



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Sieros atliekos konversijos ypatumai hidroterminėmis sąlygomis

Baigiamasis magistro projektas

Gabrielė Šarapajevaitė

Projekto autorė

Prof. dr. Kęstutis Baltakys

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Sieros atliekos konversijos ypatumai hidroterminėmis sąlygomis

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Gabrielė Šarapajevaitė

Projekto autorė

Prof. dr. Kęstutis Baltakys

Vadovas

Prof. dr. Rimvydas Kaminskas

Recenzentas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Gabrielė Šarapajevaitė

Sieros atliekos konversijos ypatumai hidroterminėmis sąlygomis

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Gabrielės Šarapajevaitės, baigiamasis projektas tema „Sieros atliekos konversijos ypatumai hidroterminėmis sąlygomis“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Silikatų technologijos katedros vedėjas
prof. dr. R. Šiaučiūnas

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03
2020 m. 04 mėn. 22 d.

2020 m. balandžio mėn. 22 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Sieros atliekos konversijos ypatumai hidroterminėmis sąlygomis

Darbo tikslas ir uždaviniai

Tikslas – nustatyti elementinės sieros gryninimo iš atliekos ir jos konversijos į vandenyje tirpius junginius hidroterminėje aplinkoje, sąlygas.

Uždaviniai:

1. ištirti sieros rūgšties gamybos atliekos, susidariusios išlydytos sieros filtravimo metu, cheminę / mineralinę sudėtį taikant sukurta cheminės analizės metodiką;
2. pritaikyti hidroterminio apdorojimo metodą sieros atliekai gryninti ir nustatyti efektyvias šio proceso sąlygas 120–200 °C temperatūroje;
3. ištirti hidroterminės sintezės sąlygomis vykstančios sieros atliekos konversijos į tirpius sieros junginius (SO_4^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) galimybes ir reakcijų mechanizmą patvirtinti termodinaminiais skaičiavimais;
4. pasiūlyti sieros atliekos gryninimo principinę technologinę schemą.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

prof. dr. Kęstutis Baltakys

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Gabrielė Šarapajevaitė

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Šarapajevaitė, Gabrielė. Sieros atliekos konversijos ypatumai hidroterminėmis sąlygomis. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Kęstutis Baltakys; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: siera, atlieka, hidroterminis apdorojimas

Kaunas, 2020. 57 p.

Santrauka

Baigiamojo magistro darbo tikslas buvo nustatyti elementinės sieros gryninimo iš atliekos ir jos konversijos į vandenyje tirpius junginius hidroterminėje aplinkoje, sąlygas. Eksperimentų metu buvo siekiama ištirti sieros rūgšties gamybos atliekos, susidariusios išlydytos sieros filtravimo metu, cheminę / mineralinę, pritaikyti hidroterminio apdorojimo metodą sieros atliekai gryninti, nustatyti efektyvias šio proceso sąlygas 120–200 °C temperatūroje bei pasiūlyti sieros atliekos gryninimo principinę technologinę schemą. Taip pat buvo siekiama ištirti hidroterminės sintezės sąlygomis vykstančios sieros atliekos konversijos į tirpius sieros junginius, galimybes ir reakcijų mechanizmą patvirtinti termodinaminiais skaičiavimais.

Eksperimentų metu buvo pritaikyta sukurta cheminės analizės metodika identifikuojant sieros junginius skystojoje terpėje. Taip pat naudoti instrumentinės analizės metodai, tokie kaip RSDA, RSFA, VTA, SEM.

Baigiamajame magistro projekte buvo ištirta, jog sieros atlieką sudarė rombinės singonijos siera ir kvarcas. Taip pat nustatyta, kad hidroterminio apdorojimo metodas yra efektyvus ir gali būti sėkmingai taikomas sieros atliekai gryninti. Ištirta, jog po hidroterminio apdorojimo bei staigaus suspensijos šaldymo, kintant vandens ir kietos medžiagos santykiui nuo 3 iki 10 bei esant 120–200 °C temperatūrai, didesnio nei 1000 μm dalelių dydžio frakciją sudarė tik rombinės singonijos siera. Remiantis nustatytomis optimaliomis sieros atliekos bandinių apdorojimo sąlygomis, naudojant pasiūlytą pramoninę sieros atliekos gryninimo technologiją kiekvienais metais iš atliekos išgryninama 444,8 t elementinės sieros. Taip pat remiantis termodinaminiais skaičiavimais bei atlikta chemine analize, vykstant hidroterminėje aplinkoje sieros konversijai, skystojoje terpėje susidarė sulfato, tiosulfato ir sulfido anijonai. Didžiausias pasiektas sieros konversijos į tirpius junginius laipsnis buvo 51.8 %.

Sarapajevaite, Gabriele. The Peculiarities of Sulfur Waste Conversion Under Hydrothermal Conditions. Master's Final Degree Project / prof. dr. Kestutis Baltakys; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering

Keywords: sulfur, waste, hydrothermal treatment.

Kaunas, 2020. 57 p.

Summary

The purpose of this master's final degree project was to determine the conditions at the hydrothermal environment of purification of element sulfur from its waste and sulfur conversion to soluble compounds. During experiments the aim was to investigate the chemical / mineral composition of the waste composed in sulfuric acid production during the filtration of molten sulfur, to apply hydrothermal treatment for purification of sulfur waste, to determine the effective conditions for mentioned process in 120–200 °C temperature range and to propose the principal technological scheme of sulfur waste purification. Furthermore, it was aimed to investigate the possibilities and reaction mechanism of sulfur waste conversion to soluble compounds during hydrothermal synthesis and confirm hypothesis by thermodynamic calculations.

During the experiments the developed method of chemical analysis was applied for identifying sulfur compounds in liquid medium. Furthermore, the instrumental analysis methods such as XRD, XRF, STA, SEM were also applied.

In this master's final degree project, it was identified that the sulfur waste mainly consisted of orthorhombic system sulfur and quartz. Moreover, it was established that the hydrothermal treatment could be effectively used to purify sulfur waste. It was determined that after hydrothermal treatment and rapid cooling of suspension, by varying water and solid material mass ratio from 3 to 10 and in 120–200 °C temperature, the fraction of particles bigger than 1000 µm size consisted of orthorhombic sulfur. According to the established optimal conditions of sulfur waste sample treatment, by using the proposed industrial technology of sulfur waste purification, 444,8 t of elemental sulfur could be purified every year. Moreover, according to thermodynamic calculations and performed chemical analysis, the sulfate, thiosulfate and sulfide anions were formed in liquid medium during hydrothermal treatment of sulfur waste. The highest achieved sulfur conversion rate to soluble compounds was 51.8 %.

Turinys

Įvadas	8
1. Literatūros apžvalga	9
1.1. Gamyboje susidarančios sieros junginių turinčios atliekos.....	9
1.2. Atliekų, sudėtyje turinčių sieros junginių, perdirbimo galimybės	10
1.3. Fizikinės ir cheminės sieros junginių savybės.....	11
1.4. Sieros junginių konversija gamtoje	15
1.5. Sieros junginių panaudojimas.....	16
2. Tiriamoji dalis	19
2.1 Medžiagos ir metodai	19
2.1.1 Naudotos medžiagos.....	19
2.1.2 Metodologija.....	20
2.1.3 Hidroterminis apdorojimas	21
2.1.4 Termodinaminiai skaičiavimai	23
2.1.5 Cheminė analizė	24
2.1.6 Instrumentinė analizė.....	25
2.2 Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	26
2.2.1 Sieros komponento gryninimas iš atliekos	26
2.2.1.1 Atliekos gryninimas hidroterminėmis sąlygomis.....	28
2.2.2 Sieros komponento konversija iš atliekos į tirpius junginius	38
2.2.2.1 Termodinaminiai skaičiavimai	38
2.2.2.2 Sieros atliekos sąveika su vandeniu hidroterminėmis sąlygomis.....	41
2.2.2.3 Priedų įtaka sieros atliekos konversijai hidroterminėmis sąlygomis.....	42
3. Rekomendacijos	46
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	50
Išvados	53
Literatūros sąrašas	54

Ivadas

Pastarajame dešimtmetyje itin sparčiai augant gyventojų skaičiui, atitinkamai didėja ekonomikos, energijos paklausa ir aktyvesnė pasaulinė konkurencija dėl išteklių, norint užtikrinti gamybos efektyvumą, konkurencingumą ir efektyvesnį aplinkosaugos principų įgyvendinimą. Tai sąlygoja vis didesnę susidarančių atliekų kiekį, iš kurių Europos Sąjungoje vidutiniškai 37,8 % yra perdirbama, o beveik pusė yra kaupiama sąvartynuose.

Šiuo metu atliekų tvarkymas Lietuvoje ir ES yra prioritetinė aplinkos apsaugos sritis. Ji yra reglamentuota Lietuvos Respublikos įstatymais, o jos svarba nurodyta Valstybinėje aplinkos apsaugos strategijoje ir veiksmų programoje. Lietuvoje skiriamas didelis dėmesys pagrindinių atliekų tvarkymo principams įgyvendinti, t. y. tobulinti atliekų valdymo sistemą, mažinti atliekų kiekį bei utilizuoti atliekas.

Vienas iš atliekų perdirbimo/regeneravimo būdų yra jų apdorojimas hidroterminėje aplinkoje. Šis būdas yra labai patrauklus, kadangi pasižymi universalumu, labai patogus darbo saugos užtikrinimu, kai keičiant apdorojimo sąlygas, norima gauti atitinkamos cheminės ir mineralinės sudėties produktus bei apima santykinai mažas eksploataavimo išlaidas.

Siera yra vienas iš labiausiai vartojamų cheminių elementų visame pasaulyje. Bent 85 % šio elemento yra naudojama sieros rūgšties pavidalu, kuris yra vartojamas trąšų gamyboje, metalurgijoje ir daugelyje kitų chemijos pramonės sričių. Dėl plataus ir didelės apimties sieros ir jos junginių panaudojimo, labai sudėtinga nustatyti atliekų kiekį, tenkantį vienai sunaudotai sieros tonai. Vis dėlto, Lietuvoje veikiančioje sieros rūgšties gamykloje kiekvienais metais susidaro 550 tonų sieros šlamo, kuris kaupiamas specializuotuose sąvartynuose. Ilgainiui toks atliekų kaupimas gali sukelti įvairių aplinkosaugos problemų, tokių kaip dirvožemio pH pakitimas, rūgštieji lietūs ir kt.

Siekiant numatyti atliekos utilizavimo perspektyvas įgyvendinant beatliekę gamybą, pirmiausia reikalingi moksliniai tyrimai, kurių metu analizuojama antrinių žaliavų sudėtis bei savybės, atliekami neutralizavimo/utilizavimo ir kiti eksperimentai. Šiame darbe pateikiama sieros rūgšties gamybos atliekos, susidariusios išlydytos sieros filtravimo metu, fizikocheminė analizė bei numatomos gryninimo ir konversijos į tirpiuosius junginius galimybės.

Tikslas – nustatyti elementinės sieros gryninimo iš atliekos ir jos konversijos į vandenyje tirpius junginius hidroterminėje aplinkoje, sąlygas.

Uždaviniai:

1. ištirti sieros rūgšties gamybos atliekos, susidariusios išlydytos sieros filtravimo metu, cheminę / mineralinę sudėtį taikant sukurta cheminės analizės metodiką;
2. pritaikyti hidroterminio apdorojimo metodą sieros atliekai gryninti ir nustatyti efektyvias šio proceso sąlygas 120–200 °C temperatūroje;
3. ištirti hidroterminės sintezės sąlygomis vykstančios sieros atliekos konversijos į tirpius sieros junginius (SO_4^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) galimybes ir reakcijų mechanizmą patvirtinti termodinaminiais skaičiavimais;
4. pasiūlyti sieros atliekos gryninimo principinę technologinę schemą.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Gamyboje susidaranti siera ir jos junginių turinčios atliekos

Plečiantis žmonijos populiacijai, didėja vartojimas, kuris sąlygoja vis didesnę atliekų susidarymą. Šios atliekos gali būti įvairios agregatinės būsenos, kai kurios iš jų yra kaupiamos specializuotuose sąvartynuose ir tik nedidelis kiekis jų yra perdirbamas. Dėl plataus ir didelės apimties sieros ir jos junginių panaudojimo labai sudėtinga nustatyti atliekų kiekį, tenkantį vienai sunaudotai sieros tonai. Sandėliuojant aerobinėmis sąlygomis atlieką, kurioje yra sieros, bakterijos gali oksiduoti sierą iki sieros dioksido. Kadangi dažniausiai aplinkoje yra drėgmės, atliekoje gali susidaryti sieros rūgštis [1]. Taigi dėl antropogeninės veiklos galimos įvairios gamtos saugos problemos, tokios kaip dirvožemio pH kitimas, smogo, nemalonaus kvapo atsiradimas, korozija, rūgštieji lietūs, ir kt. [2,3].

Atliekos, kurių sudėtyje yra sieros ar jos junginių, susidaro daugelyje chemijos pramonės šakų. Viena iš jų yra naftos perdirbimo sektorius. Neapdirbtoje naftoje gali būti nuo 1 iki 3 % organinių sieros junginių, kurie, apdorojant naftą, išsiskiria į atmosferą SO_2 pavidalu [4]. Remiantis įvairiais literatūros šaltiniais, gamtinėse dujose gali būti 0–90 % sieros, suskystintose naftos 0,05–14 % sieros, o biodujose yra iki 30 % vandenilio sulfido [3,5,6]. Pastarasis junginys iš angliavandenilių mišinio yra pašalinamas Klausio proceso metu [3,4,7,8]. Pirmiausia vandenilio sulfidas oksiduojamas 1000–1400 °C temperatūroje pasigaminant sieros dioksidui, kuris po to katalizinės reakcijos metu reaguoja su likusiu H_2S 200–350 °C temperatūroje (1.1, 1.2 lygtys) [8]. Taip pat gryninant bitumo kurą, pašalinami sieros junginiai, tokie kaip alkiltioliai, susidarant elementinei sierai (hidrodesulfurizacija) [9]. Ši siera yra parduodama arba kaupiama sąvartynuose [3]. Pastaruoju atveju siera egzistuoja oksiduojančioje aplinkoje ir tokiu atveju spontaniškai susidaro sieros dioksidas arba sieros rūgštis [3].



Vis dėlto tobulėjant technologijoms iš naftos produktų išgautos sieros grynumas yra 99,9 %, taigi nuo 2008 m. Klausio procesas tapo pagrindiniu sieros gavybos būdu JAV ir Kanadoje, o remiantis 2019 m. duomenimis šiuo būdu išgaunama siera sudaro net 37,4 % pasaulinės pasiūlos [4,6].

Siekiant sumažinti SO_x emisiją į atmosferą bei išvengti katalizatorių taršos, įrangos korozijos, hidrodesulfurizacija taip pat taikoma sieros junginiams šalinti iš akmens anglių, kuriose sieros koncentracija yra 1–14 % [3]. Pastarojoje uolienoje yra įvairių sieros junginių, tokių kaip, piritas, sulfatai bei organiniai sieros junginiai. Taigi šalinant pašalinius junginius iš anglių, susidaro šlammas, kurio sudėtyje yra piritito, alifatinių ir aromatinių sieros junginių, sulfoksido bei sulfonų [10].

Dar viena atliekų rūšis, turinti sieros elemento, yra gipsas, susidarantis vandenilio fluorido rūgšties gamybos metu. Pagaminant 1 toną HF, susidaro apie 4 tonas CaSO_4 [11]. Ši atlieka taip pat susidaro fosforo rūgšties šlapiojo gamybos metodo metu, tačiau sudėtyje yra fosforo priemaišų, todėl vadinama fosfogipsu (1.3 lygtis).



Pagaminant 1 toną fosforo rūgšties, susidaro nuo 4 iki 5 tonos šios atliekos [12]. Tyrimai rodo, jog per metus fosfogipso pasigamina daugiau nei 200 milijonų tonų [4]. Šio šalutinio produkto sudėtyje taip pat yra fosforo rūgšties likučių. Dėl fosfatinėje uolienoje esančių radioaktyvių elementų

(daugiausia urano bei torio), fosfogipso perdirbimo ar utilizavimo galimybės yra labai ribotos. 2019 m. duomenimis visame pasaulyje tik 15 % šios atliekos buvo panaudota trašų ir žemės ūkio sektoriuje bei cemento pramonėje [12]. Taigi dideli kiekiai fosfogipso yra kaupiami specializuotuose sąvartynuose arba vandenynuose [4].

Hidrometalurgijos srityje, rūdų kasimo ir metalų perdirbimo įmonėse susidaro sulfidais užterštų gamybos atliekų. Kadangi vyksta sieros reakcija su deguonimi bei vandeniu, susidaro tiosulfatai bei sieros rūgštis. Dėl šios priežasties atliekos literatūroje vadinamos rūgštinių uolienuų nuotėkomis [13].

Nebenaudojamos padangos yra dar viena atliekų rūšis, kurioje yra iki 1,17 % elementinės sieros [14]. Kiekvienais metais susidaro per milijardą padangų, tai sudaro apie 10 mln. tonų, o net pusė šio kiekio yra kaupiama sąvartynuose [15,16]. Dažnai didelis kiekis padangų yra neteislingai disponuojamas arba vartotojų nelegaliai paliekamas gamtoje, todėl prisidedama prie aplinkosaugos problemų didinimo [15]. Netinkamai prižiūrimos padangos sukelia sveikatos problemų, gali lengvai užsidegti ir taip padidinti taršą orui, vandeniui bei dirvožemiui [15].

Sieros rūgšties gamyboje taip pat susidaro dujinės formos atliekų. Apskaičiuota, jog kiekvienais metais į atmosferą patenka apie 100 mln. tonų SO_2 [17]. Naudojant bet kurį sieros rūgšties gamybos procesą, sieros oksidai, nors ir mažais kiekiais, yra išskiriami į aplinką. Šis procesas vyksta dėl nepakankamos SO_2 oksidacijos, neefektyvios SO_3 absorbcijos, susidariusio sieros rūgšties / oleumo garų slėgio. Dėl šių priežasčių į aplinką gali patekti ir sieros rūgšties garų [11].

1.2. Atliekų, sudėtyje turinčių sieros junginių, perdirbimo galimybės

Pastaraisiais dešimtmečiais ypač didelis dėmesys yra skiriamas atliekoms utilizuoti. Vienas iš perdirbimo / regeneravimo būdų yra medžiagų apdorojimas hidroterminėje aplinkoje. Šis būdas labai patrauklus, kadangi yra universalus, galima trumpa apdorojimo trukmė bei apima santykinai mažus eksploatavimo sąnaudas. Be to, hidroterminėje aplinkoje galimi bandomieji atliekų perdirbimo eksperimentai. Taip pat tyrimai rodo, jog pavojingos atliekos yra efektyviai stabilizuojamos bei dehidratuojant sumažinamas atliekų tūris [18]. Hidroterminis šalutinių produktų perdirbimas naudojant sierą yra plačiai aptariamas mokslinėse publikacijose. Pavyzdžiui Li *et al.* taikydami elementinę sierą kaip sulfidizuojantį reagentą hidroterminėje sintezėje perdirbo hemimorfitą ($Zn_4Si_2O_7 \cdot H_2O$) į cinko sulfidą bei sulfato joną [19]. Taip pat hidroterminėmis aukšto slėgio sąlygomis buvo sulfidizuota cinko karbonatas, cinko hidroksidas, švino hidroksidas [20,21]. Hidroterminis apdorojimas taikytas arseno sulfido atliekai stabilizuoti / kietinti, kurio metu bandinys buvo dehidratuotas ir tokiu būdu sumažintas atliekos tūris [18].

Pastaruoju metu ypač atkreipiamas dėmesys į aplinkai draugišką mechanocheminį medžiagų apdorojimą [22]. Mechanochemija yra chemijos mokslo šaka, tirianti medžiagų chemines ir fizikochemines transformacijas, kurios vyksta mechaninės energijos sukeltomis agregacijomis metu [22,23]. Naudojant šią technologiją galima modifikuoti arba perdirbti pramonėje randamas atliekas. Remiantis literatūroje pateiktais duomenimis, taikant mechanocheminį apdorojimą, nukenksminami lakiuosiuose pelenuose esantys sunkieji metalai, taigi atlieka gali toliau būti naudojama cemento pramonėje [22]. Taip pat mechanocheminio apdorojimo metu gali būti atlikta gumos devulkanizacija [22]. Pastaruoju metu daug mokslininkų atliko tyrimus, kurių metu perdirbtos metalo oksidų turinčios atliekos malimo kartu su siera būdu. Šio proceso metu susidaro atitinkamų metalų (cinko, švino, vario) sulfidai, kurie toliau gali būti naudojami pagal paskirtį [22,23].

Dar vienas sieros junginių iš atliekų pašalinimo metodas yra mikrobiologinis metodas. Priklausomai nuo naudojamos bakterijos metabolizmo, galimi du biologiniai sulfidų pašalinimo būdai: fototropinis ir chemotropinis [2]. Fototropai sieros junginius oksiduoja naudojant šviesos energiją, tuo tarpu chemotropai įgauna energiją tiesiogiai jungiantis su cheminiais reagentais [2]. Dėl gero prisitaikymo įvairiose aplinkose, pastaroji rūšis yra plačiausiai vartojama [2]. Pavyzdžiui M. Gomez'as-Ramirez'as *et al.* tyrime sierą oksiduojanti bakterija *Acidithiobacillus thiooxidans* AZCT-M125-5 buvo naudojama elementinei sierai pašalinti iš šlamo, kuris susidaro Meksikos įlankoje esančioje naftos perdirbimo įmonėje [5]. Taip pat naudojant šias bakterijas galima biodujų desulfurizacija [2]. Dažniausiai biologiniu būdu pašalinami sieros junginiai redukuojami arba oksiduojami iki sieros, kuri pritaikoma kaip žaliava sieros rūgšties, trąšų, Li-S baterijų gamyboje [2].

Vis didesnis dėmesys kreipiamas į fosfogipso utilizavimą. Lyginant su sąvartynuose sukaupiamu kiekiu fosfogipsas perdirbamas nedidele dalimi, tačiau gali būti naudojamas kaip paprasto gipso pakaitalas sulfoaliuminatinio cemento gamyboje [24]. Remiantis literatūra, ši gamybos atlieka taip pat naudojama įvairių rišamųjų medžiagų, trąšų, kompozitinių izoliuojančių medžiagų, gamyboje, vartojama kaip sintetinių medžiagų, baliklių bei emalių užpildas [25].

Hidrometalurgijos srityje susidarančios, sieros junginių turinčios atliekos perdirbamos įvairiai. Vienas iš būdų yra sulfidų plovimas oksiduojančiais plovimo tirpalais, taip išgaunant sulfatų suspensiją, o rūdą išvalant nuo sieros junginių [13]. Šis procesas galimas įvairiomis sąlygomis, pavyzdžiui naudojant autoklavą ar įvairius plovimo reagentus, bei dažniausiai apima kelis etapus: hidroterminį apdorojimą, suspensijos flotaciją, lydymą bei filtravimą [13]. Kito tyrimo metu naudojant cinko apdoravimo metu susidariusį šlamą, turinčio sudėtyje sieros, sunkieji metalai, tokie kaip cinkas, švinas, rutuliniu malūnu bei hidrotermiškai konvertuojami į sulfidus [21].

Hidrodesulfurizacijos metu susidariusi sieros atlieka buvo perdirbta inversinės vulkanizacijos metodu, kurio metu pagaminami chemiškai stabilūs sieros polimerai, pasižymintys svarbiomis elektrocheminėmis ir optinėmis savybėmis, ir dėl to yra tinkami Li-S baterijų gamybai [4,9].

Kadangi pastebimas padangų kaip antrinės žaliavos naudojimas, pastaraisiais metais vis daugėja mokslinių tyrimų padangų perdirbimo tematika. Paminėtina, kad padangų perdirbimas energetiškai yra efektyvesnis nei deginimas [16]. Šios atliekos gali būti naudojamos kaip terminės, akustinės izoliacinės medžiagos, modifikatoriai asfalto mišiniuose, priedai portlandcemenčio betone bei raudonojoje keramikoje. Taip pat gali būti taikomos kelių konstrukcijose, agrokultūroje bei įvairiose civilinės inžinerijos srityse [15,16,26–28].

Bendru atveju jei nėra galimybės perdirbti ar gryninti atlieką, kurios sudėtyje yra sieros ar jos junginių, dar vienas nukenksminimo būdas yra nekenksmingų sieros junginių išgavimas bei pastarųjų junginių izoliavimas specializuotuose sąvartynuose [3]. Šiuo būdu toksiška sieros atlieka, tokia kaip vandenilio sulfidas, sieros dioksidas, sieros rūgštis, oksiduojančioje aplinkoje esanti siera, yra stabilizuojama paverčiant ją į kalcio sulfatą arba gipsą [3]. Tai pat Rappold'as ir Lackner'is teigia, kad aplinkosaugos požiūriu geriausias būdas nukenksminti sieros turinčias atliekas yra paversti jas į sieros rūgštį ir po to neutralizuoti ją šarminėmis uolienomis [3,4].

1.3. Fizikinės ir cheminės sieros junginių savybės

Pagal kiekį, siera yra devintasis elementas visame pasaulyje ir gamtoje randamas įvairių formų, tokių kaip metalų sieros oksidai, sulfidai, sulfatai bei elementinė siera.

Siera yra šviesiai geltonas mineralas, vienas labiausiai žemėje paplitusių elementų, randamas vulkaninės kilmės regionuose, ypač Ramiojo vandenyno ugnies žiedo teritorijoje. Vulkaninės kilmės siera, kuri yra polikristalinės formos, kasama Indonezijoje, Čilėje ir Japonijoje [29]. Iš uolienos klodo siera išgaunama H. Frasch'o būdu, kurio metu perkaitintas suslėgtas vanduo (165 °C) yra tiekiamas į klodą, kuris dažniausiai yra 150–750 m gylyje, 30 m pločio. Išsilydžiusi uoliena išspaudžiama į paviršių suspaustu oru ir kaupiama baseinuose. Tokiu būdu išgauta siera yra labai švari (99,5–99,9 % grynumo), neužteršta seleno, telūru ar arsenu [8].

Sieros fizikinės savybės priklauso nuo alotropinės atmainos, kuri gali būti S₆–S₂₀ molekulių formos. Kambario temperatūroje patvariausia yra rombinės (α) formos siera, egzistuojanti žiedo formos S₈ molekulėje [29]. 95,3 °C temperatūroje α-S₈ transformuojasi į monoklininę β-S₈ formą. Trečioji elementinės sieros modifikacija yra γ-S₈, kuri susidaro lėtai šaldant pakaitintą iki aukštesnės nei 150 °C temperatūros sierą. Kai kurių sieros modifikacijų lydymosi arba skilimo temperatūra bei tankis pateikti 1.1 lentelėje [30]. Sieros virimo temperatūra yra 444,7 °C. Taip pat šis elementas pasižymi ypač mažu tirpumu daugelyje organinių tirpiklių, tačiau tirpsta anglies disulfide bei toluene. α-S₈ tirpumas 25 °C temperatūroje anglies disulfide yra 35,5 g/100 g tirpiklio, o toluene – 1,8 g 100 g tirpiklio [30,31]. Siera pasižymi izoliacinėmis savybėmis (elektrinė varža 2·10²³ μΩ/cm), didele elektrochemine talpa, dideliu lūžio rodikliu [9,30].

1.1 lentelė. Sieros alotropinių atmainų savybės

Modifikacija	Tankis, g/cm ³	Lydymosi arba skilimo temperatūra, °C
α-S ₈	2,069	112,8
β-S ₈	1,94 – 2,01	119,6
γ-S ₈	2,19	106,8
S _x	2,01	104

Aukštesnėje nei lydymosi temperatūroje siera tampa judriu geltonu skysčiu. Reikia paminėti, jog didinant temperatūrą kinta kai kurios sieros savybės, pavyzdžiui tankis, spalva, laidumas elektrai. Esant aukštesnei nei 160 °C temperatūrai sieros lydalo klampos vertė staiga neproporcingai padidėja ir toliau kinta iki 195 °C. Pasiiekus šią temperatūrą klampos vertė laipsniškai mažėja [29,32]. Sieros klampos padidėjimas aiškinamas polimerizacija, kurios metu aukštesnėje nei 160 °C temperatūroje skyla S₈ žiedai sudarydami ilgas polimerines grandines. Didėjant temperatūrai grandinės ilgis taip pat didėja. Esant maždaug 200 °C santykinė polimerinės grandinės koncentracija stabilizuojasi [32].

Amorfinės struktūros siera yra tamsi, panaši į gumą medžiaga. Ji gaunama staigiai atšaldant sieros lydalo, pavyzdžiui pilant jį į šaltą vandenį. Tokia siera nėra tirpi anglies disulfide. Vis dėlto amorfinė struktūra nėra stabili ir po tam tikro laiko virsta rombinės singonijos kristalais [11].

Siera yra tipiškas nemetalas, gali būti tiek oksidatorius tiek reduktorius. Šis elementas tirpsta koncentruotoje azoto rūgštyje (1.4 lygtis), o šarminėje aplinkoje skyla (1.5, 1.6 lygtys) [29].



Apdorojant sierą natrio šarmo tirpale, didinant temperatūrą iki 150 °C, skystoji terpė pageltonuoja, o tai rodo polisulfidų (HS_n⁻, n = 1, 2, 3, 4 ir t.t.) buvimą tirpale. Toliau temperatūrai didėjant iki 250

°C, bandinių tirpalai tampa bespalviai, o tai identifikuoja polisulfidų skilimą [11]. Remiantis literatūra, hidroterminėje aplinkoje esančiame šarminės terpės tirpale susidaro sulfito jonas ir polisulfidai, kurie po to reaguojant tarpusavyje sudaro tiosulfatus bei sulfido dujas (1.7, 1.8 lygtys) [33]:



Normaliomis sąlygomis siera su vandeniu nereaguoja, tačiau tyrimai rodo, jog esant aukštesnei nei lydymosi temperatūrai (bendru atveju priimta 119,6 °C), išsilydžiusi siera suformuoja atskirą lydalo terpę vandeniniame tirpale Tokiu atveju sieros tirpumas gali būti kontroliuojamas lydalo ir vandens arba paviršiaus reakcijos difuzija [11].

Sieros oksidacija oro aplinkoje kambario temperatūroje vyksta lėtai, tačiau identifikuojama SO₂ pėdsakų. Taip pat siera 250–260 °C temperatūros ore užsidega. Žemoje temperatūroje šis elementas reaguoja su visais I, II, IIIA grupių metalais, su Sn, Pb, Bi, Cu, Ag, Hg. Šildant siera taip pat reaguoja su pereinamaisiais metalais (išskyrus Ir, Pt, Au), lantanidais, aktinidais, susidarant binariems metalo sulfidams.

Kadangi sieros elemente galimi įvairūs oksidacijos laipsniai (nuo –2 iki +6), galima didelė junginių įvairovė.

Sulfidai

Siera dažnai gamtoje randama metalų sulfidų formos – molibdenitas (MoS₂), piritas (FeS₂), chalkopiritas (CuFeS₂), cinabaritas (HgS), galenitas (PbS), sfaleritas, (ZnS), cinoberis (HgS), kovelinas (CuS). Tai metamorfinės ir nuosėdinės kilmės uolienos, randamos Italijoje, Ispanijoje, Prancūzijoje, Peru, Bolivijoje, Meksikoje bei šiaurinėje JAV dalyje. Vario, cinko ir švino sulfidai yra išgaunami kasant rūdą iš šachtų, po to koncentruojant ir flotacijos būdu atskiriant norimą junginį. Vis dėlto dažnai tokiu būdu susidaro daug sunkiaisiais metalais užterštų atliekų, o išgauti sulfidai turi kitų uolienoje esančių mineralų priemaišų, pavyzdžiui vario sulfide randama sidabro, arseno bei kadmio pėdsakų. Taigi reikia papildomų gryninimo procesų, tam kad atitektų produktams, taikomiesiems aukštosiose technologijose, keliamus reikalavimus. Piritu uoliena taip pat turi daug priemaišų, tokių kaip vario, cinko, arseno, kvarco ar metalų karbonatinių druskų.

Šarminiai ir šarminiai žemių metalų sulfidai yra bespalviai, tuo tarpu sunkiųjų metalų sulfidai yra spalvotieji, taigi ši jų savybė pritaikoma analizinėje chemijoje. Metalų sulfidai gali būti gaunami tiesiogiai iš elementų (1.9 lygtis) bei iš sulfatinių druskų redukuojant anglimi (1.10 lygtis).



Vandenilio sulfido (H₂S) dujos yra nemalonaus kvapo, bespalvės nuodingos dujos, gerai tirpstančios vandenyje, taip susidarant silpnai rūgščiai (1.11, 1.12 lygtys).



Rūgščiame tirpale H₂S yra vidutinio stiprumo reduktorius, o iš tirpalų, laikomų ore, lėtai nusėda sieras. Koncentruotieji sulfidų tirpalai tirpina sierą, kadangi susidaro polisulfidai [29].

Sieros oksidai

Svarbiausi sieros oksidai yra SO₂ ir SO₃. Sieros dioksidas yra bespalvės, aštraus kvapo, nuodingos dujos, gaunamos deginant sierą arba H₂S (1.13 lygtis), sulydant sulfidines rūdas (1.14 lygtis), redukuojant kalcio sulfatą didesnėje nei 1300 °C temperatūroje (1.15 lygtis) [6]. Sieros dioksido lydymosi temperatūra yra -75,5 °C, o virimo -10 °C [6]. Kaip jau ir minėta anksčiau, sieros dioksidas yra vienas didžiausių kenksmingų medžiagų, išskiriamų į atmosferą dėl antropogeninės veiklos. Chemijos pramonėje SO₂ yra gaminamas sieros oksidacijos metu ir daugiausia naudojamas sieros rūgšties gamyboje (1.13 lygtis).



Sieros trioksidas daugiausia gaminamas sieros dioksido oksidacijos metu, esant vanadžio pentoksido arba platinos katalizatoriams (1.16 lygtis). Sieros trioksido lydymosi temperatūra yra -253 °C, o virimo -45 °C [6]. Šios dujos daugiausia naudojamas sieros rūgšties gamyboje, kuomet egzoterminės reakcijos metu reaguoja su vandeniu. Jei SO₃ yra perteklius (SO₃ / H₂O > 1:1), susidaro oleumas ir polisieros rūgščių mišiniai.



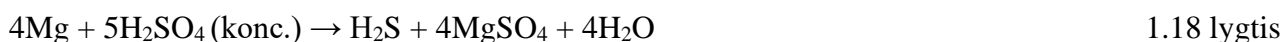
Sieros rūgštis

Pramonėje sieros rūgštis apibūdinama kaip sistema, kurią sudaro sieros (IV) oksidas ir vanduo – nSO₃+mH₂O (n, m – molių skaičius). Rūgštis pagaminama susintetintas SO₃ dujas tirpinant 70–75 % sieros rūgšties tirpale bei vadinama bevandene (monohidratine, 100% koncentracija), kai n = m = 1. Tirpalai vadinami oleumu (sieros (IV) oksidas 100% sieros rūgštyje, kai m<n, tačiau kai m>n, susidaro vandeniniai monohidrato tirpalai [34]. Pramonėje gali būti naudojamas įvairios koncentracijos, nuo kurios priklauso fizikinės savybės.

Monohidratinės sieros rūgšties tankis yra 1,83 g/cm³, virimo temperatūra – 300 °C, maišosi su vandeniu bet kokių kiekiu išskiriant didelį kiekį šilumos. Tirpalas, kuriame 98,3% H₂SO₄, yra azeotropinis, virimo ir kondensacijos temperatūra yra 336,6 °C [34].

Sieros rūgštis absorbuoja vandenį iš rūgščių, kristalohidratų, angliavandenilių deguoninių junginių. Be to net ir maži kiekiai organinių junginių, reaguojant su sieros rūgštimi, skyla į anglies ir vandens molekules, kuri yra absorbuojama rūgšties [34].

Koncentruotoje sieros rūgštyje oksidatorius yra SO₄²⁻ jonas, taigi koncentruota H₂SO₄ redukuojasi iki SO₂ ir tirpdo visus neaktyvius metalus (1.18 lygtis), o reaguojant su aktyviais metalais redukuojasi iki S arba H₂S (1.18 lygtis). Metalams, esantiems elektrodo potencialų eilėje iki vandenilio, reaguojant su praskiesta sieros rūgštimi, H⁺ jonai yra oksidatorius ir redukuojasi iki H₂ [29] (1.19 lygtis).



Tiosulfatai

Vandenilio tiosulfato rūgštis ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) yra nepatvari ir kambario temperatūroje skyla iki sulfitinės rūgšties bei sieros (1.20 lygtis).



Tiosulfato druskos yra daug stabilesnės nei rūgštis bei pasižymi redukcinėmis savybėmis, taigi plačiausiai yra naudojamos kiekybinėje analizėje – jodometrijoje (1.21 lygtis).



Tiosulfato druskos susidaro oksiduojantis natrio sulfido tirpalui atmosferoje (1.22 lygtis), oksiduojantis polisulfidų tirpalams (1.23 lygtis) bei karštuose sulfitų tirpaluose tirpstant sierai (1.24 lygtis).



1.4. Sieros junginių konversija gamtoje

Sieros junginių ciklas paaiškina sieros judėjimą per geosferą ir biosferą [35]. Kaip minėta anksčiau, sierra randama Žemės plutoje įvairių metalo sulfidų arba elementinės sieros uolienos pavidalu. Taip pat sieros junginiai sutinkami neapdirbtoje naftoje ar gamtinėse dujose. Gamtoje vienas didžiausių natūralių sieros šaltinių yra vulkanai, kadangi sieros junginiai į aplinką patenka tiek ramybės periodu, tiek išsiveržimo. Pavyzdžiui, išsiveržus Šv. Helenos ugnikalniui pirmąją dieną į atmosferą išsiskyrė 2800 tonų SO_2 dujų, o sieros dioksidas toliau nuolatos skyrėsi dar dvejus metus [6].

Dažniausiai sutinkamos šios reakcijos, kurių metu sierra ar jos junginiai patenka į aplinką:

- įsisavinama sulfatų redukcija: sulfato anijonas redukuojamas augalais, grybais, bei įvairiais prokariotais iki organinių junginių – tiolio grupių;
- desulfurizacija: organinės molekulės, savo sudėtyje turinčios sieros, desulfurizuojamos išsiskiriant vandenilio sulfido dujoms;
- oksidacija: vandenilio sulfido oksidacijos metu pasigamina sierra. Ši reakcija atliekama fotosintetinančių žaliųjų bei violetinių sieros bakterijų. Tęsiant sieros oksidaciją, gali būti susintetinamas sulfato anijonas;
- sieros redukcija: sierra redukuojama iki vandenilio sulfido;
- neįsisavinama sieros redukcija: sulfato reduktoriai pagamina vandenilio sulfidą iš sieros.

Gamtiniame sieros cikle, iš litosferoje esančių sulfidų mineralų sierra yra išskiriami į aplinką sulfatų pavidalu ir dėl erozijos upėmis dalis jų pasiekia vandenynus bei virsta vandenyno nuosėdomis. Kita

dalys, reaguojant su bakterijomis, formuoja junginius, patenkančius į dirvožemį, o iš jo – į augalų sistemas. Iš augalų sieros junginiai patenka į gyvūnų organizmus, iš kurių vėl išskiriami į gamtą sulfatų pavidalu.

Verta paminėti, kad vienam gramui jūros vandens tenka 2,65 mg sulfato jono, kurie patenka į jūros organizmams arba mineralams [35]. Kai vandens burbuliukas vandens paviršiuje sutrūksta, susiformuoja jūros druskos dalelės, kurios toliau patenka į atmosferą. Teigiama, kad tokie jūros pūslai yra vienas didžiausių gamtinių sieros šaltinių atmosferoje, ypatingai virš vandenynų. Remiantis literatūra, natūralių sieros šaltinių kiekis atmosferoje yra:

- 46 % dėl vandenynų biogeninių produktų, atsirandančių iš organizmų fiziologinės veiklos;
- 18 % dėl vulkaninės veiklos;
- 16 % dėl vėjo sukeltų dulkių;
- 13 % dėl sausumo augalų ir dirvožemio veiklos;
- 4 % dėl biomasės degimo produktų;
- 3 % iš pakrančių zonos bei biogeninės veiklos pelkėse.

Antropogeninės veiklos sukeltą sieros kiekį, cirkuliuojantį atmosferoje, yra daug lengviau apibrėžti. Dėl žmogaus veiklos, tokios kaip iškastinio kuro deginimas, negeležingų metalo rūdų deginimas, didžiausias kiekis sieros junginių, patenkančių į atmosferą yra SO₂ pavidalu. Aplinkosauginiai reglamentai sumažino sieros dioksido kiekį, patenkančių į atmosferą, tačiau problemos vis tiek neišsprendė.

1.5. Sieros junginių panaudojimas

Siera yra vienas plačiausiai naudojamų cheminių reagentų visame pasaulyje. Pagal panaudojimą, siera bei jos junginiai skirstomi į tris sritis: agrikulūrinę, pramoninę ir kaučiukui gaminti [11].

Trąšų pramonė yra didžiausia sieros vartotoja ir užima 60 % sieros paklausos [4]. Kadangi siera yra vienas iš 16 elementų, reikalingų žemės ūkio kultūrų augimui, ir kartu su kalciumu ir magniumu yra vadinami antriniais makroelementais, daugiau nei 30 % šiandien vartojamų agrochemikalų sudėtyje turi sieros [35]. Šis elementas ypatingai svarbus chlorofilo, fotosintezės fotoreceptorių, sintezėje. Taip pat yra amino rūgščių – cisteino ir metionino – sudedamoji dalis, todėl labai svarbi proteinų sintezei augaluose. Taigi žemės ūkio sektoriuje šis elementas naudojamas kaip fungicidas, pesticidas, gyvulių pašarų sudedamoji dalis ar dirvožemio rūgštinimo reagentas [11]. Siera trąšose gali būti sulfatų arba elementinės sieros pavidalu. Trąšos, turinčios sudėtyje sulfato anijono, yra amonio sulfatas, paprastasis superfosfatas, kalio sulfatas, kalio magnio sulfatas. Trąšos, turinčios sudėtyje elementinės sieros, yra siera padengtas karbamidas [4].

Taip pat siera naudojama kaučiuko vulkanizacijai, nes pagerina bandinio formavimą bei suteikia jam tvirtumo ir plastiškumo. Iš kaučiuko gaminami padangos, automobilių gumos apsauginiai rėmai, įvairių tipų guminės pirštinės. Kaučiuko vulkanizavimui naudojama 44–74 μm dalelių dydžio siera.

Pramoninė siera turi būti mažiausiai 99,5 % grynumo bei vartojama įvairių dalelių dydžio. Siera naudojama medienos perdirbimo ir popieriaus pramonėje, metalų gryninimo, rūdos kasybos, kuro perdirbimo srityse.

Daugiausia pramoninės sieros sunaudojama sieros rūgšties gamyboje, kadangi net 85 % rūgšties pagaminama iš žaliavos [4]. 2018 m. sieros rūgšties buvo pagaminta 270 mln. tonų [36]. Šis reagentas

yra vienas iš daugiausiai naudojamų, nes yra pritaikomas daugelyje sričių, universalus bei gamybos kaštai yra santykinai maži [11]. 2016 m. duomenimis 50 % pagaminamos sieros rūgšties buvo panaudojama trąšų gamybai, 10 % metalurgijos procesams, 6 % fosfatų ir fosforo rūgšties gamybai, 5% pluoštų gamybai, 2 % vandenilio fluorida gamybai, 2 % dažų pramonėje, 1 % popieriaus gamyboje. Likę 24 % buvo panaudoti įvairioms smulkioms reikmėms, kaip rūgščių (acto, druskos) ir jų druskų gamyba, plastikų pramonė, skalbimo priemonių pramonė, sprogstamųjų medžiagų gamyba, akumuliatorių gamyba [37]. Sieros rūgštis naudojama šiose srityse [11]:

- oksiduojant metalus, netirpius oksidus, sulfidus, karbonatus bei silikatus paversti tirpiaisiais junginiais;
- naftos pramonėje pašalinti dervas bei organinius sulfidus bei izoalkanų alkilavimo reakcijose kaip katalizatorius neapdoroto parafino rafinavime;
- kaip sausinantis bei dehidratuojantis reagentas;
- įvairiose chemijos pramonės šakose, vandens valymo technologijose kaip pH reguliuojanti medžiaga;
- kaip žaliava vandenilio chlorido, nitritinės ir fosforo rūgščių bei daugelio neorganinių druskų (ličio, magnio, nikelio, natrio, cinko, amonio ir t.t.), turinčių platų pritaikymą pramonėje, gamyboje;
- nailono gamyboje kaip rūgštinis katalizatorius;
- elektrochemijos pramonėje kaip elektrolitas švino rūgštinėse baterijose;
- metalurgijos pramonėje vario bei cinko gamyboje;
- puslaidininkų pramonėje kaip valymo priemonė ir išdėtinimo reagentas;
- elektronikos pramonėje kaip rūgštinis metalų valiklis, gaminant spausdintas schemas kaip išorinio sluoksnio išdėtinimas, dalyvauja vario padengimo procese ar spausdintos schemas skylių laidumui suteikti;
- medicinoje gaminant alikilinantį antineoplastinį reagentą.

Siera ir jos junginiai taip pat vartojami vaistų ir kosmetikos pramonėje. Šioje srityje dažniausiai naudojami junginiai yra alfa-lipoinė rūgštis, metil-sulfonil-metanas, alicinas, gliukozamino sulfatas ir kiti svarbūs antioksidantai, tokie kaip gliutationinas, N-acetilcisteinas ir dimetil-sulfoksidas. Siera yra naudojama cisteino gamyboje, sulfonamidai yra sudedamoji antibiotikų dalis. Siera yra labai svarbus elementas kolageno gamyboje, kuris dalyvauja jungiamojo audinio formavime. Taip pat dėl antibakterinių savybių šis elementas įtrauktas į dezinfekuojančių medžiagų, kremų sudėtį [11].

Siera panaudojama ir kitose srityse. Tyrimai rodo, jog taikant sierą asfalto gamyboje, sumažėja gamybos kaštai ir pagerėja standumas, todėl šiltame klimate padidėja atsparumas provėžoms. Taip pat naudojant sierą polimeriniuose sieros betonuose, padidėja medžiagos atsparumas korozijai bei ilgaamžiškumas, sumažėja pralaidumas vandeniui [4,11]. Moksliniuose tyrimuose siūloma 3D-spausdinimą taikyti sieros betono gamyboje, kadangi pastarasis pasižymi staigiu kietėjimu. Kita galimybė – šį betoną naudoti kaip paviršiaus apsaugojimo medžiagą impregnuojant paprastąjį betoną [4].

Kadangi siera pasižymi didele specifine talpa (1672 mAh/g) bei aukšta specifine energija (2600 Wh/kg), pastaruoju metu šis elementas vis dažniau naudojamas elektrochemijos srityje, pavyzdžiui kaip aktyvi medžiaga metalo – sieros sistemose (ličio – sieros jonų baterijos) arba kaip elektrolitas, silpnos sieros rūgšties forma (švino rūgšties baterijose) [4,38,39]. Sieros išteklių gausa bei santykinai maža kaina taip pat lemia šio elemento platų panaudojimą elektrochemijos srityje.

Vario, cinko ir švino sulfidai taip pat pasižymi itin geromis elektrinėmis, metališkosiomis bei magnetinėmis savybėmis, dėl to yra plačiai taikomi aukštųjų technologijų srityje. Dėl nelinejinių optinių savybių bei padidėjusio laidumo aukštose temperatūrose, vario sulfidas naudojamas kaip superkonduktorius fotokatalizėje, optinėje elektronikoje, saulės baterijų, fotosensorių, biosensorių gamyboje, gali būti kaip katodas ličio jonų baterijose [40]. Taip pat panaudojamas įvairių adsorbentų gamybai, laidžių kompozitinių polimerų gamyboje ir daugelyje sričių [41,42]. Cinko sulfidas pasižymi svarbiomis puslaidininkiams būdingomis savybėmis, gali būti pritaikytas fotokatalizėje bei valant toksinus iš vandens ar taikomas lazerių pramonėje [43]. Švino sulfidas naudojamas fotocheminėje analizėje, gaminant dujų detektorius bei saulės baterijas [44].

Apibendrinant literatūros duomenis, galima teigti, kad siera yra vienas svarbiausių periodinės lentelės cheminių elementų, plačiai taikomas įvairiose pramonės šakose. Didžioji dalis šio elemento vartojama sieros rūgšties pavidalu. Vis dėlto pastarojo reagento gamyba sukuria didelį kiekį atliekų. Lietuvoje veikiančioje sieros rūgšties gamykloje kiekvienais metais sieros lydymo krosnyje susidaro 550 tonų kietos atliekos, kuri yra kaupiama šalia gamyklos esančiame sąvartyne, o ilgai tai gali sukelti anksčiau minėtas aplinkosaugines problemas. Remiantis literatūroje išanalizuotais duomenimis bei siekiant numatyti atliekos utilizavimo perspektyvas taip įgyvendinant beatliekę gamybą, pirmiausia reikalingi moksliniai tyrimai, kurių metu analizuojama atliekos sudėtis bei savybės, bei atliekami atliekos apdorojimo, perdirbimo eksperimentai.

2. Tiriamoji dalis

2.1 Medžiagos ir metodai

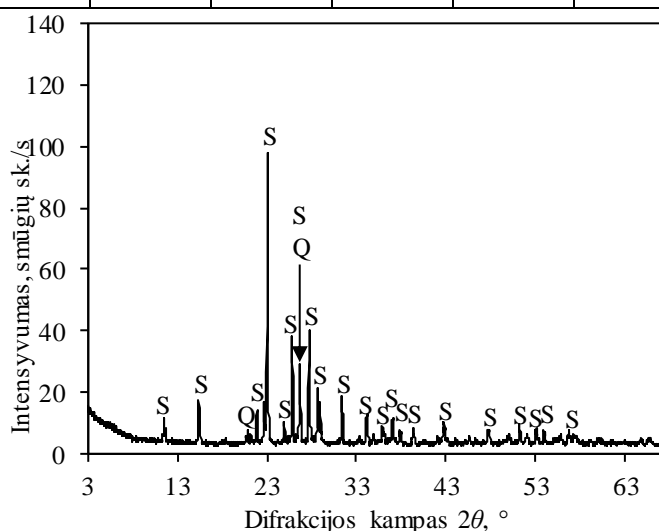
2.1.1 Naudotos medžiagos

Sieros atlieka – sieros rūgšties gamybos metu gauta atlieka, susidaranti išlydytos sieros filtravimo metu dėl uolienoje esančių priemaišų. Ši atlieka kaupiasi sieros lydymo krosnies dugne ir pašalinama per lydkrosnės dugne esančią angą.

Tyrimų pradžioje dėl kintamos žaliavų sudėties buvo ištirta cheminė ir mineraloginė sudėtis. Remiantis rentgeno spinduliuotės fluorescencinės analizės (RSFA) duomenimis, elementai, sudarantys tiriamąją atlieką, yra: sierra (86,3 %), kalcis (6,9 %), geležis (4,0 %), silicis (2,3 %) ir kitos priemaišos (2.1 lentelė). Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę (RSDA) nustatyta, kad atlieką sudaro rombinės singonijos sierra (PDF 00-24-0733, d (atstumas tarp atominių plokštumų) – 0,385; 0,344; 0,321 nm) bei kvarcas (PDF 00-046-1045, d – 0,425; 0,333) (2.1 pav.).

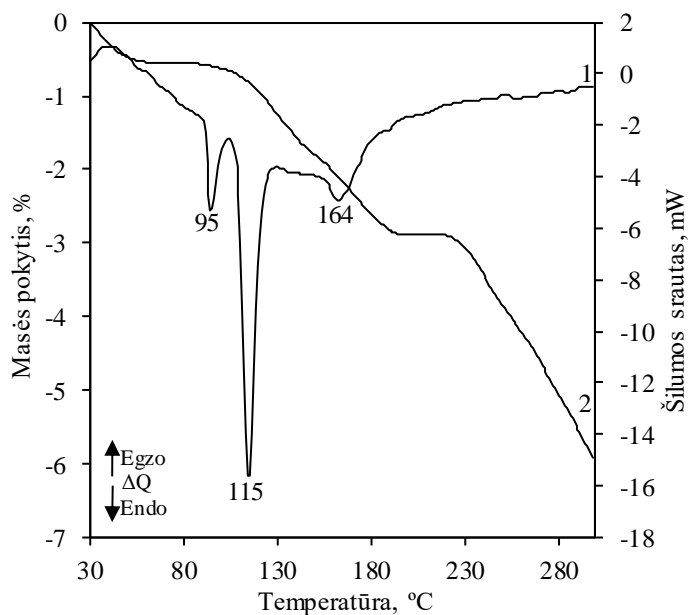
2.1 lentelė. Sieros atliekos bandinių elementinė sudėtis

Elementas	S	Ca	Fe	Si	K	Al	Kiti
Koncentracija, %	86,3	6,9	4,0	2,3	0,153	0,142	0,205



2.1 pav. Sieros atliekos bandinių RSDA kreivė. S – sierra, Q – kvarcas

Tiriamoji atlieka taip pat buvo ištirta vienalaikė terminė analizė (VTA). Buvo pastebėti trys endoterminiai efektai 95, 115 ir 164 °C temperatūrose, kurių metu išsiskyręs šilumos kiekis atitinkamai lygus – 11, 62 ir 20 J/g (2.2 pav.). Remiantis literatūra, pirmasis endoterminis efektas vyko dėl α -S₈ rombinės singonijos molekulių konversijos į β -S₈. Remiantis V. Janickiu, β -S₈ molekulių lydymasis turėtų vykti 119,6 °C temperatūroje. Vis dėlto atlieką sudarančios sieros lydymasis, kurį žymėjo antrasis endoterminis efektas, įvyko 115 °C temperatūroje [30]. Trečiasis endoterminis efektas žymėjo sieros lydalo ciklinių molekulių skilimą į poligrandines. Didžiausi masės nuostolių pokyčiai buvo stebimi 90–194 °C temperatūroje (2,9 %) bei 219–300 °C temperatūroje (5,9 %) (2.2 pav.).



2.2 pav. Sieros atliekos bandinių VTA kreivė. 1 – DSK, 2 – TG

Tyrimų metu taip pat buvo naudoti kiti reagentai:

- **Bazinis magnio karbonatas** ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), „Penta“, Čekija, 99 % grynumas;
- **Toluenas** „Reachem“, Slovakija, 99,5 % grynumas;
- **Natrio hidroksidas** „Eurochemicals“, Lietuva, an. gr.;
- **Vandenilio peroksidas** (30 %) „Reachem“, Slovakija;
- **Druskos rūgštis** (37 %) „Reachem“, Slovakija;
- **Bario chloridas** „Chempur“, Lenkija, 99 % grynumas;
- **0,5 N kadmio acetato tirpalas** „Chempur“, Lenkija;
- **0,5 N jodo tirpalas** „Chempur“, Lenkija;

2.1.2 Metodologija

Sieros atliekos bandinių paruošimas gryninimo eksperimentams

Atlieka buvo trupinta žiauniniame trupintuve, o po to malta planetariniame malūne „Pulverisette 9“, naudojant 50 ml talpos malimo indą, kuriame 30 g atliekos apdorota keičiant malimo dažnį nuo 600 iki 900 apsisukimų per minutę bei malimo trukmę nuo 1 iki 5 min (2.2 lentelė).

Siekiant palyginti gautą atliekos dalelių dydžio pasiskirstymą, eksperimentų metu naudotas pramonėje plačiai taikomas rutulinis malūnas. Pastarajame 2,5 kg atliekos malta 70 min 6,6 l talpos malūne, kuriame 21 % tūrio užėmė rutulio pavidalo malimo kūnai, kurių vidutinis diametras – 42 mm.

Po kiekvieno malimo matuotas dalelių pasiskirstymas, kuris nustatytas „L3P Sonic Sifter“ frakcionavimo įranga. Procesas pagrįstas vertikalaus impulso 1 tipo smūgio banga, kuri kas 4 sekundes 60 Hz dažniu yra perduodama sietams (425, 212, 106, 80, 63 μm akučių dydis), kad būtų suardytos aglomeruotos dalelės. Sijojimo trukmė buvo 5 min, o pradinis medžiagos kiekis ant sieto 2 g.

2.2 lentelė. Sieros atliekos malimo sąlygos planetariniame malūne

Sūkių dažnis, aps./min	Trukmė, min
600	1
	1,5
	2
	2,5
	3
700	2
800	
900	
900	3
900	5

Mechanocheminis sieros atliekos bandinių paruošimas hidroterminai sintezei

Pirminis medžiagos smulkinimas atliktas sumalus sieros atliekos bandinį 5 min planetariniame malūne „Pulverisette 9“, 325 ml malimo inde, esant 850 aps./min greičiui.

Po to vykdytas sieros atliekos mechanocheminis apdorojimas skirtingose terpėse planetariniame malūne. Dėl sieros tirpumo padidėjimo, kaip prekursoriai buvo pasirinkti toluenas (25 °C temperatūroje tirpsta 1,8 g sieros 100 g tolueno) arba vanduo [31]. 6 g tiriamosios medžiagos malta su 35 ml skystosios terpės, esant 950 aps./min greičiu 5 min, po kurių sekė 5 min pertrauka, ciklas kartus 4 kartus. Kadangi toluenas yra lakus, kenksmingas žmogui bei brangus reagentas, palyginimui antrinis malimas vykdytas identiškomis sąlygomis, tačiau esant prekursoriui – vandeniui [45]. Po mechanocheminio apdorojimo abi suspensijos buvo džiovintos 24 h kambario temperatūroje.

2.1.3 Hidroterminis apdorojimas

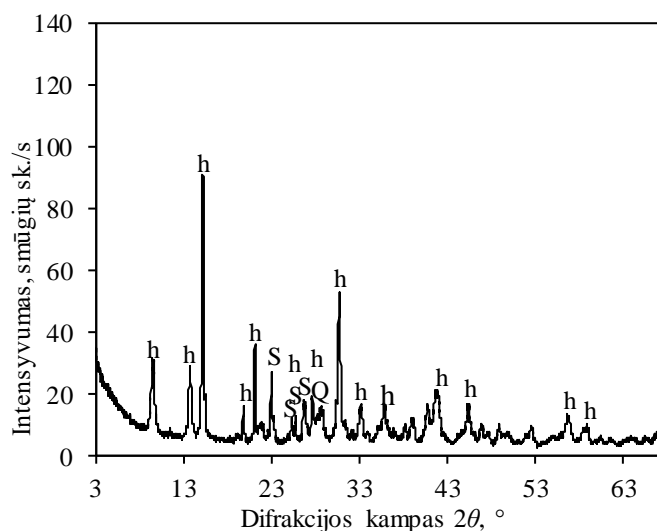
Sieros atliekos ir vandens sistema

Siekiant ištirti sieros ir vandens sąveikos mechanizmą hidroterminėmis sąlygomis, buvo atlikti tyrimai esant tiesioginiam kietos fazės sąlyčiui su vandeniu bei kietai fazei reaguojant su vandens garais. Pirmuoju atveju 1 g maltos sieros atliekos sumaišyta su 20 ml vandens 25 ml tefloniniame indelyje. Mišinys apdorotas 4 h 10 bar argono atmosferoje 180 °C temperatūroje, 1 l autoklave „Parr Instruments“. Antruoju atveju 1 g sausos sieros atliekos buvo įdėta į tefloninį indelį, kuris įstatytas į autoklavą su vandeniu. Eksperimento metu užtikrinta, kad nebūtų kietos medžiagos ir vandens tiesioginio sąlyčio. Hidroterminis apdorojimas vykdytas 4 h 180 °C temperatūroje 10 bar argono aplinkoje. Po eksperimento suspensija nufiltruota, kieta fazė išdžiovinta kambario temperatūroje ir analizuota instrumentinės analizės metodais, išmatuotas skystosios terpės pH. Jei skystosios terpės pH buvo šarminis, atlikta cheminė analizė.

Sieros junginių konversija iš kietos fazės į tirpalą

Sieros junginių konversijos iš kietos fazės į tirpalą efektyvumui padidinti bei tirpalo šarminės terpės sudarymui naudotas bazinis magnio karbonatas. Bandiniai sumaišyti esant 1:2,4 sieros ir magnio moliniam santykiui sistemoje $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – (PDF 70-0361, d – 0,586; 0,332; 0,290

nm) – S (d – 0,385; 0,334; 0,322 nm) – H₂O (2.3 pav.). Paruošti dviejų tipų mišiniai: viename mišinyje naudota sieros atlieka, malta toluene, kitam mišiniui paruošti naudota sieros atlieka, malta vandenyje. Abejais atvejais hidroterminio apdorojimo sąlygos vienodos: 1 g mišinio buvo sumaišytas su 20 ml vandens ir išlaikytas 180 °C, kuri pasiekta per 2 h, 10 bar argono atmosferoje skirtingą trukmę: 0, 0,5, 2, 4, 7, 12 h 1 l autoklave „Parr Instruments“. Po eksperimento suspensija nufiltruota, kieta fazė išdžiovinta kambario temperatūroje ir analizuota instrumentinės analizės metodais, išmatuotas skystosios terpės pH ir, jei tinkamas pH, atlikta cheminė analizė.



2.3 pav. Sieros atliekos, apdorotos toluene, ir bazinio magnio karbonato pradinio mišinio bandinio RSDA kreivė. S – siera, Q – kvarcas, h – hidromagnezitas

Atliekos gryninimas

Atliekos gryninimas vykdytas hidroterminėje aplinkoje, maišomose suspensijose 50 ml nerūdijančio plieno autoklave („Parr instruments“, Vokietija). Pasirinktomis sąlygomis sumaltas atliekos bandinys buvo sumaišytas su skirtingais vandens ir kietos medžiagos santykiais (v/k) (2.3 lentelė). Hidroterminis suspensijos apdorojimas atliktas skirtingose temperatūrose, izoterminio išlaikymo trukmė 0,5 h (2.3 lentelė). Eksperimentų metu buvo taikytas staigus suspensijos šaldymas autoklave ~100 °C per minutę greičiu.

Po hidroterminio apdorojimo suspensija nufiltruota, kieta fazė pasiskirstyta į tris frakcijas: <600 μm, 600–1000 μm ir >1000 μm. Frakcijos išdžiovintos ir iširtos instrumentine analize.

2.3 lentelė. Hidroterminio apdorojimo sąlygos gryninant atlieką

v/k	m (sieros atliekos), g	V (vandens), ml	Temperatūros didinimo trukmė, h	Izoterminis išlaikymas
3	13,33	40	1,5	0,5h 145°C
3	13,33	40	1,6	0,5h 160°C
3	13,33	40	1,8	0,5h 180°C
3	13,33	40	2	0,5h 200°C
5	10	50	1,5	0,5h 145°C
5	10	50	1,6	0,5h 160°C
5	10	50	1,8	0,5h 180°C
5	10	50	2	0,5h 200°C
7	7	49	1,5	0,5h 145°C
10	10	50	1,2	0,5h 120°C
10	5	50	1,5	0,5h 145°C
10	5	50	1,6	0,5h 160°C
10	5	50	1,8	0,5h 180°C
10	5	50	2	0,5h 200°C

2.1.4 Termodinaminiai skaičiavimai

Atlikti hipotetinių reakcijų termodinaminiai skaičiavimai, naudojant absoliučiuųjų entropijų būdą [46]. Remiantis šiuo metodu reakcijos standartinės laisvosios Gibso energijos $\Delta_r G_T^0$ pokytis apskaičiuojamas remiantis lygtimi:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0; \quad 2.1 \text{ lygtis}$$

čia: $\Delta_r H_{298}^{0,f}$, ir $\Delta_r S_{298}^{0,f}$, – atitinkamai reakcijos entalpijos ir entropijos pokyčiai kintant temperatūrai T.

Reakcijos entalpijos ir entropijos pokyčiai apskaičiuojami iš lygčių:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r C_p (T_r - 298); \quad 2.2 \text{ lygtis}$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r C_p \left(\frac{T_r}{298} \right); \quad 2.3 \text{ lygtis}$$

čia: $\Delta_r H_{298}^0$ yra reakcijos standartinis entalpijos pokytis, J/mol; $\Delta_r S_{298}^0$ yra reakcijos standartinės entropijos pokytis, J/mol.

Naudoti standartiniai moliniai termodinaminiai parametrai, esant 25 °C temperatūroje ir 1 bar, yra pateikti 2.4 lentelėje [47–50].

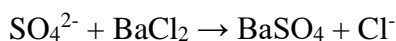
2.4 lentelė. Standartiniai moliniai termodinaminiai parametrai, esant 25 °C temperatūrai ir 1 bar slėgio

Komponentas	$\Delta H_{298}^{0,f}$, kJ/mol	$\Delta S_{298}^{0,f}$, J/(mol·K)	ΔC_p , J/(mol·K)
H ⁺ (aq)	0	0	0
H ₂	0	130,7	28,8
S (mon.)	0,38	32,6	23,6
S (d)	287,8	167,8	23,7
S ₂ (d)	128,4	228,0	32,5
H ₂ O (d)	-241,8	188,7	33,6
H ₂ S (d)	-20,6	205,7	33,4
O ₂ (d)	0	205,0	29,4
OH ⁻ (aq)	-230,0	-10,7	-136,4
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909,7	18,8	-266,1
S ²⁻ (aq.)	33,1	-14,6	-300,0
HS ⁻ (aq.)	-17,7	67,0	-93,0
S ₂ O ₃ ²⁻ (aq.)	-502,6	66,9	-240,0
SO ₂ (d)	-296,8	248,2	39,8
SO ₃ ²⁻ (aq)	-631,1	-15,4	-264,0
CO ₂ (d)	-393,1	213,6	37,13
CO (d)	-110,5	197,4	29,2

2.1.5 Cheminė analizė

Siekiant nustatyti sieros (sulfidų, sulfatų ar tiosulfatų pavidalu) kiekį tirpale po hidroterminio apdoravimo ir įvertinti hipotetinių reakcijų vyksmo galimybes, buvo atlikta tirpalo cheminė analizė. Verta paminėti, jog sulfitų kiekis nebuvo nustatomas, nes remiantis literatūra sulfito anijonas sureaguoja su tirpale esančia koloidine siera susidarant tiosulfato anijonui arba sulfito anijonas oksiduojasi iki sulfato anijono esant kambario temperatūrai.

Tirpalas buvo padalintas į dvi dalis. Pirmoji dalis naudota apskaičiuojant bendrą sieros kiekį skystoje terpėje – sieros konversijos laipsnį iš kietos fazės į skystąją. Šiam tikslui atlikta visų sieros junginių oksidacija iki sulfato anijono [51]. Skysta terpė pilta į kūginę kolbą, praskiesta iki 100 ml, įberta apie 0,3 g natrio šarmo ir įpilta 20 ml vandenilio peroksido. Tirpalas laikytas kambario temperatūroje apie 1 h. Po to įpilta 10 ml vandenilio chlorido tirpalo (1:1 tūrio santykiu) iki pH 1, tam kad suskiltų nesureagavęs vandenilio peroksidas, palaukiama 1 h. Po to tirpalas kaitintas iki virimo temperatūros ir virinimas apie 10 min. Tuomet į jį įpilta 10 ml 10 % bario chlorido tirpalo, tirpale susidarė baltos bario sulfato nuosėdos (2.4 lygtis). Taip išlaikyta 80 – 90 °C temperatūroje 2 h, periodiškai įpilant 2 ml bario chlorido tirpalo. Po to suspensija atvėsinta, nufiltruota per bepelenį filtrą, gerai perplaunant vandeniu. Bario sulfato nuosėdos, esančios ant filtro popieriaus, iš pradžių džiovintos 104 °C temperatūroje džiovykloje, po to išdegtos krosnyje 900 °C temperatūroje iki pastovios masės. Iš išdegtos bario sulfato masės apskaičiuojama sulfato anijono masė ir remiantis skaičiavimais apskaičiuota kiek sieros sureagavo.



2.4 lygtis

Antroji tirpalo dalis naudota sulfidų ir tiosulfatų kiekiui tirpale nustatyti. Į analizuojamą tirpalą įpylus 5 ml kadmio acetato tirpalo, susidarė oranžinės kadmio sulfido nuosėdos, kurios nufiltruotos per pasvertą filtrinį popierių (2.5 lygtis). Remiantis gravimetrine analize apskaičiuotas sulfidų kiekis skystoje terpėje. Toliau likęs filtratas, į kurį įlašinta šiek tiek krakmolo tirpalo, titruotas jodo tirpalu, tol, kol iš bespalvio virto ryškiai mėlynos spalvos bei atsiradusi spalva neišnyksta per 1 min (2.6 lygtis). Taip sužinomas tiosulfato kiekis skystoje terpėje.



Reikia paminėtina, jog analizė tinkama tik šarminio pH tirpalams. Visų eksperimentų metu bandinių skystosios terpės pH matuotas Meter –Toledo FiveEasy FE20 pH matuokliu.

2.1.6 Instrumentinė analizė

Gautos žaliavos kiekybinė cheminė sudėtis nustatyta naudojant rentgeno spinduliuotės fluorescencinės analizės (RSFA) spektrometrą *Bruker S8 Tiger WD*, veikiantį naudojant 60 keV rodžio vamzdelį. Miltelių pavidalo bandinys analizuotas helio atmosferoje, o informacija analizuota *SPECTRAPLus QUANT EXPRESS standard less* programine įranga.

Mineralinė sieros atliekos bandinių sudėtis nustatyta rentgeno spinduliuotės difrakcine analize (RSDA), naudojant *Bruker D8 Advance* difraktometrą, veikiantį naudojant 40 kV ir 40 mA vamzdelį. Rentgeno spinduliai buvo filtruoti nikelio 0,02 mm filtru, kad būtų atrinktas $\text{CuK}\alpha$ bangos ilgis. Difrakciniai modeliai buvo parinkti naudojant Bragg'o-Bretan'o geometriją naudojant greitai skaičiuojantį *Bruker LynxEve* detektorių, kurio veikimas pagrįstas silikono juostelės technologija. Bandiniai buvo skenuojami $2\theta=3-70^\circ$ ribose 6° min^{-1} greičiu.

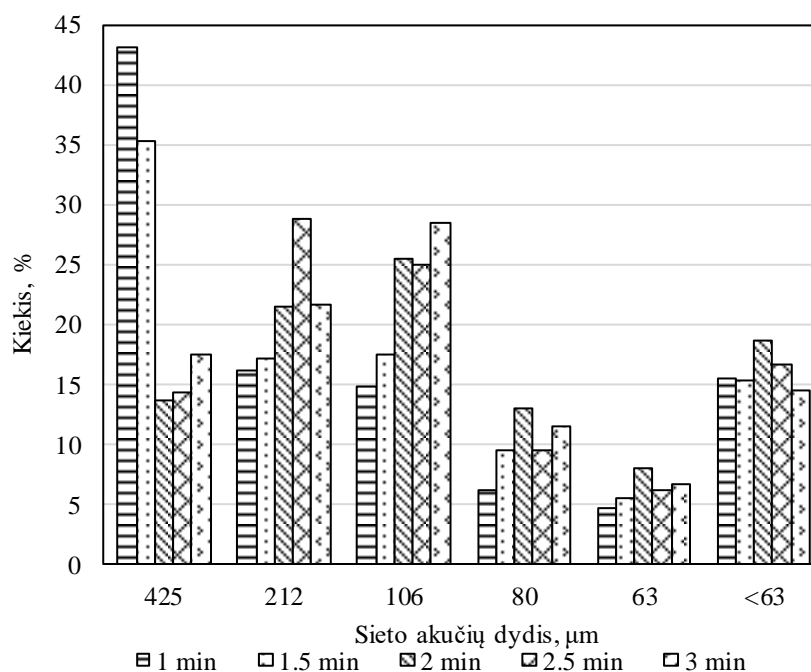
Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta „Netzsch STA 409 PC Luxx“ terminiu analizatoriumi. DSK parametrai: temperatūros didinimo greitis – $15^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatūros intervalas – $30-300^\circ\text{C}$, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta naudojant prietaisą *QUANTA200FEG* („FEI“, JAV). Greitinimo įtampa – 20 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinio elektrooptinio lęšio briaunos (WD) – 10,1 mm, detektorius – SE. Šiame skenuojamajame elektroniniame mikroskope įmontuotas energiją sklaidantis rentgeno spindulių spektrometras (EDS) („*Bruker AXS Microanalysis GmbH QUANTAX EDS*“, Vokietija), kurio pagalba buvo atlikta energijos dispersijos rentgeno spektrometrija. EDS rezultatų analizė atlikta *ESPRIT* („*AXS Bruker*“, Vokietija) programa.

2.2 Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1 Sieros komponento gryninimas iš atliekos

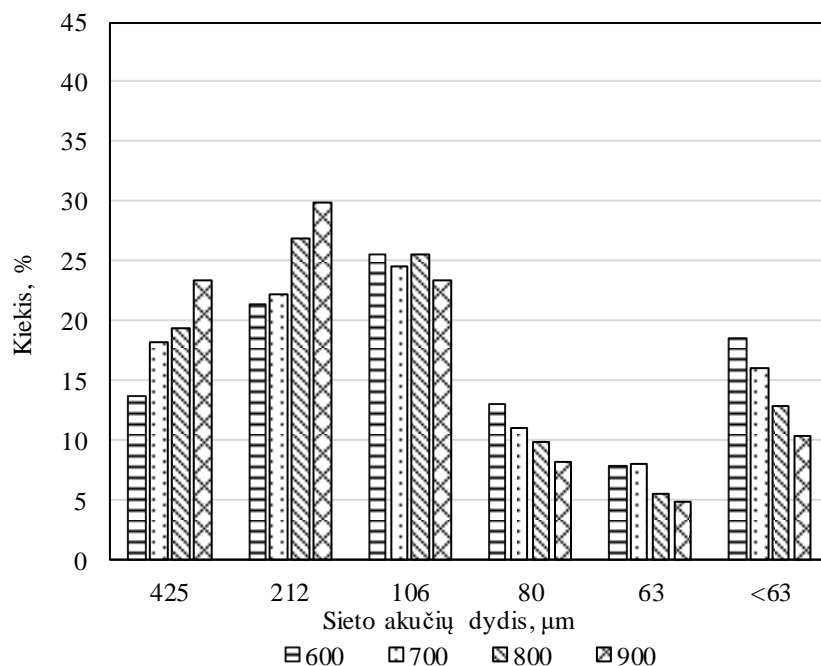
Pirmajame tyrimų etape buvo tirta malimo sąlygų įtaka sieros atliekos bandinių dalelių dydžio pasiskirstymui. Nustatyta, kad malant planetariniame malūne 1 min 600 aps./min dažniui gaunamas dalelių pasiskirstymas: 59 % medžiagos dalelių dydis didesnis nei 212 μm , 14,8 % buvo 106–212 μm dydžio ir 26,1 % dalelių – mažesnės nei 106 μm (3.1 pav.). Pastebėta, kad ilginant malimo trukmę nuo 1 iki 2 min esant 600 aps./min dažniui, didžiausių dalelių (>212 μm) kiekis sumažėjo iki 35,1 %, o mažesnių nei 106 μm dydžio dalelių kiekis padidėjo iki 39 % (3.1 pav.). Pailginus malimo trukmę nuo 2 iki 3 min, dalelės bandiniuose aglomeravosi, kadangi didžiausių dalelių kiekis padidėjo 4 %, tuo tarpu mažiausių dalelių (<106 μm) kiekis sumažėjo 7 % (3.1 pav.).



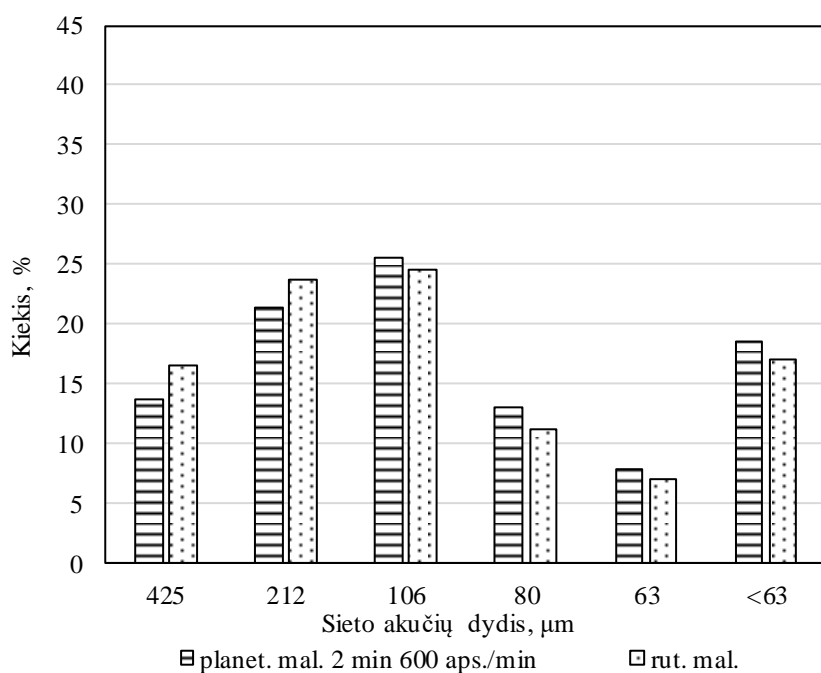
3.1 pav. Sieros atliekos bandinių dalelių pasiskirstymas malant planetariniame malūne 600 aps./min dažniu bei ilginant trukmę nuo 1 iki 5 min

Išlaikant malimo trukmę 2 min bei didinant apsisukimų skaičių nuo 600 iki 900 aps./min, didžiausių dalelių (>212 μm) kiekis padidėjo 18 %, tuo tarpu mažiausių dalelių kiekis sumažėjo 16 % (3.2 pav.). Remiantis eksperimentiniais duomenimis nustatyta, kad efektyviausios sąlygos sieros atliekos smulkinimui planetariniame malūne yra 2 min esant 600 aps./min dažniui, nes gauta daugiausiai smulkiausias frakcijos (<106 μm) kiekio, lyginant su kitais malimo dažniais.

Siekiant rasti efektyvesnę būdą atliekos paruošimui bei apdoroti gerokai didesnę atliekos kiekį, buvo pasirinktas pramonėje plačiai naudojamas rutulinis malūnas. Nustatyta, kad po 70 min malimo 39,8 % sudarė >212 μm dydžio dalelės, 24,6 % sudarė 106–212 μm dydžio dalelės, o 35,3 % sudarė <106 μm dydžio dalelės (3.3 pav.). Lyginant su dalelių pasiskirstymu po malimo planetariniame malūne pasirinktomis sąlygomis (2 min, 600 aps./min), maksimalus frakcijos kiekio pokytis buvo 3 % (3.3 pav.). Kadangi šis pokytis nereikšmingas bei įvertinus, kad vienu malimu rutuliniame malūne apdorojama daugiau medžiagos, tolimesniuose tyrimuose naudota rutuliniu malūnu malta atlieka.

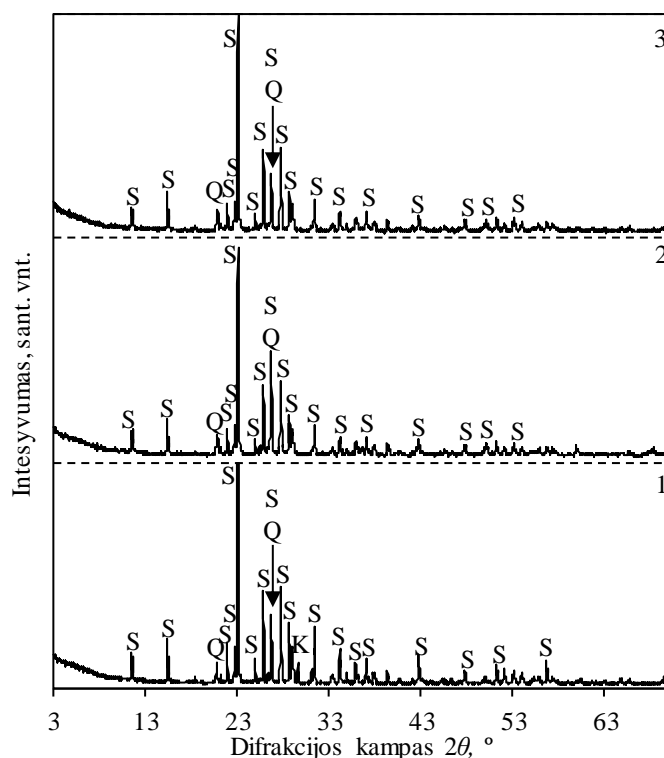


3.2 pav. Sieros atliekos dalelių pasiskirstymas malant planetariniame malūne 2 min bei didinant dažnį nuo 600 iki 900 aps./min



3.3 pav. Sieros atliekos dalelių pasiskirstymas, po 70 min apdoravimo rutuliniame malūne

Ištirta, jog po malimo bandiniuose vyravo pradiniai junginiai – rombinės singonijos siera (PDF 00-024-0733, $d - 0,3857; 0,345, 0,392$), kvarcas– SiO_2 – (PDF 00-046-1045, $d - 0,333$). Taip pat identifikuoti pėdsakai naujo susidariusio junginio – kalio sulfato ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (PDF 00-012-0483 $d - 0,302$) (3.4 pav.).



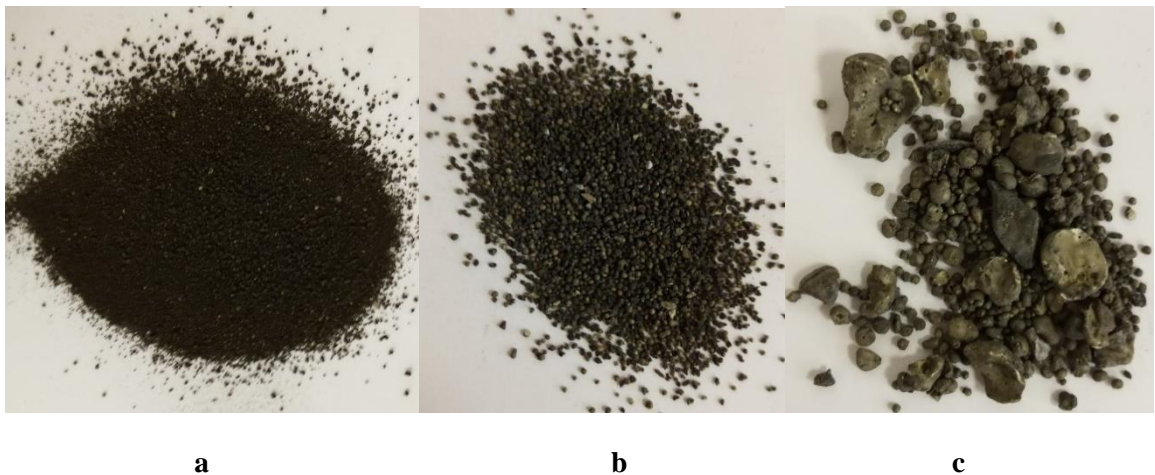
3.4 pav. Sieros atliekos bandinių, po apdorojimo esant skirtingam malimo intensyvumui, RSDA kreivės. 1 – malta 1 min 600 aps./min, 2 – malta 2 min 900 aps./min, 3 – malta 5 min 900 aps./min. S – sieras, Q – kvarcas, K – kalio sulfatas

Apibendrinant gautus rezultatus, nustatyta, kad malimo intensyvumo didinimas planetariniame malūne turėjo neigiamos įtakos sieros atliekos smulkesnių dalelių (<106 μm) gavimui, nes keičiant apsisukimų dažnį nuo 600 iki 900 dalelės aglomeravosi. Iširta, jog malant atlieką 600 aps./min dažniu daugiausia smulkesnios frakcijos susidarė apdorojant 2 min, o didinant trukmę dalelės aglomeravosi ir mažėjo smulkesnios frakcijos kiekis. Nustatyta, kad efektyviausios sąlygos sieros atliekos bandinio smulkinimui planetariniame malūne yra 2 min esant 600 aps./min.

2.2.1.1 Atliekos gryninimas hidroterminėmis sąlygomis

Remiantis literatūra, eksperimentų metu naudojant staigų šaldymą, sieros dalelės atsiskyrė nuo priemaišų dėl komponentų skirtingų lydymosi temperatūrų bei drėkinimo kampo. Kadangi rombinės sieros lydymosi temperatūra yra 118 °C, o priemaišų, tokių kaip kvarcas ar anhidritas, atitinkamai yra 1450 ir 1600 °C, eksperimento metu lydėsi tik sieras [32,52]. Be to, kvarcas, gipsas bei anhidritas yra hidrofiliniai komponentai, tuo tarpu sieras pasižymi stipriomis hidrofobinėmis savybėmis [53]. Dėl minėtų priežasčių, maišomoje suspensijoje išsilydžiusi sieras buvo paskirstyta į rutulio pavidalo monolitinius segmentus, kurie staigaus šaldymo metu sukietėjo (3.5 pav., c).

Sieros atliekos bandiniai, malti rutuliniu malūnu, buvo apdoroti hidroterminėje aplinkoje 120-200 °C temperatūrose taikant staigų šaldymą. Po eksperimentų pastebėta, kad bandinius sudarė skirtingos struktūros, spalvos bei dydžio dalelės (3.5 pav.). Taigi sintezės produktas buvo išskirstytas į tris frakcijas: smulkiąją (dalelių dydis <600 μm), vidutiniąją (dalelių dydis 600–1000 μm), stambiają (dalelių dydis >1000 μm), kurios tyrimuose buvo analizuotos atskirai.



3.5 pav. Sintezės produktų optinės mikroskopijos nuotraukos po hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje esant v/k 3. a – <600 μm frakcija, b – 600–1000 μm frakcija, c – >1000 μm frakcija

Ištirta, jog esant 120 °C bei v/k 10, 19,4 % bandinio masės sudarė smulkioji frakcija (dalelių dydis <600 μm), vidutinėje (dalelių dydis 600–1000 μm) frakcijoje buvo 9,3 % masės, o 71,3 % bandinio masės sudarė stambiają (dalelių dydis >1000 μm) (3.1 lentelė).

Atlikus hidroterminį apdorojimą 145 °C kintant v/k nuo 3 iki 10, bandinio smulkiosios frakcijos masės kiekis buvo 22,6–24,1 %, o vidutinė reikšmė 23,4 % (3.1 lentelė). Vidutinė frakcija sudarė 4,5–9,8 % bandinio masės (vidutinė reikšmė 7,8 %), o stambioji sudarė 67,3–71,8 % (vidutinė reikšmė 68,8 %) bandinio masės (3.1 lentelė).

Didėjant temperatūrai nuo 145 iki 200 °C, didžiausią dalį bandinio sudarė stambioji frakcija, bei jos kiekis vidutiniškai padidėjo nuo 68,8 iki 84,9 % (3.1 lentelė). Mažiausią dalį bandinio sudarė 600–1000 μm dalelių dydžio frakcija, o jos kiekis kintant temperatūrai nuo 145 iki 200 °C vidutiniškai sumažėjo nuo 7,8 iki 1,8 % (3.1 lentelė).

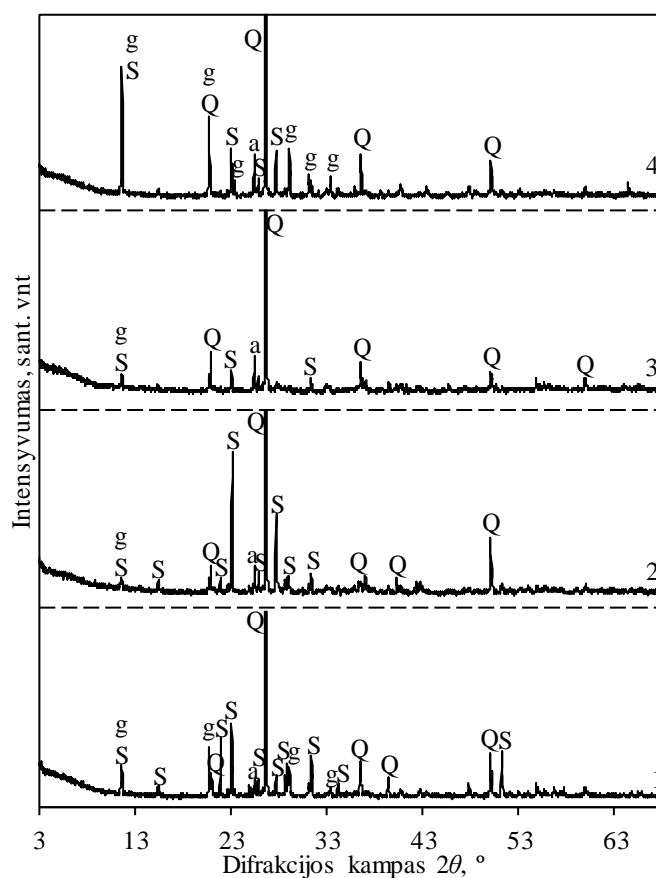
3.1 lentelė. Procentinis bandinių masės pasiskirstymo frakcijose, kintant v/k nuo 3 iki 10, kiekis

Temperatūra, °C		120	145	160	180	200
<600 μm	Intervalas	19,4	22,6–24,1	17,9–21,1	14,3–16,7	12,5–14,0
	Vid. reikšmė		23,4	13,0	10,4	13,3
600-1000 μm	Intervalas	9,3	4,5–9,8	2,7–3,6	1,6–2,4	1,7–1,9
	Vid. reikšmė		7,8	3,1	2,0	1,8
>1000 μm	Intervalas	71,3	67,3–71,8	76,3–78,1	80,1–84,0	84,1–85,8
	Vid. reikšmė		68,8	77,4	82,5	84,9

Esant pastoviai temperatūrai bei kintant v/k nuo 3 iki 10, maksimalus bandinio masės pasiskirstymo pokytis buvo 5,3 %. Tuo tarpu esant pastoviam v/k, o temperatūrai kintant nuo 145 iki 200 °C, didžiausias masės pasiskirstymo pokytis buvo 14,5 %. Taigi buvo priimtos vidutinės bandinio masės pasiskirstymo frakcijose vertės esant pastoviam v/k bei nustatyta, kad vandens ir kietos masės santykis turėjo nedidelės įtakos masių pasiskirstymui bandinio frakcijose, o temperatūra buvo pagrindinis veiksnys lemiantis bandinio masės išsidėstymą frakcijose.

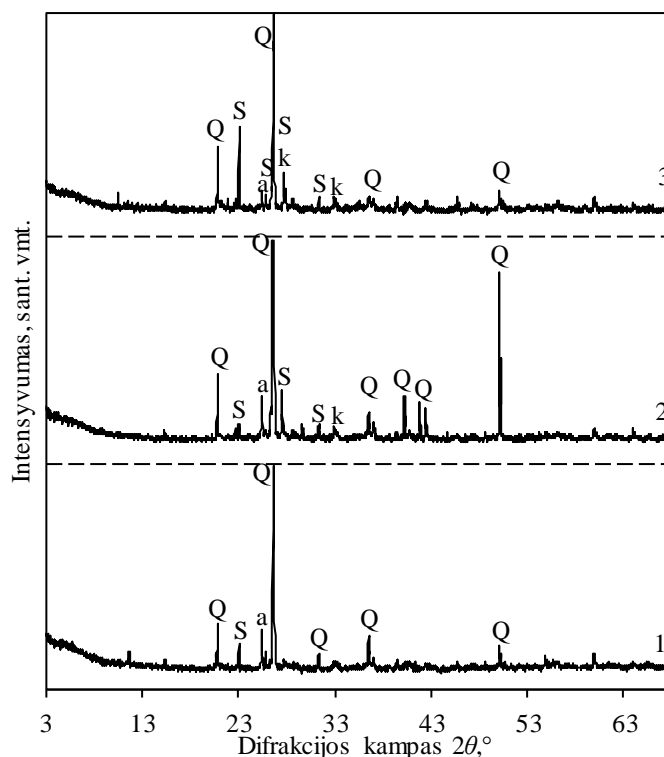
<600 μm dalelių dydžio frakcija

Po skirtingų hidroterminio apdorojimo sąlygų (v/k 3 – 10, 145 – 200 °C), buvo ištirta, kad smulkiosios frakcijos (<600 μm) bandinius sudarė: siera (d – 0,771; 0,576; 0,560 nm), kvarcas (d – 0,426; 0,335; 0,246 nm), anhidritas (d – 0,350 nm) bei gipsas (d – 0,769; 0,429; 0,306 nm) (3.6 pav.). Ištirta, kad hidroterminio apdorojimo temperatūros kitimas turėjo įtakos minėtų junginių kristalų tvarkumui, nes kito šiems junginiams būdingi intensyvumai. Verta paminėti, kad didinant temperatūrą pagrindinės sieros smailės intensyvumas sumažėjo nuo 97 iki 13 smūgių sk./s lyginant su pradine medžiaga (3.12 pav.). Remiantis RSDA, smulkią frakciją mažiausi sierai būdingi difrakciniai maksimumai pastebėti bandinyje, po hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje, esant v/k 3 (3.6 pav., 3 kreivė).



3.6 pav. Sintezės produktų (<600 μm frakcijos) RSDA kreivės po 0,5 h hidroterminio apdorojimo skirtingose temperatūrose esant v/k 3. 1 – 145 °C, 2 – 160 °C, 3 – 180 °C, 4 – 200 °C. Q – kvarcas, S – siera, g – gipsas, a – anhidritas

Hidroterminio apdorojimo temperatūra turėjo įtakos smulkiosios frakcijos mineralinei sudėčiai. Lyginant RSDA duomenis, smulkiųjų frakcijų bandinių, gautų hidroterminių eksperimentų 180 °C temperatūroje metu, kintant v/k nuo 3 iki 10, pastebėta, jog kvarcas buvo dominuojantis junginys visuose bandiniuose, ir identifikuoti tik pėdsakai sieros, anhidrito ar kalio magnio kalcio sulfato (d – 0,322 nm) (3.7 pav.).



3.7 pav. Sintezės produktų (<math><600 \mu\text{m}</math> frakcijos) RSDA kreivės po hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje, esant skirtingiems v/k. 1 – v/k = 3, 2 – v/k = 5, 3 – v/k = 10. S – sieras, Q – kvarcas, a – anhidritas, k – kalio magnio kalcio sulfatas

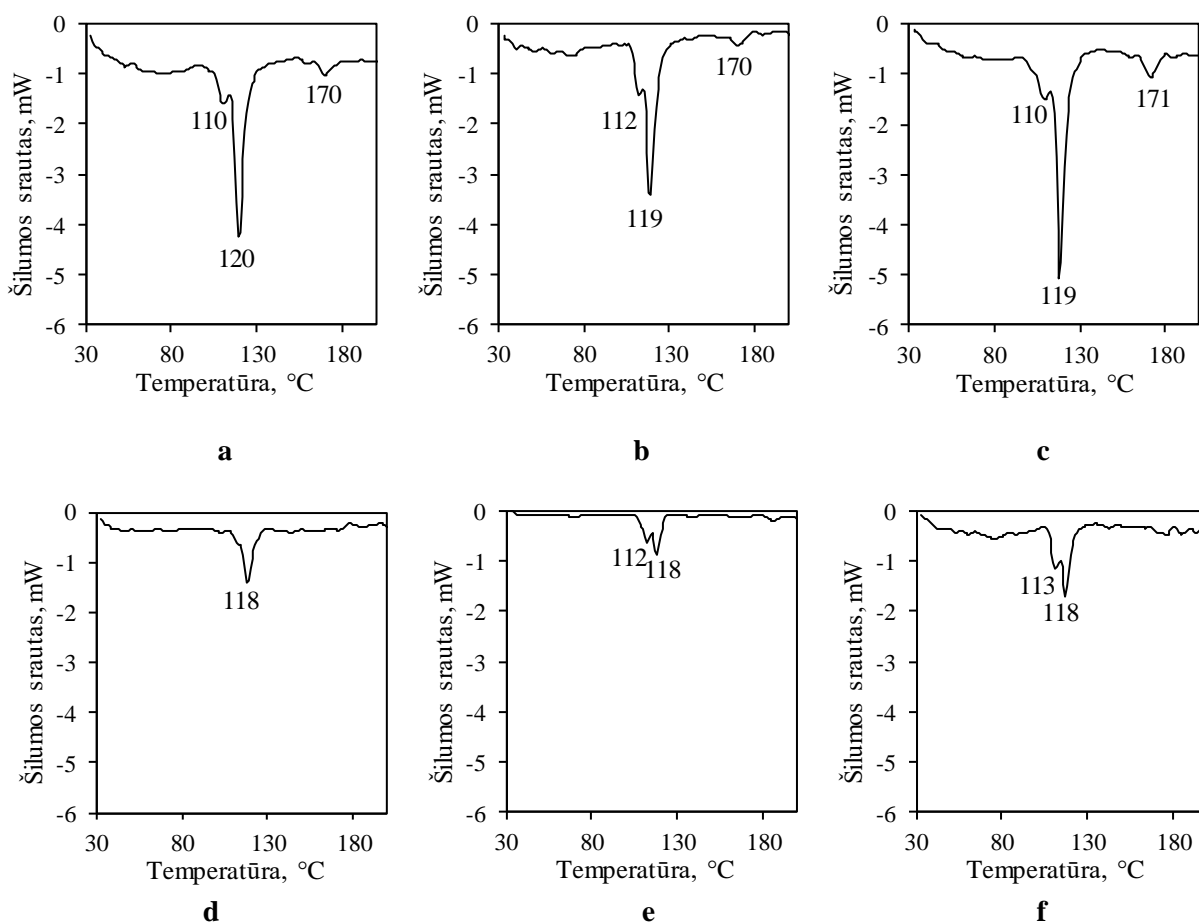
Smulkiosios frakcijos bandiniai buvo ištirti vienalaikė terminė analizė (VTA). Bandiniai analizuoti po hidroterminio apdorojimo 160 ir 180 °C temperatūroje, esant skirtingiems vandens ir kietos medžiagos santykiams.

Apibūdinus sintezės produktą VTA analize 30 – 300 °C temperatūroje, nustatyta kad po hidroterminio apdorojimo 160 °C temperatūroje, esant v/k 3, bendri masės nuostoliai 300 °C temperatūroje buvo 5,32 %, o bandinio, gauto 180 °C temperatūros eksperimento metu esant tokiam pačiam v/k, masės nuostoliai buvo 3,01 % (3.2 lentelė). Bandinyje, gautame 160 °C hidroterminio apdorojimo metu esant v/k = 3, pastebėtas endoterminis efektas 110 °C, kuris būdingas α -S₈ rombinių molekulių kitimui į β monoklininę formą. Kadangi šis efektas nėra identifikuotas bandinyje, gautame 180 °C hidroterminio apdorojimo metu esant v/k=3, teigiama jog eksperimento metu susidarė β formos sieras. Toliau endoterminiai efektai šiuose bandiniuose stebėti 118–120 °C temperatūroje vyko dėl monoklininės sieros lydymosi (3.8 pav., a, e). Bendras šilumos kiekis, absorbuotas pirmojo ir antrojo endoterminių efektų metu bandinyje po hidroterminio apdorojimo 160 °C temperatūroje buvo 20,4 J/g, tuo tarpu bandinyje po hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje – 6,1 J/g (3.3 lentelė, 3.8 pav., a, e). Trečiasis endoterminis efektas taip pat identifikuotas tik bandinyje po hidroterminio apdorojimo 160 °C temperatūroje ir absorbuotas šilumos kiekis buvo 2.2 J/g (3.3 lentelė, 3.8 pav. a).

Ištyrus bandinį po hidroterminio apdorojimo 160 °C temperatūroje, esant v/k 5, nustatyta, kad bendri masės nuostoliai 300 °C temperatūroje buvo 9,85 % (3.2 lentelė). Tuo tarpu atlikus eksperimentą 180 °C temperatūroje esant tokiam pačiam v/k, masės nuostoliai buvo 3,23 % (3.2 lentelė). Šiuose bandiniuose identifikuoti endoterminiai efektai 112 °C bei 118–119 °C temperatūrose buvo mažesnio intensyvumo lyginant atitinkamų temperatūrų bandinių duomenis esant v/k 10 ar 3 (3.8 pav.). Bandinyje po hidroterminio apdorojimo 160 °C temperatūroje bendras absorbuotas šilumos kiekis

buvo 18,4 J/g, tuo tarpu bandinyje po hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje – 5,1 J/g (3.3 lentelė, 3.8 pav., b, f). Trečiasis endoterminis efektas taip pat identifiкуotas tik bandinyje po hidroterminio apdorojimo 160 °C temperatūroje ir absorbuotas šilumos kiekis buvo 1,8 J/g (3.3 lentelė, 3.8 pav. b).

Ištyrus bandinį po hidroterminio apdorojimo 160 °C temperatūroje, esant v/k 10, nustatyta, kad bendri masės nuostoliai 300 °C temperatūroje buvo 2,32 % (3.2 lentelė). Tuo tarpu atlikus eksperimentą 180 °C temperatūroje, esant tokiam pačiam v/k, masės nuostoliai buvo tik 0,9 % (3.2 lentelė). Endoterminiai efektai šiuose bandiniuose identifiкуoti 110–113 °C bei 118–119 °C temperatūrose ir atitinkamai vyko dėl α -S₈ rombinės singonijos formos kristalų kitimo į β monoklininę formą ir monoklininės sieros lydymosi (3.8 pav., c, g). Šių efektų metu bandinyje po hidroterminio apdorojimo 160 °C temperatūroje bendras absorbuotas šilumos kiekis buvo 28,6 J/g, tuo tarpu bandinyje po hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje – 9,5 J/g (3.3 lentelė, 3.8 pav., c, g). Bandinyje po hidroterminio apdorojimo 160 °C temperatūroje stebėtas trečiasis endoterminis efektas 171 °C temperatūroje dėl cikliškos μ -S formos molekulių susidarymo, o jo metu buvo absorbuota 3,72 J/g šilumos (3.8 pav., c). Vis dėlto pastarasis efektas nebuvo pastebėtas bandinyje po hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje (3.8 pav., g).



3.8 pav. Sintezės produktų (<600 μ m frakcijos) DSK kreivės po hidroterminio apdorojimo. a – 160 °C v/k=3, b – 160 °C v/k=5, c – 160 °C v/k=10, d – 180 °C v/k=3, e – 180 °C v/k=5, f – 180 °C v/k=10

3.2 lentelė. Bandinių masės nuostoliai (%) VTA metu

Hidroterminio apdorojimo sąlygos	Temperatūra, °C	
	160	180
v/k	160	180
3	5,32	3,01
5	9,85	3,23
10	2,32	0,9

3.3 lentelė. Bandinių endoterminių efektų vertės J/g

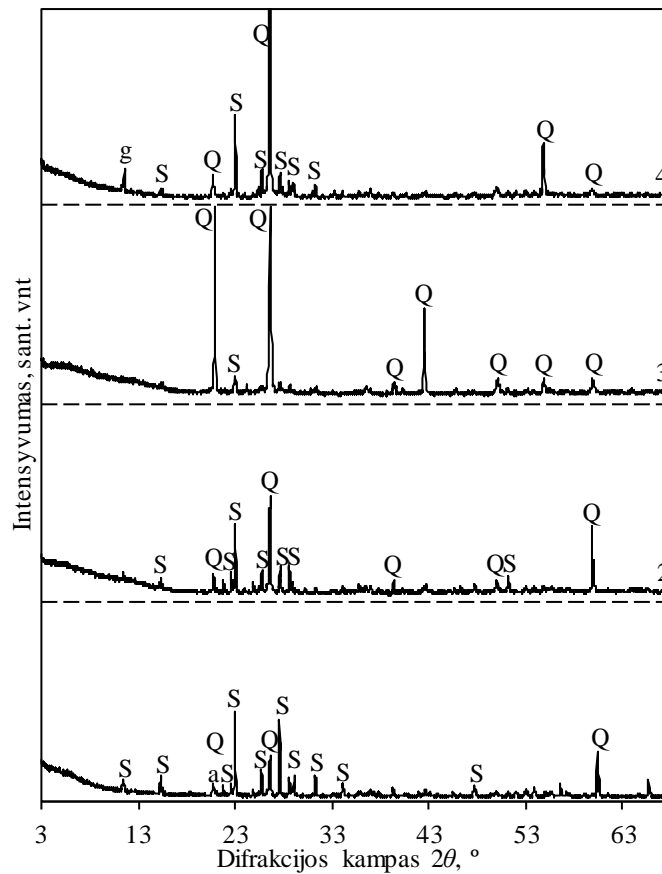
Bandinio pavadinimas	v/k=3	v/k=5	v/k=10	v/k=3	v/k=5	v/k=10
	160 °C	160 °C	160 °C	180 °C	180 °C	180 °C
110, 120 °C temperatūroje	20,03	18,42	28,58	6,07	5,1	9,46
170 °C temperatūroje	2,17	1,81	3,72	–	–	–

Apibendrinant VTA rezultatus, nustatytas mažesnis absorbuotas šilumos kiekis bandiniuose po apdorojimo 180 °C nei po apdorojimo 160 °C temperatūroje. Taip pat visuose bandiniuose, apdorotuose 180 °C temperatūroje, nepastebėtas endoterminis efektas 170 °C temperatūroje.

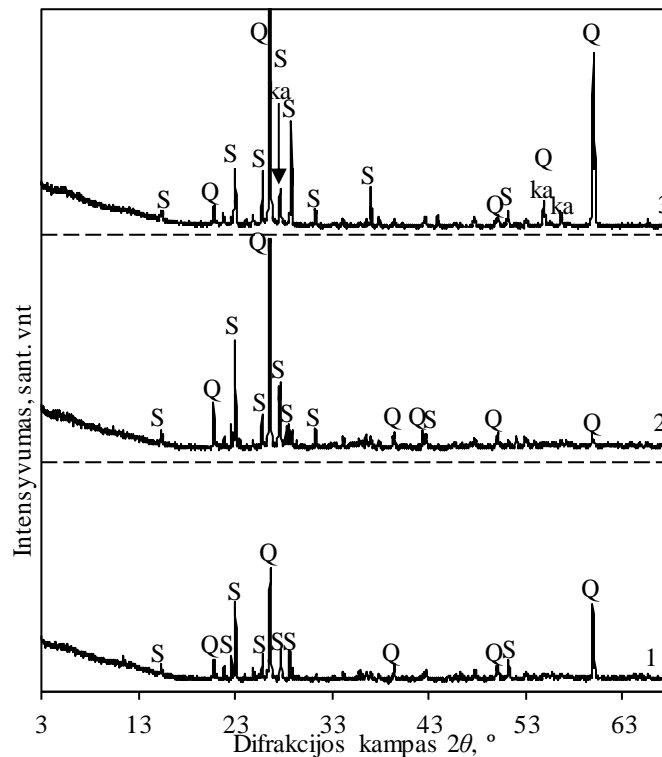
600–1000 μm dalelių dydžio frakcija

Hidroterminės aplinkos temperatūrai kintant nuo 145 iki 200 °C bei esant v/k 3, 600–1000 μm frakciją daugiausia sudarė kvarcas bei siera (3.9 pav.). Dėl kintančio sieros kristalų tvarkumo, didėjant temperatūrai sierai būdingų smalių intensyvumas kito nepastoviai. Po hidroterminio apdorojimo 145 ir 200 °C temperatūrose, RSDA kreivėse pastebėti gipso ir anhidrito pėdsakai (3.9 pav.). Paminėtina, kad šioje frakcijoje mažiausio intensyvumo difrakciniai maksimumai, charakteringi sierai, buvo bandinyje, po hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje esant v/k 3 (3.9 pav.).

Nustatyta, jog vandens ir kietos medžiagos santykis turėjo neženklų įtaką 600–1000 μm frakcijos mineraloginei sudėčiai. Atlikus hidroterminį apdorojimą 160 °C temperatūroje, bei esant v/k 3 ar 5, bandiniuose dominavo siera ir kvarcas (3.10 pav., 1, 2 kreivės). Esant v/k 10, kietojoje frakcijoje susidarė kaminitas ($\text{Mg}_{1,33}\text{SO}_4(\text{OH})_{0,66} \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$) (PDF 00-037-0097, $d = 0,339; 0,322; 0,204$ nm) (3.10 pav., 3 kreivė).



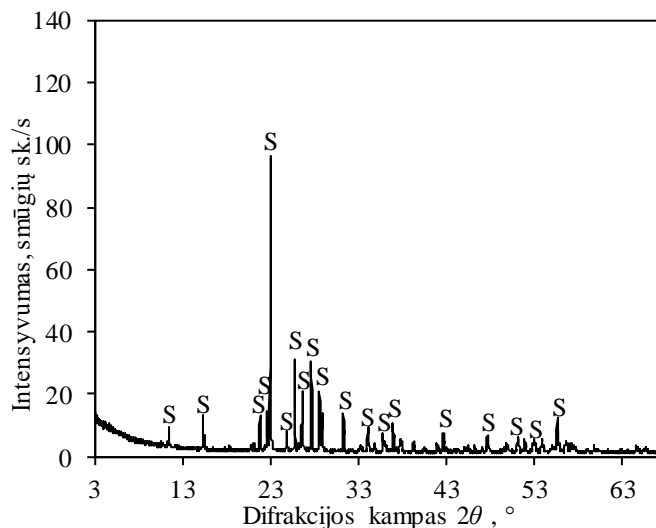
3.9 pav. Sintezės produktų (600–1000 μm frakcijos) RSDA kreivės po hidroterminio apdorojimo skirtingose temperatūrose esant v/k 3. 1 – 145 °C, 2 – 160 °C, 3 – 180 °C, 4 – 200 °C. Q – kvarcas, S – sieras, g – gipsas, a – anhidritas



3.10 pav. Sieros atliekos 600–1000 μm frakcijos bandinių RSDA kreivės po hidroterminio apdorojimo 160 °C temperatūroje, esant skirtingiems v/k. 1 – v/k = 3, 2 – v/k = 5, 3 – v/k = 10. Q – kvarcas, S – sieras, ka – kaminitas

>1000 μm dalelių dydžio frakcija

Nustatyta, kad po hidroterminio apdoravimo 120 °C temperatūroje esant v/k 10, stambiąją frakciją (dalelių dydis >1000 μm) sudarė rombinės singonijos siera (PDF 00-024-0733, (d – 0,386; 0,345; 0,322 nm) (3.11 pav.).

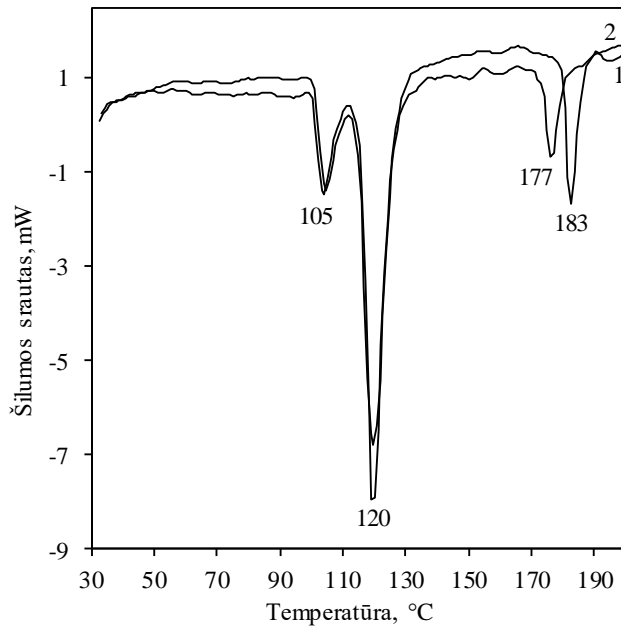


3.11 pav. Sintezės produktų (>1000 μm frakcijos), po hidroterminio apdoravimo 145 °C, v/k=3, RSDA kreivė. S – siera

Tikėtina, kad vienas iš pagrindinių veiksnių, lemiančių sintezės produktų mineralinės sudėties pokyčius, buvo staigus šaldymas. Paminėtina, jog kintant temperatūrai nuo 120 iki 200 °C ar kintant v/k nuo 3 iki 10, stambiojoje frakcijoje vyravo tik rombinė siera.

Stambiosios frakcijos bandinių vienalaikė terminė analizė patvirtino RSDA duomenis, jog šią frakciją sudarė gyna siera. Remiantis literatūra, didėjant temperatūrai sieros struktūros transformacijos bandiniuose vyko tokia seka: 104 °C temperatūroje skilo S_x grandinė iki S_8 , 110 °C – α - S_8 rombinės formos kristalai konvertavosi į β monoklininę formą, 118–120 °C temperatūroje išsilydė ciklinės formos β - S_8 kristalai, 170 °C susidarė cikliškos μ -S molekulės, kurios persigrupavo į ilgas spiralės formos grandines molekules, o 180 °C temperatūroje pasiekė didžiausią grandinių ilgį bei klampą [11,30,32].

VTA duomenų palyginimui buvo pasirinktas elementinės sieros (an. švari 99,9 %) etalonas. Nustatyta, jog šio eksperimento metu masės nuostoliai siekė 2,07 %, tuo tarpu >1000 μm frakcijos po hidroterminio apdoravimo 180 temperatūroje esant v/k 3, masės nuostoliai buvo 2,01 %. Paminėtina, kad stambiosios frakcijos bandinio DSK kreivė beveik sutapo su sieros etalono DSK kreive. Pirmasis endoterminis efektas, dėl S_x grandinės irimo, pastebėtas 105 °C temperatūroje, o bandinio absorbuotas šilumos kiekis buvo toks pat kaip etalono (8,5 J/g) (3.12 pav.). Bandinio absorbuotas šilumos kiekis antrojo endoterminio efekto metu 120 °C temperatūroje buvo 1,14 J/g didesnis lyginant su etalono duomenimis (3.12 pav.). Trečiasis endoterminis efektas bandinyje pasireiškė 5 °C anksčiau bei šilumos vertė buvo 5,7 J/g žemesnė lyginant su sieros etalono šilumos verte. Vis dėlto VTA duomenų skirtumas tarp >1000 μm frakcijos bandinio bei sieros etalono nėra reikšmingas, taigi stambiąją frakciją sudarė gyna siera.



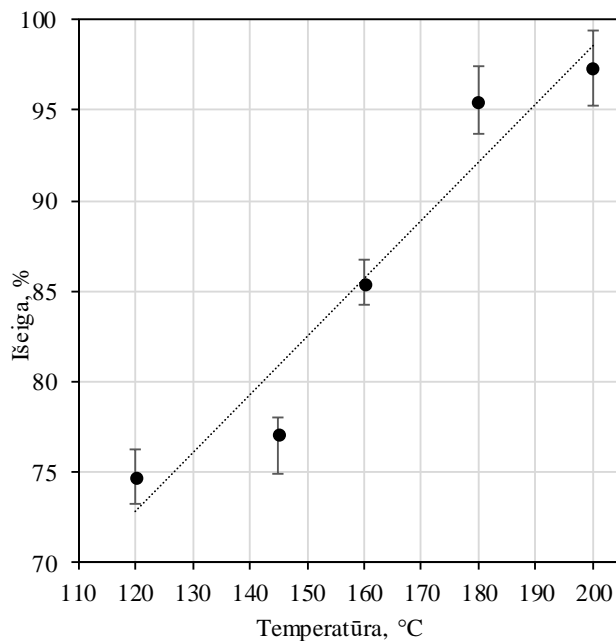
3.12 pav. Bandinio po hidroterminio apdorojimo ir sieros etalono DSK kreivių palyginimas. 1 – >1000 μm frakcija po 180 °C v/k = 3 eksperimento, 2 – sieros etalonas

Kadangi stambiausią frakciją sudarė sierra, buvo apskaičiuota sieros gryninimo išeiga (η) (3.1 lygtis). Nustatyta, jog didinant temperatūrą nuo 120 iki 200 °C, vidutinė sieros gryninimo išeiga padidėjo nuo 74,8 % iki 97,4 % (3.13 pav.).

$$\eta = \frac{\omega_{1000 \mu m}}{\omega_{\text{žal}}} \cdot 100 \%;$$

3.1 lygtis

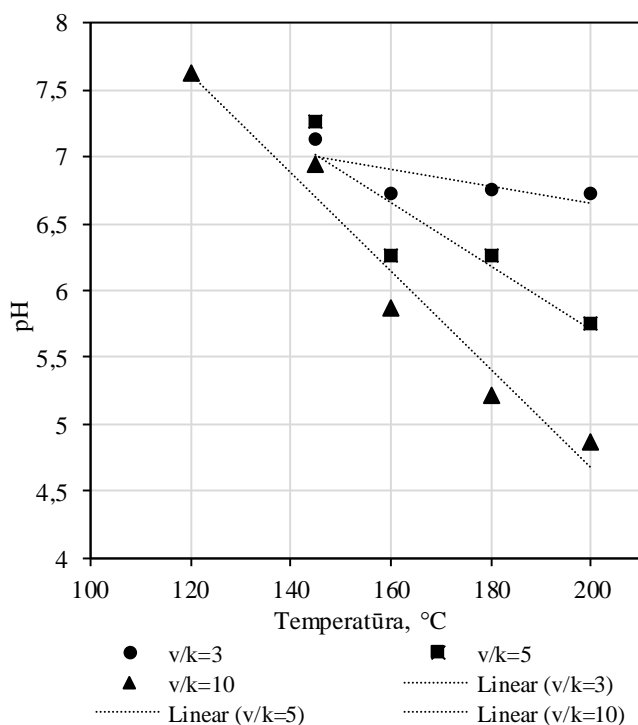
čia $\omega_{1000 \mu m}$ – procentinis stambiosios frakcijos kiekis; $\omega_{\text{žal}}$ – sieros atliekoje esantis elementinės sieros kiekis.



3.13 pav. Sieros atliekos gryninimo išeigos priklausomybė nuo temperatūros

Filtratas

Išmatavus skystosios terpės pH, pastebėta, kad kintant temperatūrai nuo 120 iki 200 °C bei esant v/k 10, pH sumažėjo nuo 7,62 iki 4,87 (3.14 pav.). Ta pati tendencija stebėta esant v/k 3 bei 5 (3.14 pav.). Paminėtina, jog didėjant v/k, pH vertės taip mažėjo, pavyzdžiui 180 °C temperatūroje v/k sumažėjo nuo 6,75 iki 5,22, pakitus v/k nuo 3 iki 10 (3.14 pav.).



3.14 pav. Skystosios terpės bandinių pH priklausomybė nuo hidroterminio apdorojimo temperatūros bei vandens ir kietosios medžiagos santykio

Siekiant apskaičiuoti medžiagų masių balansą, svarbu išanalizuoti skystosios terpės sudėtį. Kadangi skystoji terpė beveik visų gryninimo eksperimentų metu buvo rūgštinė, cheminė analizė nebuvo galima. Taigi buvo atlikta bandinio po hidroterminio apdorojimo 180 °C, esant v/k 3 atlikta RSFA analizė. Ištirta, jog 98,98 % sudarė vanduo, o 0,663 % sieros (3.4 lentelė). Maži kiekiai kalcio, silicio, magnio bei aliuminio taip pat ekstrahavosi iš kietosios fazės į tirpalą (3.4 lentelė).

3.4 lentelė. Bandinio po hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje, esant v/k 3, skystosios fazės cheminė sudėtis

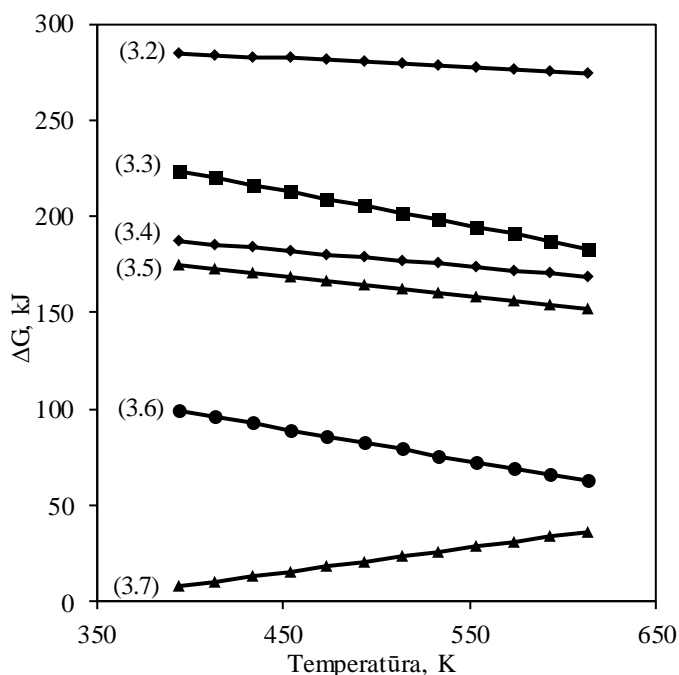
Komponentas	H ₂ O	S	Ca	P	Si	Mg	Al
Kiekis, %	98,97	0,663	0,202	0,078	0,045	0,029	0,012

Apibendrinant sieros komponento gryninimo iš atliekos eksperimentų rezultatus, nustatyta, jog priemaišos geriausiai atskirtos nuo sieros, kai hidroterminis apdorojimas buvo atliktas 180 °C temperatūroje esant v/k 3. Vis dėlto pastebėta, jog vandens ir kietos medžiagos santykis turėjo neįdomios įtakos mineraloginei frakcijos sudėčiai bei masei, tuo tarpu temperatūra buvo pagrindinis veiksnys, turintis įtakos gryninimo proceso išeigai, bei frakcijos masei ir sudėčiai.

2.2.2 Sieros komponento konversija iš atliekos į tirpius junginius

2.2.2.1 Termodinaminiai skaičiavimai

Prieš atliekant sieros komponento konversijos iš atliekos į tirpius junginius eksperimentus hidroterminėje aplinkoje, buvo atlikti termodinaminiai skaičiavimai, kuriais remiantis prognozuotas hipotetinių reakcijų vyksmo mechanizmas. Skaičiavimuose naudoti sieros (naudoti monoklininės alotropijos duomenys, nes didėjant temperatūrai rombinės singonijos sierra virto monoklinine), vandens bei eksperimentinėmis sąlygomis labiausiai tikėtinų produktų duomenys. Remiantis skaičiavimais, atliekoje esanti sierra, kietame ar dujiniame S_2 pavidale, nereagavo su vandeniu ar vandenyje ištirpusiu anglies dioksidu, nes laisvoji Gibso energija 393–613 K temperatūros intervale yra didesnė nei nulis (3.2–3.7 lygtys) (3.15 pav., 3.5 lentelė).



3.15 pav. Gibso energijos priklausomybė nuo temperatūros 3.2 – 3.7 lygtims

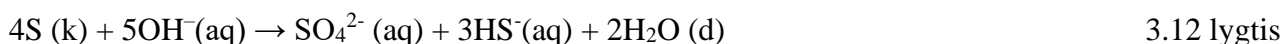
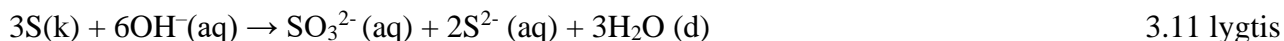
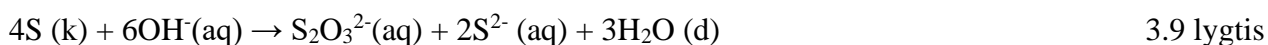
3.5 lentelē Temperatūros ģitaka 3,2 – 3,7; 3,9 – 3,14 reakciju termodinamiskajiem parametriem

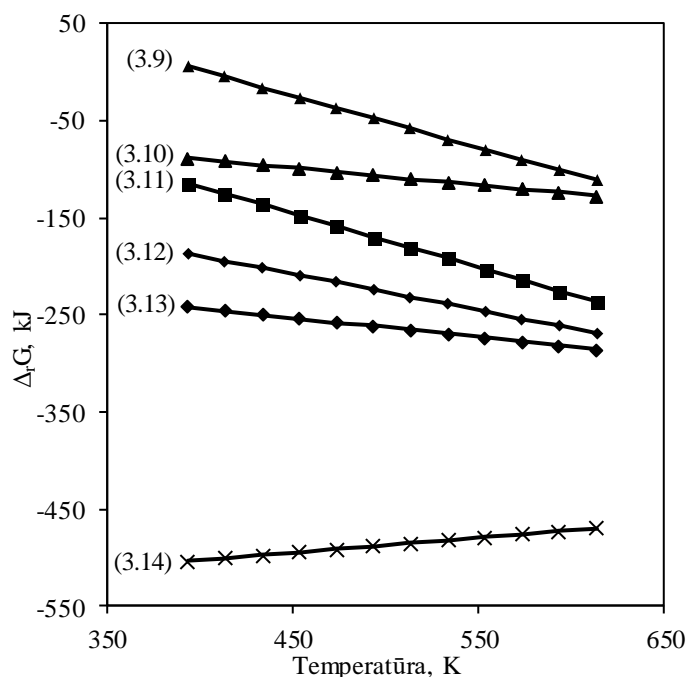
Reakc. nr.	Temp., K	393	413	433	453	473	493	513	533	553	573	593	613
3.2	$\Delta_r H_{298}^0$, kJ	301	302	303	303	304	304	305	305	306	306	307	308
	$\Delta_r S_{298}^0$, J	43	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	285	284	283	282	281	280	279	278	277	276	275	274
3.3	$\Delta_r H_{298}^0$, kJ	296	296	296	296	296	296	296	296	296	296	296	296
	$\Delta_r S_{298}^0$, J	183	183	183	183	183	183	183	183	183	183	183	183
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	224	220	216	213	209	205	202	198	194	191	187	183
3.4	$\Delta_r H_{298}^0$, kJ	220	220	220	220	219	219	219	219	219	219	218	218
	$\Delta_r S_{298}^0$, J	85	84	84	83	83	83	82	82	82	81	81	81
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	187	185	183,5	182	180	179	177	175	174	172	170	169
3.5	$\Delta_r H_{298}^0$, kJ	214	214	214	214	214	215	215	215	2145	215	215	215
	$\Delta_r S_{298}^0$, J	101	101	102	102	102	102	103	103	103	103	104	104
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	174	172	170	168	166	164	162	160	158	156	154	152
3.6	$\Delta_r H_{298}^0$, kJ	169	168	167	167	166	166	165	164	164	163	163	162
	$\Delta_r S_{298}^0$, J	176	174	173	172	170	169	168	167	166	164	163	162
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	99	96	93	89	86	82	79	76	72	69	66	62
3.7	$\Delta_r H_{298}^0$, kJ	-41	-42	-42	-42	-43	-43	-43	-44	-44	-44	-45	-45
	$\Delta_r S_{298}^0$, J	-125	-126	-126	-127	-128	-128	-129	-130	-130	-131	-131	-132
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	8	10	13	15	18	20	23	25	28	31	33	36
3.9	$\Delta_r H_{298}^0$, kJ	215	215	215	214	214	214	214	213	213	213	212	212
	$\Delta_r S_{298}^0$, J	534	533	533	532	531	531	530	530	529	528	528	527
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	6	-5	-16	-27	-37	-48	-58	-69	-80	-90	-111	-111
3.10	$\Delta_r H_{298}^0$, kJ	-20	-19	-19	-19	-19	-19	-18	-18	-18	-18	-18	-17
	$\Delta_r S_{298}^0$, J	176	176	177	177	178	178	179	180	180	180	180	181
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-89	-92	-96	-99	-102	-106	-110	-114	-117	-121	-124	-128
3.11	$\Delta_r H_{298}^0$, kJ	105	104	104	104	103	103	103	103	102	102	102	101
	$\Delta_r S_{298}^0$, J	557	556	556	555	554	554	553	553	552	552	551	551
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-114	-126	-137	-148	-159	-170	-181	-192	-203	-214	-225	-236
3.12	$\Delta_r H_{298}^0$, kJ	-49	-47	-46	-44	-43	-41	-40	-38	-37	-35	-34	-32
	$\Delta_r S_{298}^0$, J	353	357	360	364	367	370	373	376	379	382	384	387
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-188	-195	-202	-210	-216	-224	-231	-239	-246	-254	-262	-269
3.13	$\Delta_r H_{298}^0$, kJ	-166	-165	-165	-164	-163	-163	-162	-161	-160	-160	-159	-158
	$\Delta_r S_{298}^0$, J	193	195	197	198	200	201	203	204	206	208	209	210
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-242	-246	-250	-254	-258	-262	-266	-270	-27	-278	-282	-286
3.14	$\Delta_r H_{298}^0$, kJ	-561	-561	-562	-563	-563	-564	-565	-565	-566	-567	-567	-568
	$\Delta_r S_{298}^0$, J	-146	-148	-149	-151	-152	-154	-155	-156	-157	-159	-160	-161
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-503	-500	-497	-494	-491	-488	-485	-482	-479	-476	-473	-469

Vanduo disocijuoja į vandenilio ir hidroksido jonus, tačiau kambario temperatūroje disociacijos konstanta yra labai maža ($1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$) (3.8 lygtis) [54]. Žinoma kad, didinant temperatūrą bei slėgį disociacijos konstanta taip pat didėja, taip atsirandant daugiau vandenilio bei hidroksido jonų tirpale. Remiantis literatūra, disociacijos konstanta yra 150 kartų didesnė eksperimentinėmis sąlygomis (180 °C, 27 bar), nei 1 bar 25 °C temperatūros aplinkoje [54].



Taip pat atliekant eksperimentus su šarminiu magnio karbonato mišiniu, suspensijoje susidarė papildomų OH^- anijonų. Remiantis termodinaminiais skaičiavimais, elementinės sieros ir hidroksido anijono reakcijos buvo vienos iš pagrindinių 373–623 K temperatūros intervale, kadangi laisvoji Gibso energijos vertė buvo žemiau nulio (3.16 pav., 3.5 lentelė). Šių reakcijų metu susidarė sulfato, tiosulfato, sulfido, sulfito, vandenilio sulfito anijonai (3.9, 3.11–3.12 lygtys). Paminėtina, kad reakcijos metu susidaręs sulfito anijonas spontaniškai oksidavosi iki sulfato anijono (3.14 lygtis) (3.16 pav.). Remiantis termodinaminiais skaičiavimais sieros ir vandenilio katijono reakcijos taip pat buvo galimos bei jų metu galėjo susidaryti vandenilio sulfidas, tačiau laisvoji Gibso energija buvo labiau neigiama sierai esant dujų pavidale nei kietoje fazėje (3.10, 3.13 lygtys) (3.16 pav., 3.5 lentelė) [21,55,56].





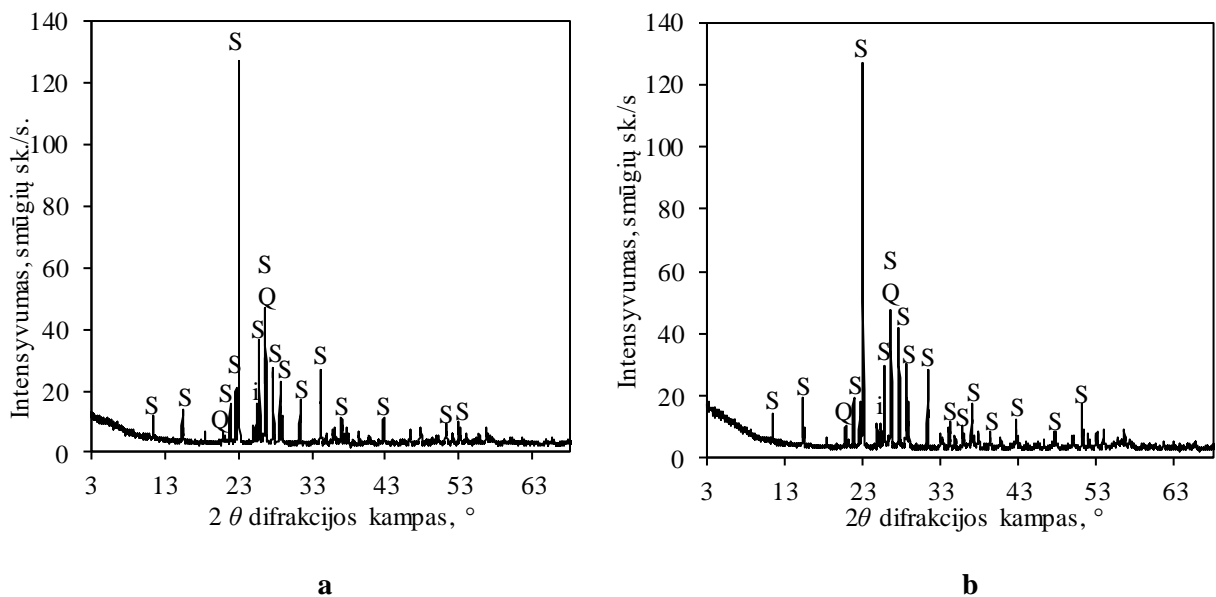
3.16 pav. Gibso energijos priklausomybė nuo temperatūros 3.9 – 3.14 lygtims

Taigi atlikus sieros komponento konversijos iš atliekos į tirpius junginius eksperimentus hidroterminėje aplinkoje termodinaminius skaičiavimus, nustatyta, kad siera turėtų reaguoti su tirpale esančiais vandenilio ir hidroksido jonais, o reakcijų produktuose vyrautų vandenilio sulfido dujos, sulfato, sulfito, sulfido ir tiosulfato anijonai.

2.2.2.2 Sieros atliekos sąveika su vandeniu hidroterminėmis sąlygomis

Atlikus sieros atliekos (malta 5 min 850 aps./min) ir vandens suspensijos 4 h 180 °C temperatūroje hidroterminį apdorojimą, buvo nustatyta, jog kietosios fazės masė po eksperimento sumažėjo 5,4 %. Remiantis RSDA duomenimis, kietosios fazės mineraloginė sudėtis nepasikeitė bei susidarė kalcio sulfatas (3.17 pav., a). Išmatuota skystosios terpės pH vertė buvo 2,66, o tai patvirtino termodinaminius skaičiavimus, parodančius, kad tirpale buvo vandenilio sulfidas.

Atlikus hidroterminį apdorojimą sieros atliekos bandiniui reaguojant su vandens garais, skystosios terpės pH liko nepakitęs kaip ir prieš eksperimentą (apie 6,50), o kietosios fazės sudėtis taip pat nepasikeitė (3.17 pav., b). Kadangi skystojoje terpėje nebuvo pH pokyčio, reakcijos mechanizmas nevyko susidarant sieros dujiniais oksidams, kurie po to sureagavo su vandens garais. Vadinasi, kietos/išsilydžiusios sieros atliekos bandinys reagavo tiesiogiai su vandeniu.

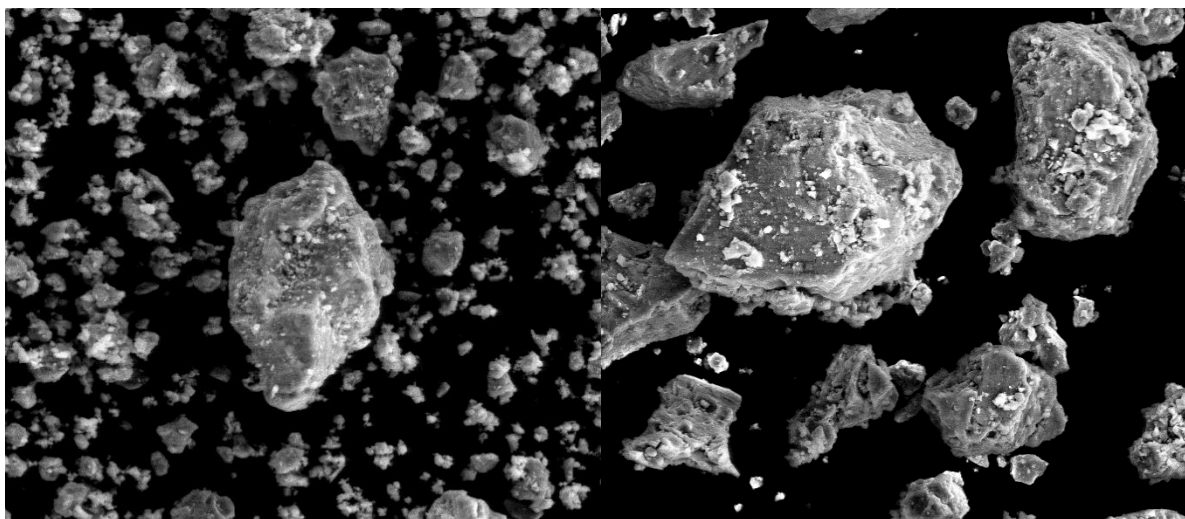


3.17 pav. Sieros atliekos bandinių po 4 h hidroterminio apdorojimo RSDA kreivės. a – esant atliekos ir vandens garų sąlyčiui, b – esant tiesioginiam atliekos ir vandens sąlyčiui. S – sieras, Q – kvarcas, i – kalcio sulfatas

2.2.2.3 Priedų įtaka sieros atliekos konversijai hidroterminėmis sąlygomis

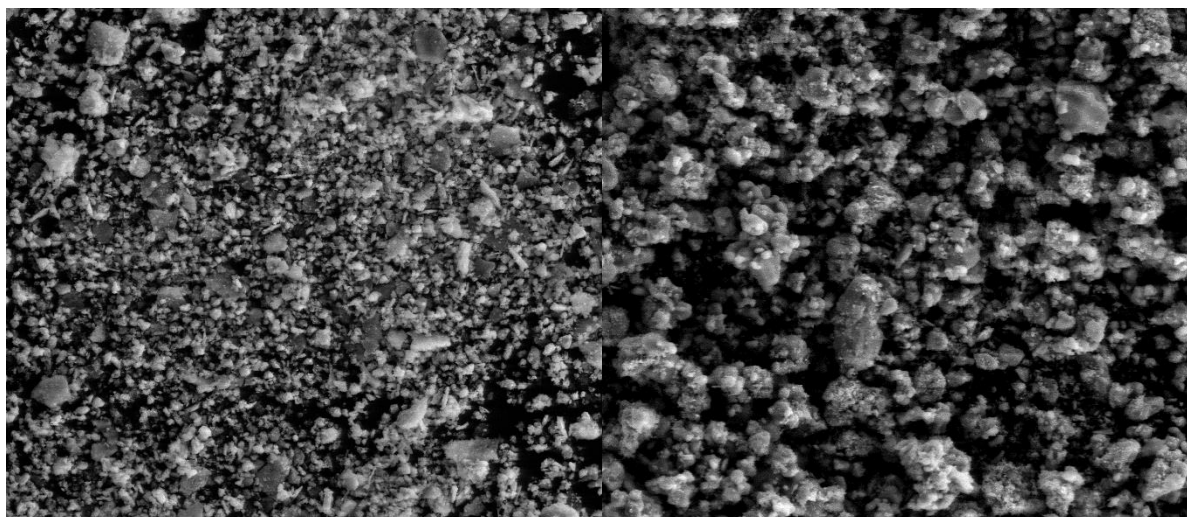
Po mechanocheminio sieros atliekos bandinių apdorojimo planetariniame malūne, siekiant iširti dalelių struktūrą, buvo atlikta skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) analizė. Nustatyta, kad malant bandinį sausiai 20 min 950 aps./min greičiu, sieros atliekos bandinio struktūra nepasikeitė lyginant su pirminio malimo bandiniu, apdorotu 5 min 850 aps./min greičiu (3.18 pav., a, b). Gautos 60–110 μm dydžio dalelės. Paminėtina, jog naudojant prekursorių dalelės buvo apie 100 kartų mažesnės, lyginant su sauso malimo duomenimis, tačiau struktūroje nebuvo reikšmingo pokyčio bandinius apdorojant vandens ar tolueno terpėje. Po 20 min malimo 950 aps./min greičiu abejais atvejais dalelės prarado aiškią kristalų formą, o jų dydis 3–7 μm (3.18 pav., c, d).

Remiantis literatūra, mechanocheminio apdorojimo metu, dalelės ne tik susmulkėjo, tačiau kristalo gardelėje atsirado taškinių defektų bei dislokacijų, naujų paviršių, o tai turėjo didelę įtaką medžiagos reakcingumo padidėjimui [23]. Remiantis SEM duomenimis, sumalus atliekos bandinį vandenyje ar toluene, buvo pažeista aiški kristalinė struktūra. Taigi dėl atliekoje esančios sieros padidėjusio reakcingumo tolimesniuose tyrimuose buvo naudota atlieka, malta toluene/vandenyje 20 min 950 aps./min greičiu.



a

b



c

d

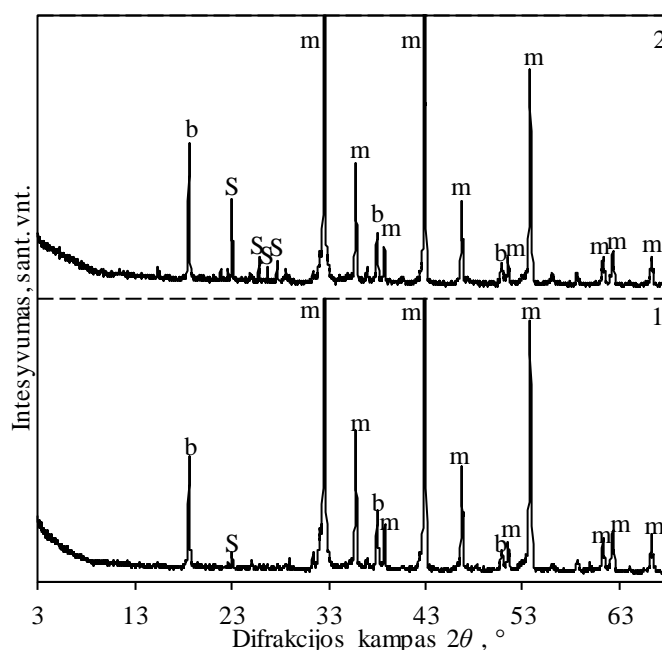
3.18 pav. Sieros atliekos bandinių SEM nuotraukos, didinimas – 1000 kartų. a – po pradinio malimo, b – po sauso antrinio malimo, c – po antrinio malimo vandenyje, d – po antrinio malimo toluene

Siekiant ištirti sieros atliekos bandinius sudarančių junginių stabilumą, eksperimentai atlikti šarminėje terpėje naudojant magnio hidrokarbonatą. Atlikus suspensijos hidroterminį apdorojimą 180 °C temperatūroje 0,5–12 h, nustatyta, jog filtrato pH kito nežymiai. Didėjant izoterminio išlaikymo trukmei nuo 0,5 iki 12 h, pH tolygiai mažėjo nuo 9,24 iki 8,48. Tuo tarpu kietosios medžiagos masės pokytis didėjo nuo 4,32 iki 38,09 % (3.6 lentelė). Po eksperimentų atlikus filtratų cheminę analizę, nustatyta, kad sieros junginių konversijos laipsnis iš kietos fazės į skystą sulfatų pavidalą didėjo nuo 0,81 iki 43,48 % izoterminio išlaikymo trukmei didėjant nuo 0,5 iki 12 h (3.6 lentelė).

3.6 lentelė. Eksperimentiniai duomenys

Trukmė, h	pH	Kietos fazės masės pokytis, %	Konversijos laipsnis, %
0,5	9,24	4,32	0,81
1	8,70	6,03	1,80
2	8,63	8,43	3,78
3	8,50	14,61	10,31
4	8,22	28,33	19,12
7	8,33	40,90	51,75
12	8,48	38,09	43,48

Nustatyta, jog apdorojus sieros atliekas, maltos toluene/vandenyje, ir bazinio magnio karbonato mišinį 4 h 180 °C temperatūroje hidroterminėje aplinkoje, bandiniuose vyravo brusitas ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ (PDF 00-007-0239, $d - 0,477; 0,237; 0,179$ nm) bei magnezitas (MgCO_3) (PDF 04-009-2317, $d - 0,274; 0,210; 0,170$ nm) (3.19 pav.). Po 4 h hidroterminio apdoravimo identifikuoti mažo intensyvumo sierai būdingi difrakciniai maksimumai lyginant su pradiniu mišiniu. Vis dėlto paminėtina, jog sieros smailių intensyvumui turėjo įtakos malimo prekursorius (toluenas arba vanduo). Naudojant atlieką, maltą toluene, pagrindinės sierą identifikuojančios smailės ($d - 0,385$ nm) intensyvumas sumažėjo nuo 154 iki 11 smūgių sk./s., tuo tarpu kiti pagrindiniai sieros difrakciniai maksimumai ($d - 0,344, 0,333, 0,322$ nm) išnyko (3.19 pav., 1 kreivė). Naudojant atliekos bandinį, maltą vandenyje, pagrindinės sierai charakteringos smailės intensyvumas sumažėjo nuo 117 iki 35 smūgių sk./s lyginant su bandiniu prieš hidroterminį apdoravimą (3.19 pav., 2 kreivė). Taip pat identifikuotos kitos smailės, kurių atstumas tarp atominių plokštumų yra 0,344, 0,333, 0,322 nm, o jų intensyvumas atitinkamai yra 15, 12, 13 smūgių sk./s. (3.19 pav., 2 kreivė).



3.19 pav. Sieros atliekos ir magnio hidrokarbonato mišinio RSDA kreivės po 4 h hidroterminio apdoravimo 180 °C temperatūroje. 1 – toluene malta atlieka, 2 – vandenyje malta atlieka. b – brusitas, m – magnezitas, S – sierą

Siekiant ištirti atliekoje esančios sieros konversijos iš kietos fazės į skystą procesą, palyginimui buvo atlikti tyrimai nenaudojant hidroterminio apdorojimo. Šiam tikslui naudotas identiškas sieros atliekos, maltos toluene, ir bazinio magnio karbonato mišinys, kaip ir anksčiau minėtuose eksperimentuose. Bandymo metu procesui intensyvinti suspensija buvo 4 h maišoma maišikliu bei palaikoma 60 °C temperatūra. Apskaičiuota, jog sieros konversijos laipsnis siekė 6,35 %.

Kito eksperimento metu išlaikius suspensiją 72 h kambario temperatūroje nemaišant, ištirta, kad sieros konversijos laipsnis buvo 3,57 %. Išlaikius 72 h kambario temperatūroje sieros, nemaltos toluene, ir bazinio magnio karbonato mišinį, sieros konversijos laipsnis buvo 2,52 %. Tai įrodo, kad mechanocheminis apdorojimas toluene padidina atliekos reakcingumą.

Cheminė analizė

Tirpalų cheminės analizės metodo pritaikymui buvo atliktas sieros ir magnio karbonato mišinio 4 h hidroterminis apdorojimas 180 °C temperatūroje naudojant sieros etaloną. Siekiant patikslinti analizę, etalonas taip pat buvo maltas toluene identiškomis atliekos apdorojimo sąlygomis.

Nustatyta, jog skystojoje terpėje bendras konversijos laipsnis sieros junginių į sulfato anijoną buvo 15,1 %. Geltona tirpalo spalva identifikavo bandinyje esančius polisulfidus (3.20 pav.) [30]. Bandinyje sulfido anijonas nebuvo identifikuotas, tuo tarpu tiosulfato normalinė koncentracija buvo 0,0037 N ($m(S_2O_3^{2-}) = 0,0244$ g). Atlikus cheminę analizę po 72 h, sulfido anijonas taip pat nebuvo identifikuotas, o apskaičiavus nustatyta, jog tiosulfato koncentracija padvigubėjo – bandinyje buvo 0,0421 g $S_2O_3^{2-}$ (0,0075 N). Šie rezultatai patvirtino literatūros duomenis, teigiančius, kad papildomas tiosulfato kiekis susidarė sulfido jono ir vandenilio sulfito anijonu reakcijos metu bei išsiskyrusiam sulfito anijonui sureagavus su siera (3.15–3.16 lygtys) [30].



3.20 pav. Tirpalo optinės mikroskopijos nuotrauka po 4 h hidroterminio sieros etalono ir hidromagnezito mišinio apdorojimo 180 °C temperatūroje



Apibendrinant rezultatus, atlikus sieros atliekos ir šarminio magnio karbonato bandinio hidroterminį apdorojimą, buvo nustatyta, kad vandeninėje terpėje, vyko elementinės sieros konversija į $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} bei HS^- anijonus pagal reakcijas 3.9–3.16 reakcijas.

3. Rekomendacijos

Remiantis atliktų eksperimentų duomenimis, pateikiamos sieros atliekos gryninimo technologinės rekomendacijos. Pasirenkamos technologinės sąlygos:

- perdirbamos atliekos kiekis – 550 tonų per metus;
- piltinis sieros atliekos tankis – 765 kg/m³;
- vandens ir kietos medžiagos masių santykis (v/k) 3;
- izoterminio išlaikymo temperatūra yra 180 °C;
- temperatūros pasiekimo trukmė 1 h 48 min;
- izoterminio išlaikymo trukmė yra 0,5 h;
- procesas vykdomas 112 dienas per metus.

Paminėtina, kad pasirinktos proceso sąlygos priklauso nuo siekiamų produktų grynumo. Atliktų bandymų metu temperatūra gali kisti 120–200 °C temperatūros intervale. Taip pat gali kisti vandens ir kietos medžiagos kiekių sumaišymo santykis nuo 3 iki 10. Rengiant technologines rekomendacijas, buvo įvertinta, kad ekonomiškiau yra rinktis v/k=3, nes procesui reikės mažesnės talpos autoklavo bei mažiau vandens, nei esant v/k 5 ar 10.

Remiantis anksčiau minėtais eksperimentų rezultatais, didinant temperatūrą nuo 145 iki 180 °C, stambiosios frakcijos kiekis vidutiniškai padidėja 13,7 %, o temperatūrai kintant nuo 180 iki 200 °C stambiosios frakcijos kiekis vidutiniškai padidėjo tik 2,4 %. Įvertinus šilumos kiekį reikalingą didinti temperatūrą, nėra didelės pridėtinės vertės atlikti hidroterminį apdorojimą 200 °C temperatūroje. Taigi buvo pasirinkta 180 °C vertė.

Reikia paminėti, kad gryninimas yra periodinis procesas. Vienos partijos apdorojimas užtrunka 3 h, taigi per parą procesas atliekamas 2 kartus.

Apskaičiuojama atliekos masė, kurią galima perdirbti per vieną hidroterminio apdorojimo kartą:

$$m_a = \frac{M}{n \cdot N} = \frac{550}{112 \cdot 2} \cdot 1000 = 2455,4 \text{ kg/kartą};$$

čia: m_a – atliekos masė, apdorota per vieną kartą; M – atliekos masė, perdirbta per metus, t; n – dienų skaičius metuose; N – hidroterminio apdorojimų kartų skaičius per vieną parą.

Gryninimui vykdyti pasirenkamas pagrindinis įrenginys – autoklavas. Skaičiuojamas per vieną partiją apdorojamos atliekos tūris:

$$V_a = \frac{m_a}{\rho_a} = \frac{2455,4}{765} \cdot 1000 = 3209,6 \text{ l};$$

čia: ρ_a – atliekos tankis, kg/m³.

Apskaičiuojamas reikalingas vandens tūris:

$$V_{H_2O} = \frac{3 \cdot m_a}{\rho_{H_2O}} = \frac{3 \cdot 2455,4}{1000} \cdot 1000 = 7366,1 \text{ l};$$

čia: ρ_{H_2O} – vandens tankis, kg/m³.

Apskaičiuojamas reikalingas autoklavo tūris, kai užpildoma 70 %:

$$V_{\text{aut}} = \frac{3209,6 + 7366,1}{70} \cdot 100 = 15108,1\text{l.}$$

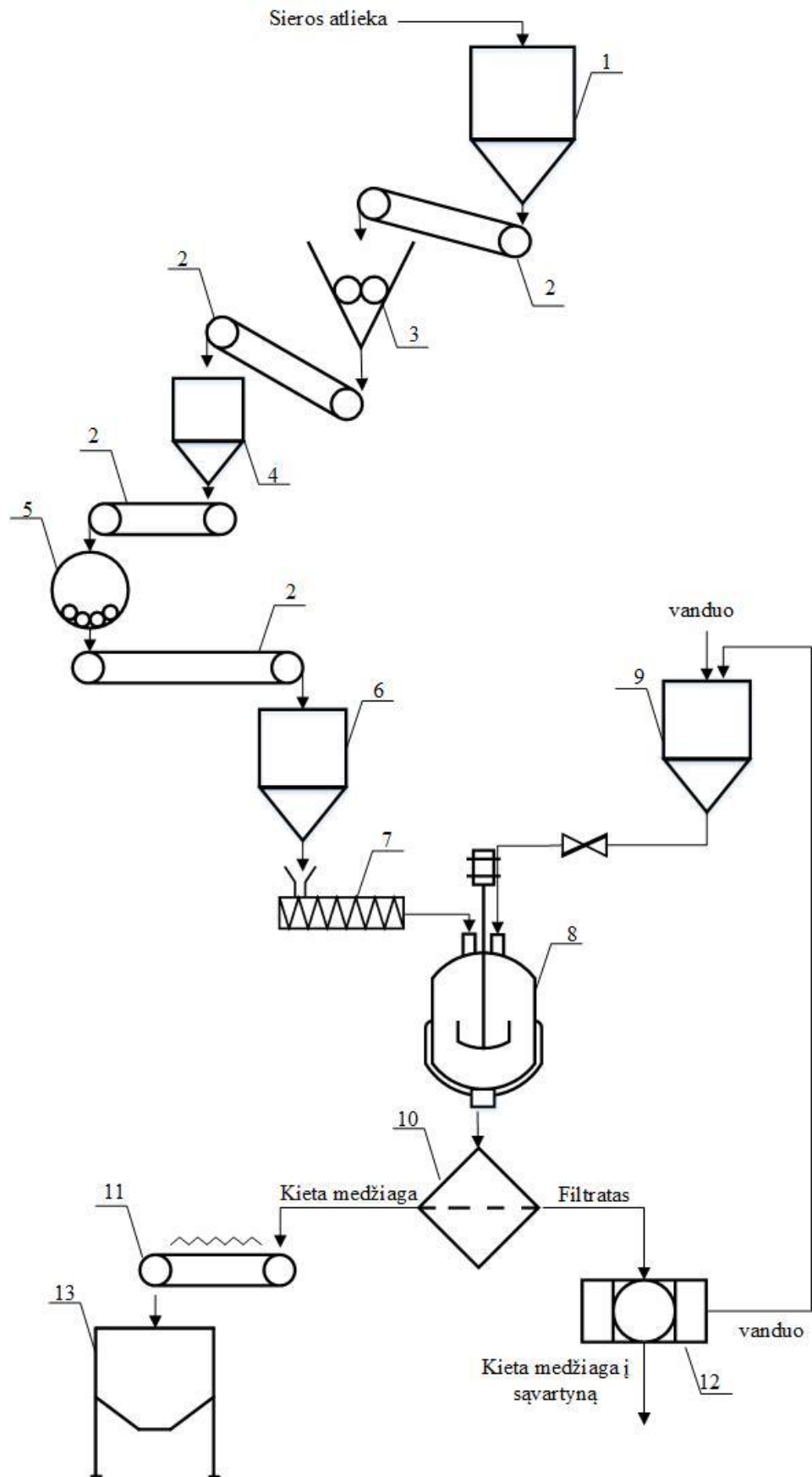
Toliau apibūdinama sieros atliekos perdirbimo principinė technologinė schema (4.1 pav.). Sieros atlieka, susidariusi lydymo krosnyje bei lydalo filtravimo įrenginiuose, yra kaupiama bunkeryje gabalų pavidalu. Iš bunkerio atlieka patenka ant transporterio, kuris tiekia smulkinti pramonėje plačiai taikomu žiauniniu trupintuvu. Iš pastarojo įrenginio atlieka transporteriu patenka į trupintos atliekos tarpinį bunkerį. Kadangi gautas medžiagos smulkumas nėra pakankamas efektyviam hidroterminiam apdorojimui, iš trupintuvo atlieka toliau transporteriu yra tiekiami rutuliniai malūnai 70 min apdorojimui. Iš jų, transporteriu patenka į tarpinį bunkerį, iš kurio per sraigtinį transporterį/dozatorių toliau tiekiami į autoklavą hidroterminiam apdorojimui sočiųjų garų aplinkoje 180 °C temperatūroje 0,5 h. Į šį įrenginį taip pat tiekiamas reikiamas kiekis vandens iš rezervuaro. Eksperimentų metu nustatyta, kad pagrindinis veiksnys, lemiantis sieros elemento atsiskyrimą nuo priemaišų, yra staigus šaldymas. Šiam technologiniam režimui pasiekti, į autoklavą įmontuojama tuščiaavidurė šaldymo spiralė, kurioje cirkuliuojantis šaltas vanduo atšaldo suspensiją iki kambario temperatūros per 10 min.

Hidroterminiam apdorojimui pasirenkamas Pharma Reactors RP-96 tipo autoklavas, pastatomas ant keturių kojų, atsparus korozijai, su maišikliu. Autoklavo duomenys yra:

- talpa – 15,14 m³;
- bendras aukštis – 6,38 m;
- darbinis aukštis – 4,30 m;
- maksimali darbo temperatūra – 232 °C.

Po hidroterminio apdorojimo, suspensija išleidžiama pro autoklavo apačioje esančią angą, ir toliau vamzdynu tiekiami ant juostinio vakuuminio filtro, kurio perforuoto audinio narelių dydis yra 1000 μm. Šiame įrenginyje ant audinio likusi siera purkštukais yra nuplaunama vandeniu bei nupučiama šiltu oro srautu. Toliau tikslinis produktas patenka ant transporterio su įmontuota IR spindulių džiovyklą, kurioje kieta medžiaga galutinai išdžiovinama bei tiekiami į sieros sandėliavimo silosą.

Vakuuminiam filtre surinktas filtratas toliau vamzdynu tiekiamas į nusodinamąją centrifugą, kurioje esančios atliekos priemaišos atskiriamos nuo vandens. Iš pastarojo įrenginio vanduo grąžinamas į rezervuarą, o šlapios nuosėdos tiekiamos į sąvartyną.



4.1 pav. Sieros atliekos gryninimo technologinė schema. 1 – sieros atliekos bunkeris, 2 – transporteris, 3 – žiauninis trupintuvas, 4 – tarpinis trupintos atliekos bunkeris, 5 – rutulinis malūnas, 6 – tarpinis bunkeris, 7 – sraigtinis transporteris, 8 – autoklavas, 9 – vandens rezervuaras, 10 – juostinis vakuuminis filtras, 11 – transporteris su IR spindulių džiovykla, 12 – nusodinamoji centrifuga, 13 – sieros sandėliavimo silosas

Remiantis eksperimentinių tyrimų rezultatais, kai hidroterminis apdorojimas atliktas 180 °C temperatūroje esant v/k 3, 80,9 % masės sudaro >1000 μm dalelių dydžio frakcija, kurios sudėtis yra tik elementinė siera. Tuo tarpu pro juostinio vakuuminio filtro narelius pratekėjusio šlamo, kurį sudaro kvarcas, anhidritas, gipsas, silikatai, susidaro 19,1 %. Taigi per vieną hidroterminio apdorojimo kartą iš 2455,4 kg sieros atliekos gaunamas švarios sieros kiekis yra:

$$m_s = \frac{m_a \cdot \omega_{1000 \mu m}}{100} = \frac{2455,4 \cdot 80,9}{100} = 1986,4 \text{ kg};$$

čia: m_a – atliekos masė, apdorota per vieną kartą, $\omega_{1000 \mu m}$ – procentinis stambiosios frakcijos kiekis.

Apskaičiuojamas išgrynintos sieros kiekis, perdirbant 550 tonų per metus sieros atliekos:

$$m_s = \frac{m \cdot \omega_{1000 \mu m}}{100} = \frac{550 \cdot 80,9}{100} = 444,8 \text{ t.}$$

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Didžiausią kiekį tiriamosios atliekos sudaro sieros, kuri taip pat yra pavojingiausia iš sudedamųjų dalių.

Remiantis LR sveikatos apsaugos ir socialinės apsaugos ministrų įsakymų dėl Lietuvos higienos normos HN 23:2001 „Kenksmingų cheminių medžiagų koncentracijų ribinės vertės darbo aplinkos ore. Bendrieji reikalavimai“, sieros pasižymi fibrogeniniu poveikiu, galinčiu darbuotojui sukelti plaučių audinio ir pleuros fibrozinius pakitimus. Ilgalaikio poveikio ribinė vertė yra 6 mg/m^3 [57].

99,9 % grynumo sieros saugos duomenų lape vartotina H315 pavojingumo frazė – dirgina odą, bei vartotinas signalinis žodis – atsargiai [58].



4.1 pav. Sieros ženklinimo piktograma

Dirbant rekomenduojama mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių ir veido apsaugos priemones (4.2 pav.). Nelaimingo atsitikimo atveju patekus ant odos, plauti dideliu kiekiu vandens. Jeigu oda sudirginama, kreiptis į gydytoją. Nusivilkti užterštus drabužius ir išskalbti prieš juos apsivelkant [58].



4.2 pav. Privalomos asmens apsaugos priemonės dirbant su sieros komponentą turinčia atlieka

Prieš teikiant pirmąją pagalbą, nuvilkti užterštus drabužius. Įkvėpus sieros dalelių, įleisti gryno oro, abejotinais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis į gydytoją. Patekus ant odos, nuplauti vandeniu. Patekus į akis, atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes, abejotinais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis į gydytoją. Prarijus, išskalauti burną, o pasijutus blogai, kreiptis į gydytoją. Paveikus organizmą sieros, galimi virškinimo trakto atsiliepimai, svarbiausi simptomai yra pykinimas, dirginimas, dusulys [58].

Sierą privaloma laikyti atokiau nuo oksidatorių, užsidegimo šaltinių. Taip pat negalima rūkyti patalpoje, kurioje yra sieros. Gaisro atveju, naudoti putas, sausus gesinimo miltelius, anglies dioksidą, smėlį, galima purkšti vandenį, tačiau nėra tinkama naudoti vandens srovę. Taip pat galimas pavojus dėl dulkių sprogo. Gaisro metu gali susidaryti sieros dioksidas, patartina naudoti autonominius kvėpavimo aparatus [58].

Dirbant su sieros individualios apsaugos priemonės yra akiniai su šoniniais skydais, cheminėms medžiagoms atsparios pirštines, patikrintos pagal EN 374 (pvz. nitrilinio kaučiuko pirštines). Tai pat prieš pertraukas ir pasibaigus darbui reiktų nusiplauti rankas. Patartina priimti atsigavimo laikotarpius

odos regeneracijai, rekomenduojama profilaktinė odos apsauga, pavyzdžiui kremas, tepalas. Kvėpavimo takų apsauga reikalinga darbo aplinkoje susidarant dulkėms. Tokiu atveju naudoti kietųjų dalelių filtro įtaisą (EN143). Labai svarbu sieros sandėliavimo vietoje užtikrinti pakankamą ventiliaciją. Patartina naudoti vietinio ir bendrojo vėdinimo sistemas [58].

Remiantis literatūra, siera nėra klasifikuojama kaip toksiškas elementas, tačiau naudojant medžiagas, turinčias sudėtyje sieros, darbo metu gali susidaryti sieros junginiai, tokie kaip sieros dioksidas bei vandenilio sulfidas, kurie yra žalingi žmogaus organizmui. Sieros junginių įtaka žmogaus sveikatai gali pasireikšti šiais simptomais [11]:

- neurologiniai ir elgesio pokyčiai;
- kraujo cirkuliacijos sutrikimai bei širdies pažeidimai;
- regėjimo, klausos sutrikimai;
- reprodukcinės sistemos sutrikimai, hormoninio metabolizmo išbalansavimas;
- žala imuninei sistemai;
- dermatologiniai sutrikimai;
- žala kepenų ir inkstų funkcionavimui, virškinamojo trakto sutrikimai;
- uždusimas ir plaučių embolija.

Pagrindinis technologinės schemos įrenginys yra autoklavas, kuris priskiriamas slėginių indų kategorijai. Netinkamai eksploatuojami tokio tipo įrenginiai gali sunkiai sužaloti dirbančiuosius asmenis bei padaryti didelės materialinės žalos. Naudojant slėginius indus, nepriklausomai nuo tipo, paskirties, talpos, sąlygų, darbo aplinkoje du didžiausi rizikos faktoriai, sukeliantys nenumatytus atvejus, yra [59]:

- sproginimas, kilęs dėl indo apvalkalo arba pagalbinių komponentų (vožtuvų, angų, armatūros, slėgio reduktorių) trūkio;
- inde esančių skysčių nuotėkis.

Darbo vietoje naudojant aukšto slėgio įrenginius, galimi pavojai [60]:

- sproginimo ar suslėgtų dujų/skysčio sukurtas poveikis, dėl kurio galimas nusinuodijimas, kūno sužalojimas;
- sąlytis su išsiskiriančiu skysčiu ar dujomis, pvz. garais, dėl kurio galimas odos cheminis, terminis nusideginimas;
- gaisras, kilęs dėl išsiskyrusių degių dujų ar skysčio.

Projektuojant aukšto slėgio įrangą, būtina žinoti medžiagų tipą (degios, sprogios, toksiškos), eksploatuojamą įrangoje, bei agregatinę būseną. Taip pat privaloma žinoti sistemos valdymo sąlygas (temperatūra, slėgis, pH), saugias eksploatavimo ribas bei nenumatytais atvejais tiesiogiai paveikiamus įrenginius. Remiantis Jungtinės karalystės Sveikatos ir Apsaugos valstybinės agentūros (*Health and Safety Executive*) parengtomis rekomendacijomis, dirbant su aukšto slėgio įrenginiais ir siekiant išvengti nenumatytų atvejų, patartina imtis tokių atsargumo priemonių [60,61]:

- sistema (slėginis indas, vamzdžiai, sklendės) turi būti suprojektuota ir pagaminta iš medžiagų, tinkamų eksploatuojamoms sąlygoms;

- užtikrinti, kad sistema būtų valdoma be trukdžių, tokių kaip nepraktiškoje vietoje pastatyti dujų balionai, netinkamai išsidėstę vamzdynai, kuriuos reikia perlipti, norint prieiti prie sistemos;
- užtikrinti, kad darbo vietoje būtų aukšto slėgio sistemai priklausančių įrenginių valdymo instrukcijos, kuriose numatytas darbuotojų elgesys ekstremaliose situacijose;
- įsitikinti, kad atsakingi asmenys yra gerai pasirengę valdyti aukšto slėgio sistemą normaliomis sąlygomis ir nenumatytais atvejais;
- parengti visos sistemos priežiūros programą, kurioje įvertinama įrenginių eksploatacijos aplinka, sąlygos bei trukmė;
- eksploatuoti slėginę sistemą mažesniais parametrais (slėgis, temperatūra) nei leistinos maksimalios ribos;
- stebėti eksploatuojamos sistemos išvaizdą, ar nėra matomų nusidėvėjimo signalinių ženklų, tokių kaip korozija, įtrūkimai.

Patartina, kad aukšto slėgio sistemoje būtų sumontuoti tinkamai funkcionuojantys apsauginiai įrenginiai, tokie kaip apsauginiai vožtuvai, elektriniai prietaisai, išjungiantys sistemą skysčio ar dujų lygiui viršijus ribas, per daug padidėjus slėgiui ar temperatūrai. Taip pat privaloma užtikrinti, kad pastarieji įrenginiai atliktų savo funkcijas. Pavyzdžiui apsauginio vožtuvo pakartotinis išsikrovimas rodo, kad jis neveikia tinkamai arba sistemoje yra per didelis slėgis. Taip pat svarbu įsitikinti, kad tik įgaliojamas asmuo galėtų koreguoti apsaugos sistemą [60].

Verta paminėti, jog eksploatuojant autoklavą, labai svarbu pasirūpinti tinkamais dangčio / durų sistemos uždarymo įrenginio apsaugos mechanizmu, kurio funkcija – saugiai pritvirtinti sistemos uždarymo mechanizmą, kuomet inde yra vidinis slėgis, taip apsisaugant nuo neplanuoto staigaus sistemos atsidarymo, galinčio stipriai sužaloti. Tokie įrenginiai turėtų užtikrinti, kad nebūtų sukuriama slėgis inde, jei durys / dangtis nėra uždarytas saugiai. Taip pat apsaugoti, kad durys/dangtis nebūtų atidarytas, jei inde slėgis nėra pasiekęs atmosferinio [60].

Išvados

1. Nustatyta, jog sieros rūgštis gamybos atlieką, susidariusią išlydytos sieros filtravimo metu, sudaro rombinės singonijos siera ir kvarcas. Remiantis elementine sudėtimi, tiriamąją atlieką sudaro elementinė siera (86,3 %), kalcis (6,9 %), geležis (4,0 %), silicis (2,3 %) bei kitos priemaišos.
2. Nustatyta, jog sieros rūgštis gamybos atliekos, susidariusios išlydytos sieros filtravimo metu, granulimetrinė sudėtis priklauso nuo malimo būdo ir sąlygų: apdorojant atlieką rutuliniame malūne optimalios sąlygos yra 70 min arba planetariniame malūne – 2 min 600 aps./min. Gautas dalelių dydžio pasiskirstymas: 35–40 % bandinio sudarė didesnės nei 106 μm dalelės, 25 % buvo 80–106 μm dydžio, o mažesnės nei 80 μm sudarė 35–39 % bandinio. Nustatyta, kad hidroterminio apdorojimo metodas yra efektyvus ir gali būti sėkmingai taikomas sieros atliekai gryninti. Iširta, jog po hidroterminio apdorojimo bei staigaus suspensijos šaldymo, kintant vandens ir kietos medžiagos santykiui nuo 3 iki 10 bei esant 120–200 °C temperatūrai, didesnio nei 1000 μm dalelių dydžio frakciją sudarė tik rombinės singonijos siera. Paminėtina, kad proceso išeiga padidėjo nuo 75 iki 97 % S, kintant temperatūrai nuo 120 iki 200 °C.
3. Atlikus sieros atliekos ir šarminio magnio karbonato mišinio hidroterminį apdorojimą vandeninėje terpėje, vyko elementinės sieros konversija į $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} bei HS^- anijonus. Produktų susidarymo galimybė buvo patvirtinta termodinaminiais skaičiavimais. Taip pat buvo nustatyta, jog jau po 4 h hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje sieros atliekos ir magnio karbonato mišinio kietojoje fazėje siera nesusidaro. Didžiausias pasiektas sieros konversijos į tirpius junginius laipsnis yra 51,8 %.
4. Remiantis nustatytais optimaliomis sieros atliekos bandinių apdorojimo sąlygomis, naudojant pasiūlytą pramoninę sieros atliekos gryninimo technologiją kiekvienais metais iš atliekos išgryninama 444,8 t elementinės sieros.

Literatūros sąrašas

1. FERNANDES, Tony. Guidelines for landfill disposal of sulphur waste and remediation of sulphur containing soils. Alberta: Government of Alberta, 2011. ISBN 978-0-7785-9432-1.
2. LIN, S., *et al.* Biological sulfur oxidation in wastewater treatment: A review of emerging opportunities. *Water Research*. 2018, 143, 399–415. ISSN 1879-2448.
3. RAPPOLD, T.A and LACKNER, K.S. Large scale disposal of waste sulfur: From sulfide fuels to sulfate sequestration. *Energy*. 2010, 35, 1368–1380. ISSN 0360-5442.
4. WAGENFELD, J.G., *et al.* Sustainable applications utilizing sulfur, a by-product from oil and gas industry: A state-of-the-art review. *Waste Management*. 2019, 95, 78–89. ISSN 0956-053X.
5. GÓMEZ-RAMÍREZ, *et al.* Microbial treatment of sulfur-contaminated industrial wastes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2014, 49 (2), 228–232. ISSN 1093-4529.
6. HOUSECROFT, Catherine ir Alan G. SHARPE. *Chemistry-Inorganic Chemistry*. 4th ed. London: Pearson, 2012. ISBN 0273742752.
7. SPEIGHT, James G. *Industrial Inorganic Chemistry for Engineers*. Oxfor: Butterworth-Heinemann, 2017. ISBN 978-0-12-849891-0.
8. WELLER, Mark. *Inorganic Chemistry*. 6th ed. Oxfor: Oxford University Press, 2014. ISBN 0198757174.
9. CHUNG, W.J., *et al.* The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials. *Nature Chemistry*. 2013, 5 (6), 518-524. ISSN 1755-4330.
10. LIU, F.J., *et al.* Sulfur-containing species in the extraction residue from Xianfeng lignite characterized by X-ray photoelectron spectrometry and electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *RSC Advances*. 2015, 5 (10), 7125–7130. ISSN 2046-2069.
11. MOHAMED, Abdel-Mohsen and Maisa EL GAMAL. *Sulfur concrete for the construction industry: a sustainable development approach*. Fort Lauderdale, Florida: J. Ross Publishing; 2010. ISBN 9781604270051.
12. LAYR, K. and P. HARTLIEB. Market Analysis for Urban Mining of Phosphogypsum. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*. 2019, 164 (6), 245–249. ISSN 1613-7531.
13. HALFYARD, J.E and K. HAWBOLDT. Separation of elemental sulfur from hydrometallurgical residue: A review. *Hydrometallurgy*. 2011, 109 (1/2), 80–89. ISSN 0304-386X.
14. TCHOBANOGLOUS George and Frank KREITH. *Handbook of solid waste management*. 2nd ed. New York, New York: McGraw-Hill; 2002. ISBN 0-07-150034-0.
15. ARULRAJAH, A., *et al.* Tire derived aggregates as a supplementary material with recycled demolition concrete for pavement applications. *Journal of Cleaner Production*. 2019, 230, 129–136. ISSN 0959-6526.
16. ASARO, L., *et al.* Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018, 133, 250–262. ISSN 0921-3449.
17. CHEN, L., *et al.* Demonstration of a feasible energy-water-environment nexus: Waste sulfur dioxide for water treatment. *Applied Energy*. 2019, 250, 1011–1022. ISSN 0306-2619.
18. YAO, L., *et al.* Hydrothermal treatment of arsenic sulfide residues from arsenic-bearing acid wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2018, 15 (9), 1–15. ISSN 16604601.

19. LI, C.X., *et al.* Kinetics of hydrothermal sulfidation of synthetic hemimorphite with elemental sulfur. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2013, 23 (6), 1815–1821. ISSN 1003-6326.
20. CUN-XIONG, L., *et al.* Hydrothermal Sulfidation of Cerussite with Elemental Sulfur. In: *7th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*. Cham: Springer International Publishing, 2016. pp. 659–666.
21. KE, Y., *et al.* Sulfidation of heavy-metal-containing neutralization sludge using zinc leaching residue as the sulfur source for metal recovery and stabilization. *Minerals Engineering*. 2014, 61, 105–112. ISSN 0892-6875.
22. GUO, X., *et al.* A review of mechanochemistry applications in waste management. *Waste Management*. 2010, 30 (1), 4–10. ISSN 0956-053X.
23. TAN, Q. and J. LI. Recycling metals from wastes: A novel application of mechanochemistry. *Environmental Science and Technology*. 2015, 49 (10), 5849–5861. ISSN 1520-5851.
24. SHEN, Y., *et al.* Synthesis and calorimetric study of hydration behavior of sulfate-rich belite sulfoaluminate cements with different phase compositions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018, 133 (3), 1281–1289. ISSN 1588-2926.
25. GRABAS, K., *et al.* Study on the Properties of Waste Apatite Phosphogypsum as a Raw Material of Prospective Applications. *Waste and Biomass Valorization*. 2018, 0, 1–13. ISSN 1877-265X.
26. SVOBODA, J., *et al.* The potential utilization of the rubber material after waste tire recycling. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Bristol: IOP Publishing, 2018, 385, pp. 12-57.
27. FARIA, J.S., *et al.* Incorporation of unserviceable tire waste in red ceramic. *Journal of Material Research and Technology*. 2019, 8 (6), 6041–6050. ISSN 2238-7854.
28. SHU, X. and B. HUANG. Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview. *Constructions and Building Materials*. 2014, 67, 217–224. ISSN 0950-0618.
29. JANICKIS, Vitalijus ir Nijolė KREIVĖNIENĖ. *Neorganinės chemijos pagrindai: teorija, praktika, uždaviniai*. Kaunas: Technologija, 2009. ISBN 978-9955-25-706-6.
30. JANICKIS, Vitalijus. *Deguonis, siera, selenas, teluras ir polonis*. Kaunas: Technologija, 1994. ISBN 9986-13-149-9.
31. REN, Y., *et al.* Solubility of elemental sulfur in pure organic solvents and organic solvent-ionic liquid mixtures from 293.15 to 353.15K. *Fluid Phase Equilibria*. 2011, 312 (1), 31–36. ISSN 0378-3812.
32. CRAPANZANO, Laura. *Polymorphism of sulfur: Structural and Dynamical Aspects*. [interaktyvus]. Grenoble I: Université Joseph-Fourier, 2006 [žiūrėta: 2020-01-17]. Prieiga per: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00204149>.
33. LIN, H., *et al.* Reaction of Sulfur with Water under Hydrothermal Conditions. In: *14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto*. Kyoto: Maruzen Company limited, 2004, pp. 365–368.
34. MANDEIKYTĖ, Nijolė. *Bendroji cheminė technologija*. Kaunas: Technologija, 2008. ISBN 978-9955-25-619-9.
35. DEVENDAR, P. and G.F. YANG. Sulfur-Containing Agrochemicals. *Topics in Current Chemistry*. 2017, 375 p. 35–78. ISSN 2365-0869.

36. WAINWRIGHT, Robyn. *A world of sulfur* [interaktyvus]. Farnham: Palladian Publications Ltd, 2018 [žiūrėta 2019-10-30]. Prieiga per: <https://www.worldfertilizer.com/special-reports/24122018/a-world-of-sulfur/>.
37. THE ESSENTIAL CHEMICAL INDUSTRY. *Sulfuric Acid* [interaktyvus]. 2016 [žiūrėta 2020-01-20]. Prieiga per: <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/sulfuric-acid.html>.
38. SIMMONDS, A.G., *et al.* Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare Polymeric Electrode Materials for Li–S Batteries. *ACS Macro Letters*. 2014, 3 (3), 229–232. ISSN 2161-1653.
39. CHUNG, S.H., MANTHIRAM, A. Current Status and Future Prospects of Metal–Sulfur Batteries. *Advanced Materials*. 2019, 31 (27), 1-50. ISSN 0935-9648.
40. SHAMRAIZ, U., HUSSAIN, R.A., BADSHAH, A. Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016, 238, 25–40. ISSN 0022-4596.
41. MOMTAZAN, F., *et al.* Application of copper sulfide nanoparticles loaded activated carbon for simultaneous adsorption of ternary dyes: Response surface methodology. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2018, 35 (5), 1108–1118. ISSN 1975-7220.
42. RAMESAN, M.T. Fabrication and characterization of conducting nanomaterials composed of copper sulfide and polyindole. *Polymer Composites*. 2012, 33 (12), 2169–2176. ISSN 0272-8397.
43. LAI, C.H., *et al.* Metal sulfide nanostructures: Synthesis, properties and applications in energy conversion and storage. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22 (1), 19–30. ISSN 0959-9428.
44. PATIL, H.B. Synthesis and optical properties of lead sulfide and copper sulfide thin films deposited by chemical bath deposition method for application in solar cells. *Invertis Journal of Renewable Energy*. 2016, 6 (4), 208–212. ISSN 2231-3419.
45. Agency for toxic Substances and Disease Registry. *Public health statement. Toluene*. [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2020-04-01]. Prieiga per: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp56-c1-b.pdf>.
46. DAMBRAUSKAS, T., BALTAKYS, K., EISINAS, A. Formation and thermal stability of calcium silicate hydrate substituted with Al³⁺ ions in the mixtures with CaO/SiO₂ = 1.5. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018, 131 (1), 501–512. ISSN 1388-6150.
47. MATSCHEI, T., LOTHENBACH, B., GLASSER, F.P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂–CaSO₄–CaCO₃–H₂O. *Cement and Concrete Research*. 2007, 37 (10), 1379–1410. ISSN 0008-8846.
48. BLANC, P., *et al.* Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C–S–H phases. *Cement and Concrete Research*. 2010, 40 (6), 851–866. ISSN 0008-8846.
49. TAXEN, C. *Thermodynamic data for copper*. Stockholm: CM Digitaltryck AB Bromma; 2000. ISSN 1404-0344.
50. GOLDBERG, R.N., PARKER, V.B. Thermodynamics of solution of SO₂(g) in water and of aqueous sulfur dioxide solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards (United States)*. 1985, 90 (5), 341–358. ISSN 0160-1741.
51. SIRIWARDENA, A. Determination of inorganic sulphur in aqueous solutions . An application for cyanide extracts of gold ore and plating solutions. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*. 1989, 335, 395–397. ISSN 1618-2642.
52. BANSAL, Narottam and Robert DOREMUS. *Handbook of glass properties*. Orlando, Florida: Academic Press, Inc., 1986. ISBN 9780120781409.

53. SZYSZKA, D. Study of contact angle of liquid on solid surface and solid on liquid surface. *Mining Science*. 2012, 18, 131-146. eISSN 2353-5423.
54. VERMA, M.P. A thermodynamic assessment of dissociation constant of water. In: *Proceedings 28th workshop on geothermal reservoir engineering*. 27-29 January, 2003, Stanford, California, USA. 2003. pp.1-4.
55. ARNTSON, R.H., DICKSON, F.W., TUNELL, G. Systems S-Na₂O-H₂O and S-H₂O-- Application to the mode of origin of natural alkaline polysulfide and thiosulfate solutions. *American Journal of Science*, 1960, 258 (8), 574-582. ISSN 0002-9599.
56. KE, Y., *et. at.* Sulfidation behavior of Zn and ZnS crystal growth kinetics for Zn(OH)₂-S-NaOH hydrothermal system. *Hydrometallurgy*. 2015, 161, 166-173. ISSN 0304-386X.
57. LR Sveikatos apsaugos ministerija, LR sveikatos apsaugos ir darbo ministerija. *Lietuvos higienos norma HN 23:2011 „Cheminių medžiagų profesinio poveikio ribiniai dydžiai. Matavimo ir poveikio vertinimo bendrieji reikalavimai“* [interaktyvus]. 2011 [žiūrėta 2020-03-15]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.405920?jfwid=166ic8qv9q>.
58. Carlroth. *Saugos duomenų lapas* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2020-03-15]. Prieiga per: https://www.carlroth.com/downloads/sdb/lt/4/SDB_4669_LT_LT.pdf.
59. WYCKAERT, P., NADEAU, S., BOUZID, H. *Analysis of Risks of Pressure Vessels*. [interaktyvus]. Dortmund: Gesellschaft für Arbeitswissenschaft 2017 [žiūrėta 2020-03-25]. ISBN 978-3-936804-22-5. Prieiga per: http://www.iaeng.org/publication/WCE2010/WCE2010_pp1120-1123.pdf.
60. Health and Safety Executive. *Safety of pressure systems* [interaktyvus]. 2nd ed. London: Crown; 2014 [žiūrėta 2020-04-01]. ISBN 9780717666447. Prieiga per: <https://www.hse.gov.uk/aboutus/health-and-safety-reform/index.htm>.
61. LADOKUN, T., NABHANI, F., ZAREI, S. Accidents in Pressure Vessels: Hazard Awareness. *Proceedings of the World Congress on Engineering*. 2010, 2, 1-4. ISSN 2078-0958.