

Research Group



Info Mine 

Объединение независимых консультантов и экспертов
в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности

**Исследование методов,
способов и практики
утилизации серы в России**

Демонстрационная версия

**МОСКВА
Февраль, 2008**

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
I. Мировой опыт утилизации серы.....	17
II. Методы и способы утилизации серы.....	25
II.1. Выпуск строительных материалов (серобетон, сероасфальт, производство цемента на основе серы, пропитка серой).....	25
II.2. Использование серы для выпуска новых видов минеральных удобрений и средств защиты растений.....	46
II.3. Применение серы и ее композиций в качестве добавок к маслам и полимерам.....	50
II.4. Производство особо чистой серы.....	54
II.5. Переработка серы и ее соединений в сульфиды и полисульфиды.....	56
III. Методы и способы хранения серы.....	62
III.1. Опыт хранения серы на различных предприятиях России.....	62
IV. Организации России, занимающиеся вопросами утилизации серы.....	63
IV.1. ООО "ВНИИГАЗ" (Москва).....	63
IV.2. ГУП НИИЖБ (Москва).....	65
IV.3. Государственный научный центр РФ "Гинцветмет" (Москва).....	67
IV.4. Инновационный центр "Химические технологии и оборудование" (Республика Башкортостан, Уфа).....	69
IV.5. Норильский индустриальный институт (Норильск).....	72
IV.6. Казанский государственный технологический университет (Республика Татарстан, Казань).....	75
V. Предприятия России, реализующие (предполагающие внедрять) методы утилизации серы.....	77
V.1. ООО "Астраханьгазпром", ООО "СП Интер-S" (Астрахань).....	77
V.2. Заполярный филиал ОАО "ГМК "Норильский никель" (Норильск).....	80
V.3. ОАО "Среднеуральский медеплавильный завод" (Ревда, Свердловская обл.).....	83
V.4. СП "Берлек" ОАО "Башкортостаннефтезаводстрой" (Республика Башкортостан, Уфа).....	85
V.5. ООО "Экология" (Республика Татарстан, Нижнекамск).....	87
VI. Выводы. Прогноз внедрения методов утилизации серы в России.....	88
Приложение 1: Адресная книга организаций, занимающихся утилизацией серы	
Приложение 2: Адресная книга предприятий, реализующих методы утилизации серы	

СПИСОК ТАБЛИЦ

Таблица 1: Условная классификация различных форм элементарной серы	8
Таблица 2: Прочностные характеристики серобетона и бетона на основе цемента	31
Таблица 3: Свойства серного бетона.....	32
Таблица 4: Сводная таблица показателей физико-механических свойств асфальтобитумных смесей	37
Таблица 5: Физико-механические свойства бетона до и после пропитки серой и ММА	39
Таблица 6: Физико-механические свойства цементного раствора до и после пропитки раствором серы.....	40
Таблица 7: Угол естественного откоса смеси газовая сера – бентонит в зависимости от их соотношения	49
Таблица 8: Урожайность и качество картофеля под воздействием модифицированной газовой серы.....	49
Таблица 9: Значение времени термостабильности ПВХ-композиций	50
Таблица 10: Физико-механические свойства полисульфидов.....	59
Таблица 11: Свойства битумсульфидных вяжущих	60
Таблица 12: Состав серобетонов, предложенный Норильским индустриальным институтом, и их характеристики.....	72
Таблица 13: Зависимость снижения прочностных характеристик серобетонов от их водонасыщения.....	73
Таблица 14: Значения коэффициентов прочности серных бетонов при воздействии мороза	73
Таблица 15: Физико-механические характеристики серобетона оптимального состава	74

СПИСОК РИСУНКОВ

Рисунок 1: Технологическая схема производства полисульфидов из серы и отходов силикагеля и материалов на их основе.....	57
Рисунок 2: Технологическая схема производства полисульфидных и битумполисульфидных вяжущих	58

АННОТАЦИЯ

Настоящий отчет посвящен исследованию методов, способов и практики утилизации серы в России. Отчет состоит из 6 частей, содержит 91 страницу, в том числе 2 рисунка, 15 таблиц и приложения.

Методологически работа выполнялась в 2 этапа – "кабинетные" исследования и "полевая" деятельность. На первом этапе были проанализированы многочисленные источники информации, прежде всего данные государственных органов. Также были привлечены данные предприятий, использована база данных "ИнфоМайн", материалы СМИ и Интернета.

На втором этапе обобщенные данные подтверждались и уточнялись путем телефонных опросов специалистов рассматриваемых в этом отчете предприятий.

В первой главе отчета приведены сведения о мировом опыте утилизации серы.

Вторая глава отчета посвящена существующим методам и способам утилизации серы.

В третьей главе отчета приводятся данные о методах и способах хранения серы.

В четвертой главе приведены сведения о российских организациях, занимающихся вопросами утилизации серы.

В пятой главе отчета рассматриваются предприятия, реализующие (предполагающие внедрять) методы утилизации серы.

В шестой главе отчета приводится прогноз внедрения методов утилизации серы в России.

В приложении приведены адреса и контактная информация предприятий, занимающихся вопросами утилизации серы в России.

ВВЕДЕНИЕ

Сера представляет собой достаточно распространенный в природе химический элемент, среднее содержание которого в земной коре составляет 0,05% по массе, в воде морей и океанов – 0,09%. Сера и ее соединения существуют в твердом, жидком и газообразном состоянии. Наиболее широко представлена твердая (самородная) сера и ее минералы – сульфиды металлов, такие как пирит (FeS_2), халькопирит (CuFeS_2), галенит (PbS), сфалерит (ZnS), а также сульфатные породы – барит (BaSO_4) и гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Газообразные соединения серы, представленные сероводородом (H_2S), несколько уступают по распространенности твердым соединениям. Наименее встречаемы в природе жидкие соединения серы, представляющие собой сероорганические соединения нефти.

По физическим свойствам сера представляет собой твердое кристаллическое вещество, устойчивое в виде двух модификаций: ромбической α -S лимонно-желтого цвета плотностью 2,07 г/см³ (температура плавления 112,8°C), и моноклинной β -S медово-желтого цвета плотностью 1,97 г/см³ (температура плавления 119,3°C). Обе эти формы построены из неплоских восьмичленных циклических молекул S_8 в виде короны, причем различие между ними заключается в различной взаимной ориентации молекул в кристаллической решетке.

Сера является плохим проводником тепла и электричества. В воде вещество практически нерастворимо; плохо растворяется оно и в этаноле, гексане и гептане, несколько лучше – в толуоле и бензоле. Лучшими растворителями серы служат жидкий аммиак (под давлением), сероуглерод (CS_2) и монохлорид серы (S_2Cl_2).

Химические свойства серы обусловлены ее переменной валентностью, в связи с чем в зависимости от условий соединения выступает то в качестве окислителя, то восстановителя.

Сера – достаточно активный неметалл, способный соединяться практически со всеми химическими элементами, за исключением N_2 , I_2 , Au, Pt и инертных газов. В присутствии CO_2 на воздухе при температуре выше 300°C сера образует окислы: SO_2 – сернистый ангидрид и SO_3 – серный ангидрид, из которых получают, соответственно, сернистую и серную кислоты, а также их соли – сульфиты и сульфаты. В обычных условиях сера соединяется с F_2 , при нагревании взаимодействует и с Cl_2 . С бромом S образует только S_2Br_2 , иодиды серы неустойчивы.

С водородом при нагревании (150-200°C) сера образует сероводород H_2S и в небольшом количестве сульфаны общей формулой H_2S_n . Известны и многочисленные сероорганические соединения.

При повышенной температуре сера взаимодействует с металлами, образуя соответствующие сернистые соединения (сульфиды) и многосернистые металлы (полисульфиды). При температуре 800-900°C пары S реагируют с углеродом, образуя сероуглерод CS_2 .

Более половины получаемой в мире серы применяется для производства серной кислоты, около 25% выпускаемого вещества используется при выпуске серных солей (главным образом, сульфитов). Оставшаяся же часть продукта находит применение в резинотехнической промышленности (в качестве

вулканизирующего агента), в сельском хозяйстве (для борьбы с болезнями растений, прежде всего, винограда и хлопчатника), при производстве красителей, пигментов и люминофоров, искусственного волокна, спичек и взрывчатых веществ. Применяется сера и в медицине, ее добавляют в некоторые мази, которыми лечат заболевания кожи.

Соединения серы по отрицательному воздействию на окружающую среду занимают одно из первых мест среди загрязняющих веществ. Около 96% серы поступает в атмосферу в виде SO_2 , остальное количество приходится на долю сульфатов, H_2S , CS_2 , COS и других соединений. Помимо негативного экологического воздействия, элементарная сера в виде пыли раздражает органы дыхания, слизистые оболочки, а также вызывает экземы. ПДК в воздухе составляет $0,07 \text{ мг/м}^3$.

Многие свойства серы, а, следовательно, и области применения зависят от способа получения, формы серы, от содержания примесей и условий хранения. Условная классификация различных форм элементарной серы отображена в таблице 1.

Таблица 1: Условная классификация различных форм элементарной серы

Товарные (выпускные) формы	Специализированные формы	
	Препаративные формы	Препарированные формы
комовая	коллоидная	серноэнтомологические обратные эмульсии
гранулированная	коллоидная паста	
жидкая	смачивающийся порошок	серные мази
молотая порошковая	"известково-серный отвар"	композиции сера - полиэтилен
осажденная	полисульфид кальция и его модифицированные формы	
серный цвет	механо-активированная	композиции сера – серосодержащие полимеры
медицинская	ультра-сера	
чешуированная	серо-бентонит	
пластинчатая (плиточная)	сера для вулканизирующих систем	
в отливках (черенковая)	полимерная композиционная	модифицированные связующие для серобетона
полимерная	сополимерная модифицированная	
особой чистоты	концентрат эмульсии	
легированная	аэрозольная	

Источник: Инновационный центр "Химические технологии и оборудование"

Известные формы серы можно разделить на три основных формы – **товарную** (производимые товарные продукты) и специализированные, т.е. ориентированные на конкретные области применения, **препаративную** и **препарированную**.

Товарные (выпускные) формы серы

Следует отметить исключительное разнообразие товарных форм серы. Столь широкий спектр отражает различное происхождение серы (природная, попутная и т.д.), особенности технологии выделения или очистки, области применения. В настоящее время основными считаются комовая, гранулированная и жидкая формы серы.

Достоинства *комовой серы* – простота технологии приготовления, состоящей из разлива и затвердевания жидкой серы на бетонированной площадке с последующим взламыванием блоков серы высотой до 3 м, укладкой в штабеля и погрузкой на транспорт. Основной недостаток – потери до 3% при операции экскаваторного рыхления блоков серы, сопровождающейся образованием пылевидных фракций. При открытом хранении блоков возможно также загрязнение продукта (увеличение зольности) и увлажнение, что уменьшает сортность серы. Технология получения комовой серы наиболее пригодна в практике длительного хранения серы в блоках размером 100*50*8÷10 м (практикуется в Канаде) в сочетании с защитой от атмосферных загрязнений.

Гранулированная сера, хотя и требует специальной техники получения, относится к разряду более предпочтительных форм. Среди ее достоинств – удобство и безопасность при хранении и транспортировке (любым видом транспорта), низкие потери, улучшение санитарно-гигиенических условий труда и культуры производства. Варьирование технологических приемов гранулирования (воздушное, в кипящем слое, водяное) позволяют регулировать размеры от 0,5 до 6 мм и форму гранул (зерна, окатыши, капсулы, шарики и др.). Считается, что лучшей геометрической формой хрупкой твердой серы является сферическая, отличающаяся наиболее благоприятным соотношением массы и объема и наибольшей прочностью (наименьшая возможность срабатывания эффекта рычага, увеличивающего разрушающие силы). Особенно стоит выделить процесс гранулирования по принципу последовательной надстройки слоев на затравливающем ядре. Требуемый размер гранул (3-4 мм) достигается многократным прохождением растущих частиц через распыляемую жидкую среду, причем температурно-временной контроль обеспечивает эффективное сплавление наносимых слоев с предыдущими, т.е. монолитизацию гранул.

Растущим спросом пользуется *жидкая сера* как первичная форма, имея в виду базовое производство (способ Клауса) и приготовление из нее других форм. Особенно это касается крупнотоннажных потребителей и перевозки на сравнительно небольшие расстояния (до 800-1000 км), когда затраты энергии на поддержание серы в расплавленном состоянии меньше, чем при ее плавлении на месте потребления. Значительные капиталовложения и энергетические затраты, связанные с хранением, транспортировкой, разгрузкой жидкой серы, а также с проблемой накопления статического электричества в процессе транспортировки, компенсируются высокой чистотой продукта,

невозможностью его загрязнения, отсутствием потерь и высокой культурой производства.

Помимо трех вышеуказанных форм серы существуют и другие выпускные формы, имеющие или ограниченное применение, или играющие важную роль в получении специальных видов серы. Размолот (дроблением) комовой серы в среде инертного газа получают *молотую серу* определенного гранулометрического состава для шинной и резинотехнической промышленности, сельского хозяйства. Эффективность применения молотой серы во многом определяется степенью ее дисперсности или тонины помола, которая, в свою очередь, зависит от структурных особенностей исходной комовой серы – наличия полимерной (из-за быстрого охлаждения жидкой серы) и моноклинной аллотропных модификаций, ухудшающих способность исходной серы к измельчению и вызывающих комкование молотой серы. На практике для улучшения способности к измельчению рекомендуется вводить в жидкую среду перед ее застыванием и получением комовой серы легко разлагающиеся при 20-120°C соли, например, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в количестве 0,005-0,01%. Другой неблагоприятный фактор – комкование порошка серы в процессе размолы – также определяется предысторией комовой серы и может быть значительно снижен введением некоторых минеральных добавок – аэросила или каолина (0,1-0,2% от массы серы).

Увеличение тонины помола до 5 мкм увеличивает смачиваемость серы водой и превращает молотую серу из товарной формы в промежуточную для получения препаративной формы – *смачивающегося порошка для сельского хозяйства* и *тонкодисперсного порошка в гранулированном виде для шинной промышленности*.

Повышение дисперсности при высоком качестве серы может быть достигнуто при получении *осажденной серы* – мельчайшего аморфного порошка бледно-желтого цвета. Для этого серосодержащий материал или комовая сера обрабатываются известковым молоком с образованием полисульфида кальция, который после фильтрации подкисляется соляной кислотой. Выпавшая сера (близкая к коллоидному состоянию) обезвоживается на центрифуге и сушится. Способ не получил развития из-за высокой стоимости получаемого продукта, однако ограничение его первой стадией (обработка известковым молоком) позволяет получать многофункциональную препаративную форму серы.

Близкими к осажденной сере свойствами характеризуются *серный цвет* – продукт возгонки серы в виде мельчайших частичек, представляющих нерастворимую в CS_2 смесь циклических и линейных молекул, и *медицинская сера* – продукт тонкого помола серы высокой чистоты в токе инертного газа или мокрого измельчения в присутствии смачивающих поверхностно-активных веществ. Медицинская сера в виде препаративных форм используется в производстве фармацевтических и косметических препаратов.

Ряд способов формирования серы представляют интерес с точки зрения простоты и возможности варьирования формы частиц продукта. К ним

относятся *чешуированная сера* (чешуйки толщиной 0,5-2 мм, образующиеся при срезании застывшей серы с поверхности барабана-кристаллизатора, частично погруженного в жидкую среду и вращающегося с определенной скоростью), *пластинчатая или плиточная форма* (кристаллизация серы на охлаждаемой поверхности движущейся стальной ленты с образованием монолитного слоя, ломающегося под действием тяжести на пластины до 5 мм толщины) и *сера в отливках или черенковая*, получаемая при разливе жидкой серы в специальные охлаждаемые формы. Во всех перечисленных случаях проявляется хрупкость серы (образование мелочи и пыли), устраняемая в более совершенных препаративных и препарированных формах.

К числу сравнительно новых и сложных форм серы относится ее *полимерная модификация*, получаемая при нагреве обычной серы выше 160°C. Известны торговые марки полимерной серы – Manox и Krystex производства США и Германии. В отличие от большинства известных полимеров, имеющих только верхнюю предельную температуру полимеризации, т.е. распадающихся на низкомолекулярные соединения при повышении температуры, полимерная сера характеризуется также нижней предельной температурой (159°C). При охлаждении ниже этой температуры полимер постепенно, со скоростью около 7% в месяц, переходит в растворимые аллотропы. Стабилизация полимерной серы осуществляется введением различных химических добавок.

Поскольку получение различных видов серы осуществляется через жидкую серу, полимерная модификация в том или ином количестве присутствует в любых других аллотропах. Следовательно, все твердые модификации серы представляют собой композиционные материалы из стабильной кристаллической части (циклооктасера), активных аллотропов и нерастворимой полимерной серы.

Особо чистая сера. Как правило, сера, независимо от вида сырья, технологии переработки, а также общей культуры производства, загрязнена вредными и балластными примесями. Для большинства потребителей сера не пригодна без специальной очистки. В зависимости от назначения серы оговаривается содержание различных примесей: битумов – при производстве CS₂, влаги – для шинной и резинотехнической промышленности, селена (отсутствие) – для целлюлозно-бумажной промышленности, хлора – для сернокислотного производства, мышьяка (отсутствие) – для фармацевтических производств. В технической газовой сере (содержание основного вещества 99,90-99,98%) нормируется содержание золы (0,02-0,05%), органических веществ (0,01-0,06%) и воды (0,2%). К сере, получаемой методом Клауса, предъявляются жесткие, диктуемые экологией требования к остаточному содержанию сернистых соединений – H₂S и полисульфанов (не более 10 ppm). Наивысшие требования по чистоте предъявляются к сере, используемой для получения сульфидов кадмия, галлия и других, применяемых в электронной технике для изготовления оптических приборов и люминофоров. Несмотря на трудности получения серы особой чистоты, связанные со сложным молекулярным составом серы, наличием примесей, возможными химическими

превращениями в системе, комбинация современных методов (химических, противоточной кристаллизации, дистилляции) позволяет получить серу с содержанием примесей на уровне $10^{-4}\%$ масс., что вполне удовлетворяет требованиям современной техники.

Препаративные формы серы

Свойства, реализуемые в выпускных формах серы, во многом определяют направления ее применения. Например, молотая, осажденная сера, серный цвет и другие формы обладают повышенной степенью дисперсности. По сути, высокодисперсные порошки (дусты), легко наносимые на растения, являются простейшей препаративной формой серы, хотя к удобной ее нельзя отнести. Другое полезное свойство – уменьшение плотности образцов серы. Так, для чешуированной формы серы она составляет $950-1000 \text{ кг/м}^3$, а для ромбической – 2070 кг/м^3 .

Однако при создании материалов и при других операциях с серой наиболее важным фактором является возможность совмещения серы с различными веществами. К сожалению, сера, независимо от ее вида, трудно совмещается с другими веществами. Так, по параметру растворимости (плотности энергии когезии) сера сильно отличается от углеводородных соединений – $26 \text{ Мдж}^{0,5}/\text{м}^{1,5}$ против $14,3 - 18,4 \text{ Мдж}^{0,5}/\text{м}^{1,5}$. По этому показателю сера больше похожа на высокополярные низко- и высокомолекулярные соединения, однако, в отличие от них, относится к гидрофобным веществам. Сера плохо растворяется в большинстве обычных растворителей (исключение составляет высокотоксичный CS_2), трудно смачивается водой, имеет высокую плотность и кристалличность – все это накладывает ограничения при ее использовании.

В этой связи, большое значение приобретают препаративные формы серы, обеспечивающие рациональные приемы работы, максимально возможную адаптацию к конкретным объектам, равномерное распределение в композициях и смесях и отвечающие другим требованиям в зависимости от конкретного назначения. Среди препаративных форм можно выделить две основные группы: *смеси (композиции) серы с углеводородными соединениями* для совмещения с гидрофобными материалами и *смачивающиеся водой или водные препараты*, предназначенные для природных объектов.

Из форм последнего типа, применяемых в качестве средств защиты растений в сельском и лесном хозяйстве, наиболее доступна *коллоидная сера* – тончайший порошок, получаемый помолом в коллоидных мельницах и смешиваемый перед употреблением с мыльной водой. Более удобна коллоидная сера в виде пасты, представляющая собой влажный несслеживающийся порошок или легко раздавливаемые в порошок рыхлые комочки серо-желтого цвета, содержащие от 88% до 96% серы. Рабочую жидкость в виде суспензии готовят добавлением воды к коллоидной сере при непрерывном перемешивании. В качестве диспергатора используют отходы целлюлозно-бумажного производства – комплекс кальций-натриевых солей лигносульфоновых кислот и др.

Выпускаются также пастообразные коллоидные препараты с меньшим содержанием серы – 70% и 35% (сульфарид), для более оперативного применения (в мелкой упаковке).

При введении в очень небольших количествах (2-4% в расчете на серу и выше) смачивающегося порошка серы, эта препаративная форма может проявлять вяжущие свойства по отношению к самым различным наполнителям: песок, мел, древесная мука, фосфогипс. Необходимо отметить, что в серном бетоне содержание серы составляет от 15% до 60%, в среднем 30-35%. Подобное существенное изменение эффективности действия добавок в композиционных материалах отмечается для случаев, когда один или оба компонента находятся в "нано-форме", т.е. имеют размеры частиц 10-100 нм. По-видимому, водный препарат полисульфида кальция способен в композициях формировать структурные элементы серы нано-размеров, которым и присущи вяжущие свойства.

Еще одна форма серы – механо-активированная, которую по характерным только для нее признакам следует отнести к препаративной форме. Такое состояние серы реализуется при механическом воздействии на нее в дезинтеграторном устройстве, в котором осуществляется режим свободного удара – кратковременные и высокочастотные столкновения частиц в полете с ударными элементами аппарата. Наиболее характерные изменения образцов серы, кроме увеличения степени дисперсности на 1-2 порядка величины, состоят в изменении ширины и положения пиков на рентгенограммах исходной орторомбической серы при отсутствии появления новых пиков (при отжиге пики возвращаются в первоначальное положение). Это означает, что в результате ударных воздействий, сера переходит в активное состояние с запасенной энергией, и последствия обработки заключаются не в необратимых изменениях разрушительного характера, а в обратимом переходе из основного в возбужденное состояние с дефектной структурой кристаллов. Ожидаемое химическое последствие обработки – повышение реакционной способности серы, что ведет к снижению температуры и времени синтеза полисульфида кальция в растворе. По всей видимости, повышенная реакционная способность серы будет иметь место и в других реакциях, расширяя и улучшая возможности в области синтеза сероорганических и других соединений.

Среди препаративных форм серы, используемых для природных объектов, в частности в качестве удобрений, можно отметить ультра-серу (или бентонит-серу).

Основным назначением препаративной формы является облегчение диспергирования различных форм серы в каучуке и, тем самым, улучшение условий вулканизации. Препаративные формы серы для гидрофобных (углеводородных) материалов представлены смесями серы и полимерной серы с различными технологическими добавками. Для элементной серы это добавки, вводимые в качестве вулканизирующих систем. Например, сера с 1% сажи (темно-коричневый порошок), с 25% или 35% полиизобутилена (для

увеличения твердости пластины), с 2% $MgCO_3$ (для предотвращения комкования).

Разработана композиция высокодисперсной модифицированной газовой серы, содержащей 25-50% масс. окиси цинка или бентонита, что позволяет существенно (на 3-4 десятичных порядка) уменьшить удельное поверхностное электрическое сопротивление порошка и снизить накопление статического электричества при размоле, а следовательно пожаро- и взрывоопасность процесса.

В случае полимерной серы "Кристекс" для вулканизации каучуков используют маслонаполненные композиции, а также смеси с атактическим и высокоиндексным полипропиленом, тиоколом, термопреном, каучуками, причем второй компонент составляет приблизительно одну треть от массы серы. Альтернативным вариантом полимерной серы "Кристекс" является отечественная сополимерная модифицированная сера, получаемая из жидкой серы и органической сополимеризующейся добавки (разработка ГИНЦВЕТМЕТ, Москва). По активности она не уступает сере "Кристекс".

Среди препаративных форм биологически-активных веществ популярным является *концентрат эмульсии*, получаемый диспергированием в воде действующего компонента, растворенного в подходящем растворителе, с одновременной стабилизацией эмульсии водорастворимыми поверхностно-активными веществами. Для серы это форма трудно реализуема из-за плохой растворимости в органических растворителях. То же самое можно сказать об *аэрозольном варианте препаративной формы*, основанном на тонком распылении рабочего раствора под действием избыточного давления вытесняющего газа – пропелента (пропан-бутан, CO_2 и др.). Однако, заметное (в 5 и более раз) увеличение растворимости в органических растворителях активированной механическим воздействием серы позволяет получать обе указанные препаративные формы. Естественно, они предназначены больше для локального применения при решении задач получения покрытий высокодисперсной серы.

Препарированные формы серы

Вторую группу специализированных форм серы составляют препаратированные формы (см. таблицу 1). В отличие от препаративных форм серы, они характеризуются более сложным составом, возможностью протекания не только физических, но и химических взаимодействий компонентов, в результате чего реализуются новые свойства (возможности) серы и ее партнеров.

Так, если препаративные формы серы однонаправленного действия ориентированы только на водные или только на органические среды, то новая форма смешанного типа – обратная эмульсия серы в воде – полифункциональна по назначению. Она представляет собой расплав серы в смеси низкомолекулярных полиизобутилена и полиэтилена с добавкой малорастворимого эмульгатора – сложных эфиров предельных C16-C18 кислот. После введения горячей воды, интенсивного перемешивания и охлаждения

образуется мазеподобный препарат. Соотношение органическая фаза/сера/вода составляет примерно 50/20/30. В результате нанесения препарата тонким слоем на рабочую поверхность и испарения воды, образуется клеевое покрытие с равномерно распределенной дисперсной серой, сочетающее бактерицидные свойства серы и энтомологическую липкость углеводородного полимерного слоя.

Указанная форма представляет развитие известных в фармацевтической и ветеринарной практике средств. Так, композиция медицинской серы, вазелина и воды известна как серная мазь простая для лечения чесотки, с добавкой салициловой кислоты – серно-салициловая мазь с антисеборейными свойствами, в сочетании с резорцином, ихтиолом и ланолином – серная мазь сложная с противомикробными свойствами. Комбинация серы с березовым дегтем и тривитамином используется в качестве серно-дегтярного линимента для лечения демодекоза у собак и др. Добавки к сере не только облегчают ее нанесение – признак препаративной формы, но и оказывают в сочетании с серой комплексное лечебное действие.

Новые возможности применения серы открывает препарирование ее полиолефинами, в частности полиэтиленом. В противоположность процессам вулканизации ненасыщенных каучуков, химическое осернение (фактисация) насыщенных полимеров не получило развития из-за сложности процесса. Например, в случае низкомолекулярного полиэтилена или полипропилена оно включает присоединение серы, элиминирование H_2S , реакции осерненных соединений, сопровождающиеся увеличением молекулярной массы, сшивкой и другими процессами. К тому же содержание серы в продуктах невелико и не поддается регулированию. В итоге не удастся получить совместимых с серой продуктов, представляющих практический интерес.

Более благоприятная ситуация наблюдается в процессе совместного диспергирования полиэтилена и серы в условиях упруго-деформационного воздействия в роторном диспергаторе специальной конструкции. Были получены однородные высокодисперсные порошки (размер частиц 30-90 мкм) с содержанием серы до 35%, которые отличаются от полиэтилена улучшенными свойствами – увеличенной текучестью расплава и повышенными адгезией, прочностью, эластичностью (в переработанном виде). Предполагается химическое взаимодействие компонентов в системе. Препарированная полиэтиленом сера находится в аморфном состоянии в течение длительного времени. Следствием этого является быстрое и полное растворение препарата в хлорбензоле при комнатной температуре (обычная сера растворяется в этом растворителе в ограниченном количестве).

Разработанная форма серы может быть использована:

- в качестве технологической добавки для улучшения эластичности резинового кровельного материала на основе полиизопренового каучука,
- в качестве бактерицидной добавки в составе пропитывающих растворов на основе тяжелых фракций переработки нефти для комплексной защиты древесных материалов от атмосферных воздействий
- для гидрофобизации древесно-полимерных композитов на базе древесины.

Еще одна препарированная форма серы связана с использованием S-содержащих соединений. Известно, что обычная и полимерная сера и соединения с полисульфидной группировкой ограниченно растворяются в обычных растворителях (вклад высокой когезионной составляющей). Однако, они хорошо совместимы между собой и, как следствие, могут модифицировать свойства друг друга. Так, элементная сера S₈ является пластификатором полимерной серы, понижая ее температуру стеклования с 75°С до -30°С и придавая продукту эластичные свойства. На способности низкомолекулярных полисульфидных полимеров (тиоколов) предотвращать кристаллизацию S₈, основано получение материалов типа уплотнительных замазок. Аналогичным эффектом обладают и более высокомолекулярные тиоколы, получаемые из смесей моно- и полихлоралканов (алкенов) и тетрасульфида натрия.

Более привлекательные условия для получения композиций такого рода реализуются при их формировании в процессе синтеза S-содержащего полимера с полисульфидной группировкой в расплаве серы. Таким путем на основе дигидроксиорганилтетрасульфидов, кислотного катализатора и серы S₈, взятых в разных соотношениях, получены при 140°С композиции эластомерного полиэтилового эфира тетрасульфида с серой в интервале соотношений от 25:75 до 75:25. Они характеризуются наличием аморфной серы, а для композиции состава полимер/сера = 75/25 – полной ее аморфизацией. Препарированная таким путем сера отличается пластическими свойствами и высокой адгезией к металлам – более 0,01 МПа, что близко к полиизобутиленовым герметикам. Придание ей технологически удобной выпускной формы – путь получения хемостойкого герметизирующего материала как альтернативы тиоколовым и полиизобутиленовым герметикам.

Как следует из приведенных данных, практическое использование серы осуществляется через создание целого ряда рабочих форм, учитывающих происхождение серы, многообразие ее свойств, а также области применения, в том числе такие крупнотоннажные как строительство, сельское и лесное хозяйство, техника и другие. Если набор товарных форм можно считать сформировавшимся, и превалирует ориентация на наиболее экономически и экологически благоприятные в производстве, транспортировке и применении формы (комовая, гранулированная, жидкая, полимерная сера), то круг препаративных форм расширяется как по линии совершенствования существующих, так и создания новых. Материаловедческая, а не только сырьевая, направленность использования серы выступает фактором, стимулирующим эти работы. Что касается препарированных форм серы, то они представляют собой вспомогательные продукты или полупродукты с ценными эксплуатационными свойствами, а в ряде случаев и готовые продукты и препараты. Таким образом, в рамках рассмотренных рабочих форм создаются предпосылки для перехода от исходного сырья – товарной серы к конечным продуктам – специальным материалам. Можно ожидать дальнейшего прогресса в этом направлении.

I. Мировой опыт утилизации серы

Элементарная сера является одним из важных и крупнотоннажных видов химического сырья. Мировое производство серы составляет около 66 млн т в год, в том числе в России – 6,35 млн т (данные 2006 г).

На заре промышленного производства минеральных удобрений сера, как основной компонент, находилась постоянно в недостатке, и требовалось постоянное увеличение ее производства. В настоящее время ситуация коренным образом изменилась. Сейчас выпуск серы значительно превышает ее потребление, и существование такой диспропорции прогнозируется, по крайней мере, до 2015-2020 годов. Это обусловлено производством попутной (регенеративной) серы при переработке возрастающих объемов серосодержащего углеводородного сырья (газ, нефть) и более глубокой очисткой от серы продуктов нефтепереработки, отходящих и дымовых газов коксохимических, металлургических и энергетических производств, что продиктовано ужесточением требований к защите окружающей среды.

Запасы малосернистой нефти и газовых месторождений ограничены, и в настоящее время активно начинается освоение высокосернистых месторождений, и касается это практически всех нефте- и газодобывающих стран мира. В перспективе доля таких месторождений будет возрастать, и к 2010 году мировое производство серы может превысить 78 млн т. В целом на сегодняшний день мировые запасы нереализованной серы оцениваются в 23,8 млн т.

На международной конференции "Серная кислота 2006", прошедшей в Москве в декабре 2006 г., менеджер по развитию нового бизнеса компании Shell Exploration and Production Servicea (RF) В.В. Грег Барбур привел несколько способов переработки серы, которые уже в настоящее время активно применяются компанией Shell. В частности, на основе серы компания наладила выпуск SEAM – модификатора асфальта, который на практике оказывается дешевле, чем асфальт (поскольку заменившая битум сера дешевле), он более твердый и практичный. Из нового материала компания уже строит дороги в Китае. Другой продукт на основе серы – фосфатные удобрения SEF, которые также успешно себя зарекомендовали. Еще одно направление использования этого побочного продукта – производство цемента на основе серы, который дает на выходе высокое качество, сопротивляемость воде и кислотам.

Большие экспериментальные работы по изучению свойств серы и использованию ее в строительстве проводились Канадским центром по технологии разработки полезных ископаемых и природных энергетических ресурсов CANMET, Национальной комиссией по исследованиям и Канадским институтом по использованию серы SUDIC, во Франции – научно-исследовательским центром промышленности бетонов CERIB. Аналогичные работы ведутся в США, Японии, Австрии, ФРГ, Болгарии и Польше.