқылы бекіту және оның циклдік S₈ күйіне кері ауысуын шектеу технологияның негізгі кезеңдерінің бірі ретінде көрсетілген [21, б.5; 44, б. 501; 45, б. 339; 48, б. 142].



Сурет 11– Элементтік күкірттен полимерлі (ерімейтін) күкірт алудың негізгі технологиялық кезеңдерінің сұлбасы

11-суретте көрсетілгендей, полимерлі күкірт алу үдерісінде термиялық өңдеу мен кейінгі салқындату режимдері өзара байланысты. Термиялық әсер циклдік S_8 құрылымының ашылуына және тізбекті S_x құрылымдарының түзілуіне жағдай жасаса, кенет салқындату олардың полимерлік күйде сақталуына мүмкіндік береді. Түзілген құрылымның метастабильділігіне байланысты кейінгі тұрақтандыру кезеңі полимерлік фазаның циклдік күйге кері ауысуын шектеуге бағытталады. Сондықтан технологияның тиімділігін бағалауда өнімнің бастапқы шығымымен қатар ерімейтін фракция мөлшері мен оның термиялық тұрақтылығы ескерілуі тиіс [21, б.5; 44, б. 501; 45, б. 339; 48, б. 142].

1.7 Әдеби шолуды қорытындылау және зерттеу міндеттерін негіздеу

Жүргізілген әдеби шолу мұнай-газ өндірісінде күкіртсутекті бөліп алу нәтижесінде түзілетін элементтік күкіртті тек өндірістік жанама өнім ретінде емес, қайта өңдеуге және функционалдық материалдар алуға жарамды екіншілік шикізат ретінде қарастыру қажеттігін көрсетті. Теңіз кен орнында түзілетін күкірттің жоғары тазалығы мен өндірістік көлемі оны материалдық айналымға енгізудің тиімді технологиялық бағыттарын іздестірудің ғылыми және практикалық маңызын айқындайды [41, б. 6; 42, б. 39].

Элементтік күкіртті пайдаланудың қалыптасқан бағыттарына күкірт қышқылы мен минералдық тыңайтқыштар өндіру, құрылыс материалдары мен жол-құрылыс композицияларына енгізу, сондай-ақ полимерлік және композициялық материалдар алу жатады [10, б. 111; 14, б. 348]. Салыстырмалы талдау аталған бағыттардың әрқайсысының өзіндік технологиялық артықшылықтары мен шектеулері бар екенін көрсетті. Осы тұрғыдан күкірттің циклдік S_8 құрылымын мақсатты түрлендіруге негізделген полимерлік модификациялау бастапқы шикізатқа жаңа функционалдық қасиеттер беруге мүмкіндік беретін перспективалы бағыт болып табылады [15, б. 348; 16, б. 525].

Әдеби деректерді жүйелеу полимерлі күкірт алу технологиясында өзара байланысты үш негізгі факторды бөліп көрсетуге мүмкіндік береді: элементтік күкірттің полимерлену жағдайлары, түзілген тізбекті құрылымның тұрақтылығы және алынған өнімнің кейінгі технологиялық тиімділігі. Полимерлік фазаның метастабильділігі оның циклдік S_8 күйіне кері ауысу мүмкіндігін туындататындықтан, полимерлену дәрежесімен қатар ерімейтін фракцияның термиялық тұрақтылығын қамтамасыз ету маңызды болып табылады [44, б. 502; 45, б. 339; 48, б. 142].

Полимерлі күкіртті резеңке композицияларында қолдану оның практикалық маңызын айқындайды. Ерімейтін күкірттің каучук матрицасындағы мінез-құлқы кристалдық күкірттен ерекшеленеді және вулкандануға дейінгі кезеңде күкірттің миграциясы мен бетте кристалдануын төмендетуге мүмкіндік береді [21, б. 5; 44, б. 501; 45, б. 339]. Вулкандану барысында күкірттің қатысуымен түзілетін көлденең байланыстардың сипаты резеңкенің кеңістіктік құрылымы мен физика-механикалық қасиеттерінің қалыптасуына әсер етеді [15, б. 348; 18, б. 28; 34, б. 5; 36, б. 6]. Сондықтан полимерлі күкіртті бағалау оның құрамындағы ерімейтін фракция мөлшерімен ғана шектелмей, термиялық тұрақтылығы және резеңке композициясындағы функционалдық тиімділігімен кешенді түрде жүргізілуі тиіс.

Сонымен бірге әдеби деректерді талдау зерттеулердің едәуір бөлігінде күкірттің полимерлену заңдылықтары, ерімейтін күкірттің тұрақтылығы және оның резеңке композицияларындағы қасиеттері жеке ғылыми мәселелер ретінде қарастырылатынын көрсетті [15, б. 44, б. 501; 48, б. 142]. Теңіз кен орнында түзілетін нақты элементтік күкірт шикізаты үшін бастапқы шикізаттың қасиеттері, оны полимерлік күйге түрлендіру жағдайлары, алынған өнімнің құрылымдық және термиялық сипаттамалары және оның резеңке композицияларының қасиеттеріне әсері арасындағы өзара байланыс жеткілікті дәрежеде жүйеленбеген.

Осы анықталған ғылыми мәселе Теңіз кен орнының элементтік күкіртін қайта өңдеу кезінде бастапқы шикізаттың қасиеттерін, оның полимерлік түрлену жағдайларын, алынған өнімнің құрылымы мен қасиеттерін, резеңке композициясындағы мінез-құлқын және дайын вулканизаттың сипаттамаларын өзара байланысты біртұтас зерттеу жүйесі ретінде қарастыру қажеттігін негіздейді. Мұндай тәсіл полимерлі күкірт алу жағдайларын оның кейінгі

функционалдық қолданылуымен байланыстырып, технологиялық параметрлерді мақсатты түрде таңдауға мүмкіндік береді.

Осыған байланысты зерттеудің келесі кезеңдерінде Теңіз кен орнының элементтік күкіртінің бастапқы физика-химиялық сипаттамаларын анықтау; оны полимерлік күйге түрлендірудің технологиялық жағдайларын зерттеу; алынған полимерлі күкірттің құрылымы мен қасиеттерін бағалау; оның резеңке композицияларының вулкандану үдерісіне және физика-механикалық сипаттамаларына әсерін анықтау; алынған нәтижелер негізінде полимерлі күкіртті қолданудың тиімді технологиялық параметрлерін негіздеу көзделеді.

1-бөлім бойынша қорытынды

Жүргізілген әдеби шолу мұнай-газ өндірісінде түзілетін элементтік күкіртті ұзақ мерзімді сақтау мәселесін шешудің перспективалы бағыттарының бірі оны екіншілік шикізат ретінде қайта өңдеу және функционалдық материалдар алуға пайдалану екенін көрсетті. Теңіз кен орнында түзілетін күкірттің физика-химиялық ерекшеліктері мен жоғары тазалығы оны әртүрлі технологиялық бағыттарда қолдануға мүмкіндік береді.

Элементтік күкіртті кәдеге жаратудың белгілі тәсілдерін салыстырмалы талдау оны құрылыс және жол материалдары, химиялық өнімдер мен полимерлік композициялар өндірісінде пайдалану мүмкіндігін көрсетті. Осы бағыттардың ішінде күкіртті полимерлік күйге түрлендіру бастапқы шикізаттың құрылымдық қасиеттерін мақсатты өзгертуге және функционалдық сипаттамалары жоғары өнім алуға мүмкіндік беретін перспективалы тәсіл ретінде анықталды.

Полимерлі күкірттің резеңке технологиясындағы негізгі артықшылығы оның каучук ортасындағы ерігіштігінің төмендігімен, күкірттің резеңке қоспасының бетіне миграциялануын шектеуімен және вулкандануға дейінгі кезеңде қоспаның технологиялық тұрақтылығын қамтамасыз ету мүмкіндігімен байланысты. Сонымен қатар полимерлі күкірттің тиімділігі оның құрамындағы ерімейтін фракция мөлшеріне ғана емес, полимерлік құрылымның термиялық тұрақтылығына және вулкандану жағдайында функционалдық белсенділігіне тәуелді екені анықталды.

Әдеби деректерді талдау элементтік күкірттің полимерлену заңдылықтары мен ерімейтін күкіртті тұрақтандыру мәселелері жеткілікті зерттелгенімен, Теңіз кен орнының нақты күкірт шикізаты үшін бастапқы құрам мен қасиеттердің полимерлену жағдайларына, алынатын өнімнің құрылымдық және термиялық сипаттамаларына, сондай-ақ оның резеңке композицияларындағы вулканданушы тиімділігіне әсерін өзара байланысты кешенді бағалау жеткіліксіз жүргізілгенін көрсетті.

Осыған байланысты диссертациялық зерттеудің эксперименттік бөлімінде Теңіз кен орнының элементтік күкіртінің бастапқы физика-химиялық қасиеттерін зерттеу, оны полимерлік күйге түрлендірудің технологиялық параметрлерін анықтау, алынған полимерлі күкірттің құрылымы мен тұрақтылығын бағалау және оның резеңке композицияларындағы вулканданушы тиімділігін тәжірибелік тұрғыдан негіздеу көзделеді.

2 ТЕҢІЗ КЕН ОРНЫНДА КҮКІРТТІҢ ЖИНАҚТАЛУЫ ЖӘНЕ ОНЫ ТИІМДІ ПАЙДАЛАНУ МӘСЕЛЕЛЕРІ

2.1 Теңіз кен орнында күкірттің түзілуі және жинақталуы

Теңіз кен орны Қазақстанның мұнай-газ кешеніндегі ірі өндірістік нысандардың бірі болып табылады. Кен орнын игерудің өзіндік ерекшеліктерінің бірі – өндірілетін мұнай-газ флюидінің күкіртті қосылыстар мөлшерінің жоғарылығымен сипатталуы. Зерттелген материалдар бойынша олардың жалпы мөлшері 14 %-ға дейін жетеді. Сондықтан көмірсутек шикізатын тауарлық өнімге дейін өңдеу міндетті түрде күкіртті қосылыстарды бөліп алу үдерістерімен қатар жүреді [37, б. 937; 39, б. 7]. Мұнай мен газды тазарту барысында органикалық күкірт қосылыстары газ фазасына ауысып, кейін күкіртсутек түрінде шоғырландырылады. Күкіртсутекті одан әрі технологиялық өңдеу нәтижесінде жоғары тазалықтағы элементтік күкірт алынады. Бастапқы газ құрамындағы күкіртті бөліп алу дәрежесі қолданылатын технологиялық сұлбада 98 %-ға дейін жететіні көрсетілген. Осылайша, элементтік күкірт Теңіз кен орнындағы мұнай-газ шикізатын өңдеудің заңды түрде түзілетін ілеспе өнімі болып табылады [37, б. 937; 39, б. 6].

Күкірттің түзілу көлемі өндірілетін көмірсутек шикізатының мөлшерімен тікелей байланысты. Бұрын жүргізілген есептеулерде өндірілген 1 т мұнайға шамамен 69 кг күкірт сәйкес келетіні көрсетілген. Бұл арақатынас өндіріс көлемінің ұлғаюы жағдайында күкірт ағынын басқару мәселесінің маңызын көрсетеді [53]. Қазіргі кезеңде де Теңізде күкірт өндірісі айтарлықтай көлемде сақталуда: ТШО мәліметі бойынша 2026 жылдың бірінші тоқсанында 542 мың тоннадан астам күкірт өндірілген [54].

Түзілген күкірттің бір бөлігі тауарлық өнім ретінде түйіршіктелген немесе кесекті түрде дайындалып, тұтынушыларға жөнелтіледі. Тауарлық күкірттің сапасы тиісті техникалық стандарттармен реттеледі. Алайда өндіру мен өткізу көлемдерінің уақыт бойынша сәйкес келмеуі күкірттің белгілі бір бөлігін өндіріс аумағында уақытша жинақтау қажеттілігін туындатады. Осыған байланысты Теңіз кен орнында күкіртті арнайы ашық карталарда блоктық түрде сақтау технологиясы қолданылған [55]. Зерттеу материалдарында Теңізшевройл аумағында күкіртті орналастыруға арналған алты карта – №4, 5, 6, 7, 8 және 9 көрсетілген [55, б. 16]. Олардың пайдалану сипаты мен жағдайы әр кезеңде өзгерген. Сондықтан күкірттің түзілу мәселесі тек оны мұнай мен газдан бөліп алумен шектелмейді. Негізгі мәселе түзілген өнімнің өндіріс көлемі, оны өткізу мүмкіндігі және жинақтау қажеттілігі арасындағы теңгерімді қамтамасыз етумен байланысты

Осы тұрғыдан алғанда Теңіз күкіртін тек өндірістік қалдық немесе сақталуға тиісті жанама өнім ретінде қарастыру жеткіліксіз. Оның химиялық табиғаты мен жоғары күкірт мөлшері бұл материалды екінші реттік шикізат ретінде технологиялық айналымға енгізуге мүмкіндік береді. Сондықтан жинақталған күкірт көлемін азайтудың перспективалық бағыттарының бірі – оны мақсатты түрде модификациялап, жаңа функционалдық материалдар, соның ішінде

резеңке композицияларына арналған вулкандашушы компоненттер алу үшін пайдалану болып табылады [5, б. 187; 9, б. 1213].

2.2 Күкіртті ашық карталарда сақтау ерекшеліктері

Теңізшевройл аймағында күкіртті қалдықтарды орналастыруға арналған 6 карта бар: №4, 5, 6, 7, 8 және 9 карталар [55, б. 16].

Зерттеу жүргізілген кезеңде сұйық күкіртті құю үшін №4 және №9 күкірт карталары қолданылуда, №5 карта төмен сапалы күкіртті орналастыруда қолданыс тапқан. №6, 7 және 8 карталар бүгінгі таңда қолданылмайды.

Жоғарыда штаттық шарттардағы жұмыс тәртібі қарастырылған болатын. Күкіртті карталарға ашық түрде сақтаудың қарастырылған себептерінен бөлек, түрлі себептермен тұтынушыларға тауарлық күкіртті жеткізе алмау мүмкіндігімен туындайтын себепті де жатқызуға болады. Нәтижесінде күкіртті карталарда ашық сақтау көлемі еріксіз арта түседі [55, б. 16].

Тауарлық күкіртті тұтынушыларға жөнелту мүмкіндігі шектелген жағдайда, әдеби деректерде сұйық күкіртті қолда бар резервуарларда уақытша сақтау және тауарлық грануланған күкіртті ашық қоймалар мен бункерлерде орналастыру арқылы күкірт карталарына түсетін жүктемені азайту ұсынылған [55, б. 16]. Мұндай тәсіл күкіртті ашық карталарда сақтау көлемін уақытша төмендетуге мүмкіндік береді. Ұсынылған уақытша сақтау тәсілдері күкіртті ашық карталарда орналастырумен салыстырғанда қоршаған орта компоненттеріне ықтимал әсерді төмендетуге бағытталған. Сұйық күкірт арнайы мақсаттағы, шығарындыларды азайту жүйелерімен жабдықталған және өрт қауіпсіздігі талаптарына сәйкес келетін жабық резервуарларда уақытша сақталуы мүмкін (кесте 4) [55, б. 16].

Кесте 4 - Тауарлы гранулалы және сұйық күкіртті сақтауға арналған қоймалар көлемі туралы ақпарат

№	Қойма түрі	Күкірттің агрегаттық күйі	Сыйымдылығы, т	
			максималды	номиналды
1	Сұйық күкіртті сақтау резервуары	сұйық	13 940	13 940
2	4а алаңы	қатты	67 000	25 000
3	Бункер-қойма	қатты	550	550
4	Гранулалы күкірттің ашық қоймасы	қатты	100 000	70 000
Барлығы			181 490	109 490

Теңізшевройлдың 2023-2027 жылдарға арналған жоспарына сәйкес, мұнайды максималды өндіру және сәйкесінше ең көп мөлшерде күкірттің түзілуі

2025 жылға жоспарланған. Жоспарлы өндіру мұнайының көлемі 42 млн тонна болса, түзілетін күкіртті қалдық мөлшері 2 млн 700 мың тонна.

Күкіртті карталарға орналастырылатын күкіртті қалдықтардың болжамды көлемі келесілер негізінде есептеледі:

- жоспарға сәйкес 2025 жылы түзілетін күкіртті қалдық көлемі 2 700 000 тонна деп қабылданады;

- күкірттің күкірт карталарында әлеуетті ашық сақталуының себебі тауарлы күкіртті тұтынушыларға транспорттық шектеулер есебінен жөнелте алмау болып табылады;

- тауарлық күкіртті тұтынушыларға жіберу мүмкін емес шарттарда, барлық резервтік қоймалар толғаннан кейін күкіртті карталарда ашық сақтау сөзсіз орын алады.

Күкіртті карталарда ашық сақтау көлемін есептеу нәтижелері 5 кестеде келтірілген.

Жоғарыда айталғандарға сәйкес, транспорттық шектеулер шарттарында карталарда жинақталатын күкіртті қалдықтардың көлемі 2 500 000 тонна жылына құрайды.

Кесте 5 - Күкіртті карталарда ашық сақтау көлемін есептеу нәтижелері

№	Көрсеткіштер атауы	Көрсеткіштер
1	Түзілетін жалпы күкіртті қалдық көлемі, т/жыл	2 700 000
2	Қоймалар көлемінің максималды мәні, т	181 490
3	Күкіртті карталарда ашық орналастыру көлемі, т/жыл	2 518 510

Жинақталған күкіртті қалдықтардың әсерін бағалау №4, 5 және 6 күкіртті карталарды максималды толу шарттарында жүзеге асырылды. Бұл карталардың сыйымдылығы 2025 жылы түзілетін күкірт қалдықтарының көлемінен 1,5 есе жоғары [55, б. 16].

2.3 Күкіртті ашық сақтаудың қоршаған ортаға әсерін бағалау

Түзілетін күкірт қалдықтарының болжамдық ең жоғары мөлшері жылына 2,5 млн тонна болған жағдайда олардың қоршаған ортаға ықтимал әсеріне интегралды бағалау жүргізілді. Бағалау қолданыстағы үш күкірт картасының толық толтырылу жағдайына негізделді, олардың жиынтық максималды сыйымдылығы 4 млн тоннаны құрайды [56].

Әсер етудің кеңістіктік масштабы күкіртті орналастыруға арналған карталардың аудандық сипаттамалары негізінде бағаланды. Бағалауда пайдаланылған бастапқы деректер 6-кестеде келтірілген. Сонымен қатар блокты күкіртті кейіннен ұсақтап, қайта пайдалану мүмкіндігі ескерілген. Осы

жағдайларды негізге ала отырып, қоршаған ортаға ықтимал әсердің уақыттық масштабы үш жыл және одан жоғары кезең ретінде қабылданды.

Кесте 6 - Күкіртті карталардың ауданы туралы ақпарат

Күкірт картасының №	4	5	6	Σ
Максималды ауданы, м ²	26 070	26 070	142 017	194 157

Әсер етудің қарқындылығы.

Күкіртті карталардың сыйымдылығы туралы ақпарат 7 кестеде келтірілген [56, б. 151].

Кесте 7 - Күкіртті карталардың сыйымдылық сипаттамалары

Күкіртті карта №	4	5	6	Σ
Максималды сыйымдылығы, мың.т	500	500	3000	4000
Номиналды сыйымдылығы, мың.т	500	500	2000	3000
*Ескерту: күкіртті карталарда ашық күйінде сақтаудың қоршаған ортаға әсерін бағалау, күкіртті карталардың шектік жобалау қауаты 4 млн тонна мөлшеріне жүргізілді.				

2006-2007 жылдары Теңізшевройл қолданыстағы күкіртті карталарының іргелес территориядағы қоршаған орта компоненттеріне және халықтың денсаулығына әсерін бағалау бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстарын жүргізген. Зерттеу жұмыстарына экология, химия, денсаулық сақтау және санитария, өндірістік қауіпсіздік, мұнай саласының жетекші ғылыми ұйымдары қатысқан (кесте 8).

Кесте 8 - Күкіртті карталарда ашық күйінде сақтаудың әсерін интегралды бағалау нәтижелері

№	Әсер ету түрі	Әсер ету сипаты	Әсер ету санаты	Бағалау нәтижесі
1	Кеңістіктік масштабта	Әсер ету ауданы 10 км ²	Локальды	3
2	Уақыттық масштабта	Әсер ету уақыты 3 жыл және одан жоғары	Көп жылдық	6
3	Әсер ету қарқындылығы	Қоршаған ортада таралуы айтарлықтай	Маңызды	3
4	Интегралдық бағалау	-	-	6
Маңыздылығы				Жоғары

Интегралды бағалау нәтижелері бойынша күкіртті ашық карталарда сақтаудың қоршаған ортаға ықтимал әсерінің жалпы маңыздылығы «жоғары» санатына жатқызылды. Бұл баға күкірттің жинақталған мөлшерімен қатар, әсер етудің кеңістіктік және уақыттық масштабтарын ескере отырып алынған. Сондықтан күкіртті ұзақ мерзім бойы ірі көлемде ашық сақтау оның қоршаған ортаға ықтимал әсерін тұрақты бақылауды және жинақталатын күкірт көлемін төмендетуге бағытталған технологиялық шешімдерді қажет етеді [56].

2.4 Жинақталған күкіртті қайта өңдеу және тиімді пайдалану қажеттілігі

Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкірттің едәуір көлемі оны өнеркәсіптік айналымға қайта енгізудің тиімді бағыттарын іздестіруді қажет етеді. Жинақталған күкіртті қайта өңдеу бір жағынан оны ұзақ мерзімді сақтауға байланысты жүктемені төмендетуге, екінші жағынан химия және материалтану салалары үшін қосылған құны жоғары өнімдер алуға мүмкіндік береді. Осы тұрғыдан элементтік күкіртті дәстүрлі тұтыну бағыттарымен қатар, оның құрылымы мен қасиеттерін мақсатты өзгертуге негізделген технологияларды дамыту ерекше маңызға ие [57,58].

Элементтік күкіртті тиімді пайдаланудың өнеркәсіпте қалыптасқан бағыттарына күкірт қышқылын, минералдық тыңайтқыштарды, күкіртбетонды, күкіртті асфальтты және әртүрлі күкіртқұрамды материалдарды өндіру жатады. Бұл технологиялар күкіртті едәуір көлемде тұтынуға мүмкіндік бергенімен, олардың тиімділігі өнімге деген нарықтық сұранысқа, өндірістік инфрақұрылымға және алынатын материалдардың қолданылу саласына тәуелді. Сондықтан Теңіз кен орны күкіртін қайта өңдеудің перспективалы бағытын таңдауда шикізатты тұтыну көлемімен қатар алынатын өнімнің функционалдық құндылығын арттыру мүмкіндігін ескеру қажет [59,60].

Элементтік күкіртті жоғары функционалдық өнімге айналдырудың перспективалы бағыттарының бірі – оны резеңке-техникалық материалдар өндірісінде пайдалану. Күкірт каучуктерді вулкандану жүйесінің негізгі компоненттерінің бірі болып табылады және вулкандану барысында макромолекулалар арасында көлденең байланыстардың түзілуіне қатысады. Алайда кәдімгі кристалдық күкіртті қолдану резеңке қоспаларын сақтау және өңдеу кезінде оның бетке миграциялануы мен кристалдануына байланысты технологиялық шектеулермен сипатталады [18, б. 29; 20, б. 332].

Бұрын жүргізілген зерттеулерде Теңіз кен орны күкіртін резеңке қоспаларының вулкандану жүйесінде пайдалану мүмкіндігі эксперименттік түрде қарастырылған. Атап айтқанда, Теңіз күкіртін мұнай шламының органикалық және минералдық фракцияларымен бірге қолдану резеңке қоспаларының технологиялық және физика-механикалық сипаттамаларын нормативтік деңгейде сақтауға мүмкіндік беретіні көрсетілген. Бұл нәтижелер Теңіз күкіртінің резеңке-техникалық материалдар өндірісінде функционалдық компонент ретінде қолданылу мүмкіндігін растайды [57, б. 512].

Сонымен қатар элементтік күкіртті резеңке қоспаларына тікелей енгізумен салыстырғанда оны алдын ала полимерлік күйге түрлендіру технологиялық тұрғыдан перспективалы бағыт болып табылады. Полимерлі күкірттің құрылымдық ерекшеліктері оның резеңке қоспасында миграциялануын шектеуге мүмкіндік береді [21, б. 4; 60, б. 82]. Осы қасиеттер Теңіз кен орнының элементтік күкіртін жай ғана тұтынудан оның құрылымын мақсатты модификациялау арқылы функционалдық өнім алуға көшуге негіз болады (кесте 9).

Кесте 9 - Тозуға төзімді борт лентасын резеңкелеу үшін оңтайлы резеңке қоспасын алу

Құрамдас бөліктері	Резеңке затының 100 салмақтық үлесіне							
	Бақылау нұсқасы	Зерттелген нұсқасы						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
SKI-3	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
SKMS-30 ARK	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Теңіз кен орны күкірті	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Сульфонамид “М”	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Сантогард PVI	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Мырыш оксиді	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеарин коммерциялыққышқылы	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Қарағай канифолі EM-3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Жұмсартқыш ASMG	4,0	—	—	—	—	—	—	—
Мұнай шламының органикалық үлесі	—	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
Мұнай PN-6SH	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Қорғайтын балауыз ZVP	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Ацетон анил R	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Диафен FP	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Техникалық көміртек P-514	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Техникалық көміртек P-234	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Мұнай шламының минералдық үлесі	10,00	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

Бұрын жүргізілген зерттеулерде Теңіз кен орны күкіртін мұнай шламының органикалық фракциясымен бірге резеңке қоспаларының құрамында пайдалану мүмкіндігі зерттелген. «Монсанто» реометрінде жүргізілген сынақтар мұнай шламының органикалық фракциясы мөлшерінің резеңке қоспаларының тұтқырлығы мен вулкандау кинетикасына әсер ететінін көрсетті. Тозуға төзімді борт лентасына арналған резеңке қоспаларында органикалық фракцияның 7–8 массалық бөлігі кезінде қолайлы технологиялық сипаттамалар байқалып, вулкандаудың оңтайлы уақыты шамамен 19 минутты құраған. Физика-механикалық сынақтар органикалық фракция мөлшері 8–10 массалық бөлік

болған кезде алынған вулканизаттардың негізгі көрсеткіштері белгіленген бақылау нормаларына сәйкес келетінін көрсетті [20, б. 343].

Алынған нәтижелер Теңіз кен орны күкіртін резеңке-техникалық материалдар өндірісінде вулкандаушы компонент ретінде қолданудың принциптік мүмкіндігін көрсетті [20, б. 334]. Сонымен қатар элементтік күкірттің технологиялық тиімділігін арттыру үшін оның құрылымдық күйін мақсатты өзгерту, атап айтқанда полимерлі түрге ауыстыру перспективалы бағыт болып табылады.

Кешенді сынақтар нәтижелері мұнай шламының органикалық фракциясын дәстүрлі жұмсартқыштардың орнына қолдану және Теңіз кен орны күкіртін вулкандаушы компонент ретінде пайдалану мүмкіндігін көрсетті [20, б. 333].

Осы тұрғыдан алғанда, Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкіртті тек ұзақ мерзімді сақтауға жататын жанама өнім ретінде емес, өнеркәсіп үшін қолжетімді екіншілік шикізат көзі ретінде қарастыру орынды. Күкірттің жоғары тазалығы және өндірістік көлемде түзілуі оны әртүрлі материалдық технологияларға тартуға мүмкіндік береді. Алайда жинақталған күкіртті тиімді пайдалану бағытын таңдауда тек оны тұтыну көлемі емес, алынатын өнімнің функционалдық қасиеттері мен практикалық құндылығы да ескерілуі тиіс [53, б.465; 57, б. 512; 59, б. 18].

Күкірт қышқылы, минералдық тыңайтқыштар, күкіртбетон және күкіртті асфальт өндірісі элементтік күкіртті ірі көлемде пайдалануға мүмкіндік береді [51, б.64; 52, б. 48]. Сонымен қатар бұл бағыттардың технологиялық және нарықтық шектеулері бар. Осы диссертациялық жұмыстың бағыты тұрғысынан күкіртті резеңке-техникалық материалдар өндірісіне тарту ерекше қызығушылық тудырады. Бұл жағдайда күкірт тек кәдеге жаратылатын шикізат ретінде емес, резеңке қоспасының құрылымы мен қасиеттерін қалыптастыруға қатысатын функционалдық компонент ретінде қарастырылады [20, б.334; 53, б.465].

Резеңке қоспаларында кәдімгі кристалдық күкіртті қолдану кезінде оның каучук фазасындағы ерігіштігінің өзгеруі және кейінгі кристалдануы технологиялық қиындықтар туғызуы мүмкін. Осыған байланысты полимерлі немесе ерімейтін күкіртті қолдану перспективалы болып табылады. Оның құрылымдық ерекшеліктері резеңке қоспасында күкірттің миграциясын шектеуге және вулкандауға дейінгі кезеңде композицияның технологиялық тұрақтылығын сақтауға мүмкіндік береді [18, б.27; 19, б. 445; 60, б. 82].

Сондықтан Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкіртті полимерлік күйге түрлендіріп, оны резеңке композицияларында вулкандаушы компонент ретінде пайдалану жинақталған күкіртті тиімді қайта өңдеудің перспективалы бағыттарының бірі ретінде қабылданды. Бұл тәсіл екіншілік шикізатты өнеркәсіптік айналымға енгізумен қатар, резеңке-техникалық материалдар өндірісі үшін функционалдық компонент алу мүмкіндігін қарастырады. Осы бағыттың технологиялық іске асырылуын негіздеу бастапқы күкірттің қасиеттерін, оны полимерлеу жағдайларын және алынған өнімнің резеңке қоспаларындағы тиімділігін эксперименттік зерттеуді талап етеді.

2.5 Зерттеу нысандары мен әдістері

2.5.1 Зерттеу нысандары және эксперименттік зерттеулердің жалпы сұлбасы

Зерттеу нысаны ретінде Теңіз кен орнында мұнай-газ шикізатын өңдеу барысында алынатын элементтік күкірт пайдаланылды. Бастапқы шикізатты таңдау оның өндірістік көлемде түзілуімен, жоғары күкірт мөлшерімен және оны резеңке-техникалық материалдар өндірісінде функционалдық компонент ретінде пайдалану мүмкіндігімен негізделді [53, б. 465].

Эксперименттік зерттеулердің бастапқы кезеңінде Теңіз кен орны күкіртінің физика-химиялық сипаттамалары анықталды. Бастапқы үлгінің химиялық құрамы, құрамындағы негізгі және қоспа компоненттердің мөлшері, сондай-ақ құрылымдық ерекшеліктері зерттелді. Алынған нәтижелер бастапқы күкірттің полимерлік түрленуге жарамдылығын бағалау және кейінгі тәжірибелерде алынған өнімнің қасиеттерімен салыстыру үшін бастапқы деректер ретінде пайдаланылды.

Келесі кезеңде элементтік күкіртті полимерлік күйге түрлендіру бойынша тәжірибелер жүргізілді. Элементтік күкірттің циклдік S_8 құрылымының термиялық әсер кезінде ашылып, тізбекті полимерлік құрылымдарға ауысу мүмкіндігі әдеби деректерде көрсетілген [57, б. 512; 59, б. 19]. Осы заңдылықтарды ескере отырып, тәжірибелік зерттеулер күкіртті термиялық өңдеу, балқыманы салқындату және түзілген полимерлік құрылымды тұрақтандыру жағдайларын таңдауға бағытталды.

Алынған полимерлі күкірттің қасиеттері бастапқы элементтік күкіртпен салыстырмалы түрде зерттелді. Полимерлі күкірт үшін оның құрылымдық күйімен қатар ерімейтін фракциясының мөлшері мен термиялық тұрақтылығы маңызды сипаттамалар болып табылады [60, б. 82]. Осы көрсеткіштерді кешенді бағалау термиялық-полимерлік түрлендіру нәтижесінде күкірттің қасиеттерінде болатын өзгерістерді анықтауға мүмкіндік берді.

Зерттеудің келесі кезеңінде алынған полимерлі күкірт резеңке қоспаларының құрамына вулкандаушы компонент ретінде енгізілді. Полимерлі күкірт мөлшерінің резеңке қоспаларының вулкандау сипаттамаларына және алынған вулканизаттардың физика-механикалық қасиеттеріне әсері зерттелді. Бақылау үлгілері ретінде дәстүрлі техникалық күкірт қолданылған резеңке композициялары пайдаланылды. Полимерлі күкірттің мөлшерін өзгерту арқылы оның тиімді концентрациясы тәжірибелік жолмен анықталды.

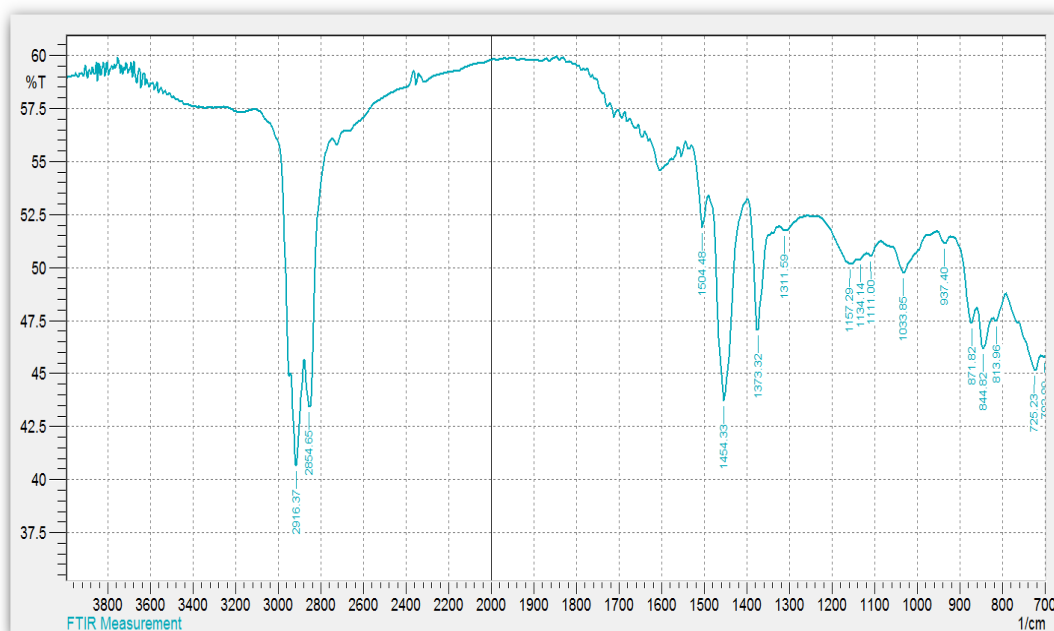
Осылайша, эксперименттік зерттеулер бастапқы Теңіз күкіртінің қасиеттерін анықтау, оны полимерлік күйге түрлендіру, алынған өнімнің құрылымы мен тұрақтылығын зерттеу және оның резеңке композицияларындағы функционалдық тиімділігін бағалау кезеңдерін қамтыды. Мұндай зерттеу жүйесі бастапқы шикізаттың қасиеттері, полимерлік түрлендіру жағдайлары, алынған өнімнің сипаттамалары және дайын вулканизаттардың қасиеттері арасындағы өзара байланысты анықтауға мүмкіндік береді.

Зерттеу барысында пайдаланылған негізгі бастапқы материалдар, олардың маркалары және функционалдық қызметі 10-кестеде келтірілген.

Кесте 10 – Зерттеуде қолданылған негізгі бастапқы материалдардың сипаттамасы

№	Материал	Маркасы немесе стандарты	Зерттеудегі қызметі
1	Синтетикалық каучук	СКМС-30 АРКМ-15	Резеңке композициясының негізгі эластомерлік матрицасы
2	Изопренді каучук	СКИ-3	Резеңке композициясының эластомерлік компоненті
3	Теңіз кен орнының күкірті	Зерттеу нысаны	Полимерлі күкірт алуға арналған бастапқы шикізат
4	Техникалық күкірт	МЕСТ 30410.1-96	Салыстырмалы зерттеулердегі дәстүрлі вулкандаушы агент
5	Мырыш оксиді	МЕСТ 202-84	Вулкандау жүйесінің белсендіргіші
6	Стеарин қышқылы	МЕСТ 6484-64	Вулкандау белсендіргіші және технологиялық қоспа
7	Сульфенамид	«Ц» немесе «М»	Вулкандау үдеткіші
8	Техникалық көміртек	П-245, П-514	Күшейткіш және толтырғыш
9	Пластификатор	ПН-6Ш майы	Қоспаның технологиялық қасиеттерін реттеуші
10	Диафен ФП	МЕСТ 1213-76	Ескіруге қарсы қоспа

Үлгінің құрылымдық ерекшеліктерін нақтылау мақсатында инфрақызыл спектроскопиялық талдау жүргізілді (сурет 12).



Сурет 12 – Теңіз кен орнының бастапқы күкіртінің Фурье-түрлендірулі инфрақызыл (FTIR) спектрі

Сондықтан зерттеудің келесі нысаны Теңіз кен орнының элементтік күкіртін термиялық түрлендіру арқылы алынған полимерлі күкірт болды. Полимерлі түрді таңдауда оның резеңке қоспасының құрамында кәдімгі күкіртті ішінара немесе толық алмастыру мүмкіндігі ескерілді. Ерімейтін күкірттің полимерлік тізбекті құрылымы оның вулкандауға дейінгі резеңке қоспасында ерігіштігін және бетке миграциялануын шектейді, бұл көпқабатты резеңке бұйымдарын қалыптастыру кезінде технологиялық артықшылық береді [61, 62]. Алдыңғы тәжірибелерде полимерлі күкірт қоспаға соңғы кезеңде енгізілген және оның каучук матрицасында қанағаттанарлық таралатыны, сонымен бірге резеңке қоспасын өңдеудің қалыптасқан технологиялық режимін өзгертуді қажет етпейтіні байқалған [20, б. 336]. Бұл қасиеттер полимерлі күкіртті зерттеудің жеке нысаны ретінде бөліп қарастыруға негіз болды.

Зерттеудің үшінші нысанын полимерлі күкірт енгізілген резеңке композициялары құрады. Оларды қалыптастыру кезінде каучук негізінің түрі мен дайын бұйымның функционалдық мақсаты ескерілді. Протекторлық композицияда СКИ-3 және СКД каучуктерінің 50:50 қатынастағы жүйесі, ал брекерлік композицияда СКИ-3 каучугі қолданылды. Вулкандаушы жүйенің құрамында күкіртпен қатар сульфенамид М, мырыш оксиді және стеарин қышқылы, ал композицияның қажетті технологиялық және пайдалану қасиеттерін қалыптастыру үшін техникалық көміртек, көмірсутекті шайырлар, майлар және басқа функционалдық ингредиенттер пайдаланылды.

Теңіз күкіртінің резеңке материалдар құрамында қолданылуының практикалық негізі Қазақстан Республикасының №2980 пайдалы модель патентінде де көрсетілген. Ұсынылған толтырғыш бау резеңкесінің құрамында СКИ-3 каучугі негізінде тазартылған Теңіз күкіртінің мөлшері 1,5–4,5 масс. бөлік аралығында өзгертіліп, композицияның беріктігі мен қаттылығын арттыру техникалық нәтиже ретінде белгіленген [28, б. 348]. Бұл мәліметтер зерттеу барысында күкірт мөлшерін тұрақты шама ретінде қабылдамай, оны рецептураның басқарылатын факторы ретінде қарастыруға мүмкіндік берді.

Осылайша, тәжірибелік бөлімде зерттеу нысандары бір-бірінен бөлек қарастырылған материалдар жиынтығы емес, өзара байланысты технологиялық жүйе ретінде қабылданды. Бастапқы Теңіз күкіртінің құрамы мен қасиеттерін анықтау оның полимерлік түрлену ерекшеліктерін бағалауға негіз болса, алынған полимерлі күкірттің қасиеттері оны резеңке композицияларына енгізу жағдайларын таңдаумен тікелей байланысты болды. Ал композицияларды вулкандаудан кейінгі зерттеулер бастапқы күкірттің құрылымдық түрленуінен алынған нәтижені дайын материал қасиеттері деңгейінде бағалауға мүмкіндік берді.

2.5.2 Теңіз күкіртінің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу әдістері

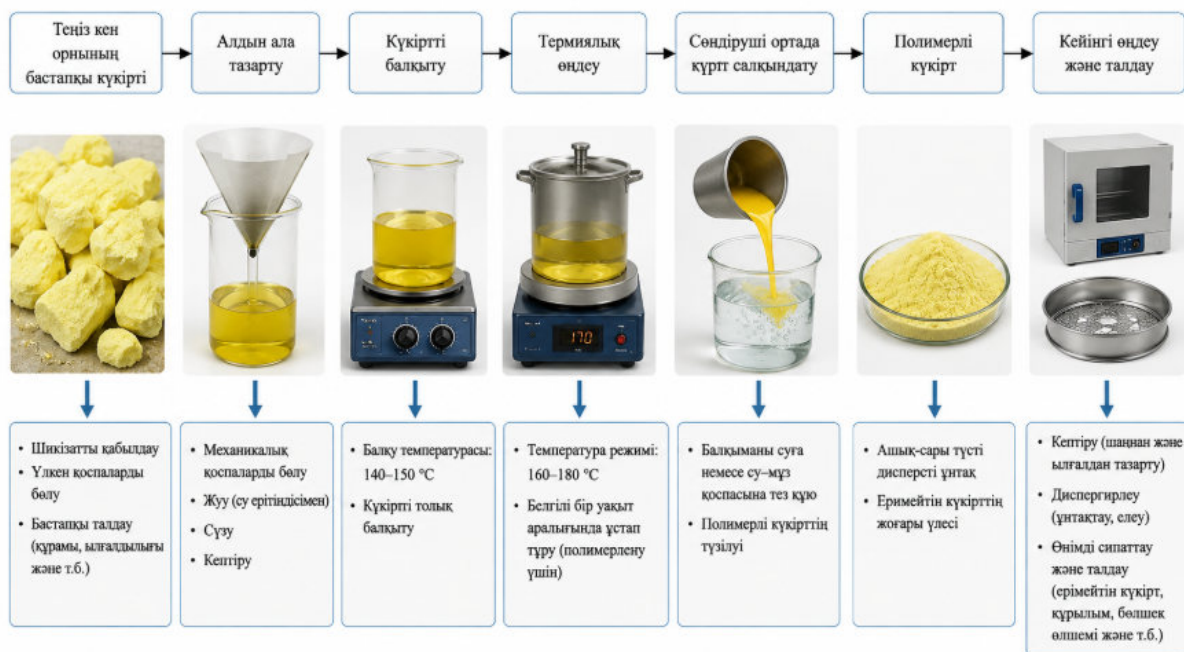
Теңіз кен орнынан алынған бастапқы элементтік күкірттің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу оның полимерлік түрленуге дейінгі бастапқы күйін сипаттау мақсатында жүргізілді. Зерттеу барысында үлгінің химиялық құрамы мен құрылымдық ерекшеліктері бағаланды. Химиялық талдау

нәтижелері бастапқы шикізаттағы негізгі компонент – күкірттің және Mg, Al, Cu, Fe түріндегі қоспалардың мөлшерін анықтауға мүмкіндік берді. Алынған сандық нәтижелер 3.1-бөлімде келтірілген.

Күкірттің құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу үшін Фурье-түрлендірулі инфрақызыл спектроскопия (FTIR) әдісі қолданылды. Әдіс зерттелетін үлгінің инфрақызыл сәулеленуді жұту ерекшеліктерін тіркеуге және материалдың спектрлік сипаттамасын алуға негізделген. FTIR әдісі күкіртқұрамды полимерлік жүйелердің құрылымдық өзгерістерін салыстырмалы бағалау үшін кеңінен қолданылады [63]. Алынған спектр бастапқы Теңіз күкіртінің күйін сипаттау және оны кейінгі термиялық-полимерлік түрлендіруден кейінгі өніммен салыстыру үшін пайдаланылды. Инфрақызыл спектроскопиялық зерттеулер Shimadzu IRPrestige-21 Фурье-түрлендірулі инфрақызыл спектрометрінде жүргізілді. Зерттеу кезінде Pike Technologies фирмасының толық ішкі шағылу (ATR) принципіне негізделген қондырмасы қолданылды. ATR-FTIR әдісі қатты үлгілердің спектрлерін күрделі алдын ала дайындаусыз тіркеуге мүмкіндік береді [64]. Осы әдістермен алынған нәтижелер бастапқы Теңіз күкіртінің физика-химиялық күйін сипаттайтын базалық деректер ретінде қабылданып, кейіннен полимерлі күкірттің қасиеттерін бағалау кезінде салыстырмалы көрсеткіштер ретінде пайдаланылды.

2.5.3 Полимерлі күкіртті алу әдістемесі

Теңіз кен орнының элементтік күкіртін резеңке композицияларында қолдану мүмкіндігін кеңейту үшін бастапқы күкіртті полимерлік күйге түрлендіру зерттелді (сурет 13).



Сурет 13 – Теңіз кен орны күкіртінен полимерлі күкірт алудың технологиялық сұлбасы

Бұл кезеңде негізгі назар күкіртті жай ғана тазартуға емес, оның құрылымдық күйін өзгертуге аударылды. Полимерлі күкірт циклдік S_8 молекулаларының термиялық сақина ашылуы нәтижесінде түзілетін тізбекті құрылыммен сипатталады және резеңке өнеркәсібінде вулкандаушы компонент ретінде қолданылады [60, б. 82]. Оның маңызды технологиялық ерекшеліктерінің бірі – вулкандауға дейінгі кезеңде кәдімгі кристалдық күкіртпен салыстырғанда миграция мен кристалдануға бейімділігінің төмен болуы [60, б. 82; 62, б. 418]. Полимерлі күкірттің түзілуі элементтік күкірттің қыздыру кезіндегі құрылымдық өзгерістерімен байланысты. Температура жоғарылаған кезде циклдік S_8 молекулаларының сақиналары ашылып, күкірт атомдарынан тұратын тізбекті құрылымдардың қалыптасуына жағдай жасалады. Алайда түзілген полимерлік күй термодинамикалық тұрғыдан тұрақсыз болғандықтан, жүйе салқындаған кезде күкірттің қайтадан төмен молекулалық циклдік түрге ауысуы мүмкін. Сондықтан полимерлі күкіртті алуда қыздыру сатысымен қатар түзілген жоғары молекулалық құрылымды бекіту жағдайлары да маңызды болып табылады. Полимерлі күкірттің термиялық тұрақтылығы күкірт тізбектерінің құрылымы мен ұзындығына тәуелді екені басқа зерттеулерде де көрсетілген.

Осы ерекшелікті ескере отырып, жұмыста Теңіз кен орнының бастапқы күкіртін полимерлік күйге түрлендіру балқытылған күкіртті күрт салқындату әдісімен жүргізілді. Алдын ала тазартылған Теңіз күкірті балқытылып, түзілген балқыма полимерлік құрылымның кері өзгеруін шектеу мақсатында шыңдау ортасында күрт салқындатылды. Нәтижесінде бастапқы кристалдық күкірттен сыртқы түрі мен дисперстік күйі бойынша ерекшеленетін ашық-сары түсті дисперсті ұнтақ түріндегі полимерлі күкірт алынды.

Күкірттің құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу үшін Фурье-түрлендірулі инфрақызыл спектроскопия (FTIR) әдісі қолданылды. Әдіс зерттелетін үлгінің инфрақызыл сәулеленуді жұту ерекшеліктерін тіркеуге және бастапқы материалдың спектрлік сипаттамасын алуға негізделген. FTIR әдісі элементтік және полимерлі күкірттің құрылымдық ерекшеліктерін салыстырмалы бағалау үшін қолданылуы мүмкін [63, б. 247]. Алынған спектр бастапқы Теңіз күкіртінің күйін сипаттау және оны кейінгі термиялық-полимерлік түрлендіруден кейінгі өніммен салыстыру үшін пайдаланылды.

Инфрақызыл спектроскопиялық зерттеулер Shimadzu IRPrestige-21 Фурье-түрлендірулі инфрақызыл спектрометрінде жүргізілді. Зерттеу кезінде Pike Technologies фирмасының толық ішкі шағылу принципіне негізделген қондырмасы қолданылды. ATR-FTIR әдісін қолдану қатты үлгілердің инфрақызыл спектрлерін күрделі алдын ала дайындаусыз тіркеуге және олардың құрылымдық ерекшеліктерін сапалық тұрғыдан салыстыруға мүмкіндік береді [63, б. 246; 64, б. 2].

2.5.4 Полимерлі күкірттің құрылымы мен қасиеттерін зерттеу әдістері

Осыған байланысты тәжірибелерде алынған өнімнің тиімділігі тек сыртқы белгілері бойынша бағаланған жоқ. Негізгі критерий ретінде өнім құрамындағы ерімейтін күкірттің үлесі қабылданды. Мұндай тәсіл полимерлі және бастапқы

элементтік күкіртті сандық тұрғыдан салыстыруға, сондай-ақ технологиялық параметрлердің полимерлену дәрежесіне әсерін анықтауға мүмкіндік береді. Ерімейтін және еритін күкірт мөлшерін еріткішпен экстракциялау арқылы ажырату полимерлі күкіртті сипаттауда қолданылатын қалыптасқан әдістемелік тәсілдердің бірі болып табылады. Ғылыми әдебиетте бұл мақсатта ASTM D4578 әдісіне сәйкес еритін күкіртті еріткішпен бөліп, қалған полимерлік фракцияны анықтау тәсілі қолданылған [25, б. 2].

Полимерлі күкірттің негізгі сипаттамаларының бірі ретінде ерімейтін күкірт мөлшері анықталды. Әдістің негізі үлгідегі еритін күкіртті органикалық еріткішпен экстракциялап бөліп алу және ерімей қалған полимерлік фракцияның мөлшерін гравиметриялық бағалау болып табылады. ASTM D4578-22 стандарты бойынша бөгде ерімейтін компоненттер болмаған жағдайда экстракциядан кейін қалған материалдың мөлшері үлгідегі ерімейтін күкірттің мөлшерін сипаттайды [25, б. 2].

Ерімейтін күкірттің массалық үлесі бастапқы үлгі массасы мен экстракциядан кейін қалған ерімейтін бөліктің массасы бойынша есептелді:

$$WIS = \frac{m_1}{m_0} \times 100, \quad \% \quad (5)$$

мұндағы WIS – ерімейтін күкірттің массалық үлесі, %;
 m_0 – талдауға алынған бастапқы күкірт үлгісінің массасы, г;
 m_1 – экстракциядан және кептіруден кейін қалған ерімейтін фракцияның массасы, г.

Алынған көрсеткіш бастапқы элементтік күкірт пен термиялық түрлендіру нәтижесінде алынған өнімді салыстыру үшін пайдаланылды. Ерімейтін фракция мөлшерінің жоғарылауы күкірттің циклдік молекулалық күйден полимерлік құрылымға өту дәрежесін сипаттайтын негізгі көрсеткіштердің бірі ретінде қарастырылды.

2.5.5 Резеңке қоспаларын дайындау және вулкандану әдістемесі

Алынған полимерлі күкірт кейінгі зерттеулерде дербес өнім ретінде ғана емес, резеңке композицияларының вулканданушы компоненті ретінде де бағаланды. Сондықтан полимерлену режимін таңдаудың соңғы критерийі ерімейтін күкірттің жоғары мөлшерімен қатар, алынған өнімнің резеңке қоспасына енгізілу мүмкіндігі және вулканизат қасиеттеріне әсері болды. Бұған дейінгі зерттеулерде Теңіз күкіртінен алынған полимерлі өнімді кәдімгі күкірттің орнына енгізу кезінде вулкандану жылдамдығын төмендетпей, рецептурадағы күкірт мөлшерін азайту мүмкіндігі көрсетілген [26, б. 249; 28, б. 354]. Бұл полимерлену сатысын кейінгі резеңке технологиясынан бөлек емес, біртұтас технологиялық тізбектің бастапқы кезеңі ретінде қарастыруға негіз болды.

Резеңке қоспаларын дайындау зертханалық және өндірістік жағдайларда қабылданған технологиялық реттілікке сәйкес жүргізілді. Қоспа компоненттерін енгізу тәртібі олардың каучук матрицасында біркелкі таралуын қамтамасыз ету

және араластыру барысында мерзімінен бұрын вулкандану үдерісінің басталуын болдырмау талаптарын ескере отырып белгіленді.

Резеңке қоспаларын дайындау алдында араластырғыш жабдықтың жұмыс беттері тазартылып, қажетті технологиялық режим орнатылды. Каучук бастапқы кезеңде механикалық өңдеуден өткізіліп, оның пластикалық күйі тұрақтандырылғаннан кейін қоспа құрамына вулкандану белсендіргіштері, толтырғыштар, пластификаторлар және ескіруге қарсы компоненттер кезең-кезеңімен енгізілді. Вулканданушы жүйенің компоненттері араластырудың соңғы сатысында қосылды. Мұндай реттілік күкірттің қоспада біркелкі таралуын қамтамасыз етуге және жоғары температура әсерінен қоспаның мерзімінен бұрын вулкандану қаупін төмендетуге мүмкіндік береді.

Резеңке қоспаларын дайындау ПД 630315/315 зертханалық білікті араластырғышында жүргізілді. Араластыру кезінде алдыңғы біліктің температурасы 50–60 °С, артқы біліктің температурасы 60–70 °С аралығында ұсталды. Біліктердің диаметрі 160 мм, ұзындығы 320 мм, фрикциясы 1:1,24, жетек қуаты 4,6–7 кВт болды. Жабдықтың тиімді ең төменгі жүктемесі 1 кг құрады. Араластыру барысында үдерістің ұзақтығы, біліктер арасындағы саңылау және білік бетінің температурасы бақыланды (кесте 11).

Кесте 11 – Резеңке қоспасын дайындаудың технологиялық реттілігі

Операция атауы	Уақыты, мин	
	операцияның басталуы	операцияның аяқталуы
Араластырудың 1-сатысы	-	-
Каучуктерді жүктеу, пластикация	0	3
Регенератты жүктеу, араластыру	3	8
Сусымалы ингредиенттерді және техникалық көміртектің 1/2 бөлігін жүктеу, араластыру	8	12
Пластификаторлар мен техникалық көміртектің 1/2 бөлігін жүктеу, араластыру	12	17
Білікті араластырғыштан қоспаны алу	18	20
Барлығы	-	20
Араластырудың 2-сатысы		
1 сатыдағы қоспаларды жүктеу, қыздыру	0	2
Күкірт пен үдеткішті жүктеу, араластыру	2	5
Білікті араластырғыштан қоспаны алу	5	6
Барлығы	-	6

Дайындалған резеңке қоспаларынан физика-механикалық сынақтар жүргізуге арналған пластиналы үлгілер қалыпталды. Қалыптау алдында резеңке қоспасы қажетті өлшемдегі дайындамаларға бөлініп, пресс-қалыпқа орналастырылды. Үлгілерді дайындау кезінде барлық салыстырылатын композициялар үшін қалыптау жағдайларының бірдей болуы қамтамасыз етілді.

Резеңке қоспаларының вулкандану сипаттамалары роторлы «Монсанто» реометрінде МЕСТ 12535-84 талаптарына сәйкес анықталды [65]. Әдістің негізі

берілген температура жағдайында биконусты дискілі ротордың тербелмелі қозғалысы нәтижесінде резеңке қоспасының ығысу деформациясына кедергісін сипаттайтын айналу моментінің уақыт бойынша өзгерісін тіркеуге негізделген. Алынған вулканометриялық қисықтар бойынша ең төменгі және ең жоғары айналу моменттері, вулкандаудың басталу уақыты және оңтайлы вулкандау уақыты бағаланды [66].

Алынған вулканометриялық қисықтар негізінде резеңке қоспалары үшін вулкандаудың оңтайлы режимі белгіленді. Физика-механикалық сынақтарға арналған резеңке пластиналарын вулкандау зерттелетін рецептураларға сәйкес 150–165 °С температура аралығында жүргізілді. Зерттелген композициялар үшін қабылданған вулкандау ұзақтығы 18 мин, ал қалыптағы қысым 8–10 МПа құрады.

Осылайша, бақылау және тәжірибелік резеңке композицияларын дайындау барысында компоненттерді енгізу реттілігі, араластыру ұзақтығы, температуралық режим және вулкандау жағдайлары тұрақты сақталды. Салыстырылатын құрамдар үшін бірдей технологиялық жағдайларды қолдану техникалық күкіртті полимерлі күкіртпен алмастырудың резеңке қоспаларының вулкандау сипаттамалары мен дайын вулканизаттардың қасиеттеріне әсерін объективті бағалауға мүмкіндік берді.

2.5.6 Вулканизаттардың физика-механикалық қасиеттерін анықтау әдістері

Вулканизаттардың физика-механикалық қасиеттерін анықтау полимерлі күкіртті қолданудың резеңке композицияларының пайдалану сипаттамаларына әсерін кешенді бағалау мақсатында жүргізілді (кесте 12). Сынақтар үшін вулкандалған резеңке пластиналарынан стандарт талаптарына сәйкес қажетті пішін мен өлшемдегі үлгілер дайындалды. Негізгі бағаланатын көрсеткіштер ретінде созылу кезіндегі шартты беріктік, 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу, үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару, жыртылуға кедергі, қаттылық және тығыздық қабылданды.

Созылу кезіндегі беріктік қасиеттері МЕСТ 270-75 талаптарына сәйкес анықталды [67]. Бағаланатын негізгі көрсеткіштерге созылу кезіндегі шартты беріктік, 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу және үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару жатқызылды. Бұл көрсеткіштер вулканизаттардың деформациялық-беріктік қасиеттерін салыстырмалы бағалау үшін пайдаланылды.

Кесте 12 – Вулканизаттардың физика-механикалық қасиеттерін бағалау көрсеткіштері

№	Анықталатын көрсеткіш	Өлшем бірлігі	Әдістің мақсаты
1	2	3	4
1	Созылу кезіндегі шартты беріктік	МПа	Вулканизаттың созылу жүктемесіне беріктігін бағалау
2	300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу	МПа	Материалдың деформация кезіндегі серпімділік-беріктік күйін бағалау

12-кестенің жалғасы

1	2	3	4
3	Үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару	%	Вулканизаттың деформациялану қабілетін анықтау
4	Жыртылуға кедергі	кН/м	Материалдың жыртылудың таралуына қарсы тұру қабілетін бағалау
5	Қаттылық	Shore A	Вулканизаттың индентациялық қаттылығын бағалау
6	Тығыздық	г/см ³	Резеңке материалының көлемдік-массалық сипаттамасын анықтау

Созылу сынақтары барысында үлгіге біртіндеп өсетін созу жүктемесі түсіріліп, оның деформациясы мен бұзылу кезіндегі көрсеткіштері тіркелді. Өртүрлі құрамдағы вулканизаттарды салыстыру кезінде сынақ жағдайларының бірдей болуы қамтамасыз етілді, өйткені резеңке материалдарының беріктік көрсеткіштері үлгі геометриясына, деформация жылдамдығына және сынақ жағдайларына тәуелді.

Вулканизаттардың созылу кезіндегі беріктік-деформациялық сипаттамаларын анықтау кезінде сынақ үлгілерінің өлшемдері мен жұмыс бөлігінің геометриялық параметрлері алдын ала бақыланды. Сынақ үшін қалыңдығы $2 \pm 0,2$ мм немесе $1 \pm 0,2$ мм резеңке пластиналарынан дайындалған үлгілер пайдаланылып, олардың жұмыс бөлігіне МЕСТ 270-75 талаптарына сәйкес белгілер қойылды. Сынау барысында үлгінің үзілу сәтіндегі жүктемесі және берілген ұзаруға сәйкес келетін жүктеме тіркелді. Алынған мәндер бойынша созылу кезіндегі шартты беріктік, 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу және үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару есептелді.

Вулканизаттардың жыртылуға кедергісі МЕСТ 23326-78 талаптарына сәйкес анықталды. Сынақ алдын ала кесілген үлгіні созу және оның жыртылуы орын алатын жүктемені тіркеу арқылы жүргізілді. Сынақтар ұзу машинасында орындалып, үлгілер арнайы кескіш құралдың көмегімен дайындалды [68].

Шор А бойынша қаттылық МЕСТ 263-75 талаптарына сәйкес анықталды. Сынақ үшін параллель жазық беттері бар, қалыңдығы кемінде 6 мм үлгілер қолданылды. Өлшеулер (23 ± 2) °С температурада жүргізілді. Жекелеген өлшеу нүктелерінің арасындағы қашықтық кемінде 5 мм, ал өлшеу нүктесінен үлгінің шетіне дейінгі арақашықтық кемінде 13 мм болды. Әрбір үлгінің қаттылығы кемінде үш нүктеде өлшеніп, соңғы нәтиже алынған мәндердің орташа арифметикалық шамасы ретінде қабылданды [69].

Вулканизаттардың тығыздығы МЕСТ 267-73 талаптарына сәйкес анықталды. Тығыздық мәндері зерттелетін резеңке композицияларының көлемдік-массалық сипаттамаларын бағалау және техникалық күкірт пен полимерлі күкірт қолданылған үлгілер арасындағы ықтимал айырмашылықтарды салыстыру үшін пайдаланылды [70].

Алынған физика-механикалық көрсеткіштер дәстүрлі техникалық күкірт қолданылған бақылау құрамдары мен Теңіз кен орны күкіртінен алынған полимерлі күкірт енгізілген тәжірибелік композицияларды салыстыру үшін пайдаланылды. Салыстырмалы бағалау полимерлі күкірт мөлшерінің вулканизаттардың беріктігіне, деформациялық қабілетіне, жыртылуға төзімділігіне, қаттылығы мен тығыздығына әсерін анықтауға мүмкіндік берді.

2-бөлім бойынша қорытынды

Теңіз кен орнында көмірсутек шикізатын өндіру және өңдеу барысында түзілетін элементтік күкірт көлемін талдау оны басқару мәселесінің өндірістік және экологиялық маңызын көрсетті. Күкіртсутек мөлшері жоғары көмірсутек шикізатын өңдеу нәтижесінде элементтік күкірттің едәуір көлемде түзілуі оны тек мұнай-газ өндірісінің жанама өнімі ретінде емес, қайта өңдеуге жарамды екіншілік материалдық ресурс ретінде қарастыру қажеттігін негіздейді.

Теңіз кен орнында күкіртті ашық карталарда сақтау өндіріс пен күкіртті өткізу көлемдері арасындағы айырмашылықты реттеуге мүмкіндік береді. Сонымен бірге күкірттің ірі көлемде және ұзақ мерзім бойы жинақталуы сақтау алаңдарының сыйымдылығына, олардың алып жатқан аумағына және қоршаған орта компоненттеріне ықтимал әсеріне байланысты бірқатар шектеулер қалыптастырады. Жүргізілген бағалау нәтижелері күкіртті сақтау мәселесін тек сақтау алаңдарының техникалық мүмкіндіктері тұрғысынан қарастыру жеткіліксіз екенін көрсетті.

Күкіртті карталарда сақтаудың қоршаған ортаға ықтимал әсерін бағалау кезінде оның кеңістіктік масштабы, әсер ету ұзақтығы және қарқындылығы ескерілді. Интегралды бағалау нәтижелері бойынша мұндай әсердің жалпы маңыздылығы «жоғары» санатына жатқызылды. Бұл нәтиже жинақталған күкірт көлемін төмендетуге бағытталған технологиялық шешімдерді іздестіру қажеттігін көрсетеді.

Осыған байланысты Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкіртті өнеркәсіптік айналымға қайта енгізу зерттеудің перспективалы бағыты ретінде қабылданды. Оның ішінде күкіртті полимерлік күйге түрлендіру және резеңке композицияларында вулкандаушы компонент ретінде пайдалану ерекше қызығушылық тудырады. Мұндай бағыт жинақталған шикізатты кәдеге жаратумен қатар, оның функционалдық қасиеттерін мақсатты түрде өзгерту арқылы практикалық маңызы бар өнім алуға мүмкіндік береді.

Осы алғышарттарды ескере отырып, зерттеудің келесі кезеңінде Теңіз кен орны күкіртінің бастапқы қасиеттерін анықтау, оны полимерлік күйге түрлендіру жағдайларын негіздеу, алынған өнімнің құрылымдық және физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу, сондай-ақ полимерлі күкірттің резеңке композицияларындағы тиімділігін эксперименттік бағалау көзделеді.

Зерттеудің тәжірибелік бөлігін орындау үшін бастапқы Теңіз күкіртінен полимерлі өнім алудан бастап, оны резеңке композицияларына енгізу және алынған вулканизаттардың қасиеттерін бағалауға дейінгі өзара байланысты әдістер кешені қалыптастырылды. Бастапқы күкірттің химиялық құрамы мен

құрылымдық ерекшеліктері анықталып, оның күйін сипаттау үшін Фурье-түрлендірулі инфрақызыл спектроскопия әдісі қолданылды.

Теңіз кен орнының элементтік күкіртін полимерлік күйге түрлендіру балқыманы күрт салқындату арқылы жүргізілді. Алынған өнімнің полимерлену дәрежесін бағалаудың негізгі көрсеткіші ретінде ерімейтін күкірттің массалық үлесі қабылданып, оны анықтау экстракциялық-гравиметриялық тәсілге негізделді.

Полимерлі күкірттің резеңке технологиясында қолданылуын бағалау үшін резеңке қоспаларын дайындау мен вулкандаудың бірыңғай технологиялық режимі қолданылды. Компоненттерді енгізу реттілігі, араластыру температурасы мен ұзақтығы және вулкандау жағдайлары бақылауда ұсталды. Бұл техникалық күкірт пен Теңіз күкіртінен алынған полимерлі өнім қолданылған композицияларды бірдей жағдайларда салыстыруға мүмкіндік берді.

Вулканизаттардың қасиеттерін бағалау созылу кезіндегі шартты беріктік, 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу, үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару, жыртылуға кедергі, Shore A бойынша қаттылық және тығыздық көрсеткіштері бойынша жүргізілді. Қалыптастырылған әдістемелік база келесі тарауда Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру нәтижелерін және алынған полимерлі күкірттің резеңке композицияларының қасиеттеріне әсерін сандық тұрғыдан бағалауға негіз болады.

3 ТЕҢІЗ КҮКІРТІН ПОЛИМЕРЛІК ТҮРЛЕНДІРУ ЖӘНЕ ОНЫ РЕЗЕҢКЕ КОМПОЗИЦИЯЛАРЫНДА ҚОЛДАНУ НӘТИЖЕЛЕРІ

3.1 Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру нәтижелері

Теңіз кен орнының элементтік күкіртін полимерлік түрлендіру бойынша жүргізілген тәжірибелер бастапқы кристалдық өнімнің құрылымдық күйін өзгерту мүмкіндігін көрсетті. Зерттеудің бұл кезеңінде негізгі міндет күкіртті тек қоспалардан тазарту емес, оның резеңке композицияларында қолдануға қолайлы полимерлік түрін алу болды. Бастапқы шикізат ретінде химиялық құрамында 98,61 моль % күкірт болатын Теңіз кен орнының күкіртті пайдаланылды; үлгі құрамында аз мөлшерде Mg, Al, Cu және Fe анықталған.

Термиялық әсер барысында бастапқы күкірт балқымалы күйге ауысып, кейіннен балқыманы күрт салқындату нәтижесінде бастапқы материалдан сыртқы белгілері бойынша ерекшеленетін өнім алынды. Алынған полимерлі күкірт ашық-сары түсті дисперсті ұнтақ түрінде болды. Бұл өзгеріс бастапқы кесекті-кристалдық күкірттің дисперстік күйге ауысқанын көрсетті. Осындай өнімнің алынуы бұрын жүргізілген тәжірибелік зерттеулерде де тіркелген [27, б. 372].

Алынған нәтижені тек өнімнің түсі мен дисперстік күйінің өзгеруімен бағалау жеткіліксіз. Полимерлік түрленудің мәні күкірттің молекулалық құрылымының өзгеруімен байланысты. Қалыпты жағдайда күкірттің тұрақты молекулалық түрі негізінен циклдік S_8 құрылымымен сипатталса, жоғары температура әсерінен сақиналардың ашылуы және ұзын тізбекті күкірт құрылымдарының түзілуі мүмкін. Жылдам салқындату осы метастабильді күйдің белгілі бір бөлігін сақтауға мүмкіндік береді. Полимерлі күкірттің осындай тізбекті құрылымы оның ерімейтін күкірт ретінде сипатталуының негізін құрайды (кесте 13) [22, б. 77; 24, б. 349].

Кесте 13 – Бастапқы және полимерлік түрлендірілген Теңіз күкіртінің салыстырмалы сипаттамасы

№	Көрсеткіш	Бастапқы Теңіз күкірті	Алынған полимерлі күкірт
1	Сыртқы күйі	Кесекті-кристалдық	Дисперсті ұнтақ
2	Түсі	Сары	Ашық-сары
3	Бастапқы күкірт мөлшері	98,61 моль %	–
4	Кейінгі қолданылуы	Полимерлік түрлендіруге арналған шикізат	Резеңке композициясының вулкандаушы компоненті

13 кестеде келтірілген деректер термиялық өңдеу мен кейінгі күрт салқындатудан кейін бастапқы Теңіз күкіртінің макроскопиялық күйінің айқын өзгергенін көрсетеді. Дегенмен өнімнің ұнтақ тәрізді күйге ауысуы өздігінен полимерлену дәрежесінің сандық дәлелі болып табылмайды. Осы себепті алынған өнімді әрі қарай бағалауда ерімейтін күкірттің мөлшері негізгі сандық критерий ретінде қарастырылды.

Полимерлі күкірттің резеңке технологиясы үшін маңыздылығы оның эластомерлік ортада ерімейтін күйде болуымен байланысты. Бұл қасиет кәдімгі кристалдық күкіртке тән миграция мен бетке бөлініп шығу құбылыстарын шектеуге мүмкіндік береді [19, б. 445].

Осылайша, Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру нәтижесінде бастапқы кесекті-кристалдық шикізаттан ашық-сары түсті дисперсті өнім алынды. Алынған өнімнің нақты технологиялық тиімділігін бағалау үшін келесі кезеңде оның ерімейтін фракциясының мөлшері мен құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу, одан кейін резеңке композицияларындағы вулкандаушы белсенділігін анықтау қажет болды.

3.2 Полимерлі күкірттің құрылымы мен қасиеттерінің өзгеруі

Теңіз күкіртін термиялық өңдеу және кейіннен балқыманы жылдам салқындату нәтижесінде байқалған өзгерістер өнімнің тек сыртқы күйімен шектелмейді. Полимерлік түрлену барысында күкірттің молекулалық ұйымдасуы өзгеріп, бастапқы циклдік құрылымдардың бір бөлігі тізбекті күйге өтеді. Элементтік күкірт үшін қалыпты жағдайда S_8 циклдік молекулалары басым болса, температура жоғарылаған кезде сақиналардың ашылуы нәтижесінде ұзын күкірт тізбектерінің түзілуіне жағдай жасалады [22, б. 77; 24, б. 349]. Алынған тізбекті құрылымдардың бір бөлігін жылдам салқындату арқылы метастабильді күйде сақтап қалуға болады [22, б. 77; 24, б. 349].

Полимерлі күкірттің құрылымдық ерекшелігін сипаттайтын негізгі қасиеттердің бірі – оның органикалық еріткіштерде ерімейтін фракциясының болуы. ASTM D4528 жіктеуіне сәйкес ерімейтін күкірт күкірт атомдарының тізбекті құрылымдарынан тұратын полимерлік модификация ретінде қарастырылады [21, б. 4]. Сондықтан зерттелетін өнімнің полимерлік түрлену дәрежесін бағалауда сыртқы белгілермен қатар еріткіште ерімейтін фракцияның болуы маңызды көрсеткіш болып табылады. Қазіргі диссертацияның әдістемелік бөлімінде де ерімейтін және еритін күкіртті экстракциялық жолмен ажырату полимерлі өнімді сандық бағалаудың негізгі тәсілі ретінде қабылданған.

Ерімейтін күкірт мөлшерін анықтау принципі бастапқы үлгідегі ерігіш күкіртті органикалық еріткішпен бөліп алып, экстракциядан кейін қалған фракцияны анықтауға негізделеді. Мұндай тәсіл ASTM D4578 стандартында күкірт құрамындағы еріткіште ерімейтін материалды анықтаудың негізгі әдісі ретінде қарастырылған [25, б. 2]. Зерттелетін үлгіде бөгде ерімейтін компоненттер болмаған жағдайда алынған қалдық полимерлік күкірттің ерімейтін фракциясын сипаттайды.

Полимерлік күйдің сақталуына салқындату режимі ерекше әсер етеді. Жоғары температурада түзілген тізбекті құрылымдарды баяу салқындату олардың қайтадан термодинамикалық тұрақты циклдік S_8 күйіне ауысуына жағдай жасайды. Керісінше, балқыманы жылдам салқындату тізбекті құрылымдардың бір бөлігін метастабильді күйде бекітуге мүмкіндік береді [22, б. 77; 24, б. 349]. Сондықтан Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру кезінде термиялық әсер мен кейінгі салқындатуды бір-бірінен тәуелсіз операциялар

ретінде емес, ралынатын өнімнің құрылымдық күйін анықтайтын өзара байланысты технологиялық сатылар ретінде қарастырған жөн. Бұл қағида диссертацияның теориялық бөлімінде қабылданған полимерлену механизмімен сәйкес келеді.

Сонымен қатар полимерлі күкірт термодинамикалық тұрғыдан тұрақты соңғы күй болып табылмайды. Сақтау немесе кейінгі термиялық әсер барысында тізбекті құрылымдардың қайта циклизациялануы нәтижесінде ерімейтін фракцияның бір бөлігі еритін кристалдық күкіртке ауысуы мүмкін. Осыған байланысты полимерлі күкірттің сапасын бағалауда тек оны алу сәтіндегі ерімейтін фракцияның болуы ғана емес, оның термиялық тұрақтылығы да маңызды. Ерімейтін күкірттің термиялық өңдеу кезіндегі тұрақтылығы мен құрылымдық өзгеру механизмі арнайы зерттеулерде көрсетілген [22, б. 77; 24, б. 349].

Алынған нәтижелер тұрғысынан Теңіз күкіртінің полимерлік түрленуі бастапқы кристалдық шикізатты резеңке технологиясында қолдануға бейімдеудің маңызды кезеңі болып табылады. Полимерлік күйге ауысу күкірттің эластомерлік матрицадағы мінез-құлқын өзгертеді: ерімейтін фракция вулкандалмаған резеңке қоспасында дисперсті күйде сақталып, кәдімгі еритін күкіртке тән миграция мен бетке бөлініп шығу ықтималдығын төмендетеді [45, б. 339; 46, б. 5]. Осы қасиет алынған полимерлі өнімді резеңке қоспаларындағы вулкандашушы жүйенің компоненті ретінде одан әрі зерттеуге негіз болды.

Осылайша, Теңіз күкіртін термиялық түрлендіру кезінде бастапқы циклдік күкірт құрылымдарының бір бөлігінің тізбекті полимерлік күйге ауысуы және оны жылдам салқындату арқылы метастабильді күйде бекіту полимерлі өнімнің негізгі құрылымдық ерекшелігін қалыптастырады. Алайда полимерлі күкірттің практикалық құндылығы оның құрылымдық өзгеруімен ғана емес, резеңке қоспасының вулкандану үдерісіне және дайын вулканизат қасиеттеріне әсерімен анықталады. Сондықтан келесі кезеңде алынған полимерлі күкірттің вулкандашушы жүйе құрамындағы тиімділігі бағаланды.

3.3 Полимерлі күкірттің резеңке қоспаларының вулкандану үдерісіне әсері

Полимерлі күкірттің практикалық тиімділігін бағалаудың келесі кезеңінде оның резеңке қоспаларының вулкандану үдерісіне әсері зерттелді. Тәжірибелерде Теңіз күкіртінен алынған полимерлі өнім дәстүрлі техникалық күкіртті ішінара немесе толық алмастыратын вулкандашушы компонент ретінде қолданылды. Мұндай тәсіл полимерлі күкірт мөлшерін төмендете отырып, резеңке қоспасының қажетті вулкандану қабілетін сақтау мүмкіндігін бағалауға бағытталды [25, б. 2; 27, б. 372].

Полимерлі күкірттің кәдімгі элементтік күкірттен технологиялық айырмашылығы оның каучук ортасында ерімейтін дисперсті күйде сақталуымен байланысты. Соның нәтижесінде қоспаны дайындау және сақтау кезеңдерінде күкірттің миграциялану ықтималдығы төмендейді [19, б. 445]. Сонымен қатар полимерлі күкірт вулкандану температурасына жеткен кезде белсенді күйге

ауысып, күкірттік көлденең байланыстардың түзілуіне қатысады. Күкірттік вулкандану кезінде қалыптасатын байланыстардың сипаты вулканизаттың кейінгі беріктік және деформациялық қасиеттерін анықтайтын негізгі факторлардың бірі болып табылады [20, б. 338].

Тәжірибелік зерттеулер барысында полимерлі күкірт резеңке қоспасына оңай енгізілетіні және каучук матрицасында қанағаттанарлық таралатыны анықталды. Оны қолдану резеңке қоспасын араластыру мен кейінгі вулкандату операцияларының қабылданған технологиялық реттілігін өзгертуді қажет етпеді. Бұл жағдай полимерлі күкіртті қолданыстағы резеңке өндірісінің технологиялық сұлбасына қосымша күрделі өзгерістерсіз енгізу мүмкіндігін көрсетеді [27, б. 372].

Полимерлі күкірт мөлшерінің өзгеруі вулкандану жүйесінің тиімділігіне және алынатын вулканизаттардың қасиеттеріне әсер етті. Протекторлық резеңке үшін жүргізілген салыстырмалы тәжірибелер нәтижесінде полимерлі күкірттің оңтайлы мөлшері каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,3 массалық бөлік деңгейінде анықталды. Салыстыру үшін эталондық рецептурада техникалық күкірттің мөлшері каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,8 массалық бөлік болды. Демек, полимерлі түрге көшу вулкандаушы агенттің рецептуралық мөлшерін 0,5 массалық бөлікке, яғни шамамен 27,8 % төмендетуге мүмкіндік берді (кесте 14) [25, б. 2; 27, б. 372].

Полимерлі күкіртті қолдану нәтижесінде вулкандаушы агент мөлшерінің салыстырмалы төмендеуі келесі өрнек бойынша есептелді:

$$\Delta S = ((1,8 - 1,3) / 1,8) \times 100 = 27,8 \% \quad (6)$$

мұндағы ΔS – вулкандаушы агент мөлшерінің эталондық құраммен салыстырғандағы төмендеуі, %.

Кесте 14 – Протекторлық резеңкедегі техникалық және полимерлі күкірттің оңтайлы мөлшерін салыстыру

№	Көрсеткіш	Техникалық күкірт	Полимерлі күкірт
1	Күкірт мөлшері, масс. бөлік / 100 масс. бөлік каучук	1,8	1,3
2	Күкірт мөлшерінің абсолюттік айырмасы, масс. бөлік	—	–0,5
3	Эталонмен салыстырғандағы мөлшерінің төмендеуі, %	—	27,8
4	Вулкандаушы жүйедегі қызметі	Эталондық вулкандаушы агент	Техникалық күкіртті алмастырушы вулкандаушы агент

Кесте 14 деректері полимерлі күкіртті қолданудың негізгі технологиялық артықшылығы вулкандаушы агенттің қажетті мөлшерін азайту мүмкіндігі екенін көрсетеді. Бұл ретте күкірт мөлшерінің төмендеуі вулкандану үдерісінің

баяулауымен қатар жүрмеген. Бұған дейін жарияланған тәжірибелік нәтижелерде де Теңіз күкіртінен алынған полимерлі өнімді қолдану кезінде рецептурадағы күкірт мөлшерін төмендету вулкандану жылдамдығын азайтпайтыны көрсетілген [25, б. 2; 28, б. 344].

Алынған нәтиже полимерлі күкірттің вулкандану реакциясына тиімді қатысуымен байланысты болуы мүмкін. Полимерлі өнімнің аз мөлшерінде қажетті вулкандану дәрежесінің сақталуы оның резеңке матрицасында біркелкі таралуымен және вулкандану кезінде күкірттік байланыстардың қалыптасуына қатысуымен түсіндіріледі. Дегенмен бұл жұмыста көлденең байланыстардың тығыздығы жеке аналитикалық әдіспен анықталмағандықтан, аталған түсіндіру тәжірибелік нәтижелердің ықтимал механизмі ретінде қарастырылады [20, б. 339; 25, б. 2].

3.4 Вулканизаттардың физика-механикалық қасиеттеріне полимерлі күкірттің әсері

Полимерлі күкірттің оңтайлы мөлшерін негіздеу үшін оның әртүрлі концентрацияларында алынған вулканизаттардың физика-механикалық қасиеттері салыстырылды. Зерттеу барысында полимерлі күкірттің мөлшері каучуктің 100 массалық бөлігіне 0,5-тен 1,5 массалық бөлікке дейін өзгертілді. Бақылау ретінде техникалық күкірт қолданылған эталондық резеңке қоспасы пайдаланылды. Мұндай салыстыру полимерлі күкірт мөлшерінің вулканизаттардың беріктік және деформациялық сипаттамаларына әсерін анықтауға мүмкіндік берді.

Тәжірибе нәтижелері полимерлі күкірт мөлшерінің өзгеруі зерттелген көрсеткіштерге бірдей дәрежеде әсер етпейтінін көрсетті. Сондықтан оңтайлы құрамды таңдау кезінде жеке көрсеткіштің максималды мәніне емес, беріктік, деформациялық қабілет және жыртылуға төзімділік көрсеткіштерінің жиынтығына назар аударылды. Алынған нәтижелер Кесте 15-те келтірілген.

Кесте 15 – Полимерлі күкірт мөлшерінің протекторлық резеңке вулканизаттарының физика-механикалық қасиеттеріне әсері

№	Көрсеткіш	Эталон	0,5 масс. бөлік	1,0 масс. бөлік	1,3 масс. бөлік	1,5 масс. бөлік
1	300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу, МПа	8,5	8,9	8,7	8,6	8,5
2	Созылу кезіндегі шартты беріктік, МПа	20,0	19,9	20,7	20,8	21,2
3	Үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару, %	650	650	643	644	645
4	Жыртылуға кедергі, кН/м	70	72	68	68	75

Кесте 15 деректерінен полимерлі күкірт мөлшерін өзгерткен кезде вулканизаттардың негізгі физика-механикалық көрсеткіштері эталондық құрам

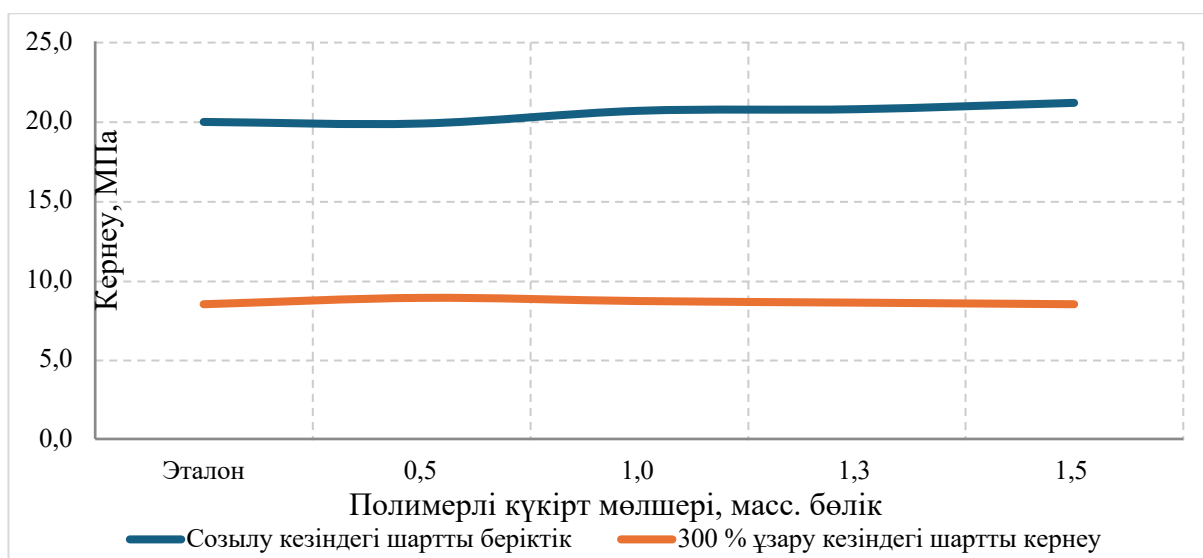
деңгейінде сақталғаны немесе жекелеген көрсеткіштер бойынша одан жоғарылағаны көрінеді. Бұл полимерлі күкірттің азайтылған рецептуралық мөлшерінде де вулканизация жүйесінің тиімділігін қамтамасыз ете алатынын көрсетеді.

300 % ұзару кезіндегі шартты кернеудің ең жоғары мәні полимерлі күкірттің 0,5 массалық бөлігінде байқалып, 8,9 МПа құрады. Бұл эталондық құрамдағы 8,5 МПа мәнінен шамамен 4,7 % жоғары. Полимерлі күкірт мөлшері одан әрі артқан сайын көрсеткіш біртіндеп төмендеп, 1,5 массалық бөлікте эталондық деңгейге – 8,5 МПа-ға жетті. Демек, зерттелген концентрациялар аралығында полимерлі күкірттің енгізілуі вулканизаттың берілген деформация кезіндегі кернеулік күйін айтарлықтай нашарлатпаған.

Созылу кезіндегі шартты беріктік бойынша басқа заңдылық байқалды. Эталондық үлгінің беріктігі 20,0 МПа болса, 1,0 және 1,3 массалық бөлік полимерлі күкірт енгізілген кезде бұл көрсеткіш тиісінше 20,7 және 20,8 МПа-ға дейін өсті. 1,5 массалық бөлікте ең жоғары мән – 21,2 МПа алынды, бұл эталонмен салыстырғанда 6,0 % жоғары. Осы нәтиже полимерлі күкірт мөлшерінің зерттелген диапазонында беріктік қасиеттерінің төмендемейтінін көрсетеді. Үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару барлық зерттелген құрамдарда салыстырмалы түрде тұрақты болды. Эталондық үлгі үшін көрсеткіш 650 % болса, полимерлі күкірт қолданылған вулканизаттарда 643–650 % аралығында өзгерді. Ең үлкен айырмашылықтың өзі эталонмен салыстырғанда шамамен 1,1 %-дан аспады. Сондықтан полимерлі күкіртті енгізу вулканизаттардың жоғары деформациялану қабілетін іс жүзінде сақтаған деп бағалауға болады.

Жыртылуға кедергі көрсеткіші бірқалыпты өзгерген жоқ. 0,5 массалық бөлік кезінде ол 72 кН/м-ге дейін жоғарыласа, 1,0 және 1,3 массалық бөліктерде 68 кН/м болды. Полимерлі күкірт мөлшерін 1,5 массалық бөлікке дейін арттырғанда жыртылуға кедергі 75 кН/м-ге жетіп, эталондық көрсеткіштен шамамен 7,1 % жоғары болды. Бұл нәтижелер полимерлі күкірт мөлшерінің жекелеген механикалық қасиеттерге әсері сызықтық сипатта болмайтынын көрсетеді.

Сурет 14 деректері полимерлі күкірт мөлшерінің өзгеруі вулканизаттың беріктік көрсеткіштеріне әртүрлі әсер ететінін көрсетеді. 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу барлық зерттелген құрамдарда салыстырмалы тар аралықта – 8,5–8,9 МПа шегінде өзгерді. Бұл полимерлі күкірт мөлшерін 0,5–1,5 массалық бөлік аралығында өзгерту вулканизаттың берілген деформация кезіндегі механикалық күйін елеулі түрде нашарлатпайтынын көрсетеді.



Сурет 14 – Полимерлі күкірт мөлшерінің протекторлық резеңке вулканизатының беріктік қасиеттеріне әсері

Созылу кезіндегі шартты беріктік үшін жалпы өсу үрдісі байқалды. Эталондық құрамда бұл көрсеткіш 20,0 МПа болса, полимерлі күкірттің 1,0 және 1,3 массалық бөліктерінде тиісінше 20,7 және 20,8 МПа-ға жетті. 1,5 массалық бөлік енгізілген кезде ең жоғары 21,2 МПа мәні алынды. Осылайша, зерттелген диапазонда полимерлі күкірт мөлшерінің артуы вулканизаттың созылу кезіндегі беріктігінің төмендеуіне әкелмеді.

Алайда рецептураның оңтайлы нұсқасын тек максималды беріктік мәні бойынша таңдау жеткіліксіз. 1,3 массалық бөлік полимерлі күкірт қолданылған жағдайда созылу кезіндегі шартты беріктік эталонмен салыстырғанда 4,0 % жоғары болды, ал үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару 644 % деңгейінде сақталды. Сонымен бірге вулкандашушы агент мөлшері эталондық рецептурадағы 1,8 массалық бөлікпен салыстырғанда 27,8 % төмендеді. Сондықтан 1,3 массалық бөлік мөлшері механикалық қасиеттерді сақтау мен вулкандашушы агент шығынын азайту арасындағы тиімді арақатынас ретінде қарастырылды.

Алынған нәтижелер Теңіз күкіртін резеңке композицияларында қолдануға арналған бұрынғы зерттеулердің қорытындыларымен үйлеседі [5, б. 187; 27, б. 372]. Бұл жұмыстарда мұнай өндіру кезінде түзілетін күкіртті алдын ала түрлендіріп қолдану техникалық күкірттің бір бөлігін алмастыруға және резеңке материалдарының негізгі пайдалану қасиеттерін сақтауға мүмкіндік беретіні көрсетілген. Осы тұрғыдан алғанда, зерттелген полимерлі күкірт тек күкірт қалдығын кәдеге жарату өнімі ретінде емес, резеңке композициясының функционалдық компоненті ретінде қарастырылуы мүмкін.

3.5 Алынған нәтижелерді салыстырмалы талдау және технологиялық режимді негіздеу

Жүргізілген зерттеулердің нәтижелерін кешенді талдау Теңіз кен орнының күкіртін резеңке композицияларында қолданудың тиімділігі бастапқы шикізатты

тікелей енгізумен ғана емес, оны алдын ала полимерлік түрлендірумен байланысты екенін көрсетті. Термиялық өңдеу және кейінгі күрт салқындату нәтижесінде алынған полимерлі өнім резеңке қоспасына вулкандаушы компонент ретінде енгізіліп, дәстүрлі техникалық күкірттің рецептуралық мөлшерін азайту мүмкіндігін қамтамасыз етті. Бұл нәтиже Теңіз күкіртін кәдеге жарату мен оны функционалдық материал ретінде пайдалану міндеттерін бір технологиялық бағытта біріктіруге мүмкіндік береді [7, б. 69; 27, б. 372].

Салыстырмалы тәжірибелерде эталондық протекторлық резеңке құрамында техникалық күкірттің мөлшері 1,8 массалық бөлікті құрады. Полимерлі күкірт қолданылған композициялар үшін зерттелген мөлшер 0,5–1,5 массалық бөлік аралығында өзгертілді. Физика-механикалық көрсеткіштерді кешенді салыстыру нәтижесінде 1,3 массалық бөлік полимерлі күкірт қолданылған құрам технологиялық тұрғыдан рационалды нұсқа ретінде белгіленді. Бұл жағдайда созылу кезіндегі шартты беріктік 20,8 МПа, 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу 8,6 МПа, үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару 644 %, ал жыртылуға кедергі 68 кН/м құрады. Аталған көрсеткіштер вулканизаттың негізгі беріктік-деформациялық қасиеттерінің эталондық деңгейге жақын немесе одан жоғары деңгейде сақталғанын көрсетеді.

Полимерлі күкірттің 1,5 массалық бөлігінде созылу кезіндегі шартты беріктіктің 21,2 МПа-ға және жыртылуға кедергінің 75 кН/м-ге дейін жоғарылағанын да ескеру қажет. Сондықтан 1,3 массалық бөлікті таңдау жеке физика-механикалық көрсеткіштердің абсолюттік максимумы ретінде қарастырылмайды. Оңтайландыру кезінде вулканизат қасиеттерімен қатар вулкандаушы агенттің шығыны ескерілді. 1,3 массалық бөлік полимерлі күкірт қолданылғанда эталондық құрамдағы 1,8 массалық бөлік техникалық күкіртпен салыстырғанда вулкандаушы агенттің рецептуралық мөлшері 27,8 %-ға төмендейді. Осыған байланысты 1,3 массалық бөлік зерттелген жағдайларда материал шығыны мен вулканизат қасиеттерінің арақатынасы бойынша рационалды мөлшер ретінде қабылданды (кесте 16).

Кесте 16 – Техникалық және полимерлі күкірт қолданылған протекторлық резеңке көрсеткіштерін салыстырмалы бағалау

№	Көрсеткіш	Эталон, техникалық күкірт	Ұсынылатын құрам, полимерлі күкірт	Өзгерісі
1	Күкірт мөлшері, масс. бөлік	1,8	1,3	–27,8 %
2	300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу, МПа	8,5	8,6	+1,2 %
3	Созылу кезіндегі шартты беріктік, МПа	20,0	20,8	+4,0 %
4	Үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару, %	650	644	–0,9 %
5	Жыртылуға кедергі, кН/м	70	68	–2,9 %

Кесте 16 нәтижелері ұсынылатын құрамда полимерлі күкірт мөлшерін 27,8 %-ға азайту негізгі физика-механикалық сипаттамалардың елеулі төмендеуіне әкелмейтінін көрсетеді. Керісінше, 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу 1,2 %-ға, ал созылу кезіндегі шартты беріктік 4,0 %-ға жоғарылады. Үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару 0,9 %-ға, жыртылуға кедергі 2,9 %-ға төмендегенімен, бұл өзгерістер салыстырмалы түрде аз болды. Осы нәтижелер полимерлі күкірттің азайтылған мөлшерінде вулканизаттың беріктік-деформациялық сипаттамаларының жалпы деңгейі сақталатынын көрсетеді.

Алынған заңдылықтар Теңіз күкіртін резеңке өндірісінде қолдануға арналған бұрынғы зерттеулердің нәтижелерімен үйлеседі [5, б. 187; 27, б. 372]. Аталған жұмыстарда мұнай өндіру және өңдеу кезінде түзілетін күкіртті резеңке композицияларына енгізудің принциптік мүмкіндігі, техникалық күкіртті полимерлі өніммен алмастыру және вулканизаттардың қажетті қасиеттерін сақтау мүмкіндігі көрсетілген. Осы жұмыста бұл бағыт полимерлі күкірт мөлшерін физика-механикалық көрсеткіштермен өзара байланыстыра салыстыру арқылы нақтыланды.

Зерттеу нәтижелерін жинақтау негізінде Теңіз күкіртін резеңке композицияларында қолданудың технологиялық реттілігі негізделді. Технологиялық үдеріс бастапқы күкіртті дайындау мен тазартудан, оны балқытып полимерлік күйге түрлендіруден және балқыманы күрт салқындатудан басталады. Алынған полимерлі өнім дисперстік күйге келтіріліп, резеңке қоспасының құрамына вулкандаушы компонент ретінде енгізіледі. Одан кейін резеңке қоспасы екі сатылы араластырудан және вулкандаудан өткізіліп, дайын вулканизаттың физика-механикалық қасиеттері анықталады. Жүргізілген зерттеулер нәтижелері бойынша протекторлық резеңке композициясында полимерлі күкіртті каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,3 массалық бөлік мөлшерінде қолдану зерттелген құрамдар мен технологиялық жағдайлар үшін рационалды мөлшер ретінде негізделді. Ұсынылған тәсілдің практикалық маңызы Теңіз кен орнында түзілетін күкірт ресурсын дәстүрлі сақтау объектісі ретінде ғана емес, резеңке-техникалық материалдар өндірісіне арналған қайталама шикізат көзі ретінде қарастыру мүмкіндігімен анықталады. Күкіртті алдын ала полимерлік түрлендіру оның резеңке композицияларында қолданылу ерекшеліктерін өзгертіп, техникалық күкірттің рецептуралық шығынын төмендетуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар алынған вулканизаттардың негізгі физика-механикалық қасиеттерінің сақталуы ұсынылған технологиялық бағыттың практикалық қолданылу мүмкіндігін көрсетеді.

Осылайша, жүргізілген зерттеулер Теңіз күкіртін алдын ала полимерлік түрлендіру және оны протекторлық резеңке құрамына 1,3 массалық бөлік мөлшерінде енгізу вулкандаушы агенттің шығынын азайта отырып, вулканизаттардың негізгі беріктік-деформациялық қасиеттерін қажетті деңгейде сақтауға мүмкіндік беретінін көрсетті. Алынған нәтижелер Теңіз күкіртін резеңке-техникалық бұйымдар өндірісінде қолданудың технологиялық негізін қалыптастырады және күкіртті тиімді кәдеге жарату бағыттарының бірін негіздейді.

3.6 Теңіз күкіртін кәдеге жаратудың технологиялық негіздері

3.6.1 Теңіз күкіртін қайта өңдеудің технологиялық сұлбасын әзірлеу

Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкіртті тиімді кәдеге жарату оны жай ғана қалдық ретінде жоюды емес, пайдалы қасиеттері бар екіншілік шикізатқа айналдыруды көздейді. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру және алынған өнімді резеңке-техникалық материалдар өндірісінде вулкандаушы компонент ретінде пайдалану технологиялық бағыттың негізі ретінде қабылданды. Мұндай тәсіл күкіртті ашық сақтау көлемін төмендету міндетін оны өндірістік айналымға қайта енгізу мүмкіндігімен ұштастырады.

Ұсынылатын технологиялық шешімнің негізін бастапқы Теңіз күкіртін дайындау, оны полимерлік күйге түрлендіру және алынған өнімді резеңке композициясының құрамына енгізу сатылары құрайды. Бастапқы күкірт құрамында қоспалардың болуы оны алдын ала дайындау қажеттілігін анықтайды. Бұған дейінгі тәжірибелік зерттеулерде Теңіз күкіртін полимерлік күйге ауыстыру алдында тазарту жүргізілген, ал полимерлі өнім балқытылған күкіртті шыңдау ортасында күрт салқындату арқылы алынған [27, б. 372]. Нәтижесінде ашық-сары түсті дисперсті полимерлі күкірт түзілген. Бұл технологиялық тәсіл бастапқы зерттеулерде тікелей көрсетілген.

Технологиялық үдерістің бірінші сатысында бастапқы Теңіз күкіртін кейінгі термиялық өңдеуге дайындау қарастырылады. Бұл сатының мақсаты – шикізаттың біркелкілігін қамтамасыз ету және полимерлік түрлендіруге кедергі келтіруі мүмкін бөгде қоспалардың әсерін төмендету. Дайындалған күкірт кейіннен балқыту сатысына жіберіледі.

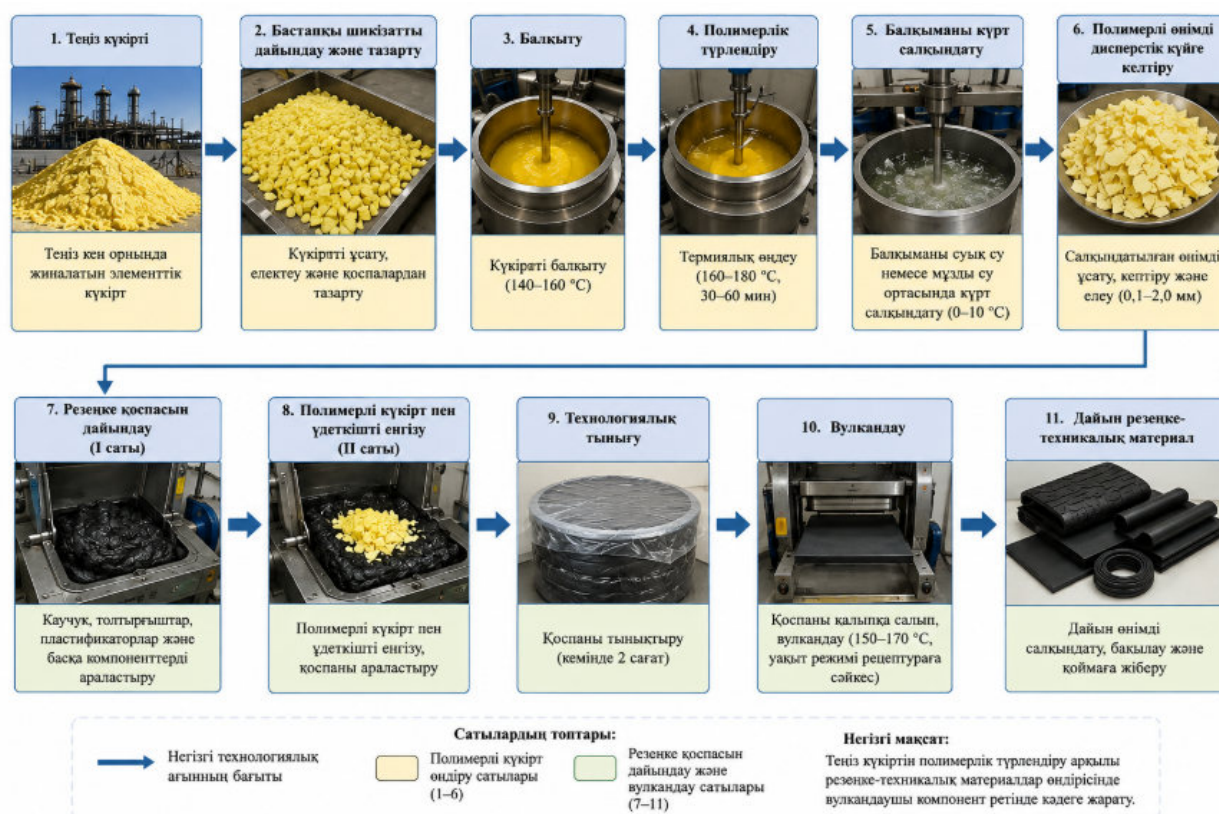
Екінші сатыда күкірт балқымалы күйге ауыстырылып, оның құрылымдық түрленуіне жағдай жасалады. Қыздыру нәтижесінде циклдік күкірт құрылымдарының бір бөлігі ашылып, тізбекті құрылымдардың қалыптасуы жүреді. Түзілген күйді сақтау үшін балқыма кейінгі сатыда күрт салқындатылады. Жылдам салқындату полимерлік құрылымдардың кері кристалдық күйге ауысуын шектеуге бағытталған [22, б. 77; 24, б. 349].

Күрт салқындатудан кейін алынған полимерлі өнім дисперсті күйге келтіріліп, резеңке композициясының вулкандаушы жүйесінде пайдалануға дайындалады. Алынған полимерлі күкірттің резеңке қоспасына енгізілуі қолданыстағы араластыру технологиясын түбегейлі өзгертуді қажет етпейді. Тәжірибелік деректер бойынша полимерлі күкірт қоспаға оңай енгізіліп, каучук матрицасында қанағаттанарлық таралады, ал оны қолдану араластыру және вулкандау тәртібін өзгертуді талап етпеген.

Резеңке композициясын дайындау екі сатылы технологиялық режим бойынша жүзеге асырылады. Бірінші сатыда каучук, толтырғыштар, пластификаторлар және басқа технологиялық компоненттер араластырылып, алынған қоспа технологиялық тынығуға қалдырылады. Екінші сатыда вулкандаушы жүйенің компоненттері, оның ішінде полимерлі күкірт пен үдеткіш енгізіледі. Бастапқы тәжірибелік материалдарда полимерлі күкірт пен үдеткіштің

дәл екінші сатыда енгізілгені және бірінші араластыру сатысынан кейін қоспаның кемінде 2 сағат тынықтырылғаны көрсетілген.

Осыған сәйкес Теңіз күкіртін резеңке-техникалық материалдар өндірісінде кәдеге жарату үдерісі бірнеше өзара байланысты технологиялық сатылардан тұрады (сурет 15). Бастапқы Теңіз күкірті алдын ала дайындалып, бөгде қоспалардан тазартылады, одан кейін балқыту және полимерлік түрлендіру сатыларынан өткізіледі. Түзілген балқыма полимерлік құрылымды тұрақтандыру мақсатында күрт салқындатылып, алынған өнім қажетті дисперстік күйге келтіріледі. Дайын полимерлі күкірт резеңке қоспасын дайындаудың екінші сатысында үдеткішпен бірге енгізіліп, кейін белгіленген режимде вулкандалады. Нәтижесінде Теңіз күкіртін бастапқы шикізаттан резеңке-техникалық материал құрамындағы функционалдық компонентке дейін жеткізетін тұйық технологиялық жүйе қалыптасады.



Сурет 15 – Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру және резеңке-техникалық материалдар өндірісінде кәдеге жаратудың технологиялық сұлбасы

Ұсынылған сұлбаның ерекшелігі полимерлі күкірт алуды жеке технологиялық мақсат ретінде емес, бастапқы күкіртті дайын резеңке-техникалық материал құрамына дейін жеткізетін біртұтас қайта өңдеу тізбегінің аралық сатысы ретінде қарастыру болып табылады. Бұл жағдайда алынған полимерлі өнім соңғы мақсатты өнім емес, резеңке композициясының функционалдық компоненті қызметін атқарады.

Мұндай технологиялық шешімнің өндірістік тұрғыдан маңызды артықшылығы – полимерлі күкіртті қолдану резеңке қоспаларын дайындаудың қалыптасқан технологиялық режимін түбегейлі өзгертуді қажет етпейді. Бұған дейінгі зерттеулерде Теңіз күкіртінен синтезделген полимерлі өнім техникалық күкіртті ішінара немесе толық алмастыру үшін пайдаланылған және оның резеңке қоспасына енгізілуі қолданыстағы араластыру мен вулкандау операцияларымен үйлесетіні көрсетілген [5, б. 187; 27, б. 372].

Осылайша, ұсынылған технологиялық сұлба Теңіз күкіртін бастапқы дайындаудан бастап оны резеңке-техникалық материал құрамында пайдалануға дейінгі операцияларды өзара байланыстырады. Келесі кезеңде технологиялық тізбектің негізгі параметрлері мен материалдық ағындары қарастырылып, полимерлі күкіртті өндірістік жағдайда қолданудың сандық негіздемесі беріледі.

3.6..2 Полимерлі күкірт өндіру үдерісінің негізгі технологиялық параметрлері

Теңіз күкіртін полимерлік өнімге түрлендіру тиімділігі технологиялық сатылардың реттілігімен қатар, оларды жүргізу жағдайларына да тәуелді. Негізгі параметрлерге бастапқы шикізатты дайындау дәрежесі, термиялық өңдеу жағдайлары, балқыманы салқындату қарқындылығы және алынған өнімнің дисперстік күйі жатады. Бұл параметрлердің өзара үйлесуі кейіннен резеңке композициясына енгізуге жарамды полимерлі өнім алуға бағытталған.

Бастапқы күкіртті дайындау кезеңінде шикізаттың біркелкілігін қамтамасыз ету және бөгде механикалық қоспалардың мөлшерін төмендету маңызды. Тазарту қажеттілігі кейінгі термиялық түрлендіру кезінде бөгде компоненттердің алынатын өнімнің қасиеттеріне әсерін шектеумен байланысты. Сондықтан полимерлік түрлендіруге алдын ала дайындалған және тазартылған Теңіз күкірті жіберілді.

Күкіртті термиялық өңдеу полимерлік түрлендірудің негізгі сатысы болып табылады. Қыздыру кезінде күкірт балқымалы күйге ауысып, температураның одан әрі жоғарылауымен циклдік S_8 құрылымдарының ашылуына және тізбекті күкірт құрылымдарының түзілуіне жағдай жасалады [22, б. 77; 24, б. 349]. Осыған байланысты температуралық режимді таңдау тек күкіртті балқыту талабымен емес, полимерлік құрылымдардың қалыптасуына қажетті жағдайларды қамтамасыз етумен анықталады.

Полимерлік күй түзілгеннен кейін балқыманы күрт салқындату технологиялық үдерістің шешуші операцияларының бірі болып табылады. Оның мақсаты – жоғары температурада қалыптасқан тізбекті құрылымдардың қайтадан тұрақты циклдік күйге ауысуын шектеу. Жылдам салқындату нәтижесінде күкірттің полимерлік фракциясының бір бөлігін метастабильді күйде сақтауға мүмкіндік туады [22, б. 77; 24, б. 349].

Салқындатылған өнім кейінгі кезеңде ұсақталып, резеңке қоспасына енгізуге қолайлы дисперстік күйге келтіріледі. Бұл операция полимерлі күкірттің каучук матрицасында біркелкі таралуына жағдай жасау үшін қажет. Дисперстік өнімнің біркелкі таралуы вулкандаушы компоненттің резеңке қоспасының көлемі

бойынша таралуына және кейінгі вулкандау үдерісінің тұрақтылығына әсер ететін технологиялық факторлардың бірі болып табылады (кесте 17).

Кесте 17 – Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру үдерісінің негізгі технологиялық сатылары мен бақыланатын параметрлері

№	Технологиялық саты	Бақыланатын параметр	Технологиялық мақсаты
1	Бастапқы күкіртті дайындау	Шикізаттың тазалығы және біркелкілігі	Бөгде қоспалардың әсерін төмендету
2	Балқыту	Температуралық режим	Күкіртті біртекті балқымалы күйге ауыстыру
3	Полимерлік түрлендіру	Температура және өңдеу ұзақтығы	Циклдік құрылымдардың ашылуына және тізбекті құрылымдардың түзілуіне жағдай жасау
4	Күрт салқындату	Салқындату қарқындылығы	Түзілген полимерлік құрылымды метастабильді күйде бекіту
5	Өнімді дайындау	Дисперстік күйі	Полимерлі күкірттің резеңке қоспасында біркелкі таралуын қамтамасыз ету
6	Резеңке қоспасына енгізу	Полимерлі күкірт мөлшері	Вулкандаушы жүйенің қажетті тиімділігін қамтамасыз ету
7	Вулкандау	Температура және уақыт	Резеңке кеңістіктік құрылымын қалыптастыру

Кесте 17-тен технологиялық үдерістің әрбір сатысы келесі операцияның нәтижесіне тікелей әсер ететіні көрінеді. Сондықтан полимерлі күкірт алу үдерісін тек термиялық өңдеу операциясы ретінде қарастыру жеткіліксіз. Бастапқы шикізатты дайындаудан бастап алынған өнімді резеңке қоспасына енгізуге дейінгі сатылардың өзара сәйкестігі соңғы материалдың технологиялық қасиеттерін қалыптастырады.

Алынған полимерлі күкіртті резеңке қоспасына енгізу кезінде оның мөлшері негізгі басқарылатын параметрлердің бірі болып табылады. Тәжірибелік нәтижелер бойынша протекторлық резеңке үшін каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,3 массалық бөлік полимерлі күкірт қолдану рационалды мөлшер ретінде анықталды. Бұл жағдайда эталондық рецептурадағы 1,8 массалық бөлік техникалық күкіртпен салыстырғанда вулкандашы агенттің мөлшері 27,8 %-ға төмендеді, ал вулканизаттардың негізгі физика-механикалық қасиеттері салыстырмалы деңгейде сақталды.

Резеңке қоспасын дайындауда екі сатылы араластыру режимінің сақталуы да технологиялық тұрғыдан маңызды. Бірінші сатыда каучук матрицасы мен негізгі ингредиенттер араластырылып, қоспа технологиялық тынығудан кейін екінші сатыға жіберіледі. Полимерлі күкірт пен үдеткіштің соңғы араластыру сатысында енгізілуі вулкандашы жүйенің компоненттеріне жоғары температураның ұзақ әсерін шектеуге және қоспаның мерзімінен бұрын вулкандану қаупін төмендетуге мүмкіндік береді [22, б. 77; 24, б. 349].

3.6.3 Технологиялық үдерістің материалдық балансын есептеу

Ұсынылған технологиялық шешімді практикалық тұрғыдан негіздеу үшін полимерлі күкірт қолданылатын резеңке қоспасының материалдық ағындары қарастырылды. Материалдық балансты есептеу бастапқы компоненттердің рецептуралық мөлшерін өндірістік жүктеме массасына ауыстыруға, жекелеген компоненттердің жалпы қоспадағы үлесін бағалауға және полимерлі күкіртті қолдану кезіндегі вулкандашы агент шығынының өзгерісін анықтауға мүмкіндік береді.

Резеңке қоспасының материалдық балансы масса сақталу қағидасына сәйкес анықталды [71]. Қоспаға енгізілетін барлық компоненттердің массаларының қосындысы технологиялық операциялар барысында материалдық шығындар есепке алынбаған жағдайда алынатын резеңке қоспасының жалпы массасына тең:

$$m_k = m_1 + m_2 + \dots + m_n, \quad (6)$$

мұндағы m_k – дайындалатын резеңке қоспасының жалпы массасы, кг; $m_1, m_2, \dots, m_n$ – рецептура құрамына кіретін жекелеген компоненттердің массалары, кг.

Бастапқы тәжірибелік материалдарда резеңке қоспасын дайындау екі сатыда жүргізілген. Бірінші сатыда каучук, регенерат, мырыш оксиді, толтырғыштар, пластификаторлар және басқа ингредиенттер енгізіліп, екінші сатыда вулкандашы жүйенің компоненттері қосылған. Есептік партияның қорытынды массасы 500,10 кг құрады (кесте 18).

Кесте 18 – Эталондық резеңке қоспасының есептік материалдық балансы

№	Ингредиент атауы	Масс. бөлік	Масс., %	1-кезең, кг	2-кезең, кг
1	Каучук СКИ	32,70	23,61	118,10	—
2	Регенерант	37,30	26,93	134,70	—
3	Мырыш белиласы	5,00	3,61	18,10	—
4	Стеарин қышқылы	2,00	1,44	7,20	—
5	Микровоск	1,00	0,72	3,60	—
6	Мазут	5,00	3,61	18,10	—
7	Техникалық көміртек	20,00	14,44	72,20	—
8	Бор	20,00	14,44	72,20	—
9	Кремнезем	11,00	7,94	39,70	—
10	М сульфенамиды	2,00	1,44	—	7,20
11	Күкірт	2,50	1,81	—	9,00
	Барлығы	138,50	100,00		500,10

Материалдық балансты талдау резеңке қоспасының негізгі массасын каучук негізі, регенерат және толтырғыштар қалыптастыратынын көрсетеді. СКИ үлесі есептік партия массасының 23,61 %-ын, регенерат 26,93 %-ын, техникалық көміртек 14,44 %-ын, ал кремнезем 7,94 %-ын құрайды. Вулкандашы жүйе компоненттерінің массалық үлесі негізгі полимерлік және толтырғыш

компоненттермен салыстырғанда аз болғанымен, олардың мөлшері вулкандау үдерісі мен дайын материал қасиеттеріне тікелей әсер етеді. Эталондық құраммен салыстыру үшін Теңіз кен орнының күкірті енгізілген тәжірибелік резеңке қоспасының материалдық құрамы қарастырылды. Тәжірибелік нұсқада қоспаның жалпы есептік массасы 500,00 кг құрады. Рецептұра құрамына 118,10 кг СКИ каучугі, 134,70 кг регенерат, 18,10 кг мырыш белиласы, 7,20 кг стеарин қышқылы, 3,60 кг микровоск, 3,60 кг мазут, 10,90 кг мұнай шламының органикалық бөлігі, 72,20 кг техникалық көміртек, 72,20 кг бор және 39,70 кг кремнезем енгізілді. Вулкандаушы жүйенің компоненттері екінші араластыру сатысында қосылып, сульфенамид мөлшері 7,20 кг, ал Теңіз кен орны күкіртінің мөлшері 9,00 кг құрады (кесте 19).

Кесте 19 – Теңіз кен орны күкірті қолданылған тәжірибелік резеңке қоспасының материалдық құрамы

№	Ингредиент атауы	Масс. бөлік	Масс., %	1-кезең, кг	2-кезең, кг
1	Каучук СКИ	32,70	23,61	118,10	—
2	Регенерант	37,30	26,93	134,70	—
3	Диафен	0,00	0,00	0,00	—
4	Мырыш белиласы	5,00	3,61	18,10	—
5	Стеарин қышқылы	2,00	1,44	7,20	—
6	Микровоск	1,00	0,72	3,60	—
7	Мазут	1,00	0,72	3,60	—
8	Мұнай шламының органикалық бөлігі	4,00	2,88	10,90	—
9	Техникалық көміртек	20,00	14,44	72,20	—
10	Бор	20,00	14,44	72,20	—
11	Кремнезем	11,00	7,94	39,70	—
12	Сульфенамид	2,00	1,44	—	7,20
13	Теңіз кен орны күкірті	2,50	1,81	—	9,00

Кесте 18 және 19 деректерін салыстыру тәжірибелік композицияны қалыптастыру кезінде қоспаның жалпы массасы іс жүзінде өзгермейтінін көрсетеді: эталондық құрам үшін 500,10 кг, ал тәжірибелік құрам үшін 500,00 кг. Бұл жағдайда рецептұраны модификациялау негізгі каучук-толтырғыш жүйесін түбегейлі өзгертпей жүргізілген. Тәжірибелік құрамда мұнай шламының органикалық бөлігінің енгізілуі және Теңіз кен орны күкіртінің вулкандаушы компонент ретінде қолданылуы мұнай өндіру және өңдеу қалдықтарын резеңке композициясының құрамында кешенді пайдалану мүмкіндігін көрсетеді.

Жоғарыда келтірілген материалдық баланс бастапқы тәжірибелік құрамдарды сипаттайды. Полимерлі күкірттің оңтайландырылған мөлшері анықталғаннан кейін вулкандаушы агент шығынына жеке есептік бағалау жүргізілді.

Полимерлі күкіртті қолданудың материалдық тиімділігін бағалау үшін вулкандаушы агенттің шығыны салыстырылды. Эталондық протекторлық

резеңке рецептурасында техникалық күкірт мөлшері каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,8 массалық бөлікті, ал ұсынылған нұсқада полимерлі күкірт мөлшері 1,3 массалық бөлікті құрады. Сондықтан каучуктің бірдей есептік мөлшері үшін вулкандаушы агенттің салыстырмалы шығыны 27,8 %-ға төмендейді.

Өндірістік масштабтағы әсерді көрсету үшін резеңке рецептурасындағы компоненттердің мөлшерін *parts per hundred rubber* (phr), яғни каучуктің 100 массалық бөлігіне келетін массалық бөлік қағидасы бойынша қайта есептеу қолданылды [72]. Есепті шартты түрде 1000 кг каучукке келтіргенде, эталондық рецептурада қажетті техникалық күкірт мөлшері:

$$m_t = 1000 \times 1,8 / 100 = 18,0 \text{ кг.} \quad (7)$$

Ұсынылған рецептурада полимерлі күкірттің қажетті мөлшері [73]:

$$m_p = 1000 \times 1,3 / 100 = 13,0 \text{ кг.} \quad (8)$$

Осы жағдайда вулкандаушы агенттің үнемделетін мөлшері:

$$\Delta m = 18,0 - 13,0 = 5,0 \text{ кг} / 1000 \text{ кг каучук.} \quad (9)$$

Демек, рецептураны 1000 кг каучукке қайта есептегенде техникалық күкірттің орнына зерттелген полимерлі өнімді қолдану вулкандаушы агент мөлшерін 18,0-ден 13,0 кг-ға дейін төмендетуге мүмкіндік береді. Бұл көрсеткіш тек рецептуралық материал шығынын сипаттайды және өндірістің толық экономикалық тиімділігі ретінде қарастырылмайды, өйткені полимерлі күкіртті алу кезіндегі энергия шығыны, тазарту операциялары, жабдық өнімділігі және технологиялық жоғалтулар жеке есепке алынуы тиіс.

3.6.4 Полимерлі күкіртті резеңке өндірісінде қолданудың технологиялық тиімділігі

Полимерлі күкірт пен үдеткіштің араластырудың екінші сатысында енгізілуі қолданыстағы екі сатылы технологиялық режимді сақтауға мүмкіндік береді [74]. Тәжірибелік зерттеулер полимерлі күкірттің резеңке қоспасына енгізілуі негізгі технологиялық операцияларды өзгертуді қажет етпейтінін көрсетті. Полимерлі күкірт пен үдеткіш араластырудың екінші сатысында енгізілді. Алынған өнім қоспаға оңай енгізіліп, оның резеңке матрицасында таралуы қанағаттанарлық деңгейде болды. Сонымен қатар полимерлі күкіртті қолдану араластыру және вулкандау тәртібін өзгертуді талап етпеді.

Технологиялық режимнің тұрақтылығын қамтамасыз ету үшін бірінші араластыру сатысынан кейін резеңке қоспасы кемінде 2 сағат тынықтырылды. Физика-механикалық сынақтарға арналған үлгілер RDE 800×800 электрлік вулкандау жабдығында 155 °С температурада 20 минут бойы вулкандалды. Бұл параметрлер тәжірибелік құрамдарды бірдей жағдайларда салыстыруға және күкірт түрінің вулканизат қасиеттеріне әсерін бағалауға мүмкіндік берді.

Күкіртті вулкандану жүйесінде вулканданушы агент мөлшері резеңкенің вулкандану үдерісіне және қалыптасатын қасиеттеріне әсер ететін маңызды рецептуралық факторлардың бірі болып табылады [36, б. 6]. Алдыңғы бөлімдерде жүргізілген салыстырмалы талдау нәтижесінде протекторлық резеңке үшін полимерлі күкірттің рационалды мөлшері каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,3 массалық бөлік деңгейінде қабылданды. Эталондық рецептурадағы 1,8 массалық бөлік техникалық күкіртпен салыстырғанда бұл вулканданушы агенттің рецептуралық шығынын 27,8 %-ға төмендетуге мүмкіндік береді.

Вулканданушы агент мөлшерінің төмендеуі дайын материал қасиеттерінің пропорционалды төмендеуімен қатар жүрген жоқ. 1,3 массалық бөлік полимерлі күкірт қолданылған құрамда созылу кезіндегі шартты беріктік 20,8 МПа, 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу 8,6 МПа, үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару 644 %, жыртылуға кедергі 68 кН/м деңгейінде болды. Осы көрсеткіштердің жиынтығы ұсынылған құрамның технологиялық тиімділігін тек күкірт шығынының азаюымен емес, алынатын вулканизат қасиеттерінің сақталуымен де негіздеуге мүмкіндік береді (кесте 20).

Кесте 20 – Полимерлі күкіртті қолданудың негізгі технологиялық тиімділік көрсеткіштері

№	Бағалау көрсеткіші	Эталондық технология	Ұсынылатын технология	Технологиялық нәтиже
1	Вулканданушы агент мөлшері, масс. бөлік	1,8	1,3	27,8 %-ға төмендейді
2	Созылу кезіндегі шартты беріктік, МПа	20,0	20,8	4,0 %-ға жоғарылайды
3	300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу, МПа	8,5	8,6	Іс жүзінде сақталады
4	Үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару, %	650	644	Іс жүзінде сақталады
5	Жыртылуға кедергі, кН/м	70	68	Аз шамада төмендейді
6	Араластыру технологиясы	Екі сатылы	Екі сатылы	Өзгерту қажет емес
7	Вулкандану режимі	Қабылданған режим	Қабылданған режим	Қосымша операция қажет емес

Кесте 20 деректері полимерлі күкіртті қолданудың технологиялық тиімділігі бірнеше өзара байланысты көрсеткіштермен сипатталатынын көрсетеді. Вулканданушы агенттің рецептуралық мөлшері 27,8 %-ға азайған кезде созылу кезіндегі шартты беріктік 20,0-ден 20,8 МПа-ға дейін жоғарылады. 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу 8,5–8,6 МПа деңгейінде, ал үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару 650 және 644 % деңгейінде сақталды. Демек, вулканданушы агент мөлшерінің азаюы зерттелген құрамның негізгі беріктік-деформациялық сипаттамаларының елеулі нашарлауына әкелмеді. Жыртылуға кедергінің 70-тен 68 кН/м-ге дейін төмендеуі абсолюттік мәнде 2 кН/м немесе шамамен 2,9 % құрайды. Алайда бұл өзгерісті жеке қарастыру жеткіліксіз. Полимерлі күкірт мөлшерінің 1,5 массалық бөлікке дейін жоғарылауы кезінде жыртылуға

кедергінің 75 кН/м-ге дейін өскені алдыңғы тәжірибелерде анықталды. Сондықтан 1,3 массалық бөлік мөлшерін таңдау максималды механикалық көрсеткішке жету талабына емес, вулкандаушы агент шығынын азайту мен вулканизаттың негізгі қасиеттерін сақтау арасындағы рационалды арақатынасқа негізделді.

Өндірістік тұрғыдан маңызды тағы бір нәтиже – ұсынылған өнімді қолдану үшін резеңке қоспасын дайындаудың принциптік жаңа технологиясын енгізу қажеттілігінің болмауы. Бастапқы зерттеулерде қоспаларды дайындау ПД 630315/315 зертханалық білікті араластырғышында жүргізіліп, алдыңғы білік температурасы 50–60 °С, артқы білік температурасы 60–70 °С аралығында ұсталған. Біліктердің диаметрі 160 мм, ұзындығы 320 мм, фрикциясы 1:1,24, ал жабдықтың тиімді ең төменгі жүктемесі шамамен 1 кг болған.

Полимерлі күкірттің вулкандаушы жүйенің басқа компоненттерімен бірге араластырудың екінші сатысында енгізілуі қолданыстағы екі сатылы технологиялық сұлбаны сақтауға мүмкіндік береді. Осы ерекшелік ұсынылған шешімді практикалық қолдану тұрғысынан маңызды, өйткені жаңа компонентті енгізу негізгі араластыру жабдығын ауыстыруды немесе технологиялық операциялардың реттілігін түбегейлі қайта құруды талап етпейді.

Теңіз күкіртінен алынған полимерлі өнімді резеңке өндірісінде қолданудың технологиялық тиімділігі вулкандаушы агенттің рецептуралық шығынын төмендету, вулканизаттардың негізгі физика-механикалық қасиеттерін сақтау және қолданыстағы екі сатылы араластыру технологиясымен үйлесімділігі арқылы негізделді. Зерттелген жағдайларда полимерлі күкірттің 1,3 массалық бөлік мөлшері материал шығыны мен алынатын вулканизат қасиеттерінің рационалды арақатынасын қамтамасыз етті.

Алынған нәтижелер зертханалық және есептік деңгейде негізделгендіктен, ұсынылған технологияны өндірістік масштабқа көшіру кезінде полимерлі күкірт алу үдерісінің өнімділігі, энергия шығыны, бастапқы шикізатты дайындау мен тазарту операциялары, технологиялық жоғалтулар және қолданыстағы өндірістік жабдықпен үйлесімділік қосымша ескерілуі тиіс. Аталған факторларды кешенді бағалау технологияны масштабтау және нақты өндірістік жағдайларға бейімдеу үшін қажет.

3.6.5 Ұсынылған технологияны өндірістік жағдайға бейімдеу және масштабтау

Зертханалық жағдайда алынған нәтижелерді өндірістік деңгейге көшіру технологиялық операциялардың реттілігін сақтаумен қатар, үдерістің тұрақтылығын анықтайтын негізгі параметрлерді бақылауды талап етеді. Полимерлі күкірт өндірісінде мұндай параметрлерге бастапқы шикізат сапасы, термиялық түрлендіру жағдайлары, алынған өнімдегі ерімейтін күкірт мөлшері, оның термиялық тұрақтылығы және дисперстік сипаттамалары жатады. Өнеркәсіптік полимерлі күкірттің сапасына қойылатын талаптар оның резеңке қоспасында біркелкі таралуын және сақтау мен өңдеу кезінде қасиеттерінің тұрақтылығын қамтамасыз ету қажеттілігімен байланысты [21, б. 4; 24, б. 348].

Теңіз күкіртін өндірістік қайта өңдеуге бейімдеу кезінде бастапқы шикізат қасиеттерінің тұрақтылығына ерекше назар аударылуы тиіс. Зертханалық тәжірибелерде алдын ала дайындалған және тазартылған күкірт пайдаланылғандықтан, өндірістік желіде де шикізатты қабылдау, сапасын бақылау және технологиялық өңдеуге дайындау сатыларын қарастыру қажет. Бұл алынатын полимерлі өнім сапасының партиядан партияға өзгеруін шектеуге мүмкіндік береді.

Масштабтау кезінде негізгі технологиялық міндеттердің бірі күкірттің полимерлік күйін қалыптастыру және оны кейінгі салқындату барысында сақтау болып табылады. Полимерлі күкірт S_8 молекулаларының термиялық сақина ашылу полимерленуі нәтижесінде түзіледі, ал алынған тізбекті құрылымдардың термиялық тұрақтылығы олардың ұзындығы мен кейінгі өңдеу жағдайларына тәуелді. Зерттеулер кейінгі термиялық өңдеу жағдайлары полимерлі күкірттің тұрақтылығы мен шығымына әртүрлі әсер ететінін көрсетеді [22, б. 77; 24, б. 348].

Өндірістік жағдайда осы ерекшелік қыздыру мен салқындату сатыларында температуралық режимнің тұрақтылығын қамтамасыз етуді қажет етеді. Зертханалық көлеммен салыстырғанда шикізат массасының ұлғаюы жылу алмасу жағдайларын өзгертетіндіктен, реакциялық көлемнің барлық бөлігінде бірдей термиялық әсерді қамтамасыз ету маңызды. Сондықтан өндірістік масштабтау кезінде зертханалық режимдерді жабдық көлеміне механикалық түрде көшіру емес, жылу беру және салқындату тиімділігін ескере отырып технологиялық параметрлерді нақтылау қажет (кесте 21) [75].

Кесте 21 – Ұсынылған технологияны өндірістік масштабтауға қойылатын негізгі талаптар

№	Технологиялық саты	Масштабтау кезінде бақыланатын көрсеткіш	Негізгі талап
1	Шикізатты қабылдау	Бастапқы күкірттің құрамы мен біркелкілігі	Шикізат сапасының тұрақтылығын қамтамасыз ету
2	Алдын ала дайындау	Тазарту дәрежесі	Бөгде қоспалардың әсерін шектеу
3	Термиялық түрлендіру	Температура және өңдеу ұзақтығы	Полимерлік құрылымның түзілуіне тұрақты жағдай жасау
4	Салқындату	Жылу әкету қарқындылығы	Полимерлік күйдің кері өзгеруін шектеу
5	Өнімді дайындау	Дисперстілік және біркелкілік	Резеңке қоспасында біркелкі таралуын қамтамасыз ету
6	Сапаны бақылау	Ерімейтін күкірт мөлшері және термиялық тұрақтылық	Өнім партияларының тұрақты сапасын қамтамасыз ету
7	Резеңке қоспасына енгізу	Дозалау дәлдігі	Рецептуралық мөлшерді тұрақты сақтау
8	Вулкандау	Температура және уақыт	Вулканизат қасиеттерінің қайталанғыштығын қамтамасыз ету

Кесте 21-де келтірілген талаптар зертханалық технологияны өндірістік деңгейге көшіру кезінде тек жабдық өнімділігін арттыру жеткіліксіз екенін көрсетеді. Негізгі міндет – алынатын полимерлі өнім қасиеттерінің қайталанғыштығын қамтамасыз ету. Бұл үшін технологиялық бақылау бастапқы күкірттен бастап дайын полимерлі өнімге дейінгі барлық негізгі сатыларды қамтуы тиіс [76].

Өнім сапасын бағалауда ерімейтін күкірт мөлшерімен қатар оның термиялық тұрақтылығын бақылау маңызды. Полимерлі күкірттің жоғары температура әсерінен еритін түрге қайта ауысуы оның сақтау және резеңке қоспасын дайындау кезіндегі технологиялық артықшылықтарын төмендетуі мүмкін. Қазіргі зерттеулерде полимерлі күкірттің тізбектік құрылымы мен термиялық тұрақтылығы арасындағы байланыс көрсетілген, сондықтан бұл көрсеткіш өндірістік өнімнің маңызды сапалық сипаттамаларының бірі ретінде қарастырылуы тиіс [22, б. 77; 24, б. 348].

Полимерлі күкірттің өнеркәсіптік резеңке өндірісіндегі тағы бір маңызды қасиеті оның каучук ортасында ерімейтін күйде таралуымен байланысты. ASTM D4528 бойынша ерімейтін күкірт резеңкеде дисперсті күйде қалып, кәдімгі кристалдық күкіртке тән аса қаныққан ерітіндінің түзілуін және өңделмеген резеңке бетінде күкірттің бөлінуін шектейді. Вулкандау температурасына жеткен кезде ол еритін күйге ауысып, вулкандау реакциясына қатысады [21, б. 2].

Осы қасиеттер Теңіз күкіртінен алынған полимерлі өнімді өндірістік резеңке технологиясына бейімдеу кезінде оның тек химиялық құрамын емес, дисперстілігін, ерімейтін фракция мөлшерін және термиялық тұрақтылығын да нормаланатын көрсеткіштер қатарына енгізу қажеттігін негіздейді. Өнім сапасының аталған сипаттамалары тұрақтандырылған жағдайда зертханалық деңгейде анықталған 1,3 массалық бөлік мөлшерін өндірістік сынақтардың бастапқы рецептуралық параметрі ретінде пайдалануға болады.

Өндірістік сынақтарды кезең-кезеңімен жүргізу орынды. Алғашқы кезеңде зертханалық нәтижелер ұлғайтылған тәжірибелік партияда тексеріліп, алынған полимерлі күкірттің қасиеттері мен резеңке қоспасының технологиялық көрсеткіштерінің қайталанғыштығы бағалануы тиіс. Кейінгі кезеңде өндірістік араластыру және вулкандау жабдығында сынақ жүргізіліп, дайын өнімнің физика-механикалық қасиеттері эталондық құраммен салыстырылады. Мұндай тәсіл зертханалық және өндірістік жағдайлар арасындағы ықтимал айырмашылықтарды анықтауға және технологиялық параметрлерді нақтылауға мүмкіндік береді.

Ұсынылған технологияны масштабтаудың нәтижелілігі тек полимерлі күкірттің алынуымен емес, тұрақты сападағы өнімді қайталама түрде өндіру және оны қолданыстағы резеңке өндірісінің технологиялық үдерісіне енгізу мүмкіндігімен анықталады. Осы себепті өндірістік апробация кезінде материалдық баланс, энергия шығыны, өнім шығымы және технологиялық жоғалтулармен қатар алынатын полимерлі күкірттің сапалық көрсеткіштері кешенді түрде бағалануы қажет [77].

3-бөлім бойынша қорытынды

Теңіз кен орнының элементтік күкіртін полимерлік түрлендіру және алынған өнімді резеңке композицияларында қолдану бойынша жүргізілген зерттеулер бастапқы күкіртті резеңке-техникалық материалдар өндірісінде функционалдық компонент ретінде пайдалану мүмкіндігін көрсетті. Күкіртті термиялық өңдеу және балқыманы күрт салқындату нәтижесінде бастапқы кристалдық шикізаттан дисперсті полимерлі өнім алынды. Полимерлік түрленудің технологиялық маңызы күкірттің резеңке ортасындағы күйінің өзгеруімен және оны вулкандаушы жүйенің компоненті ретінде қолдану мүмкіндігімен анықталды.

Полимерлі күкірт мөлшерін өзгерту арқылы жүргізілген салыстырмалы зерттеулер оның вулканизаттардың негізгі беріктік-деформациялық сипаттамаларын сақтай отырып, техникалық күкірттің рецептуралық мөлшерін төмендетуге мүмкіндік беретінін көрсетті. Эталондық протекторлық резеңке құрамындағы 1,8 массалық бөлік техникалық күкірттің орнына 1,3 массалық бөлік полимерлі күкірт қолданылған кезде вулкандаушы агенттің мөлшері 27,8 %-ға төмендеді.

Ұсынылған құрамда 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу 8,6 МПа, созылу кезіндегі шартты беріктік 20,8 МПа, үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару 644 %, ал жыртылуға кедергі 68 кН/м құрады. Эталондық құраммен салыстырғанда созылу кезіндегі шартты беріктік 4,0 %-ға жоғарылады, ал деформациялық сипаттамалар іс жүзінде салыстырмалы деңгейде сақталды. Полимерлі күкірт мөлшерін 1,5 массалық бөлікке дейін арттырғанда созылу кезіндегі шартты беріктіктің 21,2 МПа және жыртылуға кедергінің 75 кН/м мәндеріне жетуі зерттелген диапазонда полимерлі өнімнің вулканизат қасиеттеріне теріс әсер етпейтінін көрсетті.

Нәтижелерді кешенді салыстыру негізінде полимерлі күкірттің 1,3 массалық бөлік мөлшері жеке физика-механикалық көрсеткіштің максимумы ретінде емес, вулкандаушы агент шығыны мен вулканизат қасиеттерінің арақатынасы бойынша рационалды мөлшер ретінде қабылданды. Бұл жағдайда техникалық күкірт шығынын төмендету резеңке материалының негізгі пайдалану сипаттамаларының елеулі нашарлауына әкелмейді.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде Теңіз күкіртін дайындау, полимерлік түрлендіру, алынған өнімді резеңке қоспасына енгізу және вулкандау сатыларын қамтитын технологиялық бағыт негізделді. Алынған нәтижелер Теңіз кен орнында жинақталатын күкіртті тек сақтау объектісі ретінде емес, резеңке-техникалық материалдар өндірісінде пайдалануға болатын қайталама ресурстық шикізат ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Осы нәтижелер келесі бөлімде Теңіз күкіртін қайта өңдеудің технологиялық сұлбасын әзірлеу, негізгі технологиялық параметрлерді негіздеу және ұсынылған шешімді өндірістік қолдану мүмкіндігін бағалау үшін бастапқы база ретінде пайдаланылды.

Теңіз кен орнының элементтік күкіртін полимерлік түрлендіру және алынған өнімді резеңке-техникалық материалдар өндірісінде пайдалану

бойынша технологиялық шешім әзірленді. Ұсынылған технология бастапқы күкіртті дайындау мен тазартуды, термиялық түрлендіруді, балқыманы күрт салқындатуды, алынған полимерлі өнімді қажетті дисперстік күйге келтіруді және оны резеңке қоспасының вулкандаушы жүйесіне енгізуді қамтиды.

Технологиялық үдерістің негізгі сатыларын талдау полимерлі өнімнің сапасы бастапқы шикізаттың қасиеттеріне, термиялық өңдеу жағдайларына, салқындату қарқындылығына және алынған өнімнің дисперстік күйіне тәуелді екенін көрсетті. Осы параметрлерді тұрақты бақылау полимерлі күкірттің қасиеттерінің қайталанғыштығын қамтамасыз етудің қажетті шарты ретінде анықталды.

Резеңке қоспасының материалдық балансын есептеу зерттелген рецептураларды өндірістік жүктемеге жақын мөлшерде бағалауға мүмкіндік берді. Эталондық резеңке қоспасының есептік массасы 500,10 кг, ал Теңіз кен орнының күкіртті қолданылған тәжірибелік құрамның массасы 500,00 кг құрады. Негізгі каучук-толтырғыш жүйесін сақтай отырып, Теңіз күкіртін вулкандаушы компонент ретінде қолдану мүмкіндігі көрсетілді.

Полимерлі күкірттің рационалды мөлшері каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,3 массалық бөлік деңгейінде негізделді. Эталондық құрамдағы 1,8 массалық бөлік техникалық күкіртпен салыстырғанда вулкандаушы агенттің рецептуралық мөлшері 27,8 %-ға төмендеді. 1000 кг каучукке есептегенде бұл көрсеткіш вулкандаушы агент шығынын 18,0-ден 13,0 кг-ға дейін азайтуға сәйкес келеді.

Вулкандаушы агент мөлшерінің төмендеуіне қарамастан, вулканизаттардың негізгі физика-механикалық қасиеттері қажетті деңгейде сақталды. Полимерлі күкірттің 1,3 массалық бөлігі қолданылған жағдайда созылу кезіндегі шартты беріктік 20,8 МПа, 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу 8,6 МПа, үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару 644 %, ал жыртылуға кедергі 68 кН/м құрады. Бұл нәтижелер таңдалған рецептураның материал шығыны мен вулканизат қасиеттерінің рационалды арақатынасын қамтамасыз ететінін көрсетті.

Технологиялық тұрғыдан полимерлі күкіртті қолдану резеңке қоспасын дайындаудың қалыптасқан екі сатылы режимін түбегейлі өзгертуді талап етпейді. Полимерлі күкірт пен үдеткіштің араластырудың екінші сатысында енгізілуі қолданыстағы технологиялық операциялардың реттілігін сақтауға мүмкіндік береді. Бұл жағдай ұсынылған шешімді өндірістік жағдайларға бейімдеудің маңызды алғышарты болып табылады.

Өндірістік масштабқа көшіру кезінде бастапқы күкірт сапасының тұрақтылығы, термиялық өңдеу және салқындату режимдері, ерімейтін күкірт мөлшері, өнімнің термиялық тұрақтылығы мен дисперстілігі негізгі бақыланатын көрсеткіштер ретінде қарастырылуы тиіс. Масштабтау кезеңінде материалдық және энергетикалық шығындарды, өнім шығымын және технологиялық жоғалтуларды тәжірибелік-өндірістік жағдайда қосымша анықтау қажет.

Жүргізілген технологиялық және есептік бағалау Теңіз кен орны күкіртін резеңке-техникалық материалдар өндірісінде екіншілік шикізат ретінде пайдаланудың практикалық алғышарттарын қалыптастырды. Ұсынылған тәсіл

күкіртті кәдеге жарату міндетін оның пайдалы материалдық ресурс ретінде өндірістік айналымға енгізілуімен байланыстырады.

4 ТЕҢІЗ КҮКІРТІН КӘДЕГЕ ЖАРАТУДЫҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖӘНЕ РЕСУРСТЫҚ ТИІМДІЛІГІ

4.1 Теңіз күкіртін қайта өңдеудің экологиялық маңызы

Көмірсутек шикізатын өндіру және күкіртсутекті қосылыстардан тазарту барысында түзілетін элементтік күкіртті басқару мұнай-газ кешенінің маңызды экологиялық және ресурстық міндеттерінің бірі болып табылады. Күкірттің өндіріс көлеміне байланысты тұрақты түрде түзілуі оны сақтау, өткізу немесе қайта өңдеу бағыттарының өзара теңгерімді болуын талап етеді. Өткізу көлемі түзілетін күкірт мөлшерінен төмен болған жағдайда оның өндірістік аумақта жинақталуы ұзақ мерзімді басқаруды қажет ететін материалдық ағынның қалыптасуына әкеледі.

Теңіз кен орнында күкірттің түзілуі күкіртті мұнай мен ілеспе газды өңдеудің технологиялық ерекшеліктерімен байланысты. Бұрын жүргізілген зерттеулерде Теңіз күкіртінің жоғары тазалығымен ерекшеленетіні және оны ашық күкірт карталарында сақтау мәселесінің мұнай өндіру көлемімен тікелей байланысты екені көрсетілген [26-50]. Теңіздегі қатты күкіртті арнайы зерттеген жұмыстарда да ашық сақтау мәселесі кен орнындағы күкірт ағындарын басқарудың маңызды құрамдас бөлігі ретінде қарастырылған.

Күкірт карталарында сақтау технологиялық тұрғыдан салыстырмалы қарапайым болғанымен, үлкен көлемдегі материалды ұзақ уақыт бойы арнайы бөлінген аумақта орналастыруды талап етеді. Сондықтан мәселені тек күкірттің химиялық қауіптілігі тұрғысынан бағалау жеткіліксіз. Жер аумағын пайдалану, жинақталған материал көлемінің ұлғаюы, оны бақылау қажеттілігі және күкірттің экономикалық айналымнан шығарылуы да экологиялық-ресурстық бағалаудың құрамдас бөліктері болып табылады.

Қазақстан Республикасының экологиялық реттеу жүйесінде де ашық күкірт карталарында орналастырылатын күкірт көлемін азайту және түзілген күкіртті шаруашылық айналымға тартуды ынталандыру қажеттілігі қарастырылған. Ашық түрде орналастырылатын техникалық газ күкірті үшін арнайы лимиттердің белгіленуі күкірттің жинақталуын шектеудің және оны пайдалы пайдалануға бағыттаудың нормативтік маңызын көрсетеді.

Осы тұрғыдан алғанда күкіртті кәдеге жарату оның қоршаған ортаға тікелей әсерін төмендетумен ғана шектелмейді. Материалды өндірістік айналымға енгізу ұзақ мерзімді сақтауға жіберілетін күкірт ағынының бір бөлігін пайдалы шикізат ағынына ауыстыруға мүмкіндік береді. Қазіргі ғылыми еңбектерде де элементтік күкіртті қалдық немесе жанама өнім ретінде емес, жаңа материалдар өндіруге пайдаланылатын ресурстық компонент ретінде қарастыру бағыты дамып келеді [78].

22 - кестеде келтірілген салыстыру күкіртті өндірістік айналымға енгізудің негізгі артықшылығы оның сақтау объектісінен материалдық ресурсқа ауысуында екенін көрсетеді. Бұл жағдайда экологиялық нәтиже күкірт карталарындағы барлық жинақталған қорды бірден жою ретінде

қарастырылмайды. Нақты әсер резеңке-техникалық материалдар өндірісіне бағытталған күкірт мөлшеріне пропорционалды қалыптасады.

Кесте 22 – Теңіз күкіртін сақтау және өндірістік айналымға енгізу бағыттарын экологиялық-ресурстық тұрғыдан салыстыру

№	Бағалау көрсеткіші	Күкірт карталарында сақтау	Өндірістік айналымға енгізу
1	Күкірттің материалдық күйі	Жинақталған қор ретінде сақталады	Екіншілік шикізат ретінде пайдаланылады
2	Арнайы сақтау аумағына қажеттілік	Сақталады	Өңделетін күкірт мөлшеріне сәйкес төмендейді
3	Ұзақ мерзімді бақылау қажеттілігі	Қажет	Өндірістік айналымға енгізілген бөлік үшін жойылады
4	Материалдық ресурсты пайдалану	Шектеулі	Пайдалы қасиеттері пайдаланылады
5	Резеңке өндірісінде қолдану	Қарастырылмайды	Вулкандаушы компонент ретінде пайдаланылады
6	Ресурстық тиімділік	Төмен	Жоғары
7	Күкіртті шаруашылық айналымға тарту	Жүзеге асырылмайды	Жүзеге асырылады

Мұндай бағалау әсіресе Теңіз кен орны үшін маңызды. Кәсіпорынның қазіргі өндірістік деректері күкірттің әлі де елеулі тауарлық ағын болып табылатынын көрсетеді: 2026 жылдың бірінші тоқсанында күкірт сату көлемі 542 мың тоннадан асқан. Бұл дерек Теңіздегі күкірт мәселесін тек бұрын жинақталған қорлармен байланыстыру дұрыс еместігін, күкірттің қазіргі уақытта да өндірілетін және басқаруды қажет ететін ресурстық ағын екенін көрсетеді.

Зерттеу барысында ұсынылған полимерлік түрлендіру технологиясы осы материалдық ағынның белгілі бір бөлігін резеңке өндірісіне бағыттауға негізделген. Алдыңғы бөлімдерде Теңіз күкіртінен алынған полимерлі өнімді вулкандаушы компонент ретінде пайдалану мүмкіндігі тәжірибелік түрде көрсетіліп, оның рационалды мөлшері каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,3 массалық бөлік деңгейінде анықталды. Сондықтан экологиялық тиімділікті бағалауда күкіртті қайта өңдеу фактісінің өзі емес, бастапқы күкірттің нақты мөлшерін пайдалы өнім құрамына енгізу негізгі көрсеткіш ретінде қабылдануы тиіс.

Күкіртті материалдық ресурс ретінде қайта пайдалану қазіргі айналмалы экономика қағидаларымен де үйлеседі. Соңғы зерттеулерде элементтік күкіртті жоғары күкіртті полимерлер мен композициялық материалдарға айналдыру қалдықтарды құндылығы жоғары материалдарға түрлендіру бағыттарының бірі ретінде қарастырылуда [34, б.5; 35, б.4780]. Бұл еңбектер Теңіз күкіртінің резеңке композицияларында қолданылуын тікелей зерттемегенімен, элементтік күкіртті екіншілік ресурстық шикізат ретінде пайдаланудың қазіргі ғылыми бағытын негіздейді.

Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру арқылы резеңке өндірісіне енгізу екі міндетті өзара байланыстырады: күкіртті ұзақ мерзімді сақтауға бағытталатын материалдық ағынды азайту және оның пайдалы технологиялық қасиеттерін пайдалану. Осыған байланысты келесі бөлімде ұсынылған технологияны енгізу нәтижесінде күкірттің өндірістік айналымға тартылу дәрежесі және қоршаған ортаға түсетін жүктемені төмендетудің есептік көрсеткіштері қарастырылады [74, б.6; 78, б. 8].

4.2 Теңіз күкіртін өндірістік айналымға тартудың ресурстық тиімділігі

Теңіз күкіртін резеңке-техникалық материалдар өндірісінде пайдалану тиімділігін сандық бағалау үшін өндірістік айналымға тартылатын күкірт мөлшері есептелді. Бұл көрсеткіш ұсынылған технологияның ресурстық нәтижесін сипаттайды және ұзақ мерзімді сақтауға бағытталуы мүмкін күкірт ағынының қандай бөлігі пайдалы материал құрамына енгізілетінін бағалауға мүмкіндік береді.

Алдыңғы зерттеулер нәтижесінде протекторлық резеңке үшін полимерлі күкірттің рационалды мөлшері каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,3 массалық бөлік деңгейінде анықталды. Сондықтан өндірістік айналымға тартылатын полимерлі күкірт мөлшері өңделетін каучук массасына пропорционалды түрде есептелді [72, б. 4]:

$$m_{пк} = m_{к} \times 1,3 / 100, \quad (10)$$

мұндағы $m_{пк}$ – пайдаланылатын полимерлі күкірт массасы, кг;
 $m_{к}$ – резеңке қоспасын дайындауға пайдаланылатын каучук массасы, кг;
 1,3 – каучуктің 100 массалық бөлігіне келетін полимерлі күкірт мөлшері, массалық бөлік.

1000 кг каучук үшін полимерлі күкірт шығыны:

$$m_{пк} = 1000 \times 1,3 / 100 = 13,0 \text{ кг}. \quad (11)$$

Осы есепті өндіріс көлемінің ұлғаюына сәйкес масштабтау арқылы әртүрлі мөлшердегі каучук өңделген жағдайда өндірістік айналымға тартылатын күкірт мөлшерін анықтауға болады (кесте 23).

Кесте 23 – Каучук өңдеу көлеміне байланысты өндірістік айналымға тартылатын полимерлі күкірттің есептік мөлшері

№	Каучук массасы, т	Полимерлі күкірт мөлшері, масс. бөлік	Қажетті полимерлі күкірт, т
1	1	1,3	0,013
2	10	1,3	0,13
3	100	1,3	1,30
4	1 000	1,3	13,0
5	10 000	1,3	130,0
6	100 000	1,3	1 300,0

Кесте 23 деректері ұсынылған технологияның ресурстық нәтижесі өңделетін резеңке шикізатының көлеміне тікелей тәуелді екенін көрсетеді. Мысалы, 1000 т каучук өңделген жағдайда резеңке композицияларының құрамына 13 т полимерлі күкірт енгізіледі. Каучук өңдеу көлемі 10 мың т болған жағдайда бұл көрсеткіш 130 т-ға, ал 100 мың т кезінде 1300 т-ға дейін артады.

Келтірілген шамалар Теңіз кен орнындағы жалпы күкірт қорларының азаю мөлшері ретінде тікелей қабылданбауы тиіс. Есептеулер полимерлі күкірттің дайын өнім шығымы 100 % болған жағдайдағы теориялық қажеттілікті сипаттайды. Нақты өндірістік жағдайда бастапқы элементтік күкірттің полимерлі өнімге айналу дәрежесі, тазарту кезіндегі шығындар, технологиялық жоғалтулар және талапқа сәйкес келмейтін өнім үлесі ескерілуі қажет. Сондықтан өндірістік айналымға нақты тартылатын бастапқы Теңіз күкіртінің мөлшері тәжірибелік-өндірістік масштабтау нәтижелері бойынша нақтылануы тиіс [77, б. 6]

Ресурстық тиімділіктің екінші көрсеткіші техникалық күкірттің рецептуралық шығынын төмендетумен байланысты. Эталондық құрамда каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,8 массалық бөлік техникалық күкірт пайдаланылса, ұсынылған құрамда 1,3 массалық бөлік полимерлі күкірт жеткілікті болды. Айырмашылық каучуктің 100 массалық бөлігіне 0,5 массалық бөлікті құрайды.

Вулкандаушы агент шығынының төмендеу коэффициенті мына өрнек бойынша анықталды:

$$\eta = (1,8 - 1,3) / 1,8 \times 100 = 27,8 \%. \quad (12)$$

Осы көрсеткішті әртүрлі өндірістік көлемдерге қайта есептеу полимерлі күкірт қолданылған жағдайда қажетті вулкандаушы агент мөлшерінің өзгерісін бағалауға мүмкіндік береді (кесте 24).

Кесте 24 – Техникалық және полимерлі күкірттің есептік шығынын салыстыру

№	Каучук массасы, т	Техникалық күкірт (1,8), т	Полимерлі күкірт (1,3), т	Айырмасы, т
1	1	0,018	0,013	0,005
2	10	0,18	0,13	0,05
3	100	1,80	1,30	0,50
4	1 000	18,0	13,0	5,0
5	10 000	180,0	130,0	50,0
6	100 000	1 800,0	1 300,0	500,0

Кесте 24 бойынша 1000 т каучук өңделген жағдайда эталондық рецептура үшін 18 т техникалық күкірт қажет болса, ұсынылған құрам үшін полимерлі күкірттің есептік қажеттілігі 13 т құрайды. Айырмашылық 5 т-ға тең. 10 мың т каучук үшін бұл көрсеткіш 50 т-ға, ал 100 мың т каучук үшін 500 т-ға жетеді. Бұл нәтиже полимерлі күкіртті қолданудың екі ресурстық әсерін көрсетеді: Теңіз

күкіртінің бір бөлігі пайдалы өндірістік айналымға тартылады және бір мезгілде вулкандашушы агенттің қажетті рецептуралық мөлшері азаяды.

Алайда 27,8 %-дық көрсеткішті өндірістің жалпы экологиялық жүктемесінің 27,8 %-ға төмендеуі ретінде түсіндіруге болмайды. Ол тек зерттелген рецептурадағы вулкандашушы агент мөлшерінің салыстырмалы азаюын сипаттайды. Толық экологиялық әсерді анықтау үшін күкіртті тазарту, қыздыру, полимерлік түрлендіру, салқындату, ұсақтау және тасымалдау сатыларындағы энергия мен материал шығындарын қамтитын өмірлік циклдік бағалау қажет. Қазіргі тұрақты өндіріс тұжырымдамаларында да қалдықты екіншілік шикізат ретінде пайдалану тиімділігі материал ағындарымен қатар қайта өңдеуге жұмсалатын энергия мен ресурстарды ескере отырып бағаланады [79]. Резеңке өнеркәсібінде ресурстарды қайталама пайдалану және материалдық ағындарды тұйықтау айналмалы экономикаға көшудің маңызды бағыттарының бірі ретінде қарастырылады. Қазіргі зерттеулер өндіріс қалдықтарын қайта өңдеу мен қайталама пайдалануды біріктіру шикізат шығынын және қалдық ағындарын азайтуға бағытталғанын көрсетеді [77, б. 5]. Осы жұмыста ұсынылған шешімнің ерекшелігі дайын вулканизат қалдығын қайта өңдеуде емес, мұнай-газ өндірісінің күкіртті жанама өнімін резеңке өндірісінің бастапқы материалдық ағынына енгізуде жатыр. Осы себепті Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру арқылы пайдалану әртүрлі өндірістік салалар арасындағы ресурстық байланысты қалыптастыратын тәсіл ретінде қарастырылуы мүмкін [77, б. 7; 79, б. 5].

4.3 Теңіз күкіртін қайта өңдеудің өнеркәсіптік симбиоздағы орны

Теңіз күкіртін кәдеге жаратудың ресурстық тиімділігі бастапқы материалды ұзақ мерзімді сақтау объектісінен өндірістік шикізатқа айналдыру мүмкіндігімен анықталады. Ұсынылған технологияда мұнай-газ өндірісінде түзілетін элементтік күкірт полимерлік түрлендіруден кейін резеңке композициясының функционалдық компоненті ретінде пайдаланылады. Нәтижесінде әртүрлі өндірістік салалар арасында материалдық байланыс қалыптасып, бір өндірістің жанама өнімі екінші өндірістің шикізат ағынына енгізіледі.

Мұндай тәсіл қазіргі өнеркәсіптік симбиоз қағидаларына сәйкес келеді. Өнеркәсіптік симбиоз әртүрлі кәсіпорындар арасында материалдар, энергия және жанама өнімдер алмасу арқылы бастапқы ресурстарға қажеттілікті төмендетуге және материалдық ағындарды өндірістік айналымда ұзағырақ сақтауға бағытталған [80]. Бұл жағдайда ресурстық тиімділік қалдық мөлшерінің азаюымен ғана емес, бұрын толық пайдаланылмаған материалдың жаңа технологиялық функцияға ие болуымен сипатталады.

Зерттелген технологияда Теңіз күкіртінің ресурстық құндылығы оның химиялық табиғаты сақтала отырып өзгереді. Бастапқы элементтік күкірт полимерлік күйге түрлендіріліп, резеңке қоспасында вулкандашушы агент қызметін атқарады. Сондықтан ұсынылған шешім бастапқы күкіртті басқа материалмен араластыру арқылы жай ғана орналастырудан ерекшеленеді: оның функционалдық қасиеттері мақсатты түрде өзгертіліп, алынған өнім нақты технологиялық міндетті орындау үшін қолданылады.

Ресурстық тиімділікті бағалауда материалдық ағынның бағыты маңызды. Күкіртті ұзақ мерзімді сақтау кезінде материал өндірістік айналымнан уақытша немесе ұзақ мерзімге шығарылады. Полимерлік түрлендіру арқылы пайдалану жағдайында күкірт материалдық ресурс ретінде сақталып, резеңке-техникалық өнімнің құрамына енгізіледі. Осы ерекшелік ұсынылған технологияны ресурсты үнемдеу тұрғысынан бағалауға негіз береді (кесте 25).

Кесте 25 – Теңіз күкіртімен жұмыс істеудің негізгі бағыттарын ресурстық тұрғыдан салыстыру

№	Бағалау көрсеткіші	Ұзақ мерзімді сақтау	Тауарлық күкірт ретінде өткізу	Полимерлік түрлендіру және резеңке өндірісінде пайдалану
1	Материалдың өндірістік айналымға қатысуы	Шектеулі	Қамтамасыз етіледі	Қамтамасыз етіледі
2	Қосымша өңдеу қажеттілігі	Төмен	Тауарлық талаптарға байланысты	Полимерлік түрлендіру қажет
3	Күкірттің функционалдық қасиетін өзгерту	Жүргізілмейді	Жүргізілмейді	Мақсатты түрде жүргізіледі
4	Резеңке өндірісіндегі шикізатты алмастыру	Жоқ	Тікелей қарастырылмайды	Вулкандаушы агент ретінде
5	Ұзақ мерзімді сақтау қажеттілігі	Сақталады	Өткізілген көлемге азаяды	Қайта өңделген көлемге азаяды
6	Қосылған технологиялық құндылық	Төмен	Нарықтық өткізуге байланысты	Полимерлі өнім алу арқылы қалыптасады
7	Ресурстық айналым сипаты	Материал жинақталады	Басқа тұтынушыға беріледі	Басқа өндірістің технологиялық цикліне енгізіледі

Кесте 25 деректері күкіртті тауарлық өнім ретінде өткізу мен оны полимерлік түрлендіру арқылы пайдалану бір-біріне қарама-қарсы бағыттар емес екенін көрсетеді. Екі жағдайда да күкірт ұзақ мерзімді жинақтаудан өндірістік айналымға шығарылады. Айырмашылығы – ұсынылған технологияда бастапқы күкіртке қосымша функционалдық қасиет беріліп, ол резеңке өндірісінің технологиялық компонентіне айналады.

Осы тұрғыдан полимерлік түрлендіруді Теңіз күкіртінің барлық көлемін өңдеудің баламасы ретінде қарастыру дұрыс емес. Ұсынылған технология күкіртті пайдаланудың қосымша мамандандырылған бағытын қалыптастырады. Оның нақты үлесі резеңке өндірісінің полимерлі күкіртке сұранысымен, өнім сапасына қойылатын талаптармен, қайта өңдеу қуатымен және технологияның экономикалық тиімділігімен шектеледі.

Ресурстық тиімділіктің тағы бір қыры полимерлі күкірттің рецептуралық мөлшерінің төмен болуымен байланысты. 3.6.4-бөлімде жүргізілген есеп бойынша техникалық күкірттің 1,8 массалық бөлігімен салыстырғанда полимерлі күкірттің 1,3 массалық бөлігі вулкандаушы агенттің қажетті мөлшерін 27,8 %-ға төмендетуге мүмкіндік береді. Бұл көрсеткіш бастапқы күкірттің абсолюттік тұтынуын арттыруды емес, оның функционалдық тиімділігін жоғарылатуды сипаттайды.

Материалдық ресурстың функционалдық тиімділігін осылай арттыру айналмалы экономика тұжырымдамасының негізгі қағидаларымен үйлеседі. Қазіргі зерттеулерде өндірістік симбиоздың негізгі міндеттерінің бірі қайталама материалдық ағындарды өндіріс жүйесіне қайта енгізу және бастапқы шикізатқа тәуелділікті төмендету ретінде қарастырылады [80, б. 1548]. Сонымен бірге мұндай шешімдердің экологиялық тиімділігі автоматты түрде қабылданбауы тиіс: материал ағындарын қайта пайдалану кезінде қосымша энергия шығыны, өңдеу операциялары және тасымалдау да ескерілуі қажет.

Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру арқылы резеңке өндірісіне енгізу мұнай-газ және резеңке-техникалық өндірістер арасындағы материалдық байланысты қалыптастыру мүмкіндігін көрсетеді. Мұндай өндірістік байланыстарда бір кәсіпорында түзілетін жанама өнім екінші технологиялық жүйеде бастапқы компонент ретінде пайдаланылуы мүмкін. Өнеркәсіптік симбиоз бойынша жүргізілген қазіргі зерттеулер материалдық ағындарды осылай ұйымдастыру ресурстарды пайдалану тиімділігін арттыруға және өндірістік қалдықтарды пайдалы айналымға қайтаруға мүмкіндік беретінін көрсетеді [80, б. 1548].

Ұсынылған тәсілдің Теңіз кен орны жағдайындағы практикалық маңызы күкіртті пайдаланудың қосымша бағытын қалыптастыруында. Бұл бағыт күкіртті сату немесе басқа қалыптасқан пайдалану тәсілдерін алмастырмайды, керісінше, оның белгілі бір бөлігін жоғары технологиялық өнім өндіруге бағыттау мүмкіндігін кеңейтеді. Ресурстық тиімділік осы жағдайда қайта өңделетін күкірт мөлшерімен, алынатын полимерлі өнім шығымымен, оның резеңке өндірісіндегі нақты тұтыну көлемімен және техникалық күкіртті алмастыру дәрежесімен бағалануы тиіс. Өндірістік деңгейде аталған көрсеткіштерді нақтылау үшін бастапқы күкірт ағынынан дайын резеңке-техникалық өнімге дейінгі толық материалдық баланс жүргізу қажет. Мұндай баланс күкірттің тазарту және полимерлік түрлендіру сатыларындағы жоғалтуларын, жарамды өнім шығымын және резеңке композициясына нақты енгізілетін мөлшерін анықтауға мүмкіндік береді. Бұл деректер кейіннен технологияның толық экологиялық және экономикалық тиімділігін бағалаудың сандық негізін қалыптастырады [77, б. 5; 79, б. 7]

4.4 Теңіз күкіртін кәдеге жарату нұсқаларын салыстырмалы экологиялық бағалау

Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкіртті басқарудың экологиялық тиімділігін бағалау кезінде оны пайдаланудың жекелеген бағыттарын бір ғана

көрсеткіш бойынша салыстыру жеткіліксіз. Күкіртті ұзақ мерзімді сақтау, тауарлық өнім ретінде өткізу немесе қосымша өңдеу арқылы жаңа материалдық ағынға енгізу қоршаған ортаға әсер ету сипаты, ресурстарды пайдалану дәрежесі және технологиялық күрделілігі бойынша ерекшеленеді. Сондықтан осы жұмыста күкіртпен жұмыс істеудің негізгі нұсқалары бірнеше экологиялық және ресурстық критерийлер бойынша салыстырылды.

Теңіз кен орнындағы күкіртті басқарудың қазіргі жүйесінде оны тауарлық өнім ретінде өткізу маңызды орын алады. Кәсіпорын деректері бойынша күкірт әртүрлі тауарлық түрде тұтынушыларға жеткізіледі, ал 2026 жылдың бірінші тоқсанында күкірт сату көлемі 542 мың тоннадан асты. Сонымен қатар Теңізде сұйық күкіртті түйіршіктеуге арналған өндірістік қуаттардың дамуы күкіртті ұзақ мерзімді жинақтаудан тауарлық айналымға бағыттау тәсілдерінің бірі болып табылады [54, б. 18]. Күкіртті ұзақ мерзімді сақтау нұсқасында қосымша термиялық немесе химиялық түрлендіру операциялары жүргізілмейді. Осыған байланысты тікелей қайта өңдеуге қажетті энергия шығыны төмен болады. Алайда материал белгілі бір уақыт аралығында өндірістік айналымнан шығарылады және оны орналастыруға арналған аумақ пен сақтау жағдайларын бақылау қажеттілігі сақталады. Сондықтан бұл нұсқаның салыстырмалы қарапайымдылығы күкірттің ресурстық әлеуетін пайдаланбаумен қатар жүреді.

Тауарлық күкіртті өткізу материалды өндірістік айналымда сақтауға мүмкіндік береді және ұзақ мерзімді сақтау қажеттілігін өткізілген өнім мөлшеріне сәйкес төмендетеді. Бұл бағыт Теңіз кен орнында өндірістік деңгейде қалыптасқан. Сонымен бірге оның көлемі тұтынушылар сұранысына, тасымалдау мүмкіндіктеріне және күкірттің тауарлық түріне қойылатын талаптарға тәуелді. Кәсіпорынның күкіртті өткізу стратегиясында Қазақстан, ТМД және басқа нарықтардағы тұтынушылар, түйіршіктеу қуаты, теміржол және экспорттық терминал мүмкіндіктері ескерілетіні көрсетілген.

Зерттеу барысында ұсынылған үшінші нұсқа бастапқы Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіріп, алынған өнімді резеңке композицияларының вулкандасушы компоненті ретінде пайдалануға негізделген. Бұл жағдайда күкіртті қайта өңдеу үшін қосымша технологиялық операциялар мен энергия қажет болғанымен, материалға жаңа функционалдық қасиет беріледі және ол басқа өндірістің шикізат ағынына енгізіледі. Сондықтан аталған тәсілдің экологиялық бағасы тек кәдеге жаратылған күкірт массасымен шектелмей, өңдеу барысында жұмсалатын энергия мен материалдық ресурстарды да ескеруі тиіс (кесте 26).

Кесте 26 – Теңіз күкіртін басқару нұсқаларын экологиялық және ресурстық критерийлер бойынша салыстыру

№	Бағалау критерийі	Ұзақ мерзімді сақтау	Тауарлық күкірт ретінде өткізу	Полимерлік түрлендіру және резеңке өндірісінде пайдалану
1	2	3	4	5
1	Күкіртті өндірістік айналымға тарту	Төмен	Жоғары	Жоғары

26-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5
2	Арнайы сақтау аумағына қажеттілік	Сақталады	Өткізілген көлемге азаяды	Өңделген көлемге азаяды
3	Қосымша технологиялық өңдеу	Минималды	Тауарлық түріне байланысты	Қажет
4	Қосымша энергия тұтыну	Салыстырмалы төмен	Дайындау және тасымалдауға байланысты	Термиялық түрлендіру және өнімді дайындауға байланысты
5	Күкіртке жаңа функционалдық қасиет беру	Жоқ	Жоқ	Бар
6	Басқа өндірістің шикізат ағынына енгізу	Жоқ	Тұтынушыға байланысты	Резеңке өндірісінде тікелей жүзеге асырылады
7	Материалдық ресурсты пайдалану дәрежесі	Төмен	Жоғары	Жоғары
8	Технологиялық күрделілік	Төмен	Орташа	Жоғары
9	Масштаптау мүмкіндігі	Сақтау алаңымен шектеледі	Нарық пен логистикаға тәуелді	Өңдеу қуаты мен тұтыну көлеміне тәуелді
10	Толық экологиялық бағалау қажеттілігі	Қажет	Қажет	Қажет

Кесте 24 нәтижелері қарастырылған нұсқалардың ешқайсысын барлық критерийлер бойынша бірімәнді басым деп қабылдауға болмайтынын көрсетеді. Ұзақ мерзімді сақтау технологиялық қарапайымдылығымен ерекшеленгенімен, материалдың ресурстық әлеуетін толық пайдаланбайды. Тауарлық күкіртті өткізу материалды шаруашылық айналымда сақтайды, алайда өткізу мүмкіндігі нарықтық сұраныс пен логистикалық инфрақұрылымға тәуелді. Полимерлік түрлендіру технологиялық операциялар санын арттырады, бірақ күкіртке жаңа функционалдық қасиет беріп, оны резеңке өндірісінің шикізат компонентіне айналдырады.

Осы салыстырудан ұсынылған технологияның негізгі экологиялық-ресурстық артықшылығы күкіртті жай ғана басқа ортада орналастыруда емес, оның материалдық функциясын мақсатты түрде өзгертуде екені байқалады. Полимерлі күкірт резеңке композициясында вулкандасушы агент қызметін атқаратындықтан, Теңіз күкіртінің белгілі бір мөлшері дайын өнімнің құрамына енгізіледі. Алдыңғы бөлімде есептелгендей, 1000 т каучук өңделген жағдайда полимерлі күкірттің теориялық қажеттілігі 13 т құрайды, ал 10 мың т каучук үшін бұл көрсеткіш 130 т-ға дейін артады.

Алайда күкіртті өндірістік айналымға тартылған материал ретінде есептеу мен қоршаған ортаға әсердің нақты төмендеуін есептеу арасында айырмашылық

бар. Бірінші көрсеткіш материалдық баланс арқылы тікелей анықталса, екінші көрсеткіш технологиялық тізбектің толық өмірлік циклін бағалауды талап етеді. Мұндай бағалауда бастапқы күкіртті дайындау, тазарту, қыздыру, полимерлік түрлендіру, салқындату, ұсақтау, тасымалдау және резеңке өндірісінде пайдалану сатылары қамтылуы тиіс.

Өнімнің немесе технологияның толық экологиялық тиімділігін анықтаудың кең таралған тәсілдерінің бірі өмірлік циклді бағалау болып табылады. Өнеркәсіптік симбиоз және қайталама материалдық ағындарды пайдалану бойынша қазіргі зерттеулер LCA әдісінің материалды қайта пайдалану нәтижесінде алынатын экологиялық артықшылықтарды қосымша өңдеу мен энергия шығындарымен бірге бағалауға мүмкіндік беретінін көрсетеді [79, б. 6].

Күкірт негізіндегі полимерлер үшін жүргізілген соңғы өмірлік циклдік зерттеулер де технологияның экологиялық нәтижесіне синтез жағдайлары мен энергия шығынының айтарлықтай әсер ететінін көрсетті. Өнеркәсіптік масштабқа көшу кезінде энергия тиімділігінің артуы мүмкін болғанымен, мұндай нәтиже нақты технологиялық режим мен қолданылатын реагенттерге тәуелді. Сондықтан басқа күкіртті полимерлік жүйелер үшін алынған сандық көрсеткіштерді осы жұмыста зерттелген Теңіз күкіртінің технологиясына тікелей көшіру дұрыс емес [81].

Осы жұмыстың шеңберінде толық өмірлік циклдік бағалау жүргізілмегендіктен, ұсынылған технологияның экологиялық тиімділігі салыстырмалы және ресурстық көрсеткіштер негізінде сипатталды. Негізгі дәлелденген нәтижелерге Теңіз күкіртін өндірістік айналымға енгізу мүмкіндігі, техникалық күкірттің рецептуралық мөлшерін төмендету және алынған вулканизаттардың негізгі физика-механикалық қасиеттерін сақтау жатады. Ал энергия тұтыну, көміртек ізі және басқа интегралдық экологиялық көрсеткіштерді сандық анықтау технологияны тәжірибелік-өндірістік масштабта тексергеннен кейін жүргізілуі тиіс.

Салыстырмалы бағалау нәтижелері Теңіз күкіртін басқарудың әртүрлі бағыттарын өзара толықтырушы тәсілдер ретінде қарастыру орынды екенін көрсетеді. Тауарлық күкіртті өткізу қалыптасқан ірі көлемді бағыт болып қала береді, ал полимерлік түрлендіру күкіртті жоғары функционалдық қасиеттері бар өнім ретінде пайдаланудың қосымша мамандандырылған бағытын қалыптастырады. Осы тұрғыдан ұсынылған технологияның міндеті қолданыстағы күкіртті өткізу жүйесін алмастыру емес, күкіртті пайдалы пайдаланудың технологиялық мүмкіндіктерін кеңейту болып табылады.

Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру арқылы резеңке өндірісіне енгізудің толық экологиялық тиімділігін кейінгі зерттеулерде тәжірибелік-өндірістік деректер негізінде бағалау қажет. Мұндай бағалау кезінде энергия тұтыну, материалдық шығындар, өнім шығымы, тасымалдау қашықтығы және өндірістік инфрақұрылым ескеріліп, сақтау және тауарлық күкірт өндіру сценарийлерімен бірдей функционалдық шекарада салыстырылуы тиіс [79, б. 7; 80, б.1548].

4.5 Ұсынылған технологияны өндірістік енгізудің экологиялық және ресурстық перспективалары

Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері Теңіз кен орнының элементтік күкіртін полимерлік түрлендіру және алынған өнімді резеңке композицияларында вулкандаушы компонент ретінде пайдалану мүмкіндігін көрсетті. Зертханалық жағдайда алынған нәтижелерді практикалық іске асыру үшін технологиялық үдерістің тұрақтылығын, өнім сапасының қайталанғыштығын және өндірістік жабдықпен үйлесімділігін қамтамасыз ететін кезеңдік тәсіл қолданылуы тиіс.

Практикалық іске асырудың бастапқы кезеңінде пайдаланылатын Теңіз күкіртінің сапалық көрсеткіштерін тұрақтандыру қажет. Бастапқы шикізаттағы бөгде қоспалардың болуы полимерлік түрлендіру үдерісіне және алынатын өнімнің қасиеттеріне әсер етуі мүмкін. Сондықтан өндірістік партияларды қалыптастыру кезінде бастапқы күкірттің физика-химиялық сипаттамаларын бақылау және қажет болған жағдайда оны алдын ала тазарту технологиялық үдерістің міндетті элементі ретінде қарастырылуы тиіс.

Екінші маңызды бағыт полимерлік түрлендіру режимінің тұрақтылығын қамтамасыз етумен байланысты. Полимерлі күкірттің түзілуі күкірттің термиялық әсер кезіндегі құрылымдық өзгерістеріне негізделген. ASTM D4528 жіктемесінде полимерлі күкірттің қыздыру және кейіннен күрт салқындату кезінде алынатыны, ал резеңке құрамында оның ерімеген дисперсті күйде болатындығы көрсетілген [21, б. 4]. Сондықтан өндірістік масштабта қыздыру температурасы, өңдеу ұзақтығы және салқындату қарқындылығы бақыланатын негізгі технологиялық параметрлер ретінде қабылдануы тиіс.

Полимерлік түрлендіруден кейін алынатын өнімнің сапасын бағалауда ерімейтін күкірт мөлшері негізгі бақылау көрсеткіштерінің бірі болуы тиіс. ASTM D4578-22 еріткішпен экстракциялау арқылы күкірт үлгісіндегі ерімейтін материал мөлшерін анықтауды қарастырады; бөгде ерімейтін компоненттер болмаған жағдайда алынған көрсеткіш ерімейтін күкірт мөлшерін тікелей сипаттайды [25, б. 2]. Осы себепті өндірістік бақылау жүйесінде бастапқы шикізатпен қатар дайын полимерлі өнімнің де партиялық сапасын бағалау қарастырылуы қажет.

Полимерлі күкіртті резеңке өндірісіне енгізу кезеңінде зерттеуде анықталған 1,3 массалық бөлік мөлшерін бастапқы технологиялық бағдар ретінде пайдалану ұсынылады. Бұл мөлшер зерттелген протекторлық резеңке рецептурасы үшін анықталғандықтан, оны басқа каучук жүйелері мен резеңке-техникалық бұйымдарға өзгеріссіз көшіру негізсіз. Әрбір жаңа рецептура үшін полимерлі күкірт мөлшері, вулкандау режимі және дайын вулканизаттың физика-механикалық қасиеттері жеке тексерілуі тиіс.

Тәжірибелік нәтижелер полимерлі күкіртті қолданыстағы екі сатылы араластыру үдерісіне енгізу мүмкіндігін көрсетті. Полимерлі күкірт пен үдеткішті араластырудың екінші сатысында енгізу қоспаны дайындаудың қабылданған реттілігін сақтауға мүмкіндік береді. Өндірістік апробация барысында осы реттілік бастапқы режим ретінде қабылданып, нақты

араластырғыш жабдықтың өнімділігіне, жұмыс көлеміне және жылу режиміне сәйкес нақтылануы тиіс (кесте 27).

Кесте 27 – Ұсынылған технологияны практикалық іске асырудың кезеңдері мен бақылау көрсеткіштері

№	Іске асыру кезеңі	Бақыланатын көрсеткіш	Ұсынылатын әрекет
1	Бастапқы күкіртті қабылдау	Шикізат сапасының тұрақтылығы	Кіріс бақылауын жүргізу
2	Күкіртті алдын ала дайындау	Бөгде қоспалардың болуы	Қажетті тазарту дәрежесін қамтамасыз ету
3	Полимерлік түрлендіру	Температура, өңдеу ұзақтығы	Тұрақты технологиялық режимді сақтау
4	Күрт салқындату	Салқындату қарқындылығы	Полимерлік күйдің сақталуын қамтамасыз ету
5	Полимерлі өнімді дайындау	Дисперстілік, біркелкілік	Резеңке қоспасына енгізуге дайындау
6	Өнім сапасын бақылау	Ерімейтін күкірт мөлшері	Әр өндірістік партияны бақылау
7	Резеңке қоспасын дайындау	Дозалау және араластыру режимі	1,3 масс. бөлікті бастапқы бағдар ретінде тексеру
8	Вулкандау	Температура және уақыт	Өндірістік жабдықта режимді нақтылау
9	Дайын өнімді бақылау	Физика-механикалық қасиеттер	Эталондық құраммен салыстыру
10	Өнеркәсіптік масштабтау	Материал және энергия шығыны	Техникалық-экономикалық және экологиялық бағалау жүргізу

Кесте 27 ұсынылған технологияны бірден толық өндірістік масштабқа көшірудің орнына оны кезең-кезеңімен апробациялау қажеттігін көрсетеді. Алғашқы кезеңде ұлғайтылған тәжірибелік партияда полимерлік түрлендіру режимінің қайталанғыштығын анықтау орынды. Бұл кезеңде бастапқы күкірт массасы, алынған полимерлі өнім массасы және ерімейтін күкірт мөлшері тіркеліп, технологиялық шығымның материалдық балансы нақтылануы тиіс.

Келесі кезеңде алынған полимерлі күкірт өндірістік немесе тәжірибелік-өндірістік резеңке араластырғыш жабдықта сыналуы қажет. Бағалау барысында компоненттің қоспада таралуы, технологиялық өңдеу тұрақтылығы, вулкандау режимі және дайын вулканизаттардың физика-механикалық қасиеттері бақыланады. Нәтижелер техникалық күкірт қолданылатын эталондық рецептурамен бірдей сынақ жағдайларында салыстырылуы тиіс.

Өнім сапасының тұрақтылығын бағалау кезінде тек ерімейтін күкірт мөлшерімен шектелмеу қажет. Полимерлі күкірттің резеңке өнеркәсібіндегі технологиялық маңызы оның каучукта ерімей дисперсті күйде сақталуымен байланысты. Бұл қасиет өңдеу кезінде күкірттің аса қаныққан ерітіндісінің түзілуін және вулкандалмаған резеңке бетіне күкірттің бөлінуін шектеуге

мүмкіндік береді. Вулкандау температурасына жеткен кезде полимерлі күкірт еритін күйге ауысып, вулкандау үдерісіне қатысады [21, б.5; 45, б. 339].

Өнеркәсіптік енгізудің келесі шарты технологиялық үдерістің материалдық және энергетикалық көрсеткіштерін нақтылау болып табылады. Зертханалық тәжірибелер полимерлі күкірттің функционалдық тиімділігін және оны резеңке композицияларында пайдалану мүмкіндігін дәлелдегенімен, толық өндірістік тиімділікті анықтау үшін күкіртті тазартуға, балқытуға, полимерлік түрлендіруге, салқындатуға және диспергирлеуге жұмсалатын энергия мөлшері есептелуі тиіс. Бұл деректер өнім шығымымен және технологиялық жоғалтулармен бірге технологияның техникалық-экономикалық бағасының бастапқы ақпаратын құрайды.

Ұсынылған шешімді өндірістік симбиоз тұрғысынан іске асыру мұнай-газ және резеңке-техникалық өндірістер арасындағы тұрақты материалдық ағынды ұйымдастыруды талап етеді. Қазіргі зерттеулерде өнеркәсіптік симбиоз айналмалы экономика қағидаларын кәсіпорындар арасындағы өзара әрекет деңгейінде іске асыратын тәсіл ретінде қарастырылады [80, б. 1548]. Мұндай жүйенің тұрақтылығы тек технологияның болуына емес, шикізат ағынының тұрақтылығына, өнімге сұранысқа, тасымалдауға және қатысушы кәсіпорындар арасындағы ұйымдастырушылық байланыстарға да тәуелді.

Теңіз күкіртін полимерлік өнімге қайта өңдеудің өндірістік бағдарламасын қалыптастыру кезінде резеңке өндіруші кәсіпорынның нақты қажеттілігі бастапқы көрсеткіштердің бірі болуы тиіс. Полимерлі күкіртке сұраныс пен өндірістік қуаттың сәйкестігі қайта өңдеу желісінің негізсіз артық қуатпен жобалануын болдырмайды. Осыған байланысты технологиялық қуатты бірден Теңізде түзілетін күкірттің жалпы көлеміне қатысты емес, мақсатты резеңке өнімдерінің өндіріс көлемі мен полимерлі күкіртке нақты қажеттілік негізінде анықтау орынды.

Практикалық іске асырудың қорытынды кезеңінде ұсынылған технологияның техникалық-экономикалық және экологиялық тиімділігі кешенді бағалануы тиіс. Бұл бағалауға бастапқы күкіртті дайындау құны, энергия тұтыну, жабдықтың өнімділігі, технологиялық жоғалтулар, полимерлі өнім шығымы, логистикалық шығындар және дайын өнім сапасының тұрақтылығы енгізіледі. Осындай деректер алынғаннан кейін ғана технологияның өнеркәсіптік масштабтағы экономикалық және экологиялық тиімділігі туралы сандық қорытынды жасауға болады.

Ұсынылған практикалық шаралар Теңіз күкіртін резеңке өндірісіне енгізуді зертханалық нәтижелерден тәжірибелік-өндірістік сынақтарға кезең-кезеңімен көшіруге бағытталған. Бұл тәсіл технологиялық тәуекелдерді төмендетуге, полимерлі өнім сапасының тұрақтылығын тексеруге және өндірістік масштабтау үшін қажетті материалдық, энергетикалық және экономикалық бастапқы деректерді қалыптастыруға мүмкіндік береді [77, б.6; 79, б. 8].

4-бөлім бойынша қорытынды

Теңіз кен орнының элементтік күкіртін полимерлік түрлендіру арқылы резеңке-техникалық материалдар өндірісіне тартудың экологиялық және ресурстық тиімділігі бағаланды. Жүргізілген талдау күкіртті кәдеге жаратудың ұсынылған бағыты оның ұзақ мерзімді сақталатын материалдан функционалдық қасиеттері бар өндірістік шикізатқа айналуына негізделетінін көрсетті.

Теңіз күкіртін басқарудың ұзақ мерзімді сақтау, тауарлық өнім ретінде өткізу және полимерлік түрлендіру арқылы резеңке өндірісінде пайдалану нұсқаларын салыстыру олардың әрқайсысының өзіндік технологиялық және ресурстық ерекшеліктері бар екенін көрсетті. Ұзақ мерзімді сақтау қосымша қайта өңдеуді қажет етпегенімен, күкірттің ресурстық әлеуетін пайдаланбайды. Тауарлық күкіртті өткізу материалды шаруашылық айналымда сақтаудың қалыптасқан бағыты болып табылады. Ал ұсынылған полимерлік түрлендіру күкіртке жаңа функционалдық қасиет беріп, оны резеңке өндірісінің вулкандашы компоненті ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Өндірістік айналымға тартылатын күкірт мөлшерінің есептік бағасы оның резеңке өндірісінің көлеміне тікелей тәуелді екенін көрсетті. Зерттелген рецептура үшін каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,3 массалық бөлік полимерлі күкірт қолданылған жағдайда 1000 т каучукке 13 т, ал 10 мың т каучукке 130 т полимерлі күкірт қажет болады. Бұл көрсеткіштер технологияның Теңіз күкіртінің барлық көлемін қайта өңдеуге емес, оның белгілі бір бөлігін мақсатты түрде жоғары функционалдық материал ретінде пайдалануға бағытталғанын көрсетеді.

Ресурстық тиімділіктің маңызды нәтижесі вулкандашы агенттің рецептуралық мөлшерінің төмендеуі болып табылады. Эталондық құрамдағы 1,8 массалық бөлік техникалық күкіртпен салыстырғанда 1,3 массалық бөлік полимерлі күкіртті пайдалану оның қажетті мөлшерін 27,8 %-ға азайтуға мүмкіндік берді. Бұл ретте вулканизаттардың негізгі физика-механикалық қасиеттерінің қажетті деңгейде сақталуы полимерлі күкіртті пайдаланудың технологиялық негізділігін растайды.

Ұсынылған шешім ресурстық айналым тұрғысынан мұнай-газ және резеңке-техникалық өндірістер арасындағы материалдық байланысты қалыптастыруға мүмкіндік береді. Мұнай-газ өндірісінде түзілетін күкіртті басқа өндірістің функционалдық шикізаты ретінде пайдалану екіншілік материалдық ағындарды шаруашылық айналымға тарту және өнеркәсіптік симбиоз қағидаларына сәйкес келеді.

Сонымен бірге күкіртті өндірістік айналымға тарту көрсеткішін қоршаған ортаға әсердің сандық төмендеуімен теңестіруге болмайды. Ұсынылған технология үшін толық өмірлік циклдік бағалау жүргізілмегендіктен, көміртек ізінің, энергия тұтынудың немесе басқа интегралдық экологиялық көрсеткіштердің нақты төмендеуі туралы сандық қорытынды жасауға жеткілікті негіз жоқ. Толық экологиялық бағалау бастапқы күкіртті дайындау, тазарту, қыздыру, полимерлік түрлендіру, салқындату, диспергирлеу, тасымалдау және резеңке өндірісінде пайдалану сатыларын бір жүйелік шекарада қарастыруы тиіс.

Технологияны практикалық іске асыру үшін бастапқы Теңіз күкіртінің сапасын тұрақтандыру, полимерлік түрлендіру режимдерін бақылау және алынатын өнімдегі ерімейтін күкірт мөлшерін жүйелі анықтау қажет. Полимерлі күкірттің резеңке өндірісіндегі функционалдық ерекшелігі оның каучукта ерімей дисперсті күйде болуымен және вулкандау температурасына жеткен кезде вулкандау үдерісіне қатысуымен байланысты, бұл полимерлі күкірттің өнеркәсіптік жіктелуіне сәйкес келеді [29, б. 18].

Зертханалық нәтижелерді өнеркәсіптік жағдайға көшіру кезең-кезеңімен жүргізілуі тиіс. Алдымен ұлғайтылған тәжірибелік партияда полимерлі өнімнің шығымы мен сапасының қайталанғыштығын анықтау, одан кейін тәжірибелік-өндірістік резеңке қоспаларында технологиялық апробация жүргізу орынды. Масштабтау барысында материалдық және энергетикалық шығындар, технологиялық жоғалтулар, жабдық өнімділігі, логистикалық факторлар және дайын өнім сапасының тұрақтылығы қосымша бағалануы қажет.

Жүргізілген экологиялық және ресурстық талдау Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіру арқылы резеңке-техникалық материалдар өндірісіне енгізуді күкіртті пайдалы пайдаланудың қосымша технологиялық бағыты ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Оның практикалық маңызы күкірттің белгілі бір бөлігін өндірістік айналымға тарту, вулкандаушы агенттің рецептуралық шығынын азайту және қолданыстағы резеңке өндірісінің технологиялық сұлбасына бейімдеу мүмкіндігімен анықталады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыста Теңіз кен орнында мұнай-газ шикізатын өңдеу нәтижесінде түзілетін элементтік күкіртті полимерлік түрлендіру және алынған полимерлі күкіртті резеңке композицияларында вулкандаушы компонент ретінде қолданудың ғылыми-технологиялық негіздері зерттелді. Жүргізілген теориялық және эксперименттік зерттеулер бастапқы Теңіз күкіртінің қасиеттерінен оны полимерлік түрлендіруге, алынған өнімнің құрылымдық және термиялық сипаттамаларын қалыптастыруға және резеңке-техникалық материалдар құрамында пайдалануға дейінгі өзара байланысты технологиялық тізбекті негіздеуге мүмкіндік берді.

Зерттеу нәтижелері бойынша келесі негізгі қорытындылар жасалды:

1. Теңіз кен орнында түзілетін элементтік күкірттің жинақталуы мен ұзақ мерзімді сақталуы экологиялық және ресурстық тұрғыдан оны өндірістік айналымға тартудың қосымша бағыттарын дамытуды қажет ететіні негізделді. Бастапқы Теңіз күкіртінің физика-химиялық және құрылымдық сипаттамаларын зерттеу нәтижелері оны кейінгі полимерлік түрлендіру үшін бастапқы базалық көрсеткіштер ретінде пайдаланылды. Күкіртті ашық карталарда ұзақ мерзімді сақтаумен салыстырғанда оны қайта өңдеп, екіншілік шикізат ретінде пайдалану материалдың ресурстық әлеуетін іске асыруға мүмкіндік беретіні көрсетілді. Бұл ретте ұсынылған бағыт Теңіз кен орнында қалыптасқан күкіртті тауарлық өнім ретінде өткізу жүйесін алмастыру емес, күкіртті пайдалы пайдаланудың қосымша технологиялық бағыты ретінде қарастырылады.

2. Теңіз кен орнының элементтік күкіртін термиялық әсер ету арқылы полимерлік күйге түрлендіру мүмкіндігі негізделді. Полимерлі күйдің қалыптасуында термиялық өңдеу мен кейінгі күрт салқындату өзара байланысты технологиялық сатылар болып табылатыны анықталды. Жоғары температуралық әсер циклдік S_8 құрылымдарының ашылуына және тізбекті күкірт құрылымдарының түзілуіне жағдай жасаса, кейінгі жылдам салқындату олардың бір бөлігін метастабильді полимерлік күйде сақтауға мүмкіндік береді. Сондықтан полимерлі күкірт алу технологиясында термиялық әсер ету мен салқындату режимдерін біртұтас технологиялық жүйе ретінде басқару қажеттілігі негізделді.

3. Алынған полимерлі күкірттің резеңке композицияларының вулкандану үдерісіне және вулканизаттардың физика-механикалық қасиеттеріне әсері эксперименттік түрде анықталды. Полимерлі күкірт мөлшері 0,5–1,5 массалық бөлік аралығында зерттеліп, көрсеткіштерді кешенді салыстыру нәтижесінде зерттелген протекторлық резеңке композициясы үшін каучуктің 100 массалық бөлігіне 1,3 массалық бөлік полимерлі күкірт қолдану рационалды нұсқа ретінде негізделді. Эталондық құрамдағы 1,8 массалық бөлік техникалық күкіртті 1,3 массалық бөлік полимерлі күкіртпен алмастыру вулкандаушы агенттің рецептуралық мөлшерін 27,8 %-ға төмендетуге мүмкіндік берді. Бұл ретте 300 % ұзару кезіндегі шартты кернеу 8,5-тен 8,6 МПа-ға, созылу кезіндегі шартты беріктік 20,0-ден 20,8 МПа-ға жоғарылады. Үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзару

650-ден 644 %-ға, ал жыртылуға кедергі 70-тен 68 кН/м-ге өзгерді. Осылайша, вулкандаушы агент мөлшерінің 27,8 %-ға төмендеуі зерттелген вулканизаттың негізгі беріктік-деформациялық қасиеттерінің елеулі нашарлауына әкелмейтіні анықталды.

4. Теңіз күкіртін бастапқы дайындаудан бастап оны резеңке-техникалық материал құрамында пайдалануға дейінгі операцияларды біріктіретін технологиялық сұлба әзірленді. Технологиялық тізбек бастапқы күкіртті дайындау, балқыту және термиялық-полимерлік түрлендіру, түзілген полимерлік құрылымды күрт салқындату арқылы бекіту, алынған өнімді дайындау, резеңке қоспасына енгізу және вулкандау сатыларын қамтиды. Полимерлі күкіртті қолданудың маңызды технологиялық артықшылығы оның резеңке қоспаларын дайындаудың қалыптасқан технологиялық режимін түбегейлі өзгертуді талап етпеуі болып табылады. Технологиялық параметрлер мен материалдық ағындарды талдау зертханалық деңгейде алынған нәтижелерді кейінгі тәжірибелік-өндірістік масштабқа бейімдеудің негізін қалыптастырды.

5. Ұсынылған технологиялық шешімнің экологиялық және ресурстық тиімділігі салыстырмалы түрде бағаланды. Теңіз күкіртін полимерлік түрлендірудің негізгі ресурстық артықшылығы күкірттің материалдық функциясын өзгертіп, оны ұзақ мерзімді сақтау объектісінен резеңке өндірісінде қолданылатын екіншілік шикізатқа айналдыру болып табылатыны анықталды. Өндірістік айналымға енгізілетін күкірт мөлшеріне сәйкес арнайы сақтау аумағына және ұзақ мерзімді бақылауға қажеттілік төмендейді, ал күкірттің пайдалы материалдық қасиеттері дайын өнім құрамында пайдаланылады. Сонымен қатар жүргізілген бағалау толық өмірлік циклді бағалау болып табылмайды. Энергия тұтыну, көміртек ізі және интегралдық экологиялық көрсеткіштерді сандық бағалау технологияны тәжірибелік-өндірістік масштабта тексергеннен кейін жүргізілуі тиіс.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде Теңіз кен орнының элементтік күкіртінің бастапқы физика-химиялық қасиеттері, оның полимерлік түрлену жағдайлары, алынған полимерлі күкірттің құрылымдық және термиялық сипаттамалары және резеңке композицияларындағы функционалдық қасиеттері арасындағы өзара байланыс негізделді. Осы өзара байланыс Теңіз күкіртін полимерлік түрлендіруді жеке технологиялық операция ретінде емес, бастапқы шикізаттан функционалдық резеңке-техникалық материалға дейінгі біртұтас технологиялық бағыт ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Зерттеу нәтижелерінің практикалық маңыздылығы Теңіз күкіртінен алынған полимерлі өнімді резеңке композицияларында техникалық күкірттің мөлшерін төмендете отырып вулкандаушы компонент ретінде қолдану мүмкіндігінің эксперименттік негізделуімен анықталады. Ұсынылған тәсіл Теңіз күкіртін өндірістік айналымға тартудың қосымша бағытын қалыптастырып, оның ресурстық құндылығын арттыруға және ұзақ мерзімді сақтауға бағытталатын күкірт мөлшерін кезең-кезеңмен төмендетуге мүмкіндік береді.

Зерттеуді одан әрі дамыту бағыты ұсынылған технологияны тәжірибелік-өндірістік масштабта сынауды, полимерлі күкірттің ұзақ мерзімді сақтау

кезіндегі тұрақтылығын бағалауды, бастапқы күкірт ағынынан дайын резеңке-техникалық өнімге дейінгі толық материалдық және энергетикалық балансты анықтауды, сондай-ақ технологияның толық экологиялық және экономикалық тиімділігін сандық бағалауды қамтиды. Диссертацияның өзінде де толық өндірістік материалдық баланс кейінгі толық экологиялық және экономикалық бағалаудың сандық негізі ретінде көрсетілген.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Meyer B. Elemental sulfur // *Chemical Reviews*. – 1976. – Vol. 76, № 3. – P. 367–388. – DOI: 10.1021/cr60301a003.
- 2 Chung W.J., Griebel J.J., Kim E.T., Yoon H., Simmonds A.G., Ji H.J., Dirlam P.T., Glass R.S., Wie J.J., Nguyen N.A., Guralnick B.W., Park J., Somogyi Á., Theato P., Mackay M.E., Sung Y.-E., Char K., Pyun J. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials // *Nature Chemistry*. – 2013. – Vol. 5. – P. 518–524. – DOI: 10.1038/nchem.1624.
- 3 Griebel J.J., Glass R.S., Char K., Pyun J. Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense // *Progress in Polymer Science*. – 2016. – Vol. 58. – P. 90–125. – DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003.
- 4 Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Mezhuev Y.O. Elemental sulphur in the synthesis of sulphur-containing polymers: reaction mechanisms and green prospects // *RSC Advances*. – 2021. – Vol. 11. – P. 9008–9020. – DOI: 10.1039/D0RA10507D.
- 5 Turebekova G.Z., Shapalov Sh., Sakibayeva S.A., Zharylkasyn P.M., Pusurmanova G.Zh., Sagitova G.F., Esentayeva K.N., Makhambetov M.Zh. Application of oil industry wastes (sludges and sulfur) in rubber production // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences*. – 2016. – Vol. 6, № 420. – P. 185–189.
- 6 Turebekova G.Z., Shapalov Sh.K., Takibayeva G.A., Dayrabayeva A.Zh., Sihinbayeva Zh.S., Meziani S., Zharylkasyn P.M., Makhambetov M.Zh. Applications of sulphur obtained when oil production in the compounding of rubber mixes // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences*. – 2017. – Vol. 2, № 422. – P. 234–238.
- 7 Zharylkassyn P., Ramatullaeva L., Shapalov S., Kenzhaliyeva G., Kocherov Y., Zhumadullayev D. Formulation of Composite Materials Containing Tengiz Sulfur-Oil Production Waste // *Ecological Engineering & Environmental Technology*. – 2021. – Vol. 22, № 4. – P. 66–73. – DOI: 10.12912/27197050/137866.
- 8 Жарылкасын П.М., Түребекова Г.З., Наукенова А.С., Багова З.И., Сакибаева С.А., Саденова А.А., Шапалов Ш.К., Курманбаева М.С. Возможности утилизации серы – отхода нефтеперерабатывающей промышленности путем применения в технических резинах // *Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химии и технологии*. – 2016. – №1 (415). – С. 87–91.
- 9 Zharylkasyn P.M., Ramatullaeva L.I., Kenzhaliyeva G.D., Kocherov E.N., Shapalov Sh.K., Kerimbekova Z.M. The Issue of Recycling Waste from the Oil Refining Industry for Use in the Production of Rubber Products // *International Journal of Engineering Research and Technology*. – 2020. – Vol. 13, № 6. – P. 1210–1214.
- 10 Надиров Н.К. Тенгиз – море нефти, море проблем. – Алматы: Ғылым, 2003.

- 11 Sorokin Ya.G. *Non-waste production in the petroleum refining industry*. – M.: Chemistry, 1983. – 130 p.
- 12 Turebekova G.Z., Pusurmanova G.Zh., Sakibayeva 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 the International Scientific-Technical Conference*. – Tashkent, 23–24 October 2015. – P. 51–53.
- 13 Zharylkasyn P.M., Turebekova G.Z., Ramatullaeva L.I., Pusurmanova G.Zh., Omashova G.Sh., Esentayeva K.N. The possibility of applying sulphur waste from oil industry in the production of rubber // *EURO-ECO 2016. Programme and Abstracts*. – 2016.
- 14 Mark J.E., Erman B., Roland C.M. (eds.). *The Science and Technology of Rubber*. 4th ed. – Amsterdam: Academic Press, 2013. – DOI: 10.1016/C2011-0-05820-9.
- 15 Coran A.Y. Vulcanization // *The Science and Technology of Rubber*. 4th ed. / Eds. J.E. Mark, B. Erman, C.M. Roland. – Boston: Academic Press, 2013. – P. 337–381. – DOI: 10.1016/B978-0-12-394584-6.00007-8.
- 16 Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.). *Большой справочник резинщика. В 2 ч. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты*. – М.: Техинформ, 2012.
- 17 Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.). *Большой справочник резинщика. В 2 ч. Ч. 2. Резины и резинотехнические изделия*. – М.: Техинформ, 2012.
- 18 Coran A.Y. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – Vol. 87, No. 1. – P. 24–30.
- 19 Rodgers B., Waddell W. The Science of Rubber Compounding // *The Science and Technology of Rubber*. 4th ed. / Eds. J.E. Mark, B. Erman, C.M. Roland. – Academic Press, 2013. – P. 417–471.
- 20 Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. (ред.). *Каучук и резина. Наука и технология / пер. с англ.* – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 768 с.
- 21 ASTM D4528-88(2025). *Standard Classification for Rubber Compounding Materials—Sulfur*. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2025.
- 22 Terada N., Kouge K., Komaguchi K., Hayakawa S., Tsutsumi H. Thermal Stability Change of Insoluble Sulfur by a Heat Treatment and Its Mechanism Study // *Analytical Sciences*. – 2020. – Vol. 36, № 1. – P. 75–79. – DOI: 10.2116/analsci.19SAP05.
- 23 Terada N., Komaguchi K. Analysis of Sulfur Radicals and Insoluble Sulfur by ESR Spectroscopy // *Nippon Gomu Kyokaishi*. – 2024. – Vol. 97, № 4. – P. 90–96. – DOI: 10.2324/gomu.97.90.
- 24 Terada N., Kouge K., Komaguchi K., Hayakawa S., Tsutsumi H. Effect of Post-Heat Treatment on Yield and Thermal Stability of Insoluble Sulfur and Elucidation of Its Mechanism by ESR Measurement // *Nippon Gomu Kyokaishi*. – 2020. – Vol. 93, № 11. – P. 345–351. – DOI: 10.2324/gomu.93.345.

25 ASTM D4578-22. *Standard Test Methods for Rubber Chemicals—Determination of Percent Insoluble Sulfur by Extraction*. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2022. – DOI: 10.1520/D4578-22.

26 Жарылкасын П.М., Багова З.И., Туребекова Г.З. Влияние Тенгизской серы на окружающую среду в результате открытого хранения // *Ауэзовские чтения–14: Инновационный потенциал науки и образования Казахстана в новой глобальной реальности: материалы Международной научно-практической конференции*. – 2016. – С. 247–250.

27 Жарылкасын П.М., Багова З.И., Туребекова Г.З., Наукенова А.С., Пусурманова Г.Ж. Пути утилизации серы – отхода нефтедобычи Тенгизского месторождения // *Наука, образование и инновации – факторы реализации стратегии «Казахстан–2050»: материалы XV Международных Байконуровских чтений*. – 2015. – С. 371–373.

28 Подавалов Ю.А. *Экология нефтегазового производства*. – М.: Инфра-Инженерия, 2010.

29 Turebekova G.Z., Shapalov Sh.K., Issayev G.I., Alpamysova G.B., Bitimirova A., Lyubchik S., Yergubekova Zh.S., Pusurmanova G.Zh. Recycling of wastes of petroleum refining industry by using them in the manufacture of tire rubbers // *Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химии и технологии*. – 2019. – № 1. – С. 16–20.

30 Speight J.G. *The Refinery of the Future*. – 2nd ed. – Gulf Professional Publishing, 2020.

31 Behera B.K., Prasad R. *Environmental Technology and Sustainability: Physical, Chemical and Biological Technologies for Clean Environmental Management*. – Amsterdam: Elsevier, 2020.

32 Kalygin V.G. *Industrial Ecology*. – М.: Academy Publishing Center, 2004.

33 Pietrzak D., Bieliński D.M., Henneicke D. Studies of conventional sulfur vulcanization of SBR rubber: Analysing the reaction products from thermal degradation of the accelerator by means of MCC-IMS technique // *Polymer Testing*. – 2020. – Vol. 90. – Art. 106715. – DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106715.

34 Bornstein D., Pazur R.J. The sulfur reversion process in natural rubber in terms of crosslink density and crosslink density distribution // *Polymer Testing*. – 2020. – Art. 106524. – DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106524.

35 Junkong P., Morimoto R., Miyaji K., Tohsan A., Sakaki Y., Ikeda Y. Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – P. 4772–4785. – DOI: 10.1039/C9RA10358A.

36 Cataldo F. Thermochemistry of Sulfur-Based Vulcanization and of Devulcanized and Recycled Natural Rubber Compounds // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Vol. 24, №3. – Art. 2623. – DOI: 10.3390/ijms24032623.

37 Speight J.G. *Shale Oil and Gas Production Processes*. – Gulf Professional Publishing, 2020.

38 Eow J.S. Recovery of sulfur from sour acid gas: A review of the technology // *Environmental Progress*. – 2002. – Vol. 21, № 3. – P. 143–162. – DOI: 10.1002/ep.670210312.

39 Latest technological advances and insights into capture and removal of hydrogen sulfide: a critical review // *RSC Sustainability*. – 2024. – DOI: 10.1039/D3SU00484H. Это современный обзор, который отдельно рассматривает Клаус-процесс как промышленный способ превращения H_2S в элементную серу.

40 Nadirov N.K. *Tengiz – oil sea – problem sea*. – Almaty: Science, 2003.

41 Kalb P.D. et al. Sustainable Development in Kazakhstan: Using Oil & Gas Production By-Product Sulfur for Cost-Effective Secondary End-Use Products // *REWAS 2004 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*. – Madrid, 2004.

42 Zaurbekov S.A., Chugunova N.I., Tatichanova G.S., Nursultanov M.E. Characterisation of solid sulfur in the Tengizchevroil // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2018. – Vol. 53, № 1. – P. 37–42.

43 Жарылкасын П.М., Раматуллаева Л.И. Күкіртті карталарда ашық сақтау кезіндегі қоршаған ортаға ықтимал әсері // «Жалпы ғылым мен білімнің жаршысы» Республикалық ғылыми журналы. – 2022. – №4 (2). – Б. 149–153.

44 Terada N., Kouge K., Taniguchi R., Ueno K., Tsutsumi H. Structure and Characterization of Insoluble Sulfur Prepared by Melt Electrospinning Method // *Nippon Gomu Kyokaishi*. – 2017. – Vol. 90, № 11. – P. 497–504.

45 Terada N., Tatsubatake T. Insoluble Sulfur // *Nippon Gomu Kyokaishi*. – 2020. – Vol. 93, No. 10. – P. 337–341. – DOI: 10.2324/gomu.93.337.

46 Wręczycki J., Bieliński D.M., Anyszka R. Sulfur/Organic Copolymers as Curing Agents for Rubber // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10, № 8. – Art. 870. – DOI: 10.3390/polym10080870.

47 Hu W., Wu L., Huang W., Luo W. Preparation and Application Evaluation of High Thermal Stability Insoluble Sulfur // *Journal of Petrochemical Universities*. – 2015. – Vol. 28, № 4. – P. 18–21.

48 Cataldo F. A study on the structure and properties of polymeric sulfur // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. – 1997. – Vol. 249, № 1. – P. 137–149. – DOI: 10.1002/apmc.1997.052490109.

49 Zharylkasyn P.M., Turebekova G.Z., Bagova Z.I., Sakibaeva S.A., Naukenova A.S., Issayeva R.A., Bimbetova G., Sagitova G.F. The impact of Tengiz sulfur on the environment as a result of open storage // *European Research: Innovation in Science, Education and Technology*. – 2016. – № 4(15). – P. 46–48.

50 Жарылкасын П.М., Раматуллаева Л.И. Ашық күйінде орналасқан күкіртті карталардың қоршаған ортаға антропогендік әсерін бағалау // «Жалпы ғылым мен білімнің жаршысы» Республикалық ғылыми журналы. – 2023. – №5 (5). – Б. 12–19.

51 Обзор технологий, методов и практики утилизации серы в России. – 2-е изд. – М.: Исследовательская группа «ИнфоМайн», 2015. – 100 с.

52 Порфирьева Р.Т. *Химическая технология серы: учебное пособие*. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2010. – 78 с.

- 53 Дик Дж.С. (ред.). Технология резины: Рецептuroстроение и испытания. Практическое руководство / пер. с англ.; под ред. В.А. Шершнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
- 54 Tengizchevroil LLP. Q1 2026. Facts and Figures. – Atyrau: Tengizchevroil, 2026.
- 55 Жарылкасын П.М., Раматуллаева Л.И. Ашық күйінде орналасқан күкіртті карталардың қоршаған ортаға антропогендік әсерін бағалау // «Жалпы ғылым мен білімнің жаршысы». – 2023. – №5 (5). – Б. 12–19.
- 56 Жарылкасын П.М., Раматуллаева Л.И. Күкіртті карталарда ашық сақтау кезіндегі қоршаған ортаға ықтимал әсері // «Жалпы ғылым мен білімнің жаршысы» республикалық ғылыми журналы. – 2022. – №4 (2). – Б. 149–153.
- 57 Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика. Том 1. Каучуки и ингредиенты. – М.: Техинформ, 2012. – 744 с.
- 58 Zhang Y., Glass R.S., Char K., Pyun J. Recent advances in the polymerization of elemental sulphur, inverse vulcanization and methods to obtain functional Chalcogenide Hybrid Inorganic/Organic Polymers (CHIPs) // Polymer Chemistry. – 2019. – Vol. 10. – P. 4078–4105. DOI: 10.1039/C9PY00636B.
- 59 Lee T., Dirlam P.T., Njardarson J.T., Glass R.S., Pyun J. Polymerizations with Elemental Sulfur: From Petroleum Refining to Polymeric Materials // Journal of the American Chemical Society. — 2022. — Vol. 144, No. 1. — P. 5–22. — DOI: 10.1021/jacs.1c09329.
- 60 Шашок Ж.С. Технология эластомерных материалов. Каучуки специального назначения: учебное пособие. – Минск: БГТУ, 2018. – 128 с.
- 61 Huntink N.M. Durability of Rubber Products: Development of New Antidegradants for Long-Term Protection. – Enschede: University of Twente, 2003.
- 62 Blow C.M., Hepburn C. Rubber Technology and Manufacture. – 2nd ed. – London: Butterworth Scientific, 1982.
- 63 Кербер М.Л., Буканов А.М. и др. *Физические и химические процессы при переработке полимеров*. – М.: Научные основы и технологии, 2013. – 320 с.
- 64 ASTM E1252-98(2021). Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis. – ASTM International, 2021. DOI: 10.1520/E1252-98R21.
- 65 ГОСТ ISO 2393-2016. Смеси резиновые для испытаний. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и процедуры.
- 66 ГОСТ 12535-84. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре.
- 67 ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.
- 68 ГОСТ 23326-78. Резина. Методы определения сопротивления раздиру.
- 69 ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А.
- 70 ГОСТ 267-73. Резина. Методы определения плотности.
- 71 Riggs J.B., Himmelblau D.M. Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering. 9th ed. Pearson, 2022. 1024 p.

72 Phrommedetch S., Pattamaprom C. Preparation of purified spent coffee ground and its reinforcement in natural rubber composite // *Arabian Journal of Chemistry*. -2022. - Vol. 15. -103917 p. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.103917.

73 Ferruti F., Carnevale M., Giannini L., Guerra S., Tadiello L., Orlandi M., Zoia L. Mechanochemical Methacrylation of Lignin for Biobased Reinforcing Filler in Rubber Compounds // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. - 2024. - Vol. 12, No. 37. — P. 14028–14037. DOI: 10.1021/acssuschemeng.4c05036.

74 Value-Addition of Wastes from Petroleum Refining Process: Sulfur-Rich Polymers for Sustainable and High-Performance Optical and Energy Applications // *Accounts of Materials Research*. - 2024. DOI: 10.1021/accountsmr.4c00039.

75 Dutta A., Satpathi H., Anjana K., Das S.K., Dasgupta S., Mukhopadhyay R. Studies on Dispersion of Insoluble Sulfur in Passenger Car Radial Belt Skim Compound // *Organic Polymer Material Research*. - 2023. - Vol. 5, № 1. - P. 15–24. DOI: 10.30564/opmr.v5i1.5811.

76 Kandula V.R., Shaikh L., Samanta G. Utilization of Quality by Design, Kinetic Modeling, and Computational Fluid Dynamics for Process Optimization and Scale-Up // *Organic Process Research & Development*. - 2023. DOI: 10.1021/acs.oprd.3c00015.

77 Imtiaz H.F. A Framework for Upscaling of Emerging Chemical Processes Based on Thermodynamic Process Modeling and Simulation // *ChemEngineering*. - 2024. -Vol. 8, № 3. - Art. 46. DOI: 10.3390/chemengineering8030046.

78 King-Poole C., Thérien-Aubin H. Sulfur-Rich Polymers Coatings // *Advanced Functional Materials*.- 2024. - Vol. 34, No. 44. - Art. 2405608. DOI: 10.1002/adfm.202405608.

79 Diniz V., Mohamud A., Rahman F.T., Rana H.T., Ogunwoolu N.A., Crick C.R. Inverse vulcanized sulfur polymers: A greener and cost-effective alternative to conventional polymers - A cradle-to-gate life cycle analysis // *Journal of Cleaner Production*. - 2025. - Vol. 524. - Art. 146507. DOI: 10.1016/j.jclepro.2025.146507.

80 Mirata M., Lindfors A., Kambanou M.L. A business value framework for industrial symbiosis // *Journal of Industrial Ecology*. - 2024. - Vol. 28. - P. 1541–1553. — DOI: 10.1111/jiec.13545.

ҚОСЫМША А
ҚР №2980 пайдалы моделіне патент



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 2980
(51) C08L 7/00 (2006.01)
C08G 77/392 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2017/0828.2

(22) 08.12.2017

(45) 23.07.2018, бюл. №27

(72) Бишимбаева Гаухар Козыкесевна; Сакибаева Сауле Абдразаковна; Туребекова Гаухар Захияевна; Налибаева Арайлым Муратовна; Жарылкасын Перизат Муратқызы; Кыдырбаева Улдана Орманқызы

(73) Акционерное общество "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского"

(56) Технологический регламент №429 Ш-86: Производство легковых шин, АО «Inkomtyaier»

(54) **РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ НАПОЛНИТЕЛЬНОГО ШНУРА**

(57) Предлагаемая полезная модель относится к шинной промышленности, а именно, к составам резиновой смеси для шин, применяемых в наполнительном шнуре борта легкой автопокрышки.

Технической задачей предлагаемой полезной модели является разработка состава резиновых смесей наполнительного шнура борта,

обеспечивающего их высокую прочность и твердость.

Техническим результатом предлагаемой полезной модели является повышение прочности и твердости.

Это достигается тем, что резиновая смесь для шин наполнительного шнура на основе СКИ-3, содержащая сульфенамид М, сантогард PV1, белила цинковые, кислоту стеариновую, канифоль сосновую, смолы углеводородные, пластификатор нефтяной масло ПН-6ш, модификатор РУ, диафен ФП, БС-120, технический углерод П-234, дополнительно содержит очищенную тенгизскую серу при следующем соотношении ингредиентов, масс.ч.: СКИ-3-100; сульфенамид М-1,5; сантогард PV1-0,3; белила цинковые - 8,0; кислота стеариновая - 1,0; канифоль сосновая - 2,0; смолы углеводородные - 4,0; пластификатор нефтяной масло ПН-6ш - 3,0; модификатор РУ-2,5; диафен ФП-0,5; БС-120-10,0; технический углерод П-234-50,0; очищенная тенгизская сера - 1,5-4,5.

(19) KZ (13) U (11) 2980

Предлагаемая полезная модель относится к шинной промышленности, а именно, к составам резиновой смеси для шин, применяемых в наполнительном шнуре борта легковой автопокрышки.

Известна резиновая смесь состава (масс.ч.): СКМС-30АРКМ-15 (100); сера (2); алтас (2,5) оксид цинка (5); стеариновая кислота (1); сульфенамид М (1,4); апетонапил Р, РС (1,0); технический углерод ПМ-100 (50) (Онищенко З.В. Модификация эластомеров соединениями с эпоксидными, гидроксильными и аминогруппами. Темат. Обзор. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1984).

Недостатками данной резиновой смеси является использование в ее составе серы, которая имеет различные примеси (химически неоднородная), а также низкие физико-механические свойства полученных из нее шин.

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемой полезной модели является резиновая смесь для наполнительного шнуса борта легковой автопокрышки, состоящая из: СКИ-3; серы технической; сульфенамида М; сантогарда РV1; белил цинковых; кислоты стеариновой; канифоли сосновой; смол углеводородных; пластификатора нефтяного масла ПН-6ш; модификатора РУ; диафена ФП; БС-120; технического углерода П-234 (Технологический регламент №429 Ш-86: Производство легковых шин, АО «Inkomtayier»).

Недостатками данной резиновой смеси для наполнительного шнуса борта является использование в ее составе серы технической, экспортируемой из-за рубежа, а также низкие прочностные свойства и недостаточная твердость, полученных из нее шин.

Технической задачей предлагаемой полезной модели является разработка состава резиновых смесей наполнительного шнуса борта, обеспечивающего их высокую прочность и твердость.

Техническим результатом предлагаемой полезной модели является повышение прочности и твердости.

Это достигается тем, что резиновая смесь для шин наполнительного шнуса на основе СКИ-3, содержащая сульфенамид М, сантогард РV1, белила цинковые, кислоту стеариновую, канифоль сосновую, смолы углеводородные, пластификатор нефтяной масло ПН-6ш, модификатор РУ, диафен ФП, БС-120, технический углерод П-234, дополнительно содержит очищенную тенгизскую серу при следующем соотношении ингредиентов, масс.ч.: СКИ-3-100; сульфенамид М-1,5; сантогард РV1-0,3; белила цинковые - 8,0; кислота стеариновая - 1,0; канифоль сосновая - 2,0; смолы углеводородные - 4,0; пластификатор нефтяной масло ПН-6ш - 3,0; модификатор РУ-2,5; диафен ФП-0,5; БС-120-10,0; технический углерод П-234-50,0; очищенная тенгизская сера - 1,5-4,5.

Очищенная тенгизская сера получена на основе отхода нефтедобывающей промышленности комовой серы и относится к вулканизирующим агентам, применяется в виде порошка.

Пример 1. Смешение ингредиентов осуществляют в резиносмесителе периодического действия двухстадийным методом. На первой стадии вводят в резиносмеситель все ингредиенты, кроме серы. После окончания первой стадии смешения (продолжительность около 4 минут) смесь с температурой 140-150°C выгружают на транспортер, по которому она направляется в стрейнер-гранулятор. Далее гранулы охлаждают. Охлажденные гранулы пневмотранспортером направляются в циклон и далее в расходный бункер, из которого гранулы, взвешенные на автоматических весах, по закрытому загрузочному ленточному транспортеру подаются в тот же резиносмеситель. На второй стадии вводят очищенную тенгизскую серу.

При большом объеме производства в линии устанавливают два резиносмесителя. Первую стадию смешения проводят в смесителе периодического действия РСВД-250-80, а вторую - в смесителе непрерывного действия типа «Трансфермикс» РСНД-380/450 с валковой головкой, что позволяет снизить капиталовложения, уменьшить производственные площади, интенсифицировать процесс смешения и снизить температуру смеси до 80-100°C вместо 140-150°C. Производительность смесителя РСНД-380/450 составляет 5-8 тонн в час. Резиновую смесь, выходящую из второго резиносмесителя в виде ленты, охлаждают в установке фетонного типа (УФТ), укладывают на платформу и электропогрузчиком транспортируют на склад готовых смесей.

Вулканизацию резиновых смесей проводят в вулканизационных прессах при температуре 155°C.

Резиновые смеси для наполнительного шнуса с различным содержанием очищенной тенгизской серы в заявляемых пределах готовили аналогично примеру 1.

Рецептура предлагаемых резиновых смесей для наполнительного шнуса приведена в таблице 1.

Ниже приведены пояснения названий используемых ингредиентов:

СКИ-3 - синтетический каучук изопреновый;
сульфенамид М - 2-(морфолинтио)бензтиазол,
N-оксидиэтил-2-бензтиазол-сульфенамид
сантогард РУ 1 - N-циклогексилтиофталимин;
диафен ФП - N-фенил-N-изопропил-п-фенилендиамин;
модификатор РУ - комплексное соединение резорцина с уротропином;
БС-120 - белая сажа;
технический углерод П-234 - марка технического углерода, полученного печным способом, с удельной поверхностью 234.

Таблица 1

Рецептура резиновых смесей

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас.ч.			
	прототип	Предлагаемые смеси		
		1	2	3
СКИ-3	100	100	100	100
Сульфенамид М	1,5	1,5	1,5	1,5
Сантогард PV1	0,3	0,3	0,3	0,3
Белила цинковые	8,0	8,0	8,0	8,0
Кислота стеариновая	1,0	1,0	1,0	1,0
Канифоль сосновая	2,0	2,0	2,0	2,0
Смолы углеводородные	4,0	4,0	4,0	4,0
Пластификатор нефтяной масло ПН-6ш	3,0	3,0	3,0	3,0
Модификатор РУ	2,5	2,5	2,5	2,5
Диафен ФП	0,5	0,5	0,5	0,5
БС-120	10,0	10,0	10,0	10,0
Технический углерод П-234	50,0	50,0	50,0	50,0
Очищенная тенгизская сера	-	1,5	3,5	4,5
Сера техническая	4,4	-	-	-

Физико-механические показатели резин наполнительного шнура, полученных из предлагаемых резиновых смесей, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства резин наполнительного шнура

Показатели	Резиновые смеси			
	Прототип	Предлагаемые смеси		
		1	2	3
Пластичность, у.е.	0,42	0,44	0,45	0,44
Жесткость по Дефо	690	650	660	640
Условные напряжение при удлинении 300%, МПа	11,4	11,7	11,9	11,8
Условная прочность при растяжении, МПа	24,3	23,3	25,4	25,4
Относительное удлинение, %	520	520	520	520
Сопротивление раздиру, кН/м	80	84	85	84
Твердость по Шору, у.е.	74	74	75	75

Приведенные в таблице 2 показатели свидетельствуют об увеличении прочности при растяжении и твердости резин наполнительного шнура.

Таким образом, предварительные испытания показали перспективность использования вулканизирующего агента очищенной тенгизской серы в резиновых смесях наполнительного шнура, так как он может заменить импортные дорогостоящие вулканизирующие агенты и при этом не требует изменения технологической схемы производства и вулканизации резиновой смеси.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Резиновая смесь для наполнительного шнура на основе натурального каучука НК, СКИ-3, содержащая сульфенамид М, сантогард PV1, белила цинковые, кислоту стеариновую, канифоль

сосновую, смолы углеводородные, пластификатор нефтяного масла ПН-6ш, модификатор РУ, диафен ФП, БС-120, технический углерод П-234, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит очищенную тенгизскую серу при следующем соотношении ингредиентов, масс.ч.:

СКИ-3	100
Сульфенамид М	1,5
Сантогард PV1	0,3
Белила цинковые	8,0
Кислота стеариновая	1,0
Канифоль сосновая	2,0
Смолы углеводородные	4,0
Пластификатор нефтяного масла ПН-6ш	3,0
Модификатор РУ	2,5
Диафен ФП	0,5
БС-120	10,0
Технический углерод П-234	50,0
Очищенная тенгизская сера	1,5-4,5.

Верстка А. Сарсексева
Корректор Б. Омарова

ҚОСЫМША Б

Өндіріске ендіру актісі



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ТОО «Эластополимет»

Туkenова Г.М.

«27» 08 2020г.

АКТ

О промышленных испытаниях тенгизской серы для производства резиновых изделий.

Мы, нижеподписавшиеся, от научно-исследовательской группы Раматуллаева Л.И. - к.т.н., доцент, Шапалов Ш.К. - доктор PhD, доцент, зав. кафедрой БЖ и ЗОС, Кочеров Е.Н. - к.т.н., доцент, Кенжалиева Г.Д. - к.т.н., доцент, Жарылкасын П.М. - докторант кафедры БЖ и ЗОС и представители ТОО «Эластополимет» составили настоящий акт о проведении укрупненных лабораторных и промышленных испытаний тенгизской с серы для производства резиновых изделий, в период с 01.06.2020г. по 27.08.2020г. в ТОО «Эластополимет»

Были подготовлены резиновые смеси 7 заправок по 1 кг для наполнительного шнура легковых шин, содержащих-различное количество полимерной серы.Рецепты резиновых смесей приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Рецепты резиновых смесей для наполнительного шнура легковых шин

Наименование ингредиентов	На 100 масс, частей каучука						
	Контроль ный вариант	1 вариант	2 вариант	3 вариант	4 вариант	5 вариант	6 вариант
1	2	3	4	5	6	7	8
СКИ-3	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
СКМС -30	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
АРКМ-15							
Сера техническая	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
Сера полимерная	2,00	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Сульфенамид М	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
Сантогард PVI	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Модификатор РУ	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Гепсол ХПИ	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

Белила цинковые	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Смола АФЭС	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Канифоль сосновая	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Смола углеводород ные	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Кислота стеариновая	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Масло ПН-6Ш	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Диафен ФП	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Мел природный	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Каолин	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Углерод технический П514	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00
Углерод технический П245	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00

Изготовление 1 и 2 стадий резиновых смесей производилось на лабораторных вальцах ПД 630315/315. Температура валков вальцев переднего 50-60°C заднего 60-70°C. Вальцевание проводилось на лабораторных вальцах, имеющих следующие характеристики:

Диаметр валков - 160 мм.

Длина валков - 320 мм.

Фрикция - 1:1,24.

Мощность привода - 4,6-7 кВт.

Оптимальная загрузка - 1 кг минимальная.

При проведении вальцевания смеси контролировались следующие параметры процесса:

- время вальцевания;
- зазор между валками;
- температура поверхности валков.

Очищенный и нарезанный каучук пропускался в зазоре валков до образования тонкой шкурки. Для качественной пластика смеси часто подрезали, таким образом, меняли направление деформирующего усилия.

Порядок введения ингредиентов 1 стадий проводили в соответствии с теоретическим положением: вначале вводились мягчители, сыпучие ингредиенты, активаторы, пластификаторы. Техуглерод вводился несколько раз небольшими порциями, просыпавшийся на противень техуглерод вновь вводился в смесь. Трудностей при проведении процесса смешения не отмечалось.

Очищенную тенгизскую серу и ускорители вводили на 2 стадии. Отмечено положительное влияние исследуемой серы на технологические свойства исследуемых резиновых смесей.

Тенгизская сера легко вводится в резиновую смесь. Распределение полимерной серы в смеси удовлетворительно, что не требует изменения режима вальцевания и вулканизации.

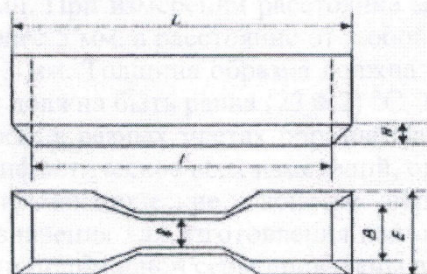
Резиновую смесь систематически подрезали в процессе смешения. Готовую смесь с вальцев получали в виде листов, полотен, заготовок. В таблице 2 приведен режим изготовления резиновой смеси на лабораторных вальцах ПД630315/315.

Таблица 2 - Режим изготовления резиновой смеси на лабораторных вальцах ПД630315/315

Наименование операции	Время, мин	
	начало перации	конец перации
1 стадия смешения		
Загрузка каучуков, пластикация	0	3
Загрузка сыпучих ингредиентов и 1/2 части технического углерода, смешение,	3	10
Загрузка пластификаторов, 1/2 части технического углерода, смешение	10	17
Снятие смеси с вальцев	17	20
Итого		20
2 стадия смешения		
Загрузка смеси 1 стадии, разогрев	0	2
Загрузка ускорителя и серы, смешение	2	5
Снятие смеси с вальцев	5	6
Итого		6

Вулканизацию образцов пластин для определения ФМП (физико-механические показатели) проводили на вулканизационном электрическом прессе RDE 800x800 по режиму 155С х20 минут.

Определение прочностных показателей вулканизатов проводили согласно ГОСТ 270-75. Для испытания отбирают образцы по допускам на размеры и наносят метки по ГОСТ 270-75. Образцы для проведения испытаний вырубают из пластин резины толщиной 2 ± 0.2 мм или 1 ± 0.2 мм.



Устанавливают заданную частоту деформации. Температуру в камере доводят до заданной. В соответствии с заданными деформациями образцов, которые определяют по длине рабочего участка, устанавливают независимо друг от друга величины динамического и статического смещения зажимов машин. Пользуясь расчетными формулам, вычисляют значения следующих показателей:

Прочность при разрыве

$$P_z$$

$$f_z = \frac{P_z}{S_0} \text{ -- ЛМПа} \quad (1)$$

S_0

где, P_z - нагрузка соответствующая удлинению в момент разрыва, Н;

P_E - нагрузка, соответствующая заданному удлинению. И.

S_0 - первоначальное состояние образца, м^2 ,

$$S_0 = b_0 \cdot h_0, \text{ед. (12)}$$

b_0 - первоначальная ширина образца, мм

h_0 - первоначальная толщина образца, мм

Относительное удлинение при разрыве, E

$$E_z = \frac{h - l_0}{l_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

l_2 -длина рабочего участка образца в момент разрыва, мм; l_2 - первоначальная длина рабочего участка, мм.

Определение твердости по Шору проводили согласно ГОСТ 263-75. Твердость резины характеризуется сопротивлением вдавливанию в резину металлической иглы или шарика - индентора под действием усилия сжатой пружины или под действием груза. Твердость определяется глубиной вдавливания иглы в образец под действием сжатой пружины при соприкосновении плоскости основания прибора с поверхностью образца. Вдавливание иглы вызывает пропорциональное перемещение стрелки по шкале прибора.

Образец для испытания представляет собой пластинку с параллельными плоскостями. При измерении расстояние между точками измерений должно быть не менее 5 мм, а расстояние от любой точки измерения до края образца не менее 13 мм. Толщина образца должна быть не менее 6 мм. Температура испытания должна быть равна $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$. Твердость измеряют не менее, чем в трех точках в разных местах образца. За результат испытания принимают среднее арифметическое всех измерений, округленное до целого числа

Физико-механические свойства вулканизатов на основе каучуков общего назначения для изготовления наполнительного шнура легковых шин с добавками полимерной серы приведены в таблице 3.

Таблица 3- Свойства вулканизатов для изготовления наполнительного шнура легковых шин

Наименование показателей	Эталон	1 -в	2-в	3 -в	4-в	5-в	6-в
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	12,0	11,2	11,2	11,8	12,1	12,1	11,8
Условное напряжение при удлинении 300%,	7,1	7,1	7,2	7,2	7,4	7,3	7,3
МПа							
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	480	482	482	495	505	507	497
Твердость по Шору А, усл. ед	77	76	78	78	78,5	78	75

Были проведены эксперименты по определению оптимального количества полимерной серы для получения вулканизатов с наилучшими эксплуатационными свойствами.

Данная Тенгизская сера может быть рекомендована для применения в резиновой промышленности в качестве вулканизирующего агента.

Раматуллаева Л.И.
к.т.н., доцент

Шапалов Ш.К.
доктор PhD, доцент,
зав. каф. БЖ и ЗОС

Кочеров Е.Н.
к.т.н., доцент

Кенжалиева Г.Д.
к.т.н, доцент

Жарылкасын П.М.
докторант

ҚОСЫМША В

Оқу үрдісіне ендіру актісі

Ф.7.07-14

СОГЛАСОВАНО:
Проректор по НР и И
ЮКУ им. М. Ауэзова
Судейменов У.С.
«02» 10 2024г.

УТВЕРЖДАЮ:
Вр.и.о. Председателя Правления-
Ректора
Бесбаев Г.А.
«02» 10 2024г.

АКТ

внедрения результатов научных исследований под докторской диссертацией Жарылкасын П.М. на тему «Разработка технологии термостойких композиционных материалов с применением нефтедобывающей отходы - тенгизская сера» выполненной в соответствии с госбюджетной НИР-21-04-04 ЮКУ им. М.Ауэзова «Исследование рисков проявления паводко-селеопасных участков на территории г.Шымкент» в учебный процесс.

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды» в 2020 – 2024г.г.

Новизной работы является в разработке новых композиционных материалов с использованием отходов серы и нефтепроизводства с месторождения Тенгиз. Это решение позволяет не только утилизировать вредные отходы, но и создать материалы с улучшенными характеристиками, такими как повышенная коррозионная стойкость и механическая прочность. Работа также имеет экологическую значимость, так как способствует снижению негативного воздействия на окружающую среду. Основные результаты были опубликованы в зарубежном научном журнале: P.M. Zharylkasyn, L.I. Ramatullaeva, Sh. Shapalov, G.D. Kenzhalieva, E.N. Kocherov, D. Zhumadullaev. Formulation of Composite Materials Containing Tengiz Sulfur-Oil Production Waste// Ecological Engineering & Environmental Technology, 2021, No.22(4), P. 66-73.

(краткое описание научных результатов)

Настоящим актом подтверждается, что результаты НИР по разработке композиционных материалов с использованием отходов серы и нефтепроизводства месторождения Тенгиз, подтвердили улучшение прочностных характеристик и коррозионной стойкости выполненные докторантом Жарылкасын П.М.

под руководством Раматуллаева Л.И.

внедрены в учебный процесс:

в лекционные занятия по дисциплине «Мұнай-газ кешеніндегі технологиялық процесстер мен өндірістердің қауіпсіздігі» в разделе «Мұнай өндеу процесстері туралы негізгі ұғымдары мен түсініктері» (лекция №7,8)

(указывается наименование дисциплины и ее разделы)

в практические занятия по дисциплине «Мұнай-газ кешеніндегі технологиялық процесстер мен өндірістердің қауіпсіздігі» для выполнения расчетов по заданию «Жаңа композициялық материалдарды әзірлеу» (практическое занятие №8)

(указывается наименование дисциплины и ее разделы)

Научный руководитель темы
Раматуллаева Л.И.

Директор ДАВ
Науkenова А.С.

Начальник отдела
координации научной деятельности
Серкебаев М.К.

Директор ДАН
Назарбек У.Б.

ҚОСЫМША Г

Оқу үрдісіне ендіру актісі

Ф.7.07-14

СОГЛАСОВАНО:
Проректор по НР и И
ЮКУ им. М. Ауэзова
Судейменов У.С.

УТВЕРЖДАЮ:
Вр. и. о. Председателя Правления-
Ректора
Бесбаев Г.А.

АКТ

внедрения результатов научных исследований подокторской диссертации Жарылкасын П.М. на тему «Разработка технологии термостойких композиционных материалов с применением нефтедобывающей отходы - тенгизская сера» выполненной в соответствии с госбюджетной НИР-21-04-04 ЮКУ им. М. Ауэзова «Исследование рисков проявления паводко-селеопасных участков на территории г.Шымкент» в учебный процесс.

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды» в 2020 – 2024г.г.

Новизной работы является в разработке технологий переработки отходов нефтепереработки для применения в резинотехнических изделиях. Исследование показывает, что переработанные отходы улучшают физико-химические свойства резины и способствуют снижению затрат на сырье. Это открывает новые перспективы для создания качественных и экологически безопасных продуктов. Основные результаты были опубликованы в зарубежном научном журнале: P.M. Zharylkasyn, L.I. Ramatullaeva, G.D. Kenzhalieva, E.N. Kocherov, Sh. Shapalov, Z.M. Kerimbekova. The Issue of Recycling Waste from the Oil Refining Industry for Use in the Production of Rubber Products // International Journal of Engineering Research and Technology. Volume 13, Number 6 (2020). P. 1210-1214.

(краткое описание научных результатов)

Настоящим актом подтверждается, что результаты НИР по переработке отходов нефтепереработки для использования в производстве резинотехнических изделий продемонстрировали эффективность предложенных технологий, улучшение физико-химических свойств резины и снижение затрат на сырье, что в свою очередь способствует созданию экологически безопасных продуктов, выполненные докторантом Жарылкасын П.М. под руководством Раматуллаева Л.И.

внедрены в учебный процесс:

в лекционные занятия по дисциплине «Қазақстан қалдықтары және оларды қажетке жарату мәселелері» в разделе «Мұнай өндіру мен өңдеудегі қалдықтарды өңдеудің негізгі әдістері» (лекция №15)

(указывается наименование дисциплины и ее разделы)

в практические занятия по дисциплине «Қазақстан қалдықтары және оларды қажетке жарату мәселелері» для выполнения расчетов по заданию «Жағдаяттық тапсырмаларды шешу». (практическое занятие №15)

(указывается наименование дисциплины и ее разделы)

Научный руководитель темы
Раматуллаева Л.И.

Директор ДАВ
Наукенова А.С.

Начальник отдела
координации научной деятельности
Серкебаев М.К.

Директор ДАН
Назарбек У.Б.