

## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ УТИЛИЗАЦИИ СЕРНОКИСЛОТНОГО ОТХОДА**

Сернокислотные производства, использующие газовую, комовую или чешуйчатую серу, столкнулись с проблемой утилизации отхода- кека серного. Серный кек – это твердый отход, светло-серого цвета, который образовывается при плавлении и фильтрации серы при производстве серной кислоты. Содержание серы в нем варьируется от 27% до 76%. Данный отход, относящийся к IV классу опасности, не востребован на рынке и запрещен к захоронению на полигонах, что приводит к его накоплению и, как следствие, к загрязнению окружающей среды.

В ходе данной работы были рассмотрены различные направления утилизации данного отхода:

1. В качестве добавки к бетону;
2. Извлечение из него серы;
3. Для производства строительных материалов или получение из него полимерной серы, для дальнейшего изготовления строительных материалов и дорожных покрытий;
4. Для производства фунгицидных шашек.

### **Анализ полученных результатов**

1. Изучение возможности использования кека серного в качестве добавки к бетону.

Из литературы известно, что основными компонентами бетонов является цемент, песок и вода. В зависимости от назначения в состав бетонов могут вноситься добавки, как минерального, так и органического происхождения в количестве до 20 % (масс.) При этом расход основных компонентов на замес либо остаётся без изменения, либо уменьшается на величину добавки [1].

В ходе выполнения лабораторных испытаний было установлено, что образцы бетона, полученные с добавкой 5 и 10 % кека серного от массы смеси имеют прочностные характеристики на 8,9 и 8,2 %, соответственно, выше контрольного образца. Дальнейшее увеличение добавки отхода до 17% приводит к снижению прочности.

Использование кека серного в качестве добавки к бетону кажется на первый взгляд наиболее экономически привлекательным, но использование обычной серы или кека без модификатора приводит к об-

разованию со временем микротрещин, что приводит к резкому снижению прочности данных бетонов.

## 2. Извлечение серы из кека:

### 2.1. Термическим методом с подводом тепла через стенку аппарата.

За основу был взят известный способ - термический метод извлечения серы из руд [2]. Степень извлечения целевого продукта, при этом методе, составила 73% с содержанием Sэл. - 99,67%.

### 2.2. Методом экстракции

В мировой практике известны многочисленные примеры технологий экстракции серы из руд с помощью сероуглерода, бензина, ароматических углеводородов, хлорированных углеводородов и т. д. Экстракционные способы получения серы по таким показателям, как чистота получаемого продукта и полнота извлечения, имеют неоспоримые преимущества по сравнению с другими методами [3-4].

В качестве экстрагента нами были выбраны: бензол и диметилформамид (ДМФА), так они обладают сравнительно неплохой сероёмкостью при повышенной температуре, высокой температурной зависимостью растворимости серы.

Выход извлеченной серы (в лабораторных условиях), используя в качестве экстрагента ДМФА, составляет не менее 84 % от содержания серы в исходной пробе. Для более полного удаления серы из кека (до остаточного содержания 0,37 %) требуется проводить двухступенчатую экстракцию. Недостатком данной технологии также является большая продолжительность процесса (4 часа), низкая ёмкость ДМФА по сере (требуется использовать большой объем растворителя), загрязненность выделенной кристаллической серы продуктами осмола, которые в следствие их хорошей растворимости в ДМФА извлекаются из кека, поэтому требуется дополнительная стадия очистки серы (промывка горячим ДМФА). Требуется стадия очистки шлама от растворителя. Затруднена полная регенерация растворителя. Образуется большое количество промывных вод, сильно загрязненных ДМФА.

Наиболее перспективным из данного направления был бы метод экстракции с бензолом, так как в результате проведенных исследований была получена кристаллическая сера по содержанию основного вещества, золы и органических примесей соответствующая качеству серы сорта 9995 или 9990 согласно норме по ГОСТ 127.1-93. Выход извлеченной серы (в лабораторных условиях) составляет (69-91) % от содержания серы в исходной пробе.

Однако, учитывая невысокую стоимость серы (за 2015г. от 4000 до 7000 руб. за тонну), при учете содержания серы в кеке, нормы об-

разования кека при производстве серной кислоты (4,32 кг на 1 тонну кислоты) и сколько мы получим серной кислоты из этой серы – данный способ не является экономически привлекательным.

3. Использование кека серного для производства строительных материалов и дорожных покрытий.

Изучение и анализ отечественного и зарубежного опыта использования серы для производства серобетона и сероасфальта позволил начать исследования в данном направлении [5].

Первое направление – получение серобетонных изделий. Получение серобетонных изделий – периодический многостадийный процесс при постоянном перемешивании и заданном температурном режиме, который включает:

- ✓ Плавление кека серного.
- ✓ Модифицирование содержащейся в кеке серной – в плав добавляется модификатор (смесь дициклопентадиена и отхода производства капролактама на стадии получения циклогексанола – продукт осмола); в результате смешения серы и модификатора происходит процесс сополимеризации.

- ✓ Получение серобетона – в аппарат с расплавленным кеком после модификации загружаются сухие инертные материалы.

- ✓ Получение готового изделия - после смешения готовый серобетон сливается в заготовленные обогреваемые пресс-формы.

Второе направление - получение полимерной серы, для дальнейшего изготовления строительных материалов и дорожных покрытий.

Способ получения полимерной серы, включает измельчение технической серы, ее нагрев до температуры плавления в реакторе, добавлением серного кека модификатора. В качестве модификатора используется побочный продукт производства капролактама – масло ПОД.

Оба этих метода представляются наиболее перспективными, так как составляющая серосодержащего отхода кека серного в материалах и покрытиях может иметь больший удельный вес при экологической чистоте производства и отсутствии неприятного запаха, свойственного низшим меркаптанам. Предлагаемые процессы предполагают удешевление получаемой продукции.

4. Производство фунгицидных шашек.

В связи с содержанием в кеке в среднем около 50% серы, то применение его в качестве базового сырья, для создания импортозамещающего производства фунгицидных дымовых шашек различного назначения, представляется возможным. Кроме того, кек хорошо го-

рит, с выделением диоксида серы, который и является антисептиком. Содержащиеся же в составе кека неорганические соединения (оксид кремния, сульфаты железа и т.д.), как показывают исследования, несколько не ухудшают показателей шашек.

Из выше изложенного можно сделать вывод, что, в нынешних реальных условиях, наиболее перспективными являются последние два направления:

1. производство строительных материалов и дорожных покрытий;
2. производство фунгицидных дымовых шашек.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко В.А. Технология и применение специальных бетонов [Текст]: учебник/ Шевченко В.А. Красноярск: СФУ, 2012.
2. Порфирьева Р.Т. Химическая технология серы [Текст]: учебное пособие /Р.Т. Порфирьева, Т.Г. Ахметов, А.И. Хацренов [ и др.]. Казань: КГТУ, 2009.-74с. «Технология газовой серы, М, Химия, 1992г.
3. Бусев А.И. Аналитическая химия серы [Текст]: учебник/ А.И. Бусев, Л.Н. Симонова. М.: Наука,1975.
4. Егоров А.П. Курс технологии минеральных веществ [Текст]: учебное пособие/А.П. Егоров, А.И. Шерешевский, И.В. М.: ГХИ, 1950.
5. Еремин О.Г. Отечественный и зарубежный опыт использования серы для производства сероасфальта [Текст]/Еремин О.Г./Сера и серная кислота 2013: материалы 4-й международной научно-практической конференции. М.: ФГУП «Институт» Гинцветмет», 2013.