

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-2-45-50

УДК 661.21 (66.061)

УТИЛИЗАЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА (ШЛАМ БИТУМА) ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

DISPOSAL OF SULFUR-CONTAINING WASTE (BITUMEN SLUDGE) FORMED BY PRODUCTION OF SULFURIC ACID

Галузий Наталья Васильевна,
аспирант, e-mail: gnv2@azot.kuzbass.net
Natalia V. Galuziy, postgraduate student
Черкасова Татьяна Григорьевна,
доктор хим. наук, профессор, e-mail: ctg.hntv@kuzstu.ru
Tatiana G. Cherkasova, Dr. Sc. in Chemistry, Professor

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28
T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация:

Актуальность работы: В статье представлен краткий обзор возможных способов утилизации серосодержащего отхода, образующегося при производстве серной кислоты. На производстве данный отход получил название шлам-битум или кек серный. Кек серый характерен при производстве серной кислоты из комовой, газовой или чешуйчатой серы. Образуется отход лишь на первой стадии производства кислоты - плавлении и фильтрации серы, от нижнего края змеевика и до днища плавилки. Очистка от монолита производится вручную отбойным молотком, что связано с большими трудозатратами. А образующийся отход, содержащий серу, относится к IV классу опасности, является пожароопасным, для него характерно самовозгорание, в связи с чем, утилизации на полигонах промышленных отходов не подлежит. Соответственно, это приводит к его накоплению и как следствию к загрязнению окружающей среды. При производстве серной кислоты из жидкой серы, за счет чистоты сырья, шлам-битум не образуется.

Ключевые слова: шлам-битум, кек серный, отход производства, сера, серная кислота, бетоны, экстракция, серобетон.

Abstract:

The urgency of the discussed issue: The article presents a brief review of possible methods for utilization of sulfur-containing waste generated during the production of sulfuric acid. On production, this waste is called sludge-bitumen or sulfuric cake. Gray cake is typical for the production of sulfuric acid from lumpy, gaseous or flaked sulfur. Waste is formed only at the first stage of acid production - melting and filtration of sulfur, from the lower edge of the coil to the bottom of the melter. Cleaning of the monolith is done manually with a jackhammer, which is associated with large labor costs. And the formed waste containing sulfur belongs to the IV class of danger, is flammable, it is characterized by spontaneous combustion, and therefore, it is not recyclable at landfills of industrial wastes. Accordingly, this leads to its accumulation and, as a consequence, to environmental pollution. In the production of sulfuric acid from liquid sulfur, due to the purity of the raw materials, sludge-bitumen is not formed.

Key words: sludge bitumen, sulfuric cake, production waste, sulfur, sulfuric acid, concrete, extraction, sulfur concrete.

Статья посвящена поиску возможных способов утилизации отхода производства серной кислоты-шлам битума.

При производстве серной кислоты первой стадии является плавление и фильтрация с последующим сжиганием и фильтрацией комовой, газовой

или чешуйчатой серы и последующим её сжиганием с образованием диоксида серы [1,3].

Если при производстве серной кислоты из жидкой серы, за счет чистоты сырья (данное сырье уже на стадии производства подлежит очистке) отхода в плавилках не образуется, то на первой стадии производства серной кислоты из сырья по ГОСТ 127.1-93 Сера техническая. Технические условия - комовой, газовой или чешуйчатой серы, при плавлении и фильтрации серы в плавилках образуется монолит (отход производства) – кек серный. Содержание серы в нем варьирует от 27% до 76%. Данный отход, относящийся к IV классу опасности, не востребован на рынке, характеризуется способностью к самовозгоранию и запрещен к захоронению на полигонах промышленных отходов, что приводит к его накоплению и как следствие к загрязнению окружающей среды.

Согласно литературным данным утилизация кека может проводиться в двух направлениях:

- первое – переработка кека с получением свободной серы;
- второе – переработка кека без выделения из него серы, а именно получение бетонов/серебетонов.

Переработка кека с получением свободной серы

Первое направление считается более трудоемким, а учитывая стоимость и количество серы на рынке довольно не перспективным. Однако, учитывая то, что второе направление в нашей стране изучается с начала 80-х годов 20 века, но так и не востребовано, а запасы отходов растут, то получение свободной серы и возврат её в цикл производства имеет место быть.

Выделение свободной серы из кека можно осуществить известными методами, которые используются при добыче самородной серы из руд: термическим, пароводяным, флотационным, экстракционным и др. [4-15]. В данном случае выбор возможного варианта обусловлен рядом факторов: экономичность процесса переработки, величина запасов кека, скорость его накопления (что пропорционально мощности производства серной кислоты) требуемая чистота и безопасность процесса утилизации, и многое другое.

Описание полученных результатов

Учитывая изученный материал, был проведен ряд испытаний по извлечению серы из кека термическим методом с подводом тепла через стенку аппарата. Сущность данного метода заключается в испарении серы без доступа кислорода, конденсации её паров с получением продукта в жидком или твердом состоянии. Испытания проводились на лабораторной установке, состоящей из реактора – испарителя и узла конденсации, с дальнейшим сбором серы при температуре в реакторе – испарителе $(400\text{--}450)^{\circ}\text{C}$, в конденсаторе – $(142\text{--}145)^{\circ}\text{C}$. В результате испытаний в лабораторных условиях доказана возможность термического извлечения серы

из шлам-битума с подводом тепла через стенку реактора. Без учёта потерь выделенной серы, допущенных из-за несовершенства узла конденсации лабораторной установки, степень извлечения серы составляет 73%, с содержанием серы 99,67%. В пересчете на годовую норму образования отхода производства серной кислоты (при мощности производства 20 тыс тонн в год) из щлама –битума испытанного состава может быть выделено и возвращено в смеси с исходной на стадию плавления не менее 273,8 тонн серы.

В дальнейшем, были изучены возможные способы извлечения серы из шлам –битума методом экстракции. Согласно литературным данным [4-15], экстракционные методы основаны на растворении серы как органическими, так и неорганическими растворителями, учитывая конечно же специфические свойства этих растворителей. В мировой практике давно уже изучены различные способы экстракции серы из руд с помощью сероуглерода, бензина, ароматических углеводородов и т.д. Основными стадиями экстракционного извлечения серы из кека растворителем: экстракция, фильтрация, отгонка растворителя и очистка серы и осадка после экстракции. Растворитель после отделения серы возвращается в процесс.

Учитывая специфику производства на Кемеровском АО «Азот», наиболее перспективными экстрагентами были выбраны диметилформамид и бензол. Помимо неплохой сероёмкостью при повышенной температуре, высокой температурной зависимостью растворимости серы в них, эти продукты не являются дефицитными для КАО «Азот». Данные методы были нами изучены и описаны ранее. Были определена возможность экстракционного извлечения серы из кека, отработаны оптимальные условия извлечения серы как диметилформамидом (ДМФА), так и бензолом. Выход извлеченной серы составил:

1. 84% от содержания в исходной пробе, в качестве экстрагента применялся ДМФА. При этом состав серы по содержанию основного вещества (массовая доля серы Sэл. – 99,96%) и содержанию золы и органических примесей соответствует качеству серы сорта 9995 и 9990 согласно ГОСТ 127.1-93.

2. (69-91)% от содержания в исходной пробе, в качестве экстрагента применялся бензол. При этом состав серы по содержанию основного вещества, содержанию золы и органических примесей соответствует качеству серы сорта 9995 согласно ГОСТ 127.1-93.

Сравнительный анализ представленных выше технологий показал, что наиболее технологичным (учитывая высокую степень извлечения серы, скорость экстракции, качество извлеченной серы, полноту регенерации растворителя) является второе направление -экстракция серы из кека бензолом

Переработка кека без выделения из него

Таблица 1. Обобщённые результаты анализа полученных бетонов.
Table 1. The generalized results of the analysis of concretes obtained.

№ замеса	Наименование образца	Рецептура Загрузки Ц : П : В : КС*	Добавка кека серного % от массы смеси	Результаты анализа качества		
				Среднее значение прочности, R, кгс/см ²	Предел прочности, R, кгс/см ²	
				молотком Шмидта	ИПС-МГ-4	ГМС-50
1 и 4 (контрольный)	1/1 и 1/2 (ср. зн.)	1: 2,4 : 0,6 : 0	-	98,28	97,7	98,1
2	2/1 и 2/2 (ср. зн.)	1: 2,4 : 0,6 : 0,21	5	107,7	110,8	101,7
5	2/1, 2/2, 2/3 2/4	1 : 2,4 : 0,6 : 0,42	10	106,4	105,3	106,5
3	3/1 и 3/2 (ср. зн.)	1: 2,4 : 0,76 : 0,84	17	81,8	84,8	77,0

КС* - кек серный.

серы

Возвращаясь ко второму направлению - переработка кека без выделения из него серы, было изучено и проведены лабораторные испытания двумя способами:

1. получению бетона с добавкой кека серного;

2. получение серобетона.

Получение бетона с добавкой кека серного

Работа по получению бетона с добавкой кека серного включала:

- выбор рецептуры и изготовление необходимого количества образцов;
- сравнительный анализ результатов прочности образцов, полученных без добавок (контрольные) и с добавкой кека серного.

Из литературы известно, что основными компонентами бетонов является цемент, песок и вода [16-21]. 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.

На основании выше изложенного была выбрана рецептура (весовое соотношение реагентов) контрольных образцов (замес № 1, образцы 1/1 и 1/2 и замес №4, образцы 1/1 и 1/2) в соотношении: Ц : П : В = 1 : 2,4 : 0,6, где

Ц – портландцемент 400 - Д20;

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

В – вода.

Неорганическая добавка, в виде серного кека, предварительно измельчённого до размеров (3 - 7)мм, была произведена без изменения расхода реагентов (Ц, П, В) в количестве 5, 10 и 17% от массы смеси, в опытах №2 (образцы 2/1и 2/2), №5 (образцы 2/1-2/4) и №3 (образцы 3/1 и 3/2), соответственно.

Материалы дозировались по массе с погрешностью не более 1%.

Ввиду отсутствия лабораторного смесителя принудительного или гравитационного действия, приготовление опытных замесов производили вручную на предварительно увлажнённом противнике в течение 5 минут. Сначала перемешивали сухие материалы, а затем постепенно добавляли расчётное количество воды. Следует отметить, что при изготовлении образцов №№ 3/1 и 3/2 с максимальной добавкой кека серного (17%), выбранного количества воды не хватило для достаточного увлажнения смеси и количество воды было увеличено до соотношения Ц : В = 1 : 0,76.

По окончании перемешивания, раствор заливали в разъёмные металлические формы размером (10x10x10)см, установленные на лабораторный аппарат для встраивания АВУ-6с, обеспечивающий возвратно-поступательное движение платформы со скоростью 150 кол./мин. Через 2 суток образцы были вынуты из формы и переданы для испытаний в ЦТД. Результаты контроля качества контрольных (1/1, 1/2) и экспериментальных (2/1, 2/2 и 3/1,3/2) образцов после 28-суточного хранения представлены в таблице 1.

Описание полученных результатов

Сравнительный анализ качества образцов бетона показал, что образцы, полученные в замесах №2 и №5, с добавкой 5 и 10% кека серного от массы смеси имеют более высокие прочностные характеристики на (8,9 - 8,2)% ср., чем контрольные образцы. Дальнейшее увеличение добавки отхода до 17% приводит к снижению прочности. Так в замесе №3 получен бетон с прочностью на 17% ниже контрольного образца.

Выводы по данному направлению:

Образцы бетона, полученные с добавкой 5 и 10% кека серного от массы смеси (замес №2 и 5) имеют прочностные характеристики на 8,9 и 8,2%, соответственно, выше контрольного образца.

Дальнейшее увеличение добавки отхода до 17% приводит к снижению прочности.

Получение серобетонов

Продолжая изучать возможные способы утилизации серосодержащих отходов, невозможно было не обратить внимание на технологии сульфидных композиционных материалов [22-25]. На сегодняшний момент, применение серы для производства инновационных строительных (композиционных) материалов, таких как серобетон и изделия из него, а также сероасфальтобетон, является наиболее перспективным. Страйматериалы с добавлением серы обладают высокими прочностными характеристиками, повышенной износостойкостью, низкой водопроницаемостью, большой устойчивостью к резким перепадам температур, кроме того, экономичны и экологически безопасны. Эти выводы сделаны на основе опыта применения этих материалов, начиная еще с 1970-х годов, в США, Канаде, Франции и Польше.

И если возможность получения серобетонов с использованием серы с модифицирующими добавками в качестве вяжущего хорошо изучена [22-29], то вопрос о возможности получения серобетона с использованием в качестве одного из компонентов кека предстояло изучить.

Так как минеральные компоненты, такие как кальций и сульфаты в кеке содержатся в близком к технологическому содержанию, а органических соединений незначительное количество, то можно сделать вывод о возможности использовать кека для производства композиционных материалов строительного назначения.

Результаты рентгенографического исследования, проведенного Казанским технологическим университетом, с использованием дифрактометра ДРОН -3 (Cu K_α-излучения), серный кек состоит из кристаллической фазы, представленной ромбической серой, таумазитом, водными сульфатами железа, а именно ромбоклазом и ремеритом, кварцем и сульфатом кальция. Что касается химического состава, то нужно отметить, что он не стабилен в плане процентного содержания компонентов, но основными компонентами является: S, Mo, Si, Al, Co, C, Mg, Na, Fe. Это обусловлено рядом факторов, в том числе и производственными.

Так как классическая технология серобетонов хорошо изучена и предполагает разогрев серосодержащего компонента до температуры плавления (120 – 150⁰С) с добавлением минеральных компонентов, с последующим формированием изделий нужной формы, то и получение серобетонов из кека было предложено провести по аналогии, включая плавление и перемешивание кека, для перевода его из твердого в жидкое состояние при температуре (160-180)⁰С. После чего вводится модификатор и отсев щебня или песчано-гравийную смесь, продолжая перемешивать при температуре (140-160)⁰С. После чего готовый серобетон сливается в обогреваемые пресс-формы для получения готовых изделий. В ходе проведенных испытаний было определено, что в обогреваемых формах при прочих равных условиях, серобетон получается прочнее на 30-50%. При этом средняя прочность образцов возрастает с 10-20 МПа (без «теплого прессования») до 30-45 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амелин А.Г. Производство серной кислоты. - М., Издательство: Высшая школа, 1980.- 245
2. Бусев А.И. Аналитическая химия серы/ А.И.— М.: Наука, 1975. — 273 с.
3. Федяева О.А., Промышленная экология. Конспект лекций. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2007. - 145 с.
4. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. - М., 1977.-200с.
5. Москвин Л.Н. Методы разделения и концентрированием в аналитической химии/ Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына - Л., 1991-256с.
6. Менковский М.А., Природная сера.- М.: Госхимиздат, 1947г.-240с.
7. Гордазе, Г.Н. Органическая геохимия углеводородов. // Г.Н. Гордазе, М.В. Гирук, В.Н. Кошелев – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2012. – 392с.
8. 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.
9. Сафиева, Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. / Р.З. Сафиева – М.: Химия, 1998. – С. 96.
10. Глаголева, О.Ф.. Кокс нефтяной // Мир нефтепродуктов. – 2009. – № 3. – С.38-41.
11. Ibrahim, H.A.-H. Upgrading of Syrian petroleum coke by pre-oxidation / H.A.H. Ibrahim // Periodica Polytechnica-Chemical Engineering. – 2011. – Vol. 55. – № 1. – P.21-25.
12. Marshall, A.G. 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.

13. Marshall, A.G. 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.
- 14.Харлампиди, Х.Э.. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации / Х.Э. Харлампиди // Химия. – 2000. – Т. 6. – № 7. – С. 42-46.
- 15.Javadli, R. Desulfurization of heavy oil / R. Javadli, A. de Klerk // Applied Petrochemical Research. – 2012. – Vol. 1. – № 1-4. – P. 3-19.
16. Пилипенко А.Т., Аналитическая химия/ А.Т. Пилипенко, И. В.. Пятницкий. - М. : Химия, 1990.- 846 с.
17. Майоров, П. М. Бетонные смеси. Рецептурный справочник для строителей и производителей строительных материалов / П.М. Майоров. - М.: Феникс, 2009. - 464 с.
18. Несветаев, Г. В. Бетоны / Г.В. Несветаев. - М.: Феникс, 2013. - 384 с.
20. Рамачандрана, В. Добавки в бетон / В. Рамачандрана. - М.: Книга по Требованию, 2012. - 572 с.
- 21.Юань Юай. Высококачественный цементный бетон с улучшенными свойствами/ Юай Юань , Ван Лин , Тянь Пе. - М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2014. – 448с.
22. Серобетон на основе местного сырья и промышленных отходов Норильского региона / Кухаренко Л.В., Личман Н.В., Никитин И.В.// Строительные материалы -2000-№ 1.-С.25-26.
23. Обзорная информационная серия: Сера и серная промышленность/ Исмагилова З.Ф., Сафин Р.Р., Исмагилов Ф.Р.// Тезисы докладов. Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.- Москва. НИИТЭХИМ, 1985.- 38 с.
24. Способ утилизации сернокислотных производств с получением серобетона : пат. 2607845 Рос. Федерации: RU 2607845 C1 / Н.В. Галузий, В.С. Егоров, Т.Г. Черкасова; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева». – № 2015144919; ; заявл. 19.10.2015; опубл. 220.01.2017, Бюл. № 2.
25. ПНСТ 105-2016. Смеси серобетонные и серобетон. Технические условия. –М.: Стандартинформ, 2016. – 16с.
26. Лазовская И.В. Серобетон как перспективный строительный материал / И.В. Лазовская, С.Ф. Якубовский // Вестник Полоцкого государственного университета, 2017. - Серия F, №8. - С .53-57.
27. Волгушев, А.Н. Применение серы в строительстве / А.Н. Волгушев // Аналитический портал химической промышленности Newchemistry.ru. – Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=4348. –Дата доступа: 02.06.2017.
28. Сабиров Р.Ф. Анализ известных способов переработки серы в серобетон, сероасфальт и другие продукты / Р.Ф. Сабиров, А.Ф. Махоткин // Вестник технологического университета, 2016. Т.19, № 20. – С.69-71.

REFERENCES

1. Amelin A.G. Proizvodstvo sernoy kislotoy [Sulfuric acid production]. Mocow. Vysshaya shkola. 1980.245P.
2. Busev A.I. Analiticheskaya khimiya sery [Sulfur Analytical Chemistry] Mocow ,Nauka, 1975. 273 P.
3. Fedyaeva O.A. Promyshlennaya ekologiya. Konspekt lekcij.[Industrial ecology. Lecture notes].Omsk. Publisher of "OmGTU" 2007. 145 P.
4. Korenman I.M. Ekstraktsiya v analize organicheskikh veshchestv [Extraction in the analysis of organic substances] Mocow, 1977.200P.
5. Moskvin. L.N. , Caricyna L.G. Metody razdeleniya i koncentrirovaniem v analiticheskoy himii [Methods of separation and concentration in analytical chemistry]. Leningrad. Science.1991. 256 P.
6. Menkovskij M.A., Prirodnaya sera. [Natural sulfur]. Moscow. Goskhimizdat. 1947. 240 P.
7. 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.
8. 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.
9. Safieva, R.Z. Fizikohimiya nefti. Fiziko-himicheskie osnovy tekhnologii pererabotki nefti. [Physicochemistry of oil. Physico-chemical basis of oil refining technology].Moscow. Science. 1998. 96 P.

10. Glagoleva, O.F.. Koks neftyanoj [Petroleum coke]. Mir nefteproduktov. [World of petroleum products]. 2009. No.3. P. 38-41.
11. Ibrahim, H.A.H. Upgrading of Syrian petroleum coke by pre-oxidation. Periodica Polytechnica-Chemical Engineering. 2011. Vol. 55. No.1. P.21-25.
- 12 . Marshall, A.G. Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. Accounts of Chemical Research. 2003. Vol. 37. No/ 1. P. 53-59.
13. 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.
14. 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.
15. Javadli R., A. de Klerk. Desulfurization of heavy oil. Applied Petrochemical Research. 2012. Vol. 1. No 1-4. P. 3-19.
16. Pilipenko A.T., Pyatnitskiy I. V. Analiticheskaya khimiya [Analytical chemistry] Moscow. KHimiya, 1990. 846P.
17. Mayorov, P. M. Betonnyye smesi. Retsepturnyy spravochnik dlya stroiteley i proizvoditeley stroitel'nykh materialov [Concrete mixes. Recipe directory for builders and manufacturers of building materials].Moscow. Feniks, 2009. - 464 P.
18. Nesvetayev G. V. Betony [Concretes] Moscow. Feniks, 2013. – 384P.
20. Ramachandran, V. Dobavki v beton [Concrete additives]. Moscow. Kniga po Trebovaniyu, 2012. – 572P.
21. / YUay YUan' , Van Lin , Tyan' Pe. Vysokokachestvennyy tsementnyy beton s uluchshennymi svoystvami [High-quality cement concrete with improved properties].Moscow. Izdatel'stvo Assotsiatsii stroitel'nykh vuzov [Publishing Association of Construction Universities].2014. – 448P.
22. Kuharenko L.V., Lichman N.V., Nikitin I.V. Serobeton na osnove mestnogo syr'ya i promyshlennyh othodov Noril'skogo regiona. Stroitel'nye materialy [Sulfur concrete based on local raw materials and industrial waste from the Norilsk region. Stroitel'nye materialy [Construction material]. 2000. No.1. P.25-26.
23. 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.
24. Sposob utilizatsiikeka sernokislotnykh proizvodstv s polucheniyem serobetona [Method of utilization of sulfuric acid production with the production of sulfur concrete]. pat. 2607845 Ros. Federatsiya: RU 2607845 C1. N. V. Galuziy, V.S. Egorov, T.G. Cherkasova. zayavitel i patentooobladatel FGBOU VPO «Kuzbasskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet imeni T.F. Gorbacheva». № 2015144919; zayavl. 19.10.2015; opubl. 22.01.2017, Byul. № 2.
25. PNST 105-2016. Smesi serobetonnye i serobeton. Tekhnicheskie usloviya [Mixtures of sulfur concrete and sulfur concrete. Specifications]. Standardinform. 2016. P. 16.
26. Lazovskaya I.V., Yakubovskiy S.F. Serobeton kak perspektivnyy stroitel'nyy material [The use of sulfur in construction]. Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta [Bulletin of Polotsk State University]. 2017. Seriya F, No.8. P .53-57.
27. Volgushev, A.N. Primenenie sery v stroitel'stve .
URL : http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=4348. (accessed: 02.06.2017).
28. Sabirov R.F., Makhotkin A.F. Analiz izvestnykh sposobov pererabotki sery v serobeton, seroasfal't i drugie produkty [Analysis of known methods for the processing of sulfur in sulfur concrete, sulfur asphalt and other products]. Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the University of Technology]. 2016. Vol.19. No/20. P. 69-71.