

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-2-19-24

УДК 661.21 (66.061)

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ СЕРЫ
ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ (ДМФА) ИЗ ШЛАМА-БИТУМА (КЕКА) – ОТХОДА
ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR EXTRACTION OF SULFUR WITH
DIMETILFORMAMIDE (DMF) FROM THE SLUDGE BITUMEN (CAKE) – WASTE
PRODUCTION OF SULFURIC ACID**

Черкасова Татьяна Григорьевна¹,

доктор хим. наук, профессор, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Tatiana G. Cherkasova¹, Dr. Sc. in Chemistry, Professor

Галузий Наталья Васильевна¹,

аспирант, e-mail: gnv2@azot.kuzbass.net

Natalia V. Galuziy¹, postgraduate student

Пронина Светлана Николаевна²,

начальник центральной лаборатории, e-mail: psn@azot.kuzbass.net

Svetlana N. Pronina², Head of the central laboratory

Суховерская Алена Владимировна³,

канд. хим. наук, доцент, e-mail: ca79@yandex.ru

Alena V. Sukhovorskaja³, C. Sc. in Chemistry

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Россия, 650000 г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

¹T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

²Кемеровское акционерное общество “Азот”, 650021, Россия, г. Кемерово, ул. Грузовая, стр. 1

²Kemerovo Joint-Stock Company “Azot”, 650021, Russia, Kemerovo, Gruzovaya str., P.1

³Кемеровский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, 650056, Россия, г. Кемерово, ул. Ворошилова, 22а.

³Kemerovo State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation, 22A street Voroshilova, Kemerovo, 650056, Russian Federation.

Аннотация:

Актуальность работы: на многих сернокислотных производствах, использующих газовую, комовую или чешуйчатую серу, столкнулись с проблемой утилизации отхода – кека серного (шлам-битум), который образуется при плавлении и фильтрации серы. Из-за высокого содержания серы кек является пожароопасным продуктом, который может самовозгораться, поэтому не может вывозиться на полигоны промышленных отходов. Утилизация данного отхода позволит снизить экологическую нагрузку при производстве серной кислоты.

Цель работы: Утилизация кека (сернокислотного шлама) за счет экстракционного извлечения серы диметилформамидом.

Методы исследования: экстракция органическим растворителем (ДМФА).

Результаты:

1. Изучен процесс экстракционного извлечения серы диметилформамидом из кека серного.

2. Отработаны оптимальные условия извлечения серы:

- соотношение (сера:ДМФА) – 1:55;
- степень измельчения кека, размер частиц ≥ 5 мм;
- время экстракции – 4 часа;
- температура экстракции – 100°C ;
- температура фильтрации реакционной массы – $95 \dots 100^{\circ}\text{C}$;
- Температура захлаживания фильтрата – $0 \dots 9^{\circ}\text{C}$;

3. Выход извлеченной серы составляет 84% от содержания серы в исходной пробе. При этом состав серы по содержанию основного вещества (массовая доля S эл. -99,96%), по содержанию золы и органических примесей соответствует качеству серы сорта 9995 и 9990 согласно норме ГОСТ 127.1-93.

Ключевые слова: илам-битум, кек серный, отход производства, сера, экстракция, диметилформамид (ДМФА).

Abstract:

The urgency of the discussed issue: At many sulfuric acid production plants using gas, lump or flaked sulfur, they faced the problem of recycling sulfuric cake (sludge-bitumen), the waste formed during melting and filtration of sulfur. Due to a high sulfur content, the cake is a fire hazardous product that can ignite spontaneously and therefore it cannot be disposed of in industrial waste landfills. Recovery of this waste will reduce the environmental load when producing sulfuric acid.

The main aim of the study: Utilization of the cake (sulfuric acid sludge) by means of extraction recovery of sulfur with dimethylformamide.

The methods used in the study: Extraction with an organic solvent (DMF).

The results:

1. The process of extraction of sulfur from sulfur cake with dimethylformamide was studied.
2. The optimal conditions for sulfur extraction were practised:
 - the ratio (sulfur: DMF) - 1:55;
 - degree of cake crushing, particle size $\geq 5\text{mm}$;
 - extraction time - 4 hours;
 - extraction temperature - 1000°C ;
 - filtration temperature of the reaction mass - $95 \dots 100^{\circ}\text{C}$;
 - Filtrate cooling down temperature - $0 \dots 9^{\circ}\text{C}$;
3. The yield of extracted sulfur is 84% of the sulfur content in the original sample. At the same time, the composition of sulfur by the content of the basic substance (mass fraction of S el. -99.96%), by ash and organic impurities content corresponds to the quality of sulfur grades 9995 and 9990 as per GOST 127.1-93.

Key words: sludge bitumen, sulfuric cake, production waste, sulfur extraction with dimethylformamide (DMF)

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 илам-битум, содержащий элементарную серу. 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.

Одним из направлений является переработка кека с получением свободной серы. Извлечение серы возможно осуществить известными методами, используемыми при добыче самородной серы из руд: термическим, пароводяным, флотационным, экстракционным и др. [1-15,17].

Настоящие исследования проводились с целью изучения процесса извлечения серы из кека методом экстракции. Согласно литературным данным [1,3,11,15] экстракционные методы основаны на растворении серы органическими и неорганическими растворителями с учетом специфических свойств этих растворителей. В мировой практике известны многочисленные примеры технологии экстракции серы из руд с помощью сероуглерода, бензина, ароматических углеводородов, хлорированных углеводородов и т.д.

При разработке метода извлечения серы из кека в качестве экстрагента был выбран диметилформамид (ДМФА), так как он обладает хорошей сероёмкостью при повышенной температуре, высокой температурной зависимостью растворимости серы в нем и не является дефицитным продуктом в условиях Кемеровского АО «Азот» [16].

Описание технологического процесса.

Процесс экстракционного извлечения серы из кека ДМФА в лабораторных условиях состоит из:

- дробления кека;
- экстракции серы из кека ДМФА;
- фильтрации экстракта и осаждения серы из экстракта;
- фильтрации серы;
- промывки серы;
- сушки серы;
- промывки шлама;
- дистилляции ДМФА;
- узла отработанного ДМФА утилизации.

Перед началом испытаний проба кека подвергалась дроблению путем измельчения с последующим просеиванием через набор сит для выделения необходимой фракции частиц кека.

Экстракция серы из кека ДМФА проводилась при температуре 100°C на установке, состоящей из двухгорловой колбы (экстрактор) объемом 1 дм³,

Таблица 1. Качество извлеченной серы (этап 1)

Table 1. Quality of extracted sulfur (stage 1)

Наименование показателя	Серя техническая Норма по ГОСТ127.1-93		Серя (опытные образцы)
	Сорт 9995	Сорт 9990	
Массовая доля, %:			
серы, не менее	99,95	99,90	99,95
зола, не более	0,03	0,05	0,02
органических веществ, не более	0,03	0,06	0,033
кислот, в пересчете на H ₂ SO ₄ , не более	0,003	0,004	отс.
воды, не более	0,2	0,2	отс.

снабженной обратным холодильником, термометром, перемешивающим устройством и помещенной на водяную баню с электрообогревом.

Проба кека, подготовленная для лабораторных испытаний, и растворитель ДМФА подавались в экстрактор. Полученный экстракт подавался на стадию фильтрации. Фильтрация экстракта проводилась через бумажный фильтр «синяя лента» на воронке с обогревом при температуре 100°C. Фильтрат поступал в приемник фильтрата, помещенный в охлаждающую смесь, где при «захолаживании» фильтрата происходило осаждение из него извлеченной серы. Осаждение серы из фильтрата проводилось при температуре (0-9)°C. Затем фильтрат подавался на стадию фильтрации серы. Фильтрация серы проводилась через бумажный фильтр «белая лента».

Извлеченная сера подвергалась 2-х ступенчатой очистке: на 1 ступени отмывалась горячим ДМФА (температура 50°C) от смолистых веществ, на 2-ой ступени – дистиллированной водой при комнатной температуре от остатков ДМФА. Промытая и подсушенная на воздухе сера дополнительно досушивалась в сушильном шкафу при температуре 100 ... 105°C в течение 2-х часов.

Шлам после фильтрации экстракта промывался дистиллированной водой, подогретой до температуры 80 ... 90°C с последующей сушкой шлама на воздухе и досушиванием в сушильном шкафу. Отработанный ДМФА подвергался дистилляции при следующих условиях: температура куба – 154 ... 157°C, паров – 152 ... 153°C. Кубовый остаток утилизировался методом огневого обезвреживания.

Обсуждение полученных результатов

В результате лабораторных испытаний по экстракционному извлечению серы из кека ДМФА получено:

1 этап (опыты 1-12)

На этом этапе проведены лабораторные опыты по экстракционному извлечению серы из кека ДМФА в соотношении (сера:ДМФА) -1:27; 1:55 в 2 ступени при температуре 100°C, время экстракции каждой ступени 1 час.

При проведении экстракции кека в 2 ступени в соотношении (сера:ДМФА) 1:27 выход серы

составил 45-48%. В опытах, где увеличили количество экстрагента до соотношения (сера:ДМФА) – 1:55, выход серы (при сохранении остальных параметров) увеличился до 4,19г. (61%). При 2,3,4-кратном использовании ДМФА на стадии экстракции составил 61%, 46%, 44%.

Следует отметить, что при фильтрации реакционной массы наблюдалось осаждение серы на внутренней и внешней сторонах фильтра (фильтр покрыт порошком желтого цвета), следовательно, о выходе продукта судили довольно условно.

Извлеченная из кека сера представляет собой мелкокристаллический порошок желтого цвета. Результаты анализа извлеченной серы в сравнении с нормами ГОСТ 127.1-93 приведены в таблице 1.

Из приведенных данных видно, что сера, извлеченная из кека, соответствует качеству серы сорта 9990 согласно ГОСТ 127.1-93.

2 этап

На этом этапе проведены 3 серии лабораторных опытов по экстракционному извлечению серы из кека ДМФА в условиях «горячей фильтрации» экстракта (фильтрация экстракта при температуре 100°C), при этом варьировалось:

- соотношение (сера:ДМФА) – 1:55; 1:37;
- время экстракции – от 1 часа до 6 часов;
- степень измельчения кека, размер частиц: менее 0,5 мм, 1,5-5 мм, более 5мм.

Одновременно проверялась возможность многократного использования ДМФА, а также использование смеси ДМФА (ДМФА свежий: ДМФА возвратный).

При этом было установлено, что использование воронки с электрообогревом для поддержания температуры в пределах 100°C в течение всего времени фильтрования экстракта позволяет извлекать максимально возможное количество серы из пробы кека.

Полученные результаты:

- Соотношение (сера:ДМФА) -1:55; 1:37, фракция частиц кека - 0,5 мм.

Из опытов по экстракционному извлечению серы из кека с фракцией частиц менее 0,5 мм при соотношении (сера:ДМФА) – 1:55 и времени экстракции 1 час (опыт 13-17) было установлено, что количество извлеченной серы в среднем составило

Таблица 2. Качество извлеченной серы (этап 2)

Table 2. Quality of extracted sulfur (stage 2)

Наименование показателя	Серя техническая Норма по ГОСТ 127.1-93		Серя (опытные образцы)
	Сорт 9995	Сорт 9990	
Массовая доля, %:			
серы, не менее	99,95	99,90	99,95
зола, не более	0,03	0,05	0,023
органических веществ, не более	0,03	0,06	0,026
кислот, в пересчете на H_2SO_4 , не более	0,003	0,004	0,0039
воды, не более	0,2	0,2	отс.

6,23г (82,5% от содержания серы в исходной пробе кека). При многократном использовании ДМФА на стадии экстракции выход извлекаемой серы не уменьшился. Так, при использовании ДМФА (вторичное и третичное) выход серы составил 6,96г (92% от содержания серы в исходной пробе кека, опыт 18-20), при четырех-пятикратном (опыт 21-23) соответственно составил 6,42 (84%) и 6,48г (85%).

При использовании смеси ДМФА (ДМФА свежий: ДМФА возвратный) в соотношении 1:1, 1:2,3 и 1:4 выход серы составил соответственно 73%, 93%, 89% (опыт 24-26).

Извлеченная из кека серя представляет собой мелкокристаллический порошок желтого цвета. Результаты анализа извлеченной серы в сравнении с нормами ГОСТ 127.1-93 приведены в таблице 3.

Из приведенных данных видно, что серя, извлеченная из кека, соответствует качеству серы сорта 9990 согласно ГОСТ 127.1-93.

Была рассмотрена возможность и проведены опыты (опыт 27-32) снижения количества используемого растворителя до соотношения (серя:ДМФА) – 1:37, при одновременном увеличении времени экстракции 1 до 5 часов. При этом наблюдалось снижение выхода серы до 79-71%. Таким образом, уменьшение количества растворителя (ДМФА) на стадии экстрагирования кека в 1,5 раза снижает выход извлеченной серы.

• Соотношение (серя:ДМФА) -1:55, фракция частиц кека – (1,5 -5)мм, время экстракции 4 часа.

Выход серы при данных условиях проведения экстракции в среднем составил 6,32г. (80% от содержания серы в исходной пробе кека) (опыт 33-40).

Таким образом, при экстракции серы с размерами частиц (1,5-5)мм и увеличении времени экстракции до 4 часов серя извлекается в таком же количестве (6,32г.), что и при использовании кека мелкой фракции (менее 0,5мм) и времени экстракции 1 час. Извлеченная серя по нормативным показателям, в том числе органических веществ и зола соответствует сере сорта 9995 по ГОСТ 127.1-93.

• Соотношение (серя:ДМФА) – 1:55, фракция частиц кека более 5мм.

На этом этапе проведена серия лабораторных

опытов по экстракционному извлечению серы из кека с крупной фракцией частиц при разном времени экстракции: 4 часа и 6 часов и соотношение (серя:ДМФА) – 1:55.

Также определена возможность многократного использования ДМФА и смеси ДМФА (ДМФА свежий: ДМФА фильтрат в соотношении 1:1).

При этом были получены следующие результаты:

- При экстрагировании серы из кека в течение 4 часов количество извлеченной серы в среднем составило 6,64 г. (84,5% от содержания серы в исходной пробе кека) (опыт 41-46).

- Увеличение времени экстракции до 6 часов не повлияло на количество извлеченной серы, выход серы в среднем составил 6,54г (83% от содержания серы в исходной пробе кека) (опыт 47-49).

- Извлеченная серя при однократном использовании ДМФА соответствует сере сорта 9995 ГОСТ 127.1-93

- При многократном использовании ДМФА (опыт 50-78) выход серы определялся в пределах значений однократного использования ДМФА и в среднем составил 6,91 г.

- Извлеченная серя при многократном использовании ДМФА представляет собой мелкокристаллический порошок желтого цвета, хорошего качества. По содержанию зола и органических веществ данная серя соответствует сере сорта 9990 ГОСТ 127.1-93.

Однако в некоторых опытах была получена серя с сероватым оттенком. Наличие сероватого оттенка на сере обусловлено примесями, которые частично при фильтрации реакционной массы через фильтр («белая лента») проходили в фильтрат. В дальнейшем для исключения попадания примесей фильтрация проводилась через бумажный фильтр «синяя лента».

- При использовании смеси ДМФА (ДМФА свежий: ДМФА фильтрат в соотношении 1:1), выход серы из кека в среднем составил 6,69 г (88% от содержания серы в исходной пробе кека), сорт 9995 по ГОСТ 127.1-93 (опыт 83-89).

Следует отметить, что при отмывке серы этих опытов использовалась повторно промывная вода от предыдущих опытов, смешанная с

дистиллированной водой в соотношении (промывная вода:дистиллированная вода) 1:1 и 2:1.

- Шлам после опытов 58-60 был подвергнут повторной экстракции – кристаллической серы доизвлечь не удалось.
- Для осаждения серы из фильтрата при фильтрации экстракта в опытах (1-62) применяли гранулированную аммиачную селитру, во всех последующих опытах – лед.

В ходе проведения лабораторных испытаний определена возможность экстракционного извлечения серы из кека серного диметилформамидом. Отработаны наиболее оптимальные условия процесса экстракционного извлечения кристаллической серы из кека, позволяющие стабильно

получить продукт высокого качества, соответствующий нормам ГОСТ 127.1-93, сорта 9995 и 9990 с выходом не менее 84% (среднее значение).

Условия процесса:

- соотношение (сера:ДМФА) – 1:55;
- степень измельчения кека, размер частиц кека ≥ 5 мм;
- время экстракции – 4 часа;
- температура процесса – 100°C ;
- температура фильтрации реакционной массы – $95 \dots 100^{\circ}\text{C}$;
- температура захлаживания фильтрата – $0 \dots 9^{\circ}\text{C}$;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвин, Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. - Л.: Химия, 1991. - 256 с.
2. Федяева, О.А. Промышленная экология. Конспект лекций. - Омск: ОмГТУ, 2007. - 145 с.
3. Менковский, М.А. Природная сера. - М.: Госхимиздат, 1947. - 240 с.
4. Гордазе, Г.Н. Органическая геохимия углеводородов. / Г.Н. Гордазе, М.В. Гируц, В.Н. Кошелев. - М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2012. - 392 с.
5. The chemistry of tetrameric acids in petroleum / J. Sjöblom, S. Simon, Z. Xu // *Advances in Colloid and Interface Science*. - 2014. - Vol. 205. - P. 319-338.
6. Сафиева, Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. - М.: Химия, 1998. - 96 с.
7. Глаголева, О.Ф. Кокс нефтяной // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*, 2009. - № 3. - С.38-41
8. Ibrahim, H.A. Upgrading of Syrian petroleum coke by pre-oxidation // *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 2011. - Vol. 55. - № 1. - P.21-25.
9. *Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis* / A.G. Marshall, R.P. Rodgers // *Accounts of Chemical Research*, 2003. - Vol. 37. - № 1. - P. 53-59.
10. *Petroleomics: chemistry of the underworld* / A.G. Marshall, R.P. Rodgers // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008. - Vol. 105. - № 47. - P. 18090-18095.
11. Харлампиди, Х.Э.. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // *Химия*, 2000. -Т. 6.- № 7. -С. 42-46.
12. Desulfurization of heavy oil / R. Javadli, A. de Klerk // *Applied Petrochemical Research*. 2012.-Vol. 1, № 1-4. - P. 3-19.
13. Менковский, М.А. Технология серы / М.А. Менковский, В.Т. Яворский. - М.: Химия, 1985. - 328 с.
14. Кузьмин В. И. Экстракция скандия из хлоридных растворов смесью трибутилфосфата и молекулярного йода / Кузьмин В. И., Кузьмина А. А. // *Химическая технология*, 2017. -№. 1. - С. 29-35.
15. Исмагилова, З.Ф. Обзорная информационная серия: Сера и серная промышленность/ З.Ф. Исмагилова, Р.Р. Сафин, Ф.Р. Исмагилов// Тезисы докладов. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. - Москва, 2016, - 38 с.
16. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: «Советская энциклопедия», 1972. - т.4, -797с.
17. Мурашова, Н. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с нанотехнологией и экстракцией / Н.Мурашова, А.Полякова, Е.Юртов // *НаноИндустрия*, 2017.-№3 (73).-С.46-55.

REFERENCES

1. Moskvina, L.N., Caricyna L.G. Metody razdeleniya i koncentrirovaniem v analiticheskoj himii [Methods of separation and concentration in analytical chemistry]. Leningrad. Science. 1991. 256 p.
2. Fedyaeva O.A. Promyshlennaya ehkologiya. Konspekt lekcij. [Industrial ecology. Lecture notes]. Omsk. Publisher of "OmGTU" 2007. 145 p.
3. Menkovskij M.A., Prirodnaya sera. [Natural sulfur]. Moscow. Goskhimizdat. 1947. 240 p.
4. Gordaze, G.N., Giruc M.V., Koshelev V.N. Organicheskaya geohimiya uglevodorodov. Moskva, RSU of oil and gas them. I.M. Gubkina. 2012. 172 p.
5. Sjöblom J., Simon S., Xu Z. The chemistry of tetrameric acids in petroleum. Advances in Colloid and Interface Science. 2014. Vol. 205. P. 319-338.
6. Safieva, R.Z. Fizikohimiya nefti. Fiziko-himicheskie osnovy tekhnologii pererabotki nefti. [Physicochemistry of oil. Physico-chemical basis of oil refining technology]. Moscow. Science. 1998. P/96.
7. Glagoleva, O.F. Koks neftyanoy [Petroleum coke]. Mir nefteproduktov. [World of petroleum products]. 2009. No.3. P. 38-41.
8. Ibrahim, H.A.H. Upgrading of Syrian petroleum coke by pre-oxidation. Periodica Polytechnica-Chemical Engineering. 2011. Vol. 55. No.1. P.21-25.
9. Marshall, A.G. Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. Accounts of Chemical Research. 2003. Vol. 37. No/ 1. P. 53-59.
10. Marshall, A.G., Rodgers R.P. Petroleomics: chemistry of the underworld. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2008. Vol. 105. No. 47. P. 18090-18095.
11. Harlampidi, H.Eh. Seraorganicheskie soedineniya nefti, metody ochistki i modifikacii. [Organic sulfur compounds, refining methods and modifications]. Himiya.[Science]. 2000. T. 6. No.7. P 42-46.
12. Javadli R., A. de Klerk. Desulfurization of heavy oil. Applied Petrochemical Research. 2012. Vol. 1. No 1-4. P. 3-19.
13. M.A. Menkovskij, V.T. YAvorskij. Tekhnologiya sery [Sulfur techlogy]. Moscow. Science. 1985. 328p.
14. Kuz'min V. I., Kuz'mina A. A. Jekstrakcija skandija iz hlорidnyh rastvorov smes'ju tributilfosfata i molekulyarnogo joda [Extraction of scandium from chloride solutions by a mixture of tributylphosphate and molecular iodine]. Himicheskaja tehnologija [Chemical Technology] Z. 2017. No. 1. P. 29-35.
15. Ismagilova Z.F., Safin R.R., Ismagilov F.R. Obzornaya informacionnaya seriya: Sera i sernaya promyshlennost'. [Survey information series: Sulfur and sulfur industry] Tezisy dokladov. Mendeleevskij s"ezd po obshchej i prikladnoj himii [Theses of reports. Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry]. Moscow NIITEHKHIM, 1985. 38 p.
16. Kratkaya himicheskaya ehnciklopediya [Brief chemical encyclopedia]. Moscow. Publisher of "Encyclopedia", T.4, p.797.
17. Murashova N., Poljakova A., Jurtov E, Murashova N. Analiz dinamiki nauchnyh publikacij v oblastjah, svjazannyh s nano-tehnologiej i jekstrakciej [Analysis of the dynamics of scientific publications in areas related to nanotechnology and extraction]. NanoIndustrija [NanoIndustry]. 2017. No(73). P.46-55.

Поступило в редакцию 11.03.2019

Received 11 March 2019