

УДК 661.11

СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ СЕРНОКИСЛОТНОГО ОТХОДА – КЕКА СЕРНОГО

Н.В. Галузий, аспирантка кафедры химии, технологии неорганических
веществ и наноматериалов

Научный руководитель: Т.Г. Черкасова, д.х.н., профессор, директор
института химических и нефтегазовых технологий
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

На многих сернокислотных производствах, использующих газовую, комовую или чешуйчатую серу столкнулись с проблемой утилизации отхода. Так при плавлении и фильтрации серы образуется твердый отход – кек серный или шлам-битум, содержащий элементарную серу. Содержание серы в нем варьирует 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 способы утилизации данного отхода и проведены лабораторные испытания:

1. Переработка отхода на цинковых заводах, как это было ранее;
2. Изучение возможности использования кека серного в качестве добавки к бетону;
3. Извлечение серы из кека термическим методом с подводом тепла через стенку аппарата;
4. Извлечение серы из кека методом экстракции;
5. Использование кека серного для производства сероасфальта и серобетона.

Описание полученных результатов:

1. Переработка отхода на цинковых заводах
Цинковые заводы, как это было ранее, кек серный не перерабатывают.
2. 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]. На основании выше изложенного была выбрана рецептура (весовое соотношение реагентов) контрольных образцов:

$$\text{Ц} : \text{П} : \text{В} = 1 : 2,4 : 0,6,$$

где Ц – портландцемент 400 - Д20;

П – песок, предварительно просушенный при температуре 120°C до постоянной массы;

В – вода.

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

3. Извлечение серы из кека термическим методом с подводом тепла через стенку аппарата.

За основу был взят известный способ - термический метод извлечения серы из руд [2].

Следует отметить, что степень извлечения целевого продукта, при этом методе, составила 73% с содержанием Сэл. - 99,67%.

4. Извлечение серы из кека 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].

При разработке метода извлечения серы из кека в качестве экстрагента были выбраны бензол и диметилформамид (ДМФА), так они обладают сравнительно неплохой сероёмкостью при повышенной температуре, высокой температурной зависимостью растворимости серы.

Экстракция серы из кека ДМФА.

Выход извлеченной серы (в лабораторных условиях) по данной технологии 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.

Экстракция серы из кека бензолом.

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.

Недостатком данной технологии является значительно менее выраженная зависимость от температуры растворимости серы в бензоле, результатом чего является неполное осаждение из него извлеченной серы, поэтому маточный раствор содержит значительное количество растворенной серы. Кроме того высокая температура кристаллизации бензола (5,53 °С), требует необходимости регулирования температуры захлаживания.

Преимущества данного метода: высокая степень извлечения серы, высокая скорость экстракции, высокое качество извлеченной серы, полнота регенерации растворителя.

Сравнительный анализ представленных выше технологий показал, что более технологичным является второе направление - экстракция серы из кека бензолом.

5. Использование кека серного для производства сероасфальта и серобетона.

Изучение и анализ отечественного и зарубежного опыта использования серы для производства серобетона и сероасфальта позволил начать исследования в данном направлении [5-6].

Однако, известные разработки предусматривают утилизацию серных отходов или использование серы в качестве добавки для улучшения прочностных свойств дорожных покрытий. Кроме этого, известные существующие разработки основаны на использовании обычной серы или серных отходов. При таком подходе к решению проблемы использования серы получить сероасфальт или серобетон высокого качества не представляется возможным [7].

Среди предложений использовать серу для приготовления вяжущих материалов заслуживает внимания способ получения серного цемента, разработанный предприятием «Астраханьгазпром» [8]. Особенность предложенной технологии заключается в предварительном получении модифицированной серы с использованием в качестве модификатора нефтяных остатков перегонки парафинистых нефтей, например, мазута [7].

В данной лабораторном исследовании предлагается использовать отход сернокислотных производств – кек серный с содержанием серы 27-76%, в качестве модификатора – смесь дициклопентадиена и отхода производства капролактама на стадии получения циклогексанола – продукт осмола, и формирование готовых изделий при помощи обогреваемых пресс-форм.

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

- ✓ Плавление кека серного– кек серный из твердого агрегатного состояния переходит в жидкое состояние.
- ✓ Модифицирование содержащейся в кеке серном– 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.

Выводы по проведенной работе:

1. Средняя прочность при сжатии образцов, в ходе проведения испытаний, возросла с 10-20 МПа в начале работы до 30-40 МПа в настоящее время. Максимальная прочность была достигнута 56 МПа.
2. Образцы устойчивы к воздействию кислот, солей, масел, воды.
3. Положительный эффект от изобретения обеспечивается также за счет утилизации двух отходов химической промышленности: кека серного и продукта осмола, что приведет к снижению себестоимости готового продукта без изменения его прочностных характеристик. Данное изобретение позволяет утилизировать отход сернокислотных производств кек серный с содержанием серы менее 55%.
4. В связи с быстрым набором прочности – 30÷40 минут, предлагается использовать обогреваемые пресс-формы для формования готовых изделий.

Выводы

Анализ проделанной работы показал, что:

1. Способ извлечения серы кека термическим методом с подводом тепла через стенку аппарата и методом экстракции не только является довольно затратным, но и степень извлечения низкая 73% с содержанием серы 99.67%. Согласно технической документации по производству серной кислоты содержание серы должно быть не менее 99,9%.
2. Метод экстракции:
 - 2.1. с ДМФА - степень извлечения серы не велика (84%). Для увеличения степени извлечения нужно использовать двухступенчатую экстракцию, что приведет к увеличению затрат.
 - 2.2. Наиболее перспективным из данного направления был бы метод экстракции с бензолом, но учитывая невысокую стоимость серы (за 2015г. от 4000 до 7000 руб. за тонну), при учете содержания серы в кеке, нормы образования 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 в качестве добавки к бетону является наиболее экономически привлекательным. Однако, использование обычной серы или кека без модификатора приводит к образованию со временем микротрещин, что приводит к резкому снижению прочности бетона.
4. использовании обычной серы или серных отходов. При таком подходе к решению проблемы использования серы получить сероасфальт или серобетон высокого качества не представляется возможным.
5. Использование кека серного для производства сероасфальта и серобетона является наиболее эффективным.

Список литературы:

1. Шевченко В.А. Технология и применение специальных бетонов [Текст]: учебник/ Шевченко В.А. - Красноярск: СФУ, 2012.- 202с.
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 – Москва: Наука,1975.-272с.
4. Егоров А.П. Курс технологии минеральных веществ [Текст]: учебное пособие/А.П. Егоров, А.И. Шерешевский, И.В. – 2-е изд. – Москва: ГХИ, 1950. – 538с.
5. Способ получения вулканизирующего агента для каучуков [Текст]: пат. 2096426 Рос. Федерация: МПК С08G75/14/ Г.Т. Щербань Г.Т. [и др.]; 1994, заявитель и панентообладатель Щербань Георгий Трофимович - № 94044405; заявл. 19.12.1994; опубл. 20.11.1997.
6. 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.- Москва: ФГУП «Институт»Гинцветмет», 2013. –С.119-128.
7. Способ получения серного цемента [Текст]: пат. 2154602 Рос. Федерация: МПК С01В17/00, С04В28/36 / Журавлев А.П. [и др.]; 1999, заявитель и панентообладатель Предприятие "Астраханьгазпром" РАО "Газпром" - № 99100507/03; заявл. 01.-1.1999; опубл. 20.08.2000, БИ: 32/2010