

«О возможностях коммерческой утилизации серы, производимой как побочный продукт в процессах обессеривания нефти и природного газа».

Анализ публичных источников информации позволяет сделать вывод, что элементная сера имеет широкий спектр применения. Основными отраслями, потребляющими элементную серу являются резино-техническая, агрохимическая и строительная.

Как представляется, все три указанные отрасли имеют коммерческий потенциал в Казахстане, особенно последние две.

Основными техническими задачами при реализации коммерческих проектов по утилизации серы является необходимость придания «сырой» элементной сере необходимого товарного вида.

Под товарным видом понимается комбинация следующих условий:

1. Физическое состояние, т.е. порошок, водная суспензия, гранулы или слитки и т.п.
2. Наличие модифицирующих добавок.
3. Упаковка.

Конкретный товарный вид зависит от направления дальнейшего использования серы.

Таким образом, коммерческие проекты по утилизации элементной серы могут развиваться по двухуровневой схеме.

1. Первый уровень предусматривает выпуск ассортимента продуктов с различным товарным видом. Данный уровень вовлекает в использование такие основные технологические приемы, как размол серы, ее плавление, перемешивание, формование гранул, таблетирование, упаковка и т.п.
2. Второй уровень предполагает развитие бизнеса, связанного с применением элементной серы в других отраслях. В первую очередь можно рекомендовать агрохимию и строительную отрасль.

Более подробная информация о возможностях применения серы дана ниже.

Для дальнейшей проработки проектов, связанных с применением серы необходимо более детальное изучение предмета, в частности состояния рынков специализированных строительных работ, дорожного строительства, агрохимии.

Существует обзор «Рынок серы в Российской Федерации» подготовленный компанией «ИНФО-ТЭК КОНСАЛТ», он стоит \$700, получить его можно в Москве.

1. Производство серы.

Элементная сера (сера со степенью окисления «0») производится в больших объемах как побочный продукт при первичной подготовке природного газа и нефти, нефтепереработке, где происходит удаление сероводорода, меркаптанов и других сернистых компонентов. Производителями серы и ее производных являются и предприятия, перерабатывающие пиритовые (сульфидные) руды. В природе встречается также самородная сера.

2. Переработка элементной серы.

В зависимости от предназначения элементная сера подвергается определенным технологическим операциям с получением следующих видов серы:

1. Молотая сера. Получается в результате размола до заданного размера частиц. Возможно введение специальных добавок для регулирования сыпучести, диспергируемости, пылеобразования.
2. Формованная сера. Получают путем плавления и формования частиц нужной формы и размеров: хлопья, гранулы, бруски и т.п. Возможно введение специальных добавок.
3. Эмульгированная сера. Получают с применением гомогенизирующей технологии с получением водных суспензий.
4. Осажденная сера (серный цвет). Сера высокой степени чистоты, получаемая методом сублимации в инертной атмосфере.

3. Области применения элементарной серы.

Компания Georgia Gulf Sulfur Corporation (США) приводит в качестве существующих областей применения элементарной серы следующие примеры:

- | | | |
|-------------------------|---------------------------|------------------|
| - адгезивы | - подкормка для животных | - цемент |
| - взрывчатка | - удобрение | - фумиганты |
| - стекло | - неорганические химикаты | - спички |
| - органические химикаты | - пестициды | - птицеводство |
| - резина | - сталь | - очистка сахара |

Компания разделяет серу на три основные товарные группы, в соответствии с областями применения: резинотехническую, промышленную и агрохимическую.

Товарная группа	Сорта
Резинотехническая	Широко варьируются в соответствии с тониной помола, наличием технологических добавок, обработкой маслом и т.п.
Промышленная	Чистота 99,5%. ⇒ полуцилиндрические брикеты ⇒ гранулированная ⇒ «расщепленный горох» (4 мм) ⇒ 70% суспензия в воде (2,5 мкм) ⇒ хлопья
Агрохимическая	⇒ Увлажняемый порошок. Применяется в виде спреев или дустов (порошка) в качестве пестицидов, фунгицидов, митицидов (обработка птичников от перьевого клеща) ⇒ Водные дисперсии. Фунгицид. Коррекция pH почвы. ⇒ Порошок (пудра, дуст). Фунгицид. ⇒ Разлагаемая сера. Подкормка для растений.

а. Применение серы в качестве удобрения.

Долгое время считалось, что серу не нужно вносить в качестве удобрений, т.к. она поступает с атмосферными осадками и депонируется в органическом веществе почв в количествах, достаточных для возделывания основных культур. Это мнение долго не опровергалось еще и по той причине, что в состав многих традиционных удобрений входила сера и считалась балластом. Так, например, многие почвы северо-западного Тихоокеанского побережья США содержат настолько незначительные запасы серы, что урожай бобовых, в частности люцерны, от внесения серных удобрений увеличивался в 5, иногда в 10 раз, а прибавки урожая на 50-500% бывают обычными (Коллингс, 1960). Хорошие результаты в силу перечисленных причин от применения серы были получены в Канаде, Австралии, Новой Зеландии (Слуцкая, 1972). Толчком для изучения эффективности серных удобрений на Дальнем Востоке, послужили факты необычайно высокой отзывчивости некоторых бобовых (соя) и крестоцветных (редис) культур на внесение серосодержащих удобрений. Урожай сои например, на легких аллювиальных и бурых лесных почвах в Приморье и Приамурье увеличивался в 2 раза.

Считается, что если в среднем с осадками выпадает 10 и более кг на 1 гектар (3-5 мг/л) серы, то этого количества вполне хватает для возделывания любых, за исключением, может быть, серофильных культур, таких как капуста, турнепс и др.

б. Использование серы на примере ООО «Астраханьгазпром».

Основная проблема для ООО «Астраханьгазпром» – это увеличение отгрузки серы в гранулированном виде (основной объем отгружаемой серы составляет комовая, которая уже не удовлетворяет требованиям потребителей). На сегодняшний день на предприятии введены две установки по производству гранулированной серы, позволяющие производить до 4,5 - 5 тыс. тонн гранулированной серы в сутки (до 50 % суточного производства).

В 1999 году ООО «Астраханьгазпром» разработана Программа по использованию серы в строительстве, а в ноябре прошла презентация пилотной установки по производству серобетона и сероасфальта. В настоящее время на предприятии разрабатывается проект опытно-промышленной установки мощностью до 50 тыс. тонн мелкогранулированного серного цемента в год. Этот объем позволит практически полностью обеспечить потребности рынка стройиндустрии области. Одновременно на базе принадлежащего ООО «Астраханьгазпром» Астраханского домостроительного комбината предполагается осуществить пилотный проект по производству серобетона (до 7 тысяч кубометров в год). Основная задача на сегодняшний день – найти инвесторов для реализации этого перспективного направления производства строительных материалов.

с. Серный бетон.

В Канаде выпускается около 5,5 млн. т серы, получаемой при очистке природного газа и нефти. Произ-во серы превышает ее потребление, в результате чего около 13,5 млн. т серы накоплено на складах. В этой связи в Канаде расширяется применение серы для производства **бетона**. Для предотвращения кристаллизации серы используются химические добавки-модификаторы. **Серный бетон** может выпускаться на обычных асфальтобетонных установках. Готовая смесь укладывается в формы для сборных железобетонных изделий или транспортируется к месту укладки в обогреваемых или теплоизолированных автобетоносмесителях. Температура смеси 107-160°C. Армирование серного **бетона** осуществляют обычной или дисперсной арматурой, для уплотнения и отделки используют традиционные механизмы. При т-ре ниже 120°C сера кристаллизуется и ~85% прочности серного **бетона** достигается через 4-5 ч. Вследствие высокой кислотостойкости **серный бетон** используют при производстве канализационных труб, устройстве полов на хим. заводах и т. п. Разработана технология изготовления блоков из смеси порошкообразной серы с заполнителями и небольшими количествами воды и минерального вяжущего. Отформованные изделия немедленно распалубливают и помещают в печь, где при 140°C сера плавится и связывает блоки в прочный материал.

Свойства:

- ⇒ Исключительная коррозионная стойкость
- ⇒ Высокая прочность
- ⇒ Высокая усталостная прочность
- ⇒ Низкая проницаемость
- ⇒ Быстрое затвердевание
- ⇒ Отсутствие проблем при укладке при отрицательных температурах

Сравнительный опыт по стойкости к воздействию 20% серной кислоты

Слева – сульфатостойкий бетон из портландцемента после 3-х недель экспозиции, справа – серный бетон после 3-х лет экспозиции.



Типовые результаты физических испытаний

ОПИСАНИЕ ТЕСТА	Серный бетон МПа	Бетон из портландцемента МПа
Прочность на сжатие	62.0	34.5
Прочность на растяжение	7.4	2.6
Модуль при разрушении	12.7	3.65
Модуль упругости	$3 - 4 \times 10^4$	$2.8 - 3.7 \times 10^4$
Линейный коэффициент расширения /°C	8.3×10^{-6}	8.3×10^{-6}
Плотность	2,400 kg/m ³	2,400 kg/m ³
Количество связующего	297 kg/m ³	371 kg/m ³

Влияние некоторых обычных жидкостей и других воздействий

ВОЗДЕЙСТВИЕ	Серный бетон	Бетон из портландцемента
- Минеральные масла - Растительные масла - Сироп глюкозы - Хлориды магния, железа, ртути, меди, аммония	Нет	Незначительно
- Фенол - Крезол - Лизол - Карбоновые кислоты - Таниновые кислоты - Фруктовые соки	Нет	Медленно
- Кислые сульфаты - Сульфаты калия, натрия, меди, магния, цинка, алюминия, железа, никеля, кобальта	Нет	Очень активен

Хлориды калия, натрия, кальция		
- Уксусная кислота - Серная кислота - Соляная кислота - Азотная кислота - Сульфат аммония - Нитрат аммония	Нет	Очень активен
- Проникновение влаги - Повреждение в результате замерзания/размораживания - Распространение коррозии на армирующей стали	Очень незначительно	Медленно
Усталость при циклических нагрузках	Нет/Очень незначительно	Требователен

Применения

Формованные изделия:

- ⇒ канализационные трубы
- ⇒ железнодорожные шпалы
- ⇒ ассортимент агропромышленных изделий
- ⇒ морские буровые платформы
- ⇒ конструкционные блоки, плиты, панели и другие строительные компоненты.

Экструзия:

- ⇒ кирпичи и тротуарный камень
- ⇒ черепица
- ⇒ бордюрные камни и водосточные желоба

Бетоноукладочные работы:

- ⇒ мостовые настилы
- ⇒ морские конструкции, корабельные корпуса и структуры, подверженные воздействию морской воды
- ⇒ буровые платформы на торфяных, болотистых почвах и в море
- ⇒ пищевые комбинаты
- ⇒ агропромышленные применения, включая помещения для скота и дренажные системы
- ⇒ заводы по переработке канализационных стоков
- ⇒ кислотные заводы – дренажные каналы, колодцы, емкости, полы и стены
- ⇒ заводы по производству удобрений, химические и металлургические (электролизные) заводы, где применяются кислоты и растворы солей
- ⇒ работа с опасными отходами

Серный бетон может производиться на различном оборудовании в зависимости от размера и типа проекта:

- ⇒ специальные заводы
- ⇒ модифицированные стационарные асфальтобетонные заводы
- ⇒ модифицированные передвижные асфальтовые установки
- ⇒ грузовик со специально обогреваемой бетономешалкой

Укладка серного бетона.

горячая смесь может укладываться:

- ⇒ непосредственно в опалубку (изложницы)
- ⇒ непосредственно в обогреваемый бункер для хранения до момента укладки

⇒ непосредственно в обогреваемую бетономешалку для транспортировки к месту укладки

Отсутствие портландцемента, воды и застывание по охлаждению делают серный бетон очень удобным материалом для закладки как в жаркую, так и холодную погоду. Не требуется подогрева при закладке в холодную погоду и от пересыхания в жаркую.

Экономика

Стоимость применения серного бетона изменяется в зависимости от расположения, степени подготовки поверхности, размера и конфигурации укладки. Серный бетон является конкурентоспособной альтернативой другим материалам, применяемым в коррозионно-активных средах. Как правило, применение серного бетона дешевле кислотоупорного кирпича или специальных антикоррозионных покрытий в расчете на годичный базис, поскольку серный бетон обеспечивает больший срок службы, требует меньше времени на производство работ.

d. Серный асфальт.

Серно-асфальтовые смеси испытываются в Онтарио, Канада с 1975 года. Результаты, полученные на четырех экспериментальных дорогах показывают, что сера может заменить до 50 вес.% асфальтового связующего и дать качество покрытия лучше, чем обычные смеси. С начала 20-го столетия сера добавлялась в битумные смеси для модификации их свойств. Экстенсивные тесты показали, что такие смеси более стойки к погодным условиям и имеют больший срок службы. Также было найдено, что использование серы для замещения части более дорогого битума в асфальтобетоне приводило к увеличению его деформационной стойкости.

Во многих частях мира ресурсы асфальтобетонных заполнителей быстро истощаются оставляя только низкосортные заполнители, доступные для дорожного строительства. Смешивая их с битумом и серой можно получить дорожные покрытия с приемлемыми характеристиками. В принципе, сера может использоваться в больших масштабах для строительства дорог, проходящих через дюнные пески, куда доставка других заполнителей может оказаться слишком дорогой, в то время как смешение только песка и битума даст слишком слабые покрытия.

Сравнительный расчет по международно признанной методике, основанный на экспериментально измеренных механических характеристиках, необходимой толщины дорожного покрытия для сравнимых условий дал результат для асфальтобетона 330 мм, а для серного асфальта только 195 мм. Таким образом применение серы в асфальтовой смеси ведет к существенному снижению потребности в материале и экономии в дорожном строительстве.

На основании оценочных затрат на материалы, рабочую силу и оборудование для дорожно-строительных работ было найдено, что использование серно-песчано-битумной смеси, например в Саудовской Аравии, может сохранить примерно 60% средств по сравнению с обычным асфальтобетоном. Хотя стоимость серы в некоторых европейских странах может быть несколько выше, применение серно-песчано-битумных смесей может быть привлекательным, там, где отсутствует заполнитель хорошего качества.