

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ СЕРЫ

Л.М. Титова, Ю.А. Максименко, Д.В. Ерес, Э.Р. Теличкина

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», г. Астрахань

Современная ситуация, связанная с производством серы из природного газа и накоплением большого количества попутной элементарной серы, приводит к усложнению экологической обстановки. Эта проблема требует немедленного решения, необходим поиск новых путей производства из элементарной серы ценных материалов. Сера – крупнотоннажный вид химического сырья, имеющая множество аллотропных модификаций и кристаллических форм, свойства которых зависят от способа получения, наличия примесей и условий хранения. Полимерная сера представляет собой нерастворимую модификацию серы. Полимерная сера применяется в производстве высококачественных шин, резины, серобетона и в других областях промышленности. Целью данной статьи является научно-аналитический обзор текущих технических достижений в области производства полимерной серы из природного и попутного сырья. Используются материалы мировой периодической научной, научно-технической и патентной литературы. Статья раскрывает особенности промышленных методов производства полимерной серы, применяемых в настоящее время в мировой практике. В объем обзора входит обсуждение путей получения нерастворимых форм серы и направление их применения. Описаны способы производства полимерной серы, технологические, эксплуатационные трудности при применении конкретного метода. Рассмотрены ключевые этапы методов производства и получения полимерной серы, отражены их преимущества и недостатки, а так же проведен анализ основных проблем производства серы. Наибольшее внимание уделено термическим методам получения нерастворимой серы, таким как газификация и метод охлаждения расплава, в виду их наибольшей распространенности и более глубокой технической проработки. Показано, что в настоящее время нет серьезных изменений в конструкциях производственного оборудования, технологических линий и параметров процессов. Существуют общие проблемы, такие как низкое содержание продукта, низкая термическая стабильность, плохая диспергируемость, накопление статического электричества во время производственного процесса, небезопасное производство и высокий расход CS_2 .

Ключевые слова: полимерная сера, методы производства, технологическая схема

ВВЕДЕНИЕ

Сложная экологическая ситуация в мире требует немедленного реагирования на всех уровнях. Несомненно, что возникновение и усугубление экологических проблем связано с бурным развитием промышленности и, в частности, с накоплением промышленных отходов. Утилизация промышленных отходов, повторное вовлечение их в технологическую цепочку производства позволит не только получать продукцию с добавленной стоимостью, имеющих зачастую новые сферы применения, но и потенциально облегчит имеющиеся экологические проблемы.

В настоящее время накопление большого количества отработанной элементарной серы, 70 млн. т которой ежегодно производится во всем мире [1], в качестве побочного продукта производства природного газа и нефтеперерабатывающих заводов, представляет собой проблему для окружающей среды и требует немедленного вмешательства для поиска новых путей производства из неё ценных материалов [2]. Несмотря на то, что элементарная сера используется при производстве серной кислоты и фосфатов для удобрений, а также для получения других товарных и препаративных форм серы [3], но данные зарубежной и отечественной статистики

демонстрируют рост излишков этого продукта и его избыточное массовое накопление. Избыток элементарной серы хранится в виде порошка или кусков на открытых площадках, что является причиной экологических проблем.

Лидером на российском рынке серы является ОАО «Газпром». По результатам 2008 года суммарная доля предприятий «Газпрома» в производстве серы достигает почти 91%. Объем производства серы в ООО «Газпром добыча Астрахань» составил почти 4,8 млн. т, ООО «Газпром добыча Оренбург» — более 1,1 млн. т, а на ОАО «Газпромнефть — Омский НПЗ» объем производства серы составил 26 тыс. т. [4]. Учитывая постоянный спрос на ископаемое топливо (газ, нефть) и ужесточение общемировых правил очистки от серы продуктов нефтепереработки, отходящих и дымовых газов коксохимических, металлургических и энергетических производств для снижения выбросов диоксида серы, существование диспропорции в производстве и потреблении элементарной серы в сторону накопления излишков наблюдается в настоящее время и будет наблюдаться в будущем. Накопление излишков элементарной серы дает четкую и сильную мотивацию к разработке методов ее переработки для использования в качестве сырья в синтезе новых материалов [5].

Целью данной статьи является научно-аналитический обзор текущих технических достижений в области производства полимерной серы из природного и попутного сырья. В объем обзора входит обсуждение путей получения нерастворимых форм серы и направление их применения. Используются материалы мировой периодической научной, научно-технической и патентной литературы.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ СЕРЫ

Сера – крупнотоннажный вид химического сырья, имеющая множество аллотропных модификаций и кристаллических форм, свойства которых зависят от способа получения, наличия примесей и условий хранения [6]. Кроме того, номенклатура товарных форм серы усложняется также влиянием на ее свойства происхождения, технологии выделения или очистки, целевого назначения и использования.

Известно [7], что нагревание серы изменяет ее молекулярный состав. Сера имеет аллотропы, такие как α -сера, β -сера, γ -сера и μ -сера. При комнатной температуре молекула серы S_8 – циклическая (циклооктасера, англ. SX), и эта форма наиболее устойчива. При повышении температуры каждый атом серы в циклической молекуле оказывается в энергетически отличном от других состоянии. Гибридизация орбиталей молекулы, длина связи и угол связи между двумя соседними атомами серы изменяются, что приводит к деформации решетки элементарной серы. Сера становится жидкостью с низкой вязкостью и хорошей текучестью при повышении температуры до 130–160°C и возвращается в твердое состояние при охлаждении, а при быстром охлаждении может образовывать аморфную форму – μ -серу. Таким образом, μ -сера, также известная как полимерная сера, образуется из циклооктасеры полимеризацией с раскрытием цикла и образованием структуры длинноцепочечной полимерной серы (размер частиц полимера составляет от 5 мкм до 30 мкм [8]), расположенных в соответствии с определенными супрамолекулярными структурами [9]. Полимерную серу также можно отличить от обычной серы или ромбической серы по ее высокой молекулярной массе (более 100000 [8]). Полимерная сера представляет собой черную, липкую и тягучую массу, нерастворимую в большинстве растворителей, после охлаждения и затвердевания – полукристаллическое, трудноразрушаемое механической обработкой твердое вещество. Полимерная сера имеет высокую вязкость из-за своей высокой молекулярной массы, температура стеклования составляет 75 °C, плотность – 1,88 г / мл; и идентифицированы по крайней мере

два энантиомера [10]: образованный параллельными слоями молекул в спиральях и перпендикулярными слоями молекул в спиральях. Пластичная сера, полученная при внезапном охлаждении, становится твердой после некоторого времени выдержки, которая должна происходить при температуре ниже 60 °C.

Полимерная сера известна специалистам также как «нерастворимая сера» [9, 11]. Официальное название, используемое в академических изданиях, – сера высокомолекулярной полимеризации (английское название Insoluble Sulfur, сокращенно IS), в некоторых источниках – микросера (англ. SMicro) [12], потому что только из-за своей макромолекулярной химической структуры полностью нерастворима в любом органическом растворителе, включая сероуглерод, который является лучшим растворителем для циклооктасеры [11]. При образовании нерастворимой серы образуются серные цепочки различной длины. Молекулы, длина цепей которых превышает определенное значение, нерастворимы в сероуглероде, а вещества с более короткой цепью растворимы. Материал с короткой цепью может полимеризоваться (соединяться с другими линейными молекулами серы) с образованием нерастворимой серы, которая, если подходят окончания цепи, остается нерастворимой. Напротив, материал с короткой цепью может деполимеризоваться с образованием обычной растворимой серы с восьмичленным кольцом или, если концы цепи стабилизированы, имея короткие цепи, он остается стабильным, но растворимым.

Необходимо отметить, что поскольку получение различных видов серы осуществляется через жидкую серу, полимерная модификация в том или ином количестве присутствует в любых других аллотропах [3], т.е. все твердые модификации серы являются, в общем случае, композициями из стабильной кристаллической части (циклооктасера), активных аллотропов и нерастворимой полимерной серы, при этом между количественным соотношением растворимой и нерастворимой серы устанавливается баланс [13]. Обычно коммерчески доступный или промышленный продукт представляет собой твердый порошок, полученный путем переохлаждения жидкой μ -серы, например, путем резкого охлаждения. Такая коммерчески доступная μ -сера обычно представляет собой твердую смесь аллотропии переохлажденной μ -серы с очень небольшим количеством аллотропий α - и β -серы [14].

Расплав серы представляет собой термодинамическую систему, на состояние равновесия которой влияет, в частности, температура: при повышении температуры выше 170 °C доля растворимой серы уменьшается, а доля нерастворимой серы увеличивается и в определенный момент времени устанавливается динамическое

равновесие [15]. Известно [12], что ускорение установления равновесия между растворимой и нерастворимой серой в массе расплава возможно за счет добавления катализаторов к сере (например, серосодержащих соединений олефинов, тритион) перед плавлением и / или в расплавленную серную массу; или же добавлением ингибиторов (таких как, например, галогены или галогенированные соединения серы), которые, напротив, задерживают установление этого равновесия в расплаве и восстановление равновесия во время охлаждения расплавленной массы. При этом добавление катализатора может привести к обратному превращению нерастворимой серы в растворимую серу и, таким образом, они значительно снижают стабильность при хранении нерастворимой серы. Так, например, известно, что некоторые соли металлов (например, железа), значительно влияют на стабильность при хранении нерастворимой серы, хотя благодаря своему присутствию во время нагревания серы они ускоряют образование нерастворимой формы. Полученная с применением катализаторов нерастворимая сера содержит следовые их концентрации, которых достаточно при продолжительном нагревании для ускорения деполимеризации. Известно, что некоторые соли металлов, такие как соединения серы металлов (например, железа), сильно влияют на стабильность при хранении нерастворимой серы, хотя благодаря своему присутствию во время нагревания серы они значительно ускоряют образование μ -серы. Поэтому впоследствии отказались от использования катализаторов полимеризации. Например, нагревание серы осуществляется в сосудах, которые не содержат металла (например, железа) или только в следовых количествах. Также известно [12], что чрезвычайно важно довести как продолжительность, так и температуру нагрева до точки, при которой расплав серы, включающий ингибитор, после охлаждения будет содержать только долю нерастворимой серы от 35 до 45%, предпочтительно от 37 до 42%. Более низкое содержание нерастворимой серы приводит к реверсии пластичной серы в нерастворимую серу после отверждения, структура которой разрушается во время экстракции. Более высокое содержание нерастворимой серы, которую можно было бы легко получить при более длительном нагревании и при более высокой температуре, также оказывается нежелательным. В этом случае полимерная сера образуется в виде очень твердых зерен, которые трудно очистить, т.к. значительное содержание нерастворимой формы препятствует прохождению экстрагента к растворимой форме.

В отличие от большинства известных полимеров, которые имеют одну верхнюю предельную температуру полимеризации, при нагреве до которой распадаются на низкомолекулярные соединения,

полимерная сера характеризуется также нижней предельной температурой (432 К). При охлаждении ниже этой температуры полимер постепенно, со скоростью около 7% в месяц, переходит в растворимый аллотроп [3]. Стабилизация дирадикальной полимерной серной формы этого материала может быть достигнута укреплением концов радикальной цепи путем сополимеризации с диенами, такими как дициклопентадиен, который химически стабилизирует полимер, но все же дает хрупкий кристаллический материал. Стабилизированные полимерные сернистые материалы нашли ограниченное применение, в то время как полимерная сера в основном используется в качестве вулканизирующего агента в резиновой промышленности и широко используется в производстве шин и других резиновых композитных изделий (каркасы, клей, шланги, обувь и др.). Нерастворимая сера используется для увеличения прочности, термостойкости и износостойкости изделий.

Полимерная сера является основным сырьем для шинной и резино-технической промышленности [16]. Фактически он используется как отвердитель или, что то же самое, как химический агент, который способен образовывать поперечные связи между соседними цепями диенового полимера во время процесса вулканизации, придавая окончательную и постоянную эластичность и форму любому резиновому изделию.

Известны существенные преимущества применения полимерной серы в производстве изделий на основе каучуков перед ее растворимыми модификациями. Использование нерастворимой серы исключает эффект выцветания в процессе хранения готового изделия (образования выцветших, белесых участков на поверхности – «иней», вызванных диффузией серы к поверхности из пересыщенного расплава и кристаллизацией). Этот эффект является очень серьезной проблемой, потому что выкристаллизовавшаяся на поверхности сера разрушает силу сцепления резины в выцветшей области между соседними слоями в многослойных резиновых и резинотканевых изделиях.

Отдельной важной областью использования полимерной серы является ее применение для производства строительных материалов – серных бетонов и сероасфальтобетонов [17, 18], применяемых в различных отраслях строительства, в том числе транспортном, гидротехническом, гидромелиоративном и др. Использование в процессе производства дорожного покрытия и других конструкций полимерной серы исключает возникновение значительных усадочных деформаций, трещин и других деструктивных процессов с толще бетона, которые наблюдаются при использовании технической серы за счет изменения плотности

расплава при переходе его в твердое состояние вследствие процессов перекристаллизации и кристаллизации. Для производства и серного бетона требуется модифицированная сера, представляющая собой сополимеры, включающие в себя различные аллотропные состояния серы при наличии полимерной фазы порядка 30%. Полимерная сера кроме того имеет более высокие прочностные характеристики, лучшую адгезию к минеральным наполнителям и бетону, меньшие деформации усадки. При формировании серных бетонов и сероасфальтобетонов при использовании модифицированной серы существенно снижаются внутренние напряжения, возникающие в материалах в процессе их застывания.

Таким образом, в настоящий момент наиболее эффективной областью применения полимерной серы является производство резино-технических, шинных, асбесто-технических и других изделий, серного и сероасфальтобетона. Развитие техники и технологии, расширяющее возможности использования элементарной серы, продиктовано, как уже отмечалось выше, экологическими требованиями и накоплением значительного объема в качестве побочного продукта производства. Все это делает необходимыми исследования, направленные на поиски новых путей использования этого дешевого и легкодоступного сырья [5]. Кроме того, Россия обладает значительными запасами попутной элементарной серы в виду высокого серосодержания ископаемого топлива, и решить проблему производства импортозамещающих пластификаторов для резино-технической и других отраслей промышленности вполне возможно.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕРАСТВОРИМОЙ СЕРЫ

В настоящее время известны такие методы получения нерастворимой серы, как термические - метод газификации и метод охлаждения расплава, химический - каталитическое окисление сероводорода в реакторе с кислотной средой и некоторые специфические малораспространенные методы (например, фотохимический [19 - 21]).

В качестве сырья используют циклооктасеру, которую подогревают для стимулирования механизма полимеризации с раскрытием кольца за счет тепловой энергии.

Суть процесса получения нерастворимой серы охлаждением расплава основана на том факте, что выше 160 °С циклооктасера находится в равновесии с полимерной серой, и заключается в резком охлаждении расплавленной смеси и последующим разделением двух составляющих. В качестве хладагента возможно использование холодной воды, эфиров, кислот [22]. Использование тех или иных дает свои экономические, технологические и

технические преимущества и имеет недостатки. Например, охлаждение серы в водных растворах азотной или соляной кислот загрязняет серу некоторым количеством кислоты и солями электролита, которое абсорбируется поверхностью частиц и в зависимости от конечного использования нерастворимой серы могут представлять серьезную проблему [23]. Хотя можно использовать разные охлаждающие среды, но особенно предпочтителен с точки зрения качества получаемого продукта сероуглерод из-за тенденции нерастворимой серы находится в нем во взвешенном состоянии, а растворимой серы - переходить в раствор (CS_2 является лучшим растворителем циклооктасеры). Суспендированную полимерную серу можно легко отделить от раствора фильтрацией, центрифугированием и т.п., после чего для повышения степени чистоты промыть сероуглеродом и высушить [24]. В случае использования других хладагентов из полученной твердой фазы экстрагируется растворимая форма серы, оставшаяся твердая фаза представляет собой полимерную серу. Охлажденный продукт находится в аморфно-пластическом состоянии и трудно подвергается механической обработке.

Процесс плавления имеет низкую рабочую температуру, соответственно, меньшую коррозию оборудования и низкое потребление энергии. Однако степень превращения нерастворимой серы невысока, и ведутся поиски стабилизаторов, обеспечивающих увеличение степени полимеризации.

Помимо этого этот процесс имеет много недостатков:

- необходимость использования очень большого количества хладагента,
- высокие затраты энергии из-за значительных колебаний тепловых уровней на разных стадиях процесса,
- сложность операций,
- токсичность CS_2 , связанная с его воспламеняемостью и взрывоопасными смесями, которые он может образовываться с воздухом.

Второй термический способ также основан на термодинамических закономерностях установления равновесия между полимерной серой и циклооктасерой. Процесс включает перевод серы в парообразное состояние (газификация) [25], и пары серы, нагретые до 500-700 °С (не более 900° С [26]), с высокой скоростью распыляются под собственным давлением для закалки и резко охлаждаются в выбранной среде (например, в сероуглероде [27]). В этом аспекте процесс чрезвычайно опасен и требует больших затрат энергии, поскольку требует нагревания при высокой температуре и закалки в чрезвычайно легковоспламеняющемся и токсичном растворителе, таком как сероуглерод [28]. Чтобы получить продукт с высоким содержанием

нерастворимой серы, его обычно также как и в предыдущем способе экстрагируют раствором CS₂, а затем фильтруют или центрифугируют для удаления экстрагента, частицы сушат для получения готового продукта. Затем пластичная сера затвердевает при определенной температуре и измельчается.

Доля нерастворимой серы в расплаве зависит от температуры перегрева паров серы (см табл.1 [26]):

Табл. 1. Содержание нерастворимой серы в процессе газификации при различных температурах

Температура паров	450 °С	700 °С	950 °С	1100 °С
Содержание нерастворимой формы серы	36 %	64 %	68 %	69,4 %

Высокие температуры газификации приводят к проблемам с коррозией в испарителе серы и трубопроводах [29].

Доля нерастворимой формы серы в продукте, получаемом методом плавления и методом газификации, в основном зависит от скорости охлаждения. Ее значение обусловлено двумя факторами. Во-первых, разницей между начальной температурой газообразной или жидкой серы перед закалкой и температурой закалочной среды (движущая сила). Во-вторых, согласно первому закону Фика, чем больше площадь фазовой поверхности контакта, тем процесс протекает интенсивнее. Значит, чем больше поверхность контакта, тем выше скорость теплообмена и тем выше выход нерастворимой серы в продукте. В методе газификации разница температур между начальной температурой газообразной серы перед закалкой (обычно более 500 °С) и закалочной средой больше, чем разница температур между начальной температурой жидкой серы (обычно около 350 °С) и закалочной средой в способе охлаждения расплава. Газообразная сера и закалочная среда легче смешиваются, а поверхность контакта для теплообмена также больше. Выход нерастворимой серы в продукте, полученном методом газификации, обычно превышает 60%, и может даже достигать 90% [30]. При получении нерастворимой серы методом плавления жидкую серу в закалочную среду разбрызгивают в виде отдельных капель или струй и площадь контакта между ними для теплообмена мала. В результате этого выход нерастворимой серы в продуктах, полученных однократной закалкой методом плавления, обычно составляет менее 50%. Следовательно, хотя метод плавления имеет низкую температуру процесса и меньшую коррозию оборудования, менее энергозатратен, чем газификация, но из-за низкого выхода нерастворимой серы и низких характеристик продукта применение метода плавления сильно ограничено (обычно выход составляет от 30% до 40 % масс., по некоторым данным - 50-60% [31]). Процесс газификации с

технической точки зрения наиболее проработан. Одним из его наиболее заметных преимуществ является то, что получаемые продукты содержат больше нерастворимой серы. Недостатком является то, что полимеризация протекает в высокотемпературном состоянии, требования к оборудованию высоки, потребление энергии велико, коррозия серьезна, а также существуют определенные проблемы безопасности в производственном процессе.

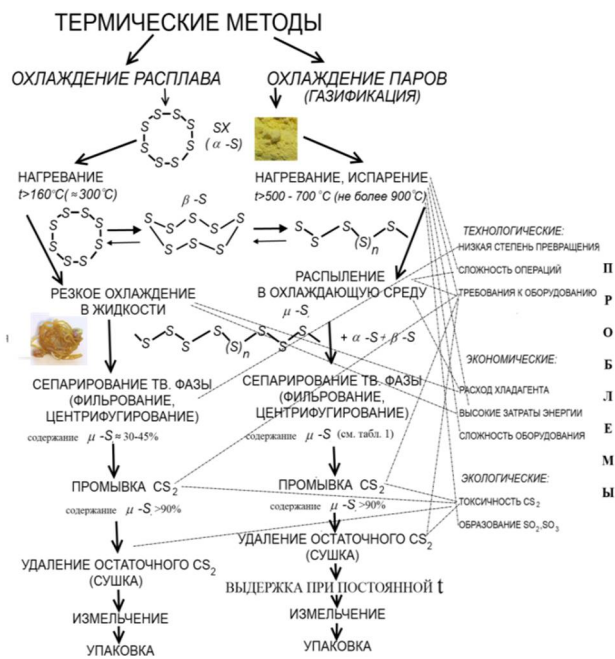


Рис. 1. Термические методы получения полимерной серы: последовательность технологических операций, условия их осуществления, трудности

На термическую стабильность полимерной серы влияет процесс ее выдержки (созревание) в процессе экстрагирования сероуглеродом, состоящий в выдержке ее при температуре от 55 до 80 °С в течение более 30 минут [24]. Термическая стабильность полученной полимерной серы увеличивается на 15-25% по сравнению с термической стабильностью полимерной серы, не подвергшейся этому процессу созревания. Из-за температуры, при которой проводится стабилизация, небольшая часть полимера, от 1% до 5% полимерной серы, превращается в растворимую серу. В полученной таким образом суспензии нерастворимую серу, растворимую серу и сероуглерод разделяют с помощью обычных методов.

Оба термических процесса являются наиболее традиционным методом производства, но имеют общие недостатки (рис. 1). Требуют большого количества энергии из-за нагрева при высокой температуре, дают относительно низкий выход полимерной серы. Оставшаяся часть представляет собой циклооктасеру, которая образуется

одновременно с полимерной серой и должна быть извлечена сероуглеродом для очистки полимерной серы. Таким образом, в обоих случаях невозможно получить 100% полимерную серу, но первая получается одновременно с циклооктасерой. Поскольку сера, полученная после закалки, представляет собой вязкоупругое твердое вещество, для ее затвердевания требуется много времени, прежде чем ее можно будет измельчить, выщелачивать и очистить. Поэтому в настоящее время для производства нерастворимой серы в промышленности используются методы периодического производства, то есть последовательно: закалка, отверждение, дробление, выщелачивание и очистка, что вызывает большие проблемы. Из-за человеческого фактора в работе каждого процесса трудно обеспечить однородное качество продукции, а для производственного процесса с использованием сероуглерода в качестве охлаждающей жидкости возникают утечки сероуглерода и самовозгорание (температура самовозгорания сероуглерода составляет всего 90 °С, температура кипения 46 °С). Использование сероуглерода в качестве экстрагента также сопряжено с опасностью взрыва и отравления. Необходим непрерывный производственный процесс с циркуляцией сероуглерода в замкнутой системе для уменьшения воздействия на материалы и персонал во время производственного процесса.

Эти недостатки и определяют пути дальнейшего совершенствования процессов производства получения полимерной серы.

К термическим методам получения нерастворимой серы можно отнести способ, включающий следующие стадии [29]:

а) перегонка смеси жидкой серы и растворителя при температуре;

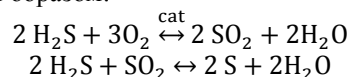
б) резкое охлаждение расплава серы, полученного в качестве кубового продукта перегонки, жидкостью до температуры ниже температуры плавления серы.

Исходным продуктом для этого способа является жидкая сера с чистотой не менее 99 масс. %. В качестве растворителя можно применять сероуглерод, тетрагидроэтилен, толуол и н-гексан. Перегонку можно проводить при пониженном, стандартном или повышенном давлении, причем повышенное давление является предпочтительным (от 3 до 15 бар). Температура кубовых остатков и давление выбираются таким образом, чтобы температура кубовых остатков была выше точки кипения растворителя циклооктасеры и ниже точки кипения серы, но составляла не менее 120 °С. Перегонка может быть одностадийной или многоступенчатой. В случае двухступенчатой перегонки растворитель удаляют перегонкой на первой стадии до остаточного содержания, например, 5 масс. %, а на второй стадии растворитель удаляют

из кубовых остатков до минимально возможного остаточного содержания при данной температуре и давлении.

Технологическая схема производства нерастворимой серы таким способом будет включать дистилляционную колонну или испаритель с падающей пленкой или с нагревательным змеевиком. Могут быть использованы насадочные колонны, тарельчатые с щелевыми или ситчатыми тарелками. Преимущества способа заключаются в увеличении выхода нерастворимой серы при меньшей коррозии аппаратуры.

Контактный метод использует H_2S в качестве сырья и основан на каталитическом окислении $NO_x + Fe^{3+}$ с образованием нерастворимой серы. Процесс осуществляется следующим образом: пропускают смесь газов - газообразный H_2S (концентрация более 70%) и O_2 , в водный раствор, содержащий сильные окислители HNO_3 и $FeCl_3$, для образования нерастворимой серы под действием окислительно-восстановительного потенциала. Механизм реакции получения нерастворимой серы контактным методом: H_2S частично окисляется до SO_3^{2-} и восстанавливается продукт NO под действием сильного окислителя HNO_3 и Fe^{3+} ; SO_3^{2-} реагирует с H_2S , образуя нерастворимую серу, и продукт восстановления NO окисляется O_2 с образованием NO_2 , и NO_2 затем реагирует с H_2S с образованием нерастворимой серы; Fe^{3+} также реагирует с H_2S с образованием нерастворимой серы и Fe^{2+} , из которых Fe^{2+} - при взаимодействии с NO_2 окисляется до Fe^{3+} , чтобы реализовать рециркуляцию водного раствора $FeCl_3$ [29]. Реакции, протекающие при этом, можно записать в общем виде следующим образом:



По сравнению с традиционным методом производства нерастворимой серы, контактный метод позволяет избежать недостатков высокотемпературной коррозии производственного оборудования и обеспечивает новый метод очистки отработанного газа H_2S для нефтехимических и углехимических предприятий. Способ взаимодействия двуокиси серы с сероводородом в водной среде позволяет получать высокопроцентную (80-90%) полимерную серу при достаточно сложном аппаратном оформлении, и очень перспективно совмещение процессов газоочистки и получения полимерной серы в рамках одного процесса.

Общим недостатком с термическими методами является использование высокотоксичного H_2S , использование которого предъявляет высокие требования к герметичности производственного оборудования. Также затруднено массовое производство из-за нестабильности состава сырья.

Кроме того, существуют определенные технические трудности, требующие дальнейшего изучения и исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были рассмотрены промышленные способы получения полимерной серы, указаны их преимущества и недостатки.

В настоящее время отечественные и зарубежные заводы, производящие нерастворимую серу, в основном используют традиционные термические методы. Нет никаких серьезных инноваций конструкций производственного оборудования, технологических линий и параметров процессов. Существуют общие проблемы, такие как низкое содержание продукта, низкая термическая стабильность, плохая диспергируемость, накопление статического электричества во время производственного процесса, небезопасное производство и высокий расход CS_2 . Термическая стабильность играет особенно важную роль в применении полимерной серы в виду ее метастабильности, характеристики диспергирования напрямую влияют на однородность смешивания серы и каучука. Следовательно, термическая стабильность и степень диспергирования оказывают непосредственно влияние на характеристики и срок службы резиновых изделий. Высокое содержание полимерной серы в коммерческом продукте обеспечивает его конкурентоспособность на мировом рынке.

Процесс газификации является относительно этих трех показателей наиболее предпочтительным для отечественных и зарубежных производителей по сравнению с другими процессами. Недостатками являются очень высокие температуры, которые влекут за собой жесткие требования к оборудованию, высокие затраты энергии, значительную коррозию, проблемы безопасности в производственном процессе.

Процесс получения нерастворимой серы охлаждением расплава имеет низкую рабочую температуру, меньшую коррозию оборудования, низкое потребление энергии и более безопасен. Однако степень превращения нерастворимой серы невысока. Требование к дисперсности материала также сложно выполнимо, измельчение протекает многостадийно с использованием механического измельчения или другими методами, подробно описанными выше.

В любом случае термические методы получения полимерной серы дают продукт низкого качества, для повышения которого необходимо дополнительное выщелачивание циклооктасеры с помощью зачастую токсичных растворителей.

Методы, решающие обозначенные проблемы в той или иной степени (применение антистатиков,

стабилизаторов, исключение сероводорода из технологической схемы производства), существуют, но они не являлись объектом данного исследования.

Общей проблемой термических методов также является использование методов периодического производства, поскольку сера, полученная после закалки, представляет собой вязкоупругое твердое вещество, для ее затвердевания требуется много времени, прежде чем ее можно будет раздробить, и очистить. Наполнение маслом выполняется в различном оборудовании также периодического действия. Такая организация производственного процесса вызывает большие проблемы. Из-за человеческого фактора в работе каждого процесса трудно обеспечить однородное качество продукции, а для производственного процесса с использованием сероуглерода в качестве охлаждающей жидкости возникают утечки сероуглерода и самовозгорание. Следовательно, необходимо сознание технологической системы производства полимерной серы в непрерывном производственном процессе.

Важной задачей является также проблемы защиты окружающей среды, а именно, беспорядочный сброс отработанного газа, остатков отходов, сточные воды и пыль при производстве продукции, которые необходимо решать в срочном порядке. Решение их состоит в преобразовании оборудования и использование непрерывных процессов производства, применение закрытых циклических систем, систем рециркуляции сточных вод.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Чжан, Ю. Функциональные халькогенидные гибридные неорганические / органические полимеры (ЧИП): получение посредством обратной вулканизации элементарной серы и виниланилинов / Чжан, Ю. [и др.] // Химия полимеров. – 2018. – С. 2290-2294.
2. Аббаси, А. Полимеры на основе серы путем обратной вулканизации: новый путь к развитию экологически чистой химии / Аббаси, А. // Зеленые материалы [Электронный ресурс] – 2020. – Том 8, выпуск 4. С. 172-180. – Режим доступа: URL:<https://doi.org/10.1680/jgrma.19.00053>.
3. Сангалов, Ю. А. Элементарная сера: традиционные виды продукции, специализированные препаративные и препаративные формы (обзор) / Сангалов, Ю. А. [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – №2. – С. 15-24 URL:<https://elibrary.ru/item.asp?id=15194059>.
4. Елькова, О. Обзор рынка серы и серной кислоты // Химический журнал. – 2009. – № 4. – С. 50-54
5. Чанг, В. Использование элементарной серы в качестве альтернативного сырья для полимерных материалов / Чанг, В. [и др.] // Химия природы. – 2013. – №5(6). – С. 518–524.
6. Альфонсов В.А. Получение и свойства органических соединений серы: учебник [Текст] / Альфонсов В.А., Бельский Л.И., Власова Н.Н. – М.: Химия, 1998. - 560 с. URL:https://www.studmed.ru/belenkiy-li-i-dr-poluchenie-i-svoystva-organicheskikh-soedineniy-sery_73d5d5d0e8a.html.
7. Мейер, Б. Элементарная сера / Мейер Б. // Химические обзоры. –1976. –Т.76. – С.367-388. URL:<http://web.gps.caltech.edu/~vijay/Papers/Chemistry/Meyer-76.pdf>
8. Пат. CN104445087A, Китай, МПК C01B17/12. Высококачественная нерастворимая сера и способ её производства [Текст] / заявитель Saekwang Chemical Ind Co Ltd;

патентообладатель Min Oh Kim; San Kung U.; заявл.: 18.03.2014; опубл. 2015.03.25.

URL: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/052591911/publication/CN104445087A?q=prn%3DCN104445087A>.

9. Пат. WO2004018356, международная заявка, МПК C01B17/12. Процесс производства полимерной серы [Текст] / заявитель патентообладатель: Cataldo Franco; заявл.: 2003.08.20; опубл. 2004.03.04; приоритет 22.08.2002, №IT2002RM00434. URL: <https://register.epo.org/application?number=EP03792386&tab=main>

10. Катальдо, Ф. Исследование структуры и свойств полимерной серы / Катальдо Ф. // Прикладная химия высокомолекулярных соединений. 2003. - Т.249. - С. 137-149. - DOI:10.1002/арс.1997.052490109.

11. Мейер, Б. Элементарная сера, химия и физика [Текст] / Б. Мейер // Interscience Publishers, 1965. - 390 с.

12. Пат. FR1120493 (A), Франция, МПК C01B17/12. Процесс производства нерастворимой серы [Текст] / заявитель и патентообладатель Ruhrgas Ag; заявл. 1955.03.11; опубл. 1956.07.06.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=FR&NR=1120493A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19560706&DB=EPODOC&locale=en_EP.

13. Фред Н. Теббе. Состав элементарной серы в растворе: равновесие S₆, S₇ и S₈ при температуре окружающей среды / Фред Н. Теббе [и др.] Журнал Американского химического общества. - 1982. - Т. 104 (18). - С.4971-4972. Режим доступа: URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00382a050>.

14. Пат. US5290321 (A), США, МПК C01B17/12. Способ получения гранулированной мю - серы с улучшенной сыпучестью в качестве вулканизирующего агента резиновой смеси [Текст] / заявитель: Shikoku Chem; патентообладатель Koga Yukihiro, Matsuoka Tadahiko, Sasa Masatoshi; заявл. 1992.11.03; опубл. 1994.03.01. URL:

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=US&NR=5290321A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19940301&DB=EPODOC&locale=en_EP.

15. Коттон, Ф.А. Передовая неорганическая химия [Текст] / Коттон Ф.А., Вилкинсон Г. - Wiley-Interscience, 1962. - С. 406-409.

16. Бойд, Д.А. Сера и ее роль в современном материаловедении / Бойд, Д.А. // Angewandte Chemie International Edition. - 2016. - №50. - С. 15486-15502. URL: https://scholar.google.com/scholar_lookup?hl=en&volume=55&publication_year=2016&pages=15486-15502&issue=50&author=DA+Boyd&title=Sulfur+and+its+role+in+modern+materials+science.

17. Гладких, В.А. Технико-экономическая эффективность применения сероасфальтобетонов / Королев Е.В. // Вестник МГСУ. - 2013. - №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehniko-ekonomicheskaya-effektivnost-primeneniya-seroasfaltobetonov-1>.

18. Мотин, Н.В. О целесообразности создания новой подотрасли промышленности — серных строительных композитов / Н.В. Мотин [и др.] // НефтеГазХимия. - 2016. - №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/o-tselesoobraznosti-sozdaniya-novoy-podotrasli-promyshlennosti-sernyh-stroitelnyh-kompozitov> (дата обращения: 11.05.2021).

19. Пат. FR2816608A1, Франция, МПК C01B17/12. Фотохимический синтез мю-серы из суспензии альфа-серы путем освещения тонкоизмельченной смеси альфа-серы в инертном прозрачном растворителе и несмешивающемся полярном растворителе [Текст] / заявитель Atofina; патентообладатель Olliver Gin; Rabion Alaib; заявл. 2000.11.13; опубл. 2002.05.17. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=FR&NR=2816608A1&KC=A&FT=D&ND=3&date=20020517&DB=EPODOC&locale=en_EP.

20. Пат. ZA992357 (B), Южно-Африканская Республика, МПК C01B17/12. Фотохимический синтез нерастворимой мю-серы [Текст] / заявитель Atochem Elf Sa; патентообладатель Olliver Gin; заявл. 1999.03.26; опубл. 1999.12.13. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=ZA&NR=992357B&KC=B&FT=D&ND=3&date=19991213&DB=EPODOC&locale=en_EP.

21. Пат. KR20160027422 (A), Республика Корея, МПК B01J19/08. Способ изготовления нерастворимой серы [Текст] / заявитель UNIV DONGGUK IND ACAD COOP; патентообладатель Ю Кук Хюн; Чо Бо Баз; Ким Даэ Джин; Парк Сеунг Ил; заявл. 2014.08.29; опубл. 2016.03.10.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=KR&NR=20160027422A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20160310&DB=EPODOC&locale=en_EP.

22. Пат. GB652421 (A), Соединенное Королевство Великобритании и Северной Ирландии, МПК C01B17/12.

Улучшения в производстве нерастворимой серы или связанные с ним [Текст] / заявитель и патентообладатель MONSANTO CHEMICALS; заявл. 1948.07.24; опубл. 1951.04.25.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=GB&NR=652421A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19510425&DB=EPODOC&locale=en_EP.

23. Пат. US3689227 (A), США, МПК C01B17/12. Способ получения нерастворимой серы [Текст] / заявитель UNION OIL CO; патентообладатель BLOCK MICHAEL J; заявл. 1971.11.12; опубл. 1972.09.05; приоритет 1971.11.12, №US19710198129. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=US&NR=3689227A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19720905&DB=EPODOC&locale=en_EP.

24. Пат. US2001022958 (A1), США, МПК C01B17/12. Способ производства полимерной серы [Текст] / заявитель REPSOL PETROLEOSA [США]; патентообладатель Паскуаль Хуан Кастро [ES]; Посада Фернандо Темпрано [ES]; Гонсалес Хозе Карлос Роха [ES]; заявл. 2001.02.05; опубл. 2001.09.20; приоритет 2000.02.08, № ES20000000263.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=US&NR=2001022958A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20010920&DB=EPODOC&locale=en_EP.

25. Пат. WO0200549 (A1), Международная заявка, МПК C01B17/12. Процесс производства полимерных аллотропов серы [Текст] / заявитель Эге Кимья Санаи Ве Тикарет А [TR]; Катальдо Ф. [IT]; патентообладатель Катальдо Ф. [IT]; заявл. 2000.06.28; опубл. 2002.01.03; приоритет 2000.06.28, № WO2000EP06013.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=WO&NR=0200549A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20020103&DB=EPODOC&locale=en_EP.

26. Пат. GB727206 (A), Соединенное Королевство Великобритании и Северной Ирландии, МПК C01B17/12.

Производство серы, нерастворимой в сероуглероде [Текст] / заявитель и патентообладатель BAYER AG; заявл. 1953.04.24; опубл. 1955.03.30; приоритет 1952.04.28, № DEX727206.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=GB&NR=727206A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19550330&DB=EPODOC&locale=en_EP.

27. Пат. US2419310 (A), США, МПК C01B17/12. Производство серы, нерастворимой в сероуглероде [Текст] / заявитель STAUFFER CHEMICAL CO; патентообладатель А. Белчеп; заявл. 1944.11.07; опубл. 1947.04.22; приоритет 1944.11.07, № US19440562375.

https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=2&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19470422&CC=US&NR=2419310A&KC=A.

28. Будавари, С. Budavari S. Индекс Мерк/ С. Будавари [и др.]. - 12-е издание. - 1966. - 295 с.

29. Пат. US2005143507 (A1), США, МПК C01B17/12. Процесс производства полимерной серы [Текст] / заявитель Хагерманн Дж., Зурло К.; патентообладатель Хагерманн Дж. [DE]; Зурло К. [DE]; заявл. 2003.07.23; опубл. 2005.06.30; приоритет 2003.07.23, № DE20031033374.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=US&NR=2005143507A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20050630&DB=EPODOC&locale=en_EP.

30. Пат. CN104401945 (A), Китай, МПК C01B17/12. Пористое напыление высокотемпературного расплава серы с охлаждением и закалкой [Текст] / заявитель LANGXIHENGXINGYUAN CHEMICAL CO LTD; патентообладатель Чжоу Минфанг; Оуян Чикин; заявл. 2014.10.20; опубл. 2015.03.11; приоритет 2014.10.20,

№ CN201410555856.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=C&NR=104401945A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20150311&DV=EPODOC&locale=en_EP.

31. Пат. CN106892410 (А), Китай, МПК C01B17/12. Способ производства нерастворимой серы [Текст] / заявитель: Китайский университет нефти (Восточный Китай); патентообладатель Ван Яньчжэнь Анчжень, Сонг Чонгминг; Дуань Хунлин; заявл. 2017.04.25; опубл. 2017.06.27

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=C&NR=106892410A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20170627&DV=&locale=en_EP.

Титова Любовь Михайловна – к.т.н., доцент, доцент кафедры «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет» тел. (8512)614469, e-mail: titovalybov@mail.ru.

Максименко Юрий Александрович – д.т.н., доц., профессор кафедры «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет» тел. (8512)614469, e-mail: atxs1@yandex.ru.

Ерес Дарья Владимировна – магистрант, ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет» тел. (8512)614469, e-mail: das.u99@mail.ru.

Теличкина Эльвира Рафаэльевна – к.т.н., доцент кафедры «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет» тел. (8512)614469, e-mail: elkearneeva@yandex.ru.

INDUSTRIAL METHODS OF POLYMER SULFUR PRODUCTION

L.M. Titova, Yu.A. Maksimenko, E.V. Eres, E.R. Telichkina

Federal State Educational Institution of Higher Education "Astrakhan State Technical University", Astrakhan

Abstract - The production of sulfur from gas the accumulation of a large amount of elemental sulfur. This complicates the environmental situation. The problem requires immediate resolution. It is necessary to find new ways to produce valuable materials from elemental sulfur. Sulfur is a large-tonnage type of chemical raw material that has many allotropic modifications and crystalline forms. The properties of allotropes depend on the production method, the presence of impurities and storage conditions. Polymeric sulfur is an insoluble modification of sulfur. Polymeric sulfur is used in the production of high-quality tires, rubber, sulfur concrete and in other areas of industry. The purpose of this article is a scientific and analytical review of the current technical achievements in the field of polymer sulfur production from natural and associated raw materials. The review is made on the basis of materials of world periodic scientific, scientific and technical and patent literature. The article reveals the peculiarities of industrial methods of polymer sulfur production currently used in world practice. The scope of the review includes discussion of ways to produce insoluble forms of sulphur and the direction of their application. Described are methods of producing polymer sulfur, technological and operational difficulties when using a specific method. Key stages of methods of production and production of polymer sulfur are considered, their advantages and disadvantages are reflected, as well as analysis of main problems of sulfur production is carried out. The greatest attention is paid to thermal methods for the production of insoluble sulfur, such as gasification and melt cooling method, in view of their greatest prevalence and deeper technical development. It is shown that at present there are no major changes in the structures of production equipment, process lines and process parameters. There are common problems such as low product content, low thermal stability, poor dispersibility, accumulation of static electricity during the production process, unsafe production and high CS₂ consumption.

Index terms: polymer sulfur, production methods, flow chart.

REFERENCES

- Zhang, Y., «Functionalized chalcogenide hybrid inorganic/organic polymers (CHIPs) via inverse vulcanization of elemental sulfur and vinylanilines», *Polymer Chemistry*, no. 17, pp. 2290-2294, May, 2018. URL: https://scholar.google.com/scholar_lookup?hl=en&volume=9&publication_year=2018&pages=2290-2294&issue=17&author=Y+Zhang&author=TS+Kleine&author=KJ+Carothers&title=Functionalized+chalcogenide+hybrid+inorganic+%2Forganic+polymers+%28CHIPs%29+via+inverse+vulcanization+of+elemental+sulfur+and+vinylanilines
- Abbasi, A., «Sulfur-based polymers by inverse vulcanization: a novel path to foster green chemistry», *Green Materials*, vol. 8, no. 4, pp. 172-180, December 2020. URL: <https://doi.org/10.1680/jgrma.19.00053>
- Sangalov, Y. A., «Elementary sulfur: from traditional types of products to specialized preparative and prepared forms (review)», *Chemical industry today*, no. 2, pp. 15-24, 2006. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15194059>
- Yelkova, O., Review of the sulfur and sulfuric acid market, *Chemical Journal*, no. 4, pp. 50-54, April 2009. URL: https://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/12/2009_4_50-54.pdf
- Chang, V., "The use of elemental sulfur as an alternative raw material for polymer materials", *Chemistry of Nature*, no. 5(6), pp. 518-524, 2013.
- Alfonsov V. A., Belenky L. I. and Vlasova N. N., Preparation and properties of organic sulfur compounds, L. I. Belenky. Moscow, Russia: Chemistry, 1998. URL: https://www.studmed.ru/belenkiy-li-i-dr-poluchenie-i-svoystva-organicheskikh-soedineniy-sery_73d5d5d0e8a.html
- Meyer, B., Elementary sulfur, *Chemical Reviews*, vol. 76, no. 3, pp. 367-388, 1976. URL: <http://web.gps.caltech.edu/~vijay/Papers/Chemistry/Meyer-76.pdf>
- San Kung U., "High-quality insoluble sulfur and its production method", C.N. Patent CN104445087A, March 25, 2015. URL: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/052591911/publication/CN104445087A?q=pn%3DCN104445087A>
- Cataldo F., "Polymer sulfur production process", W.O. Patent WO2004018356, March 04, 2004. URL: <https://register.epo.org/application?number=EP03792386&tab=main>
- Cataldo, F., "Investigation of the structure and properties of polymer sulfur", *Applied Chemistry of high-molecular compounds*, vol. 249, pp. 137 - 149, March, 2003. URL: https://www.researchgate.net/publication/230266926_A_study_on_the_structure_and_properties_of_polymeric_sulfur
- Meyer, B. Elemental sulfur, chemistry and physics, Bey Meyer, Karl Meyer, Norman Harash. Washington, USA: Interscience Publishers, 1965.
- Ruhr gas Ag, "Insoluble sulfur production process", F.R. Patent FR1120493 (A), July 06, 1956. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=FR&NR=1120493A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19560706&DB=EPODOC&locale=en_EP
- Tebbe, F.N., *JACS Journal of the American Chemical Society*, accessed September 1, 1982, <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00382a050>
- Yukihiro, K., "Method for obtaining granulated mu-sulfur with improved flowability as a vulcanizing agent of a rubber mixture", U.S. Patent US5290321 (A), November 3, 1992. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=US&NR=5290321A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19940301&DB=EPODOC&locale=en_EP
- Cotton F.A. and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Intersciences, 1962.
- Boyd, D. A., "Sulfur and its role in modern materials science", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 50, pp. 15486-15502, 2016. URL: https://scholar.google.com/scholar_lookup?hl=en&volume=55&publication_year=2016&pages=15486-15502&issue=50&author=DA+Boyd&title=Sulfur+and+its+role+in+modern+materials+science

17. Gladkikh, V. A., "Technical and economic efficiency of the use of gray asphalt concrete", Vestnik MGSU, no. 4, pp. 76-83, 2013. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehniko-ekonomicheskaya-effektivnost-primeneniya-seroasfaltobetonov-1>
18. Motin, N. V., Vasiliev Y. E., Shubin A. N., Alyokhina M. N. and Tkachev V. P., "On the feasibility of creating a new sub-branch of industry", Neftegazokhimiya, No. 1, pp. 8-13, 2016. URL: [https://cyberleninka.ru/article/n/o-tselesoobraznosti-sozdaniya-novoy-podotrasli-promyshlennosti-sernyh-stroitelnyh-kompozitov\(дата_обращения: 11.05.2021\)](https://cyberleninka.ru/article/n/o-tselesoobraznosti-sozdaniya-novoy-podotrasli-promyshlennosti-sernyh-stroitelnyh-kompozitov(дата_обращения: 11.05.2021))
19. Gin, O., "Photochemical synthesis of mu-sulfur from a suspension of alpha-sulfur by lighting a finely ground mixture of alpha-sulfur in an inert transparent solvent and an immiscible polar solvent", F.R. Patent FR2816608A1, November 13, 2000. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=FR&NR=2816608A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20020517&DB=EPODOC&locale=en_EP
20. Gin, O., "Photochemical synthesis of insoluble μ -sulfur", Z.A. Patent ZA992357 (B), March 26, 1999. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=ZA&NR=992357B&KC=B&FT=D&ND=3&date=19991213&DB=EPODOC&locale=en_EP
21. Hyun Y.K., "A method for making insoluble sulfur", K.R. Patent KR20160027422 (A), March 10, 2016. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=KR&NR=20160027422A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20160310&DB=EPODOC&locale=en_EP
22. Monsanto Chemicals, "Improvements in or related to the production of insoluble sulfur", G.B. Patent GB652421 (A), April 25, 1951. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=GB&NR=652421A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19510425&DB=EPODOC&locale=en_EP
23. Block M.J., "Method for obtaining insoluble sulfur", U.S. Patent US3689227 (A), November 12, 1971. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=US&NR=3689227A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19720905&DB=EPODOC&locale=en_EP
24. Pascual J.C., "Method of production of polymer sulfur", U.S. Patent US2001022958 (A1), February 05, 2001. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=US&NR=2001022958A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20010920&DB=EPODOC&locale=en_EP
25. Cataldo F., "The process of production of polymer sulfur allotropes", W.O. Patent WO0200549 (A1), June 28, 2000. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=WO&NR=0200549A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20020103&DB=EPODOC&locale=en_EP
26. Bayer A., "Production of sulfur insoluble in carbon disulfide", G.B. Patent GB727206 (A), April 28, 1952. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=GB&NR=727206A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19550330&DB=EPODOC&locale=en_EP
27. Belchetz A., "Production of sulfur insoluble in carbon disulfide", U.S. Patent US2419310 (A), April 22, 1947. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=2&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19470422&CC=US&NR=2419310A&KC=A
28. Budavari, S., The Merck index - 12. ed. Merck & Co., inc., 12 nd. ed. New Jersey, USA: Whitehouse Station, 1996.
29. Hagermann D., "The process of polymer sulfur production", U.S. Patent US2005143507 (A1), June 30, 2005.

Titova Lyubov Mikhajlovna – Candidate of Technical Sciences, associate professor, Associate Professor of the Department "Technological Machines and Equipment", FSEI of HE "Astrakhan State Technical University" tel. (8512) 614469, e-mail: titovalybov@mail.ru.

Maksimenko Yuri Alexandrovich - Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department "Technological Machines and Equipment", FSEI of HE "Astrakhan State Technical University" tel. (8512) 614469, e-mail: amxsl@yandex.ru.

Eres Dar'ya Vladimirovna – Undergraduate student, FSEI of HE "Astrakhan State Technical University" tel. (8512) 614469, e-mail: das.u99@mail.ru.

Telichkina Elvira Rafael'evna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department "Technological Machines and Equipment", FSEI of HE "Astrakhan State Technical University" tel. (8512) 614469, e-mail: elkearneeva@yandex.ru..