

УДК 586 98745

**УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ КАЗАХСТАНА: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕРЫ ИЗ  
ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ НЕФТЕДОБЫЧИ И ГАЗОДОБЫЧИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
ЭКОНОМИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНЫХ ВТОРИЧНЫХ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ**

Утепкалиева Аяулым Казбековна – магистрант Евразийского Национального  
Университета им.Л.Н. Гумилева.  
Научный руководитель - Шашпан Ж. А. д.т.н

Республика Казахстан продолжает разработку своих обширных запасов нефти в Тенгизском районе северо-восточной части Каспийского моря. В результате удаления сероводорода из нефти и газа, добываемых в регионе, образуется большое количество побочной серы. Отсутствие местных рынков и экономические соображения ограничивают традиционные каналы сбыта побочной серы, а накопление избытка серы становится потенциальной экономической и экологической ответственностью. Таким образом, разрабатываются новые приложения для повторного использования серы побочных продуктов, которые принесут пользу региональной экономике, включая строительство, мощение и переработку отходов.

Одним из перспективных применений является очистка и очистка ртути на казахстанском химическом заводе. За 19 лет работы хлорно-щелочного производства Павлодарского Химпрома в почву вокруг и под зданиями было захоронено более 900 тонн ртути. Сегодня институт металлургии и обогащения руд (г.Алматы) возглавляет группу по разработке и демонстрации вакуумного термического процесса извлечения ртути из почвы и концентрирования ее в виде чистой элементарной ртути, которая затем будет обработана с использованием процесса стабилизации/отверждения сернистых полимеров (SPSS). Использование серы местного производства позволит переработать малоценный промышленный побочный продукт для переработки опасных отходов и сделать его безопасным для возврата в окружающую среду, тем самым помогая решить сразу две проблемы.



*Рисунок 1. Хранение серы на объекте СП «Тенгизшевройл»*

SPSS химически стабилизирует ртуть до сульфида ртути, который имеет низкое давление пара и низкую растворимость, а затем физически инкапсулирует материал в прочную монолитную твердую серную полимерную матрицу. Таким образом, ртуть помещается в твердую форму, очень похожую на устойчивую киноварь, форму, в которой она встречается в природе. Предыдущие исследования и разработки показали, что этот процесс может успешно инкапсулировать до 33 мас.% ртути в твердом виде, при этом все еще соблюдая очень строгие нормативные стандарты для выщелачиваемой ртути (0,025 мг/л в процедуре выщелачивания с характерной токсичностью). Исследования и разработки по внедрению Казахстанской переработанной серы для вторичного применения, описанные в вышеуказанном документе, проводятся при поддержке Международного научно-технического центра (МНТЦ) и инициатив Министерства энергетики США по предотвращению распространения (DOE IPP).

После распада бывшего Советского Союза Казахстан, как и другие независимые государства, в 90-е годы начал работу по восстановлению своей экономики с нуля. Однако, в

отличие от других стран, Казахстану необходимо было эффективно использовать огромные потенциальные запасы нефти в Тенгизском регионе, прилегающем к Каспийскому морю. Возможности для освоения этих коренных природных ресурсов привлекли Международный инвестиционный капитал (например, ChevronTexaco, ExxonMobil, Eni-Agip), что позволило быстро построить и развернуть продуктивные нефтяные и газовые скважины. Например, ChevronTexaco и Национальная казахстанская компания "КазМунайГаз" сформировали партнерство, известное как Тенгизшевройл (ТШО), которое в настоящее время добывает 13 млн метрических тонн (284 000 баррелей в сутки) нефти. Казахстанская нефть и газ богаты сероводородом (H<sub>2</sub>S), который удаляется в виде элементарной серы в процессе добычи. В результате образуется огромное количество побочной серы, которая хранится в больших хранилищах (см. рис. 1).

Казахстанские нефтегазовые компании в настоящее время извлекают от 2000 до 3000 метрических тонн элементарной серы в сутки из своих продуктовых потоков (примерно 500 тонн элементарной серы извлекается на каждые 100 000 баррелей добытой нефти в Казахстане) [1]. Нынешние запасы серы на Тенгизшевройле превышают 8 миллионов тонн и достаточно велики, чтобы их можно было увидеть с космического челнока.

Министерство экологии, геологии и природных ресурсов Республики Казахстан, обеспокоенное хроническим накоплением этих "гор серы" вводит многомиллионные штрафные санкции за продолжительное хранение серы. Кроме того, по мере увеличения добычи нефти в ближайшие годы добыча серы будет расти пропорционально. Agip-KCO ожидает, что добыча серы на месторождении Кашаган вырастет до 5770 метрических тонн в сутки, а TengizChevroil планирует дополнительно построить 2400 тонн в сутки установки для управления серой из добычи кислого природного газа на месторождении Тенгиз [2].

Предвидя потенциальные проблемы, связанные с этим ожидаемым накоплением побочной серы, Eni - Agip, операционный партнер Agip-KCO, поручила мемориальному институту Баттелле провести исследование для оценки потенциальных применений избыточной серы [1]. Компания Battelle определила ряд традиционных рынков сбыта вторичной серы в Европе и США, включая фосфорные удобрения (50%), серную кислоту, моющие средства и другие химикаты, металлургическую и волокнистую промышленность, производство красок, резиновых изделий, бумаги и фармацевтических препаратов. Отсутствие местных рынков сбыта и затраты, связанные с транспортировкой серы на отдаленные рынки, делают эти варианты менее привлекательными в Казахстане. Поэтому основное внимание в исследовании уделялось применению, которое имело бы коммерческую выгоду для местной экономики, например, использованию асфальта и бетона на основе серы для мощения, строительства и переработки отходов.

Серу можно использовать для дополнения нефтяного битума в асфальтобетонных покрытиях. До 50% по массе асфальтобетонного вяжущего в асфальтобетоне можно заменить элементарной серой. Это позволило бы Казахстану, России и другим странам бывшего Советского Союза легко расширить выпуск своей продукции асфальтобетонные заводы и оказать помощь общерегиональным усилиям по модернизации дорожной инфраструктуры. Кроме того, использование серы в асфальтобетоне не требует каких-либо специальных добавок, и обычное асфальтобетонное дорожное оборудование может продолжать использоваться, поскольку температура асфальтобетонного вяжущего обычно поддерживается выше температуры плавления серы.



*Рисунок 2. Демонстрация модифицированного серой бетонного дорожного полотна на Тенгизе*

В дополнение к использованию серы в асфальтобетоне, модифицированная полимером сера может быть использована в качестве 100% замены портландцементного связующего в бетоне. Свойства модифицированного полимером бетона сравнимы с бетоном на основе Портленда. Модифицированный полимером бетон уже является специализированным бетоном в Канаде и Соединенных Штатах и признан американским институтом бетона. В 2002 году компания KCI Interconnect (KCI), JSV, координировала крупномасштабный демонстрационный проект на Тенгизе по установке 560-метрового участка дорожного полотна с использованием стандартного асфальтобетонного завода и 2000 тонн сернистой бетонной смеси (Рис. 2). Совсем недавно компания Rockbinder завершила демонстрацию сернистого асфальта в Атырау, нефтяной столице Казахстана.

Эти демонстрационные проекты помогли открыть двери для новых возможностей вторичного конечного использования серы в Казахстане и соседних странах и определили области для дальнейших инженерных исследований и разработок. Например, крупномасштабное производство сернистого полимера в Казахстане потребует специализированного оборудования для точного контроля параметров смеси. Для обеспечения оптимальной производительности и безопасности традиционное оборудование для укладки асфальтобетона необходимо будет модифицировать для уменьшения выбросов пахучих веществ. В то время как текущая рецептура сернистого полимера была успешно продемонстрирована, дополнительные исследования и разработки могут выявить новые рецептуры, которые снижают общую стоимость и улучшают производительность.

Элементарная сера – это термопластичный материал, который может быть расплавлен при температуре 119°C, смешан с наполнителем и затем охлажден с образованием твердого продукта. Горное бюро США определило, что он может быть прореагирован с добавлением небольшого количества органических модификаторов с образованием сернистого полимерного цемента (SPC), который обладает повышенной прочностью и долговечностью по сравнению с элементарной серой [5]. В сочетании с наполнителем SPC может использоваться вместо обычного гидравлического (например, портландцементного) цементного бетона для строительных целей. К ним относятся заливаемые бетонные опоры, полы, стены, резервуары и т. д. а также предварительно отлитые бетонные изделия, такие как дорожные ограждения и ограждения, железнодорожные шпалы, бордюры, блоки/стены и т.д.) Дополнительные потенциальные области применения включают изготовление синтетического наполнителя для формирования подстилающего слоя дорожного полотна и для использования при формировании искусственных рифов на объектах нефтедобычи в

Каспийском море. В этих применениях сернистый полимер нагревается выше температуры расплава, смешивается с песком или каменным заполнителем, а затем охлаждается с образованием бетона. Бетон SPC обладает высокой прочностью на сжатие и устойчив к воздействию агрессивных химических сред, поэтому он идеально подходит для использования на объектах химического производства. В отличие от обычного гидравлического цемента, бетоны SPC не требуют воды для смешивания и отверждения и поэтому подходят для использования в засушливых условиях.

Развитие потенциала по производству жизнеспособных вторичных продуктов конечного использования из побочного продукта серы позволит снизить негативную экономическую ответственность, связанную с безопасным хранением и/или утилизацией серызапасы серы и генерировать потенциальный положительный доход по мере разработки приложений для SPC. Затраты на производство и доставку этих продуктов будут сведены к минимуму в зависимости от наличия сырья и местного производства.

При поддержке Министерства энергетики США бруксейвенская Национальная лаборатория (BNL) впервые применила SPC для восстановления окружающей среды и управления отходами, включая обработку широкого спектра опасных, радиоактивных и смешанных отходов [6-10]. SPC может быть использован для простой физической инкапсуляции отходов (МИКРОКАПСУЛЯЦИЯ SPC) и был продемонстрирован для обработки радиоактивных и смешанных отходов, загрязненных золой, почвой, шламом и концентратами испарителей. В предыдущей попытке спонсируемой США Агентство по охране окружающей среды BNL установило целесообразность использования Казахской серы для производства серного полимерного цемента (СПЦ) и ее использования для инкапсуляции отходов [8]. Стабилизацияотверждение сернистых полимеров (SPSS) - это связанный с ними процесс, который химически стабилизирует и физически инкапсулирует отходы. Последний способ был разработан совсем недавно специально для обработки элементарной ртути и загрязненной ртутью почвы, осадка и мусора. Полученный конечный продукт в виде отходов долговечен в условиях длительного захоронения и успешно иммобилизует загрязняющие вещества из окружающей среды.

SPSS - это двухэтапный процесс. На первой стадии ртуть и/или загрязненные ртутью материалы вступают в реакцию с SPC и другими реагентами с образованием сульфида ртути, который имеет низкое давление паров и низкую растворимость. Стабилизированный ртутный продукт представляет собой диспергируемый порошок, который затем нагревается с помощью SPC с образованием однородной расплавленной смеси. При охлаждении продукт физически инкапсулируется в твердый кирпичный материал. Конечный продукт не диспергируется и удерживает ртуть от выхода в газовой фазе или выщелачивания в грунтовых водах. Предыдущие исследования и разработки показали, что этот процесс можетуспешно инкапсулируют до 33 мас.% ртути в твердом виде, при этом все еще соблюдая очень строгие нормативные требования к выщелачиваемой ртути (0,025 мг/л в процедуре выщелачивания токсичных характеристик)[10]. Экспериментальнаятехнологическаясистема SPSS показананарисунке3.



Рисунок 3. Опытно-промышленное технологическое оборудование SPSS, установленное на BNL

Потенциальные возможности использования SPC для строительства, мощения и химического/промышленного применения начинают появляться, чтобы помочь компенсировать потребность в недорогих строительных материалах и модернизации инфраструктуры в экономике Казахстана. Дальнейшая реализация строительных заявок на переработку серы в Казахстане является одной из задач текущего проекта.

### Список используемой литературы

1. Биал Р.У., и Ж.М.Неф «Разработка программы модифицированного серой бетона и асфальта для Agir-KCO» (Казахстан), внутренний отчет Epi-Agir
2. Журнал "Нефть и ГАЗ", 23 декабря 2018 г., стр. 30
3. Калб Д. П., И. Н. Хейзер, и П. Коломбо, «Модифицированная сера цемент заключения смешанных отходов, загрязненных сжигания пепел, утилизация отходов» том. 11, № 3, стр. 147-153, Нью-Йорк, 1991
4. Калб Д.П., Милиан Л.Ш., Июм С.П., «Исследование обрабатываемости использования серы побочных продуктов в Казахстане для стабилизации опасных и радиоактивных отходов», труды симпозиума Американского химического общества по новым технологиям в управлении опасными отходами IX, Питсбург, Пенсильвания, 15-17 сентября 1997 г.
5. Калб П.Д., Д.Д.Меламед, Б.Пател, М.Фухрман, «Обработка ртуть содержащих отходов» патент США № 6,399,849, 4 июня 2002 г.
6. Калб, П. Д. и П. Коломбо, «Модифицированное затвердевание сернистого цемента низкоуровневых отходов», BNL-51923, Брукхейвенская Национальная лаборатория, Аптон, Нью-Йорк, октябрь 1985 года.
7. Коломбо П.П., Калб Д.Б. и Ж.Х.Хейсер «Способ инкапсуляции и стабилизации радиоактивных опасных и смешанных отходов», патент США № 5,678,234, 14 октября 1997 г.
8. Левин Р., М., и Г.Ж. Валас «Минерально-сырьевая промышленность Содружества Независимых Государств», 2015; USGS, 2001
9. Обер Ж.А., Январь, 2001. Геологическая служба США, Вашингтон, округ Колумбия.

10. Суливан Т.А. и У.С. Би «Разработка и испытания превосходного серьезного бетона», отчет о расследованиях 8160, Горное бюро, Министерство внутренних дел США, Вашингтон, округ Колумбия, 1976
11. Чердабаев А.Ш., Шашпан Ж.А Серные композиционные материалы.- Алматы: АянЭдет, 2005.- 108 с.
12. Шашпан Ж.А. Вяжущие на основе попутной серы Тенгизского нефтегазоперерабатывающего завода // Вестник НИИСтромпроекта. -2004.- № 4.- С. 82-86.
13. Шашпан Ж.А. Оптимальные составы мелкозернистых серных бетонов // Вестник НИИСтромпроекта.- 2008.- № 3-4 .- С. 38-43
14. Шашпан Ж.А. Серные бетоны из техногенного сырья Западного Казахстана // Вестник НИИСтромпроекта.-2004.- № 4.- С.87-91.
15. Шашпан Ж.А., Нурбатуров К.А., Чердабаев А.Ш., Де И.М. Технология материалов специального назначения на основе серы, извлекаемой при очистке нефти и газа Тенгизского месторождения // Вестник НИИСтромпроекта.-2006.- № 6 (11).- С.7-12.
16. Янин Е. П., Небес С. С., Ильющенко М. А., «Ртутное загрязнение окружающей среды хлорщелочного завода в Павлодаре, Казахстан», биогеохимия и геохимическая Экология: избранные доклады 2-й российской научной школы «Геохимическая Экология и Биогеохимическое изучение таксонов биосферы», 25-29 января 1999 г., Москва. – М.: ГЕОХИ, 2001, с. 90-97.