

Физико-химические свойства сырья, продукции, реагентов и материалов



(СВОЙСТВА СЕРЫ ЧАСТЬ 4)

Проф., д.т.н. Пивоварова Надежда Анатольевна

Роль серы



- ❑ Сера, как элементная, так и входящая в состав различных неорганических и органических соединений, играет исключительную роль в природе и хозяйственной деятельности человека.
- ❑ Области применения серы всё расширяются в связи с открытием всё новых уникальных по содержанию сернистых месторождений природных газов, нефти, угля, руд цветных и чёрных металлов.
- ❑ С другой стороны, во многих процессах образуются значительные количества газов, содержащих сероводород, который необходимо утилизировать для защиты окружающей среды.

Сера в природе



Неорганическая химия серы в земной коре и на ее поверхности имеет дело в настоящее время почти исключительно с тремя типами соединений: H_2S , H_2SO_4 и, отчасти, свободной серой [16].

Еще проще было, по-видимому, химическое поведение серы в далекую геологическую эпоху образования земной коры. Господствовавшие тогда условия – высокая температура и недостаток в атмосфере кислорода – благоприятствовали образованию соединений серы только одного определенного типа, а именно – продуктов ее непосредственного взаимодействия с металлами. В результате ко времени появления на земной поверхности жидкой воды вся или почти вся сера была связана в виде сульфидов.

Действие воды и диоксида углерода на расположенные близко к поверхности земли сульфиды вело к постепенному превращению их в карбонаты и выделению сероводорода, например, по реакции

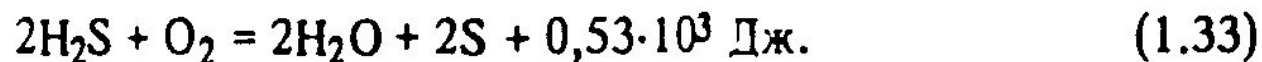


Образовавшийся сероводород можно, по-видимому, рассматривать как основное исходное вещество дальнейших химических превращений серы на земной поверхности.

Превращения серы в природе



Как известно, сероводород легко окисляется до серы. Процесс этот идет и непосредственно на воздухе, но еще быстрее – под воздействием особого вида бактерий (серобактерий), получающих необходимую для жизни энергию за счет экзотермической реакции

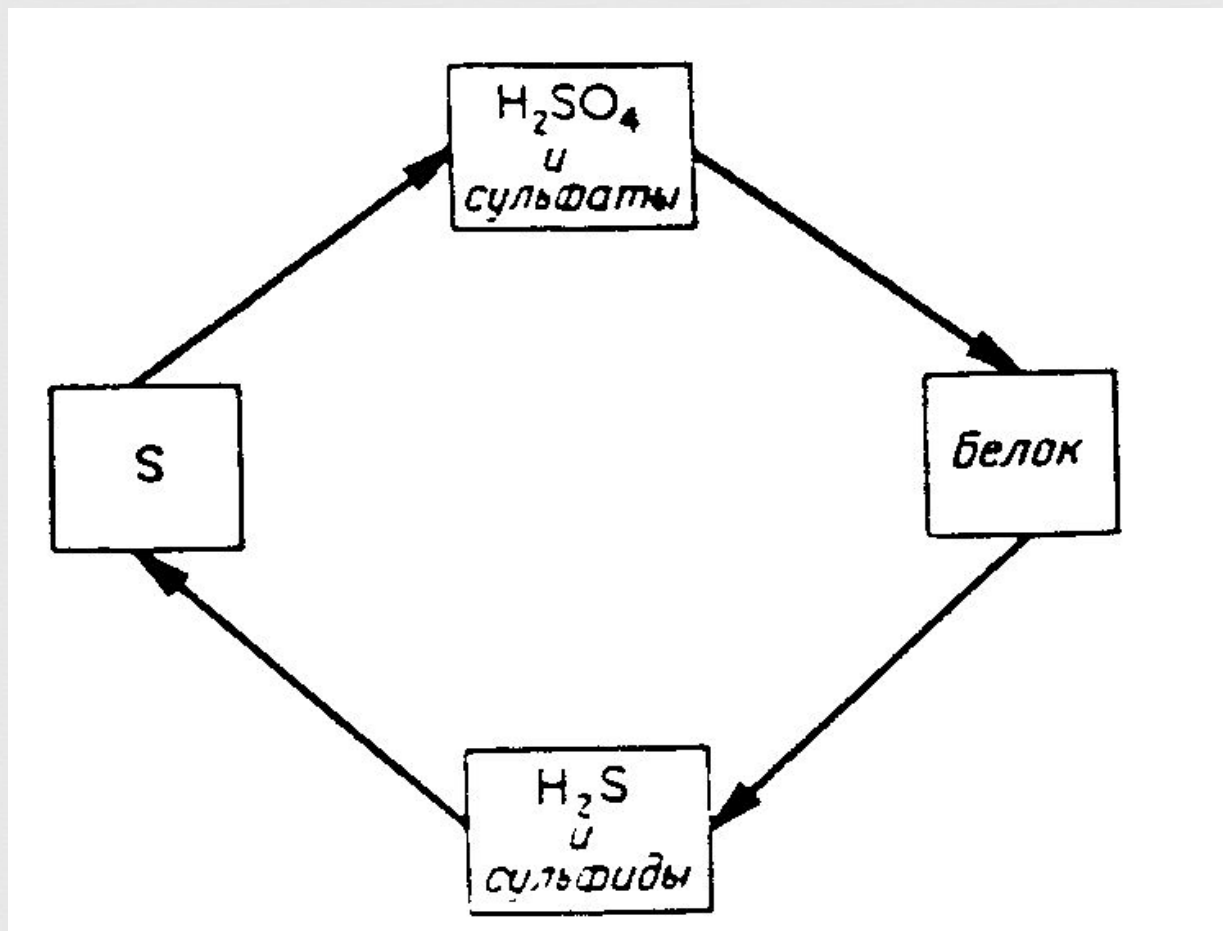


Выделяющаяся сера откладывается в телах серобактерий, причем содержание ее может достигать до 95% их общей массы. Способствуя уничтожению вредного и для животных, и для растений H_2S , эти бактерии играют важную положительную роль в природе.

Под действием кислорода воздуха сероводород окисляется. Реакция иного типа имеет место только в вулканических газах, где иногда выделяющийся H_2S взаимодействует с одновременно выделяющимся SO_2



Круговорот серы в природе

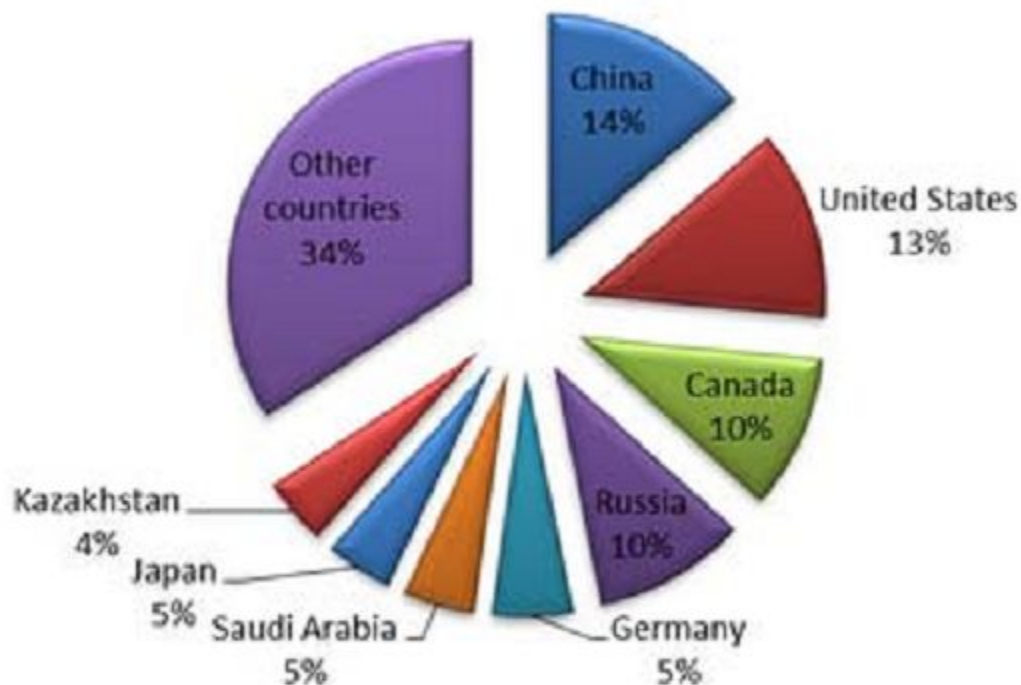


Применение серы



Статистика производства серы

- Мировой объем производства - ~ 70 млн.тонн/год



- Производство в России – 6-7 млн.тонн/год (около 2/3 – на экспорт)

Применение серы



В технологии производства серной кислоты, сера – основной промышленный химикат. Применение серы в производстве удобрений имеет важное значение для получения полноценного минерального удобрения.

Сера используется для очистки сточных вод, добычи полезных ископаемых, для производства спичек, в целлюлозно-бумажной промышленности и для производства красок, светящихся составов (люминисцентных и флюорисцентных).

Сера находит применение в производстве серного пенопласта, новых асфальтных покрытий, серобетона - особо прочных строительных блоков.

Диоксид серы SO_2 используется, как пищевой консервант для защиты продуктов от окисления и от бактерий, для производства пищевых красителей и добавок – усилителей вкуса

Применение серы



Сульфиды применяются в производстве красок для полиграфии, в качестве флотационных реагентов в цветной металлургии, в целлюлозной промышленности для отбеливания бумаги.

Непосредственное соединение серы с метаном при высоких температурах дают важное химическое соединение CS_2 – сероуглерод. Он широко применяется в синтезе сероорганических соединений и обычно используется в производстве целлюлозы, где основным ингредиентом технологии является вискоза.

Сероуглерод употребляется в качестве инсектицида для фумигации зерна, саженцев, для сохранения свежих фруктов, а также для дезинфекции почвы против насекомых и нематод.

Сероуглерод является растворителем для фосфора, селена, брома, йода, жиров, смол, резины.

Применение серы



Большое значение имеет промышленное применение серы в производстве вискозы, целлофана, вакуумных трубок, бамбуковых волокон.

Сероорганические соединения применяются также в фармацевтической, косметологической промышленности.

Сера входит в состав многих молекул бактериальной защиты. Большинство бета-лактамовых антибиотиков, в том числе пенициллин, цефалоспорины содержат серу.

Сульфат магния, более известный препарат, как английская соль используется в качестве слабительного, а эксфолиант, в составе которого находится сера, применяется в изготовлении пилинга для кожи. В аптеках можно купить серу очищенную для лечения ангины, энтеробиоза, стоматита, раневых инфекций и др.

Применение серы



Сера находит применение при вулканизации каучука, при производстве алюминия - как добавка в формовочный песок, при изготовлении пиротехнических средств и дымного пороха.

В строительстве зданий и дорог её используют для приготовления серного бетона, фасонного и строительного кирпича, теплоизоляционного материала.

В составе серного цемента содержится до 70% серы. Его используют в качестве вяжущего материала при футеровке аппаратов керамическими штучными материалами.

При получении дорожных покрытий до 52% асфальта можно заменить на серу без негативных последствий.

Основные свойства серы



Сера является одним из самых распространённых в природе элементов. Ни один из них не встречается в таком количестве форм, как сера. Различные формы её отличаются не только числом содержащихся в молекуле атомов, но и их расположением.

Сера проявляет ярко выраженную склонность к образованию цепей из атомов и даёт различные классы соединений. Разнообразие свойств серы обусловлено присущим ей полиморфизмом, наличием изотопов, а также большой реакционной способностью.

Сера – элемент VI группы периодической системы элементов Менделеева с атомным номером 16. В природе встречается в виде четырёх стабильных изотопов: с атомной массой 32; 33; 34 и 36. Распространённость этих изотопов соответственно 95%, 0,76%, 4,2%, 0,014%.

Основные свойства серы



Сера образует большое число аллотропных модификаций. Это обусловлено способностью серы образовывать молекулы с различным числом атомов и кристаллы различных модификаций. В любом из трёх состояний – твёрдом, жидком и газообразном – структура серы очень сложна.

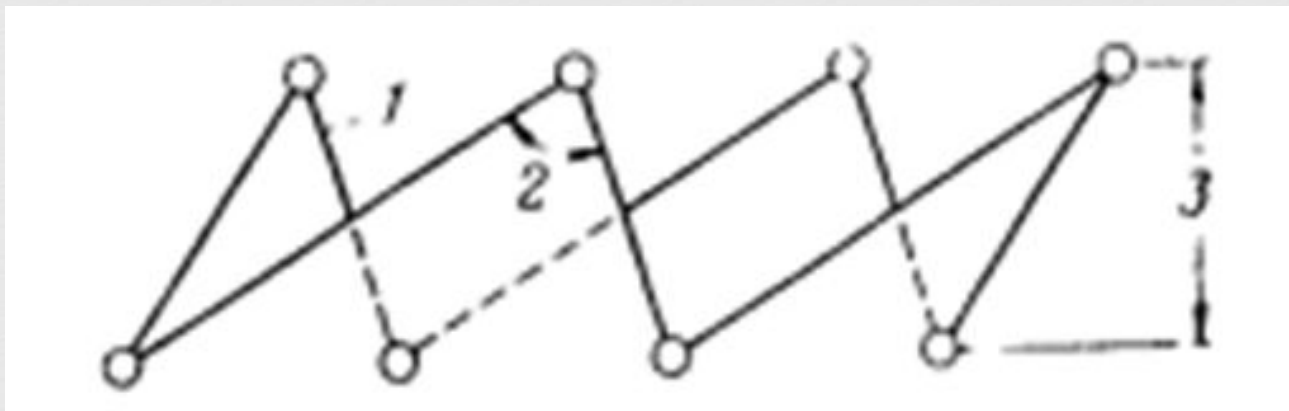
При обычной температуре сера представляет собой твёрдое вещество жёлтого цвета. При понижении температуры она светлеет и при температуре жидкого воздуха становится почти белой.

Наиболее распространена форма серы, имеющая молекулу S_8 . Молекулы образуют элементарные ячейки серы модификаций α , β , γ и λ . Отличаются эти модификации серы количеством молекул в элементарной ячейке и, соответственно, строением кристаллов и свойствами серы.

Основные свойства серы



Молекула серы S₈ представляет собой восьмичленный цикл и с пространственным строением в виде короны. Расстояние между атомами серы (1) составляет 20,7 нм, угол между связями атомов (2) – 105 °, высота короны (3) – 9,9 нм,



Основные свойства серы

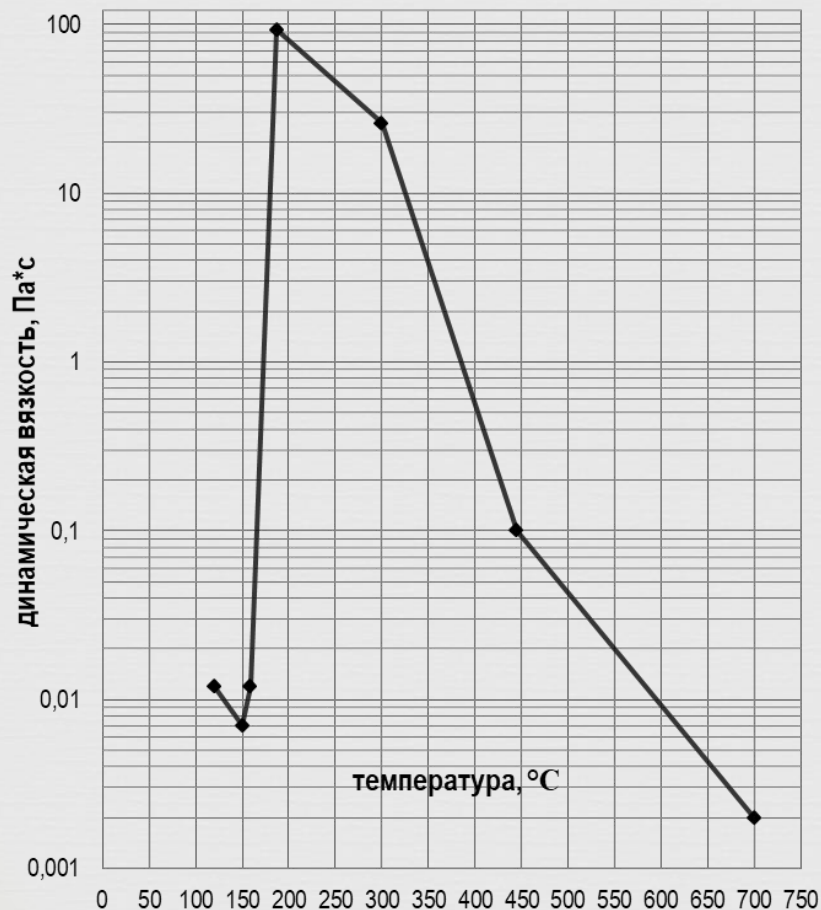


Наиболее распространённой устойчивой и изученной является ромбическая α -S. Её элементарная ячейка состоит из 16 молекул S₈. Кристаллы имеют незавершённую спайность, жирный блеск на изломе и алмазный – на гранях. Обычно кристаллы небольшие – от долей миллиметра до нескольких сантиметров.

Температура плавления и кипения ромбической серы составляет 112,8 и 447 °С соответственно, теплота парообразования 301 кДж/кг, температура воспламенения серы на воздухе около 248 °С, серной пыли – около 235 °С.

При нормальной температуре сера находится в состоянии кристаллической (ромбической) α -формы. При повышении температуры до 95,5 °С она переходит в кристаллическую моноклинную β -форму.

Основные свойства серы



Эта форма сохраняется до температуры 119,3 °C, когда сера начинает плавиться. При этом сера превращается в γ -серу и приобретает текучесть и светлый оранжево-коричневый цвет, темнеющий по мере её нагревания.

После достижения температуры 157 °C цвет её становится тёмным красно-коричневой окраски, а вязкость изменяется аномальным образом: по мере повышения температуры вязкость резко растёт до 188 °C, после чего резко снижается

Основные свойства серы



Эти переходы вязкости обусловлены изменением строения её молекул: восьмичленные молекулы при температурах выше 160 °С начинают разрываться, переходя в открытые цепи, что приводит в резкому увеличению внутреннего сопротивления жидкости течению. При дальнейшем нагревании эти восьмичленные цепочки распадаются на более мелкие и к 187 °С, расплавленная серы представлена более короткими цепочками, что обуславливает резкое снижение вязкости системы.

Важное свойство серы - её растворимость во многих органических неорганических растворителях (таблица 2.1). Взаимную растворимость серы и аммиака используют при дегазации жидкой серы от сероводорода.

Во всех твёрдых и жидких состояниях сера диамагнитна. Она является хорошим изолятором. А при трении сера электризуется отрицательно.

Основные свойства серы

Растворитель	T, К	q, % (масс.)	Растворитель	T, К	q, % (масс.)
Ацетон	298	2,65	Сероводород	273	0,01
Аммиак (обезвож.)	253	38,6		233	0,14
Анилин	273	1,0	Метанол	291	0,03
	403	46,0	Этанол	288	0,05
Бензол	298	2,1		298	0,07
	323	4,3		352	0,42
	373	17,5	Диоксид серы	298	0,01
	403	36,0		333	0,04
				413	0,46
Хлороформ	297	1,24	Дихлорэтилен	298	1,26
Серовуглерод	163	2,0	Пиридин	353	13,35
	193	4,0		383	98,0
	273	19,0			
	298	34,0	Скипидар	283	1,33
	333	59,0	Толуол	214	0,08
	371	90,0		293	1,83
Циклогексан	295	1,02		353	11,64
	344	4,39	Фракция нефти (в К):		
Дибутилфталат	334	2,27			
Этиленхлорид	290	0,83	353—423	303	4,0
Глицерин	288	0,14		373	18,3
Гептан	273	0,12	423—473	288	2,6
	327	0,93		303	5,8
Гексан	253	0,07		373	28,4
	293	0,25			
	373	2,90	Керосин	431	13,88

Основные свойства серы

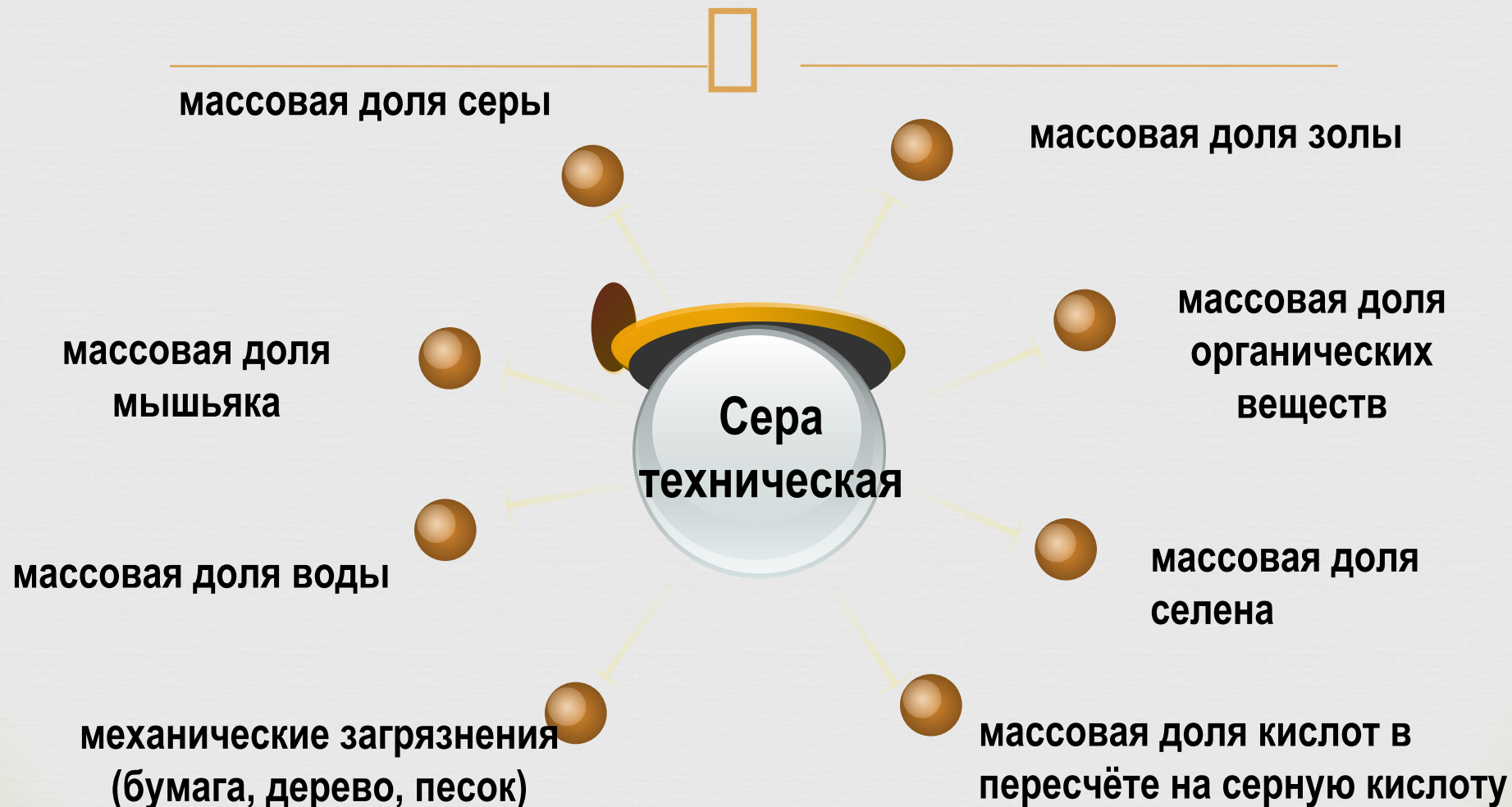


- ❑ Сера химически активна и непосредственно соединяется почти со всеми элементами, за исключением азота, йода, золота, платины и инертных газов. При комнатной температуре слабо окисляется с образованием следов диоксида серы. Сера образует множество кислот: серная (H_2SO_4), сернистая (H_2SO_3), тиосерная ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$), тиосернистая ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$), дитионовая ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$), политионовые ($\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, где $x=3,4,5,6\dots$), пероксосернистые и др.
- ❑ Сера бурно реагирует с галогенами даже при низких температурах. С водородом соединяется при 150°C с образованием сероводорода. Сера вступает во взаимодействие с щелочами с образованием сульфидов. А с кислотами реагирует при повышенных температурах с образованием оксидов.
- ❑ Сера обладает ярко выраженной способностью возгоняться. Парообразная сера содержит несколько форм, находящихся в равновесии.

Сорта серы по ГОСТ 127.1 и ТУ



Показатели качества серы технической по ГОСТ 127.1



Показатели качества серы технической гранулированной



№	Наименование показателей	Норма по ТУ	Факт значение
1	Массовая доля, %, не менее	99.98	99.99
2	Массовая доля золы, %, не более	0.02	0.002
3	Массовая доля органических веществ, %, не более	0.01	0.002
4	Массовая доля кислот в перерасчёте на серную кислоту, %, не более	0.0015	0.0001
5	Массовая доля воды, %, не более	0.2	0.008
6	Механические загрязнения	Не допускаются	Не допускаются
7	Насыпная плотность, г/см ³ , в пределах	1.04-1.35	1.25

Показатели безопасности

- 
- Сера комовая газовая – мелкодисперсное твёрдое вещество в виде порошка жёлтого цвета с редким включением кусков размером 20-150 мкм. Взрывопожароопасное вещество, чрезвычайный пылеобразователь. Основная опасность - легковоспламеняющееся твёрдое вещество, в обычных условиях нетоксичное, без дополнительного вида опасности.
 - При взрывах пыли и горении комовой серы выделяются ядовитые, сильно раздражающие и удушающие газы – сернистый газ (SO_2), угарный газ (CO), сероводород (H_2S) и другие серосодержащие вещества в чрезвычайно высоких концентрациях. При попадании серы в расплавленном состоянии на кожные покровы может быть сильный ожёг из-за прилипания к коже.
 - Категория токсической опасности – 4 класс (малоопасное вещество)
 - ПДК р.з. пыли – 6 мг/м^3 , ОБУВ а.в* – $0,07 \text{ мг/м}^3$

* ориентировочно безопасные уровни воздействия в атмосферном воздухе

Показатели безопасности



- Тонкоизмельченная сера склонна к химическому самовозгоранию в присутствии влаги, при контакте с окислителями, а также в смеси с углем, жирами, маслами. Сера образует взрывчатые смеси с нитратами, хлоратами и перхлоратами. Самовозгорается при контакте с хлорной известью.
- Сера гранулированная – твёрдое вещество в виде однородных гранул жёлтого цвета размером 1,0-5,0 мм, составляющих более 98,9% всей массы груза. Слабый пылеобразователь, не вызывает взрывов пыли по типу вспышки и горения серы и, следовательно, не выделяет высокотоксичные летучие компоненты.
- Гигиенические и токсические критерии гранулированной серы как химического вещества такие же, как и у комовой серы.

Внедрение технологии производства модифицированной серы при освоении Астраханского ГКМ

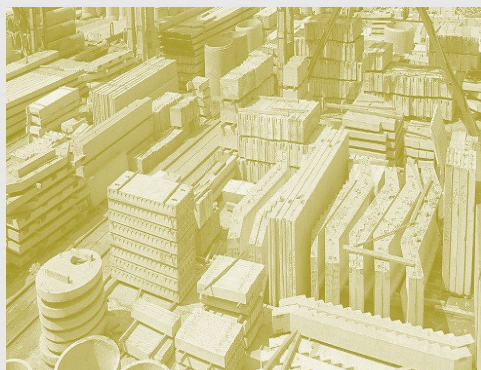
Прогноз



Производство: 4.6 млн. т/год
т/год

18,4 млн.

Новый сектор сбыта газовой серы (выпуск модифицированной серы) позволит решить проблемы строительной и дорожной отраслей



Отсутствие на строительном рынке универсальных композиционных материалов одновременно имеющих:

- Высокую прочность;
- Высокую морозостойкость;
- Высокую коррозионную стойкость;
- Водонепроницаемость;
- Устойчивость к различным солям, кислой и щелочной среде;
- Возможность использовать стекло арматуру;

Дорожные материалы не отвечают современным требованиям предъявляемым к дорожным покрытиям:

- Низкая стойкость к одновременному воздействию шипованной резины и противогололедных реагентов;
- Низкая тепло-сдвигоустойчивость;



Сводные сравнительные характеристики литого асфальтобетона и сероасфальтобетона

	Смеси асфальтобетонные литые и литой асфальтобетон (ПНСТ 266-2018, ТУ5718-002-53737504-01)	Смеси асфальтобетонные литые и литой асфальтобетон ГОСТ Р 54401-2011
Вид нефтяного вяжущего	БНД 50/70, БНД 70/100, БНД 100/130, БНД 40/60, БНД 60/90	БНД 40/60, БНД 60/90 ПБВ 40, ПБВ 60
Состав вяжущего, %	Битум – 70-75 % Модифицированная сера – 20-30 %	Битум – 100 %
Температура приготовления смеси, °С	130 - 155	200- 215* / 215- 230**
Экологическая безопасность	Экологически безопасны при соблюдении температурного режима приготовления смеси. При температуре до 155 °С эмиссия вредных соединений серы отсутствует.	Эмиссия органических соединений битума, характеризующихся канцерогенным, тератогенным и мутагенным действием.
Коэффициент сцепления	Обеспечен	Требует присыпку щебнем
Эксплуатационные характеристики	Износостойкость, теплоустойчивость, трещиностойкость, стойкость к колееобразованию выше чем у традиционного асфальтобетона	
* При использовании ПБВ 60, ** при использовании БНД 60/90		

Сводные сравнительные характеристики цементобетона и серобетона

Показатели	Серобетон ПНСТ 105-2016	<u>Сравнение</u>	Цементобетон ГОСТ 26663-91
Состав вяжущего, %	Модифицированная сера по ГОСТ Р 56249-2014, ТУ 2112-141-31323949-2009	-	Портландцемент ПЦ 400–Д0–Н ПЦ 500–Д0–Н
Организация производства	На любом асфальтобетонном заводе с минимальной модернизацией 	-	На любом асфальтобетонном заводе 
Срок набора марочной прочности	6 часов 	Быстрее более чем в 100 раз	28 суток 
Класс прочности	В 50 ... В 100 	Значительное превышение	В 15 ... В 40 
Водостойкость	1,0 	Выше	0,8 
Марка по морозостойкости (по II базовому методу ГОСТ 10060-2012)	Не менее F ₂ 1000 	Выше не менее чем в 5 раз	F ₂ 100 - F ₂ 200 
Водонепроницаемость	Не менее W20 	Выше не менее чем в 2 раза	W2 .. W8 
Химическая стойкость % - кислая среда - основная среда	90-95 86-93 	Выше в 1,5-3 раза	23-35 54-60 
Истираемость, г/см	0,2 – 0,3	Ниже в 1,5-2 раза	0,4-0,7
Экологическая безопасность	БЕЗОПАСЕН	-	БЕЗОПАСЕН

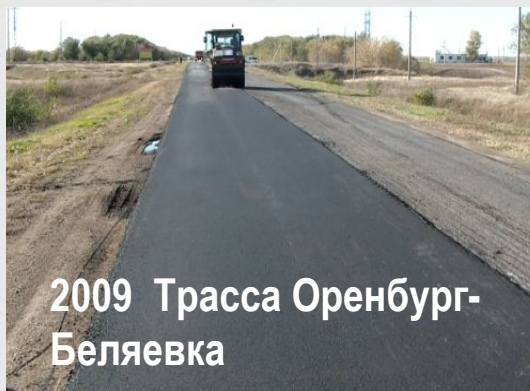
Сравнительные характеристики цементобетона и серобетона



На рисунке представлен комбинированный образец прошедший испытание на морозостойкость (около 800 циклов).

Левая часть образца приготовлена из бетона на портландцементе, правая из серного бетона.

Практика применения дорожно-строительных материалов на основе модифицированной серы



Практика применения дорожно-строительных материалов на основе модифицированной серы

Опытный участок а/д М5 (трасса Рыбное –Константиново)

Для устройства верхнего слоя покрытия была выбрана сероасфальтобетонная смесь тип Б (1000 м.) 30% битума заменено на модифицированную серу, контрольный участок (157 м.) асфальтобетонная тип Б. Устройство покрытия проводилось в октябре 2013 года. Мониторинг проводится в течение 6 лет.



Опытный участок а/д М130 Москва – Малоярославец – Рославль

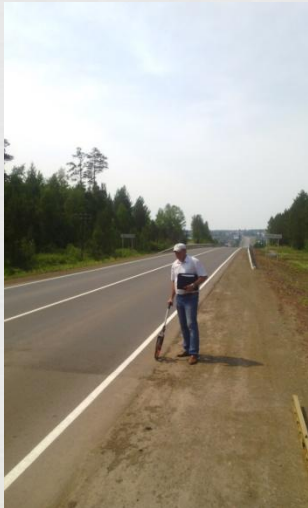
Для устройства нижнего слоя покрытия на а/д была выбрана сероасфальтобетонная смесь САБ(Б), для устройства верхнего слоя покрытия была выбрана смесь ЩМАС-15 с заменой 30% битума модифицированной серой. Устройство покрытия проводилось в сентябре 2014 года. Мониторинг проводится в течение 5 лет.



Опытный участок а/д А331 «Виллюй» Тулун-Братск-Усть-Кут-Мирный Якутск

Для устройства верхнего слоя покрытия на а/д была выбрана сероасфальтобетонная смесь САБ(А). 20% битума заменено на модифицированную серу. Устройство покрытия проводилось в октябре 2014 года. Мониторинг проводится в течение 5 лет.

- Снижение затрат на исходные материалы
- Снижение энергозатрат на производство смесей
- Увеличение срока службы покрытия за счет высокой устойчивости к колееобразованию



Катализаторы производства серы

- На каталитической стадии процесса Клауса и в отделении Сульфрин используют следующие катализаторы:
- Катализаторы получения серы марки АНКС-11К (ТУ 2163-0015-94509069-2009) и марки АК (ТУ2163-142-60201897-2010), катализатор очистки отходящих газов по методу Сульфрин марки АС (ТУ2163-142-60201897-2010), и катализатор дополнительного слоя для реакторов Сульфрин марки АД (ТУ2163-142-60201897-2010).



Катализаторы производства серы.

Марка АК

Наименование	Норма
Внешний вид	шарик белого цвета
Диаметр гранул, мм	2,8-8,0
Массовая доля гранул заданного диаметра, % не менее	96,0
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0,65 - 0,70
Массовая доля потерь при прокаливании при температуре 800°C, не более	7,0
Механическая прочность при раздавливании, МПа не менее	6,0
Скорость истирания, % пыли в минуту, не более	0,5
- поверхностного слоя	0,3
- средняя	
Общий объём пор, см ³ /г, не менее	0,5
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	280
Константа скорости реакции Клауса, 10 ⁻⁴ моль/(г·с·ат), не менее	40,0
Константа скорости реакции гидролиза сероуглерода, 10 ⁻⁴ моль/(г·с·ат), не менее	2,5
Массовая доля оксида алюминия, %, не менее	99,0

Катализаторы производства серы.

Марка АС

Наименование	Норма
Внешний вид	шарик белого цвета
Диаметр гранул, мм	2,0-5,0
Массовая доля гранул заданного диаметра, % не менее	96,0
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0,65 - 0,90
Массовая доля потерь при прокаливании при температуре 800° С, не более	7,0
Механическая прочность при раздавливании, МПа не менее	6,0
Скорость истирания, % пыли в минуту, не более	
- поверхностного слоя	0,5
- средняя	0,3
Общий объём пор, см ³ /г, не менее	0,5
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	300
Сероёмкость, % мас. *кг/м ³ , не менее:	
- 1 цикл	75 (550)
- 2 цикл	70 (530)
Константа скорости реакции гидролиза сероуглерода, 10 ⁻⁴ моль/(г·с·ат), не менее	2,5
Массовая доля оксида алюминия, %, не менее	99,0

Благодарю за внимание !

