

Газовая сера: проблемы и пути решения

Предлагаем вниманию читателей цикл статей, посвященных современному состоянию, основным проблемам производства и утилизации газовой серы, анализу путей решения этих проблем и перспективам их реализации в России.

Эта статья – первая в цикле статей, предлагаемых к публикации по этой теме; задача статьи – перечислить эти проблемы, кратко остановиться на отрицательных последствиях, а также высказать возможные направления решения.

Каждая следующая статья будет посвящена той или иной проблеме, мешающей улучшить процесс производства серы и расширить области ее потребления, а также обоснованному обсуждению предлагаемых направлений, способствующих оптимизации решения.

УДК 661.214

Проблемы производства и утилизации газовой серы в России, основные направления их решения

И.А. ГОЛУБЕВА, д.х.н., профессор

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 65). E-mail: golubevaia@gmail.com

Проведен анализ основных проблем производства газовой серы в России, включая серочистку природного газа и выделение кислых газов, процесс Клауса с рассмотрением доочистки отходящих газов и дегазации серы, получения товарных форм серы. Рассмотрены также проблемы рынка серы, влияние различных факторов на баланс производства-потребления и ценообразование серы, новые области ее использования, в первую очередь в строительной индустрии.

Ключевые слова: сера, хемосорбция, алканамины, процесс Клауса, доочистка, дегазация, рынок серы, строительная индустрия.

Сера и ее соединения играют исключительную роль в природе и хозяйственной деятельности человека. Удивительные особенности, не свойственные большинству других веществ, обусловили постоянный и все возрастающий интерес к химии и технологии серы.

Сера является весьма распространенным в природе химическим элементом, мировые природные запасы серы, включая месторождения серных руд и серу, содержащуюся в углеводородах, составляют свыше 5 млрд т. Разведанные месторожде-

ния самородной серы содержат примерно 1,2 млрд т серы. Вспомним слова М.В. Ломоносова: «Нет ни единой руды, нет почти ни единого камня, который бы через взаимное с другими трение не дал от себя серного духу и не объявил тем самым ее в себе присутствие».

В наше время сера — один из важнейших видов сырья для многих химических производств. Она относится к пяти основным видам сырья химической промышленности наряду с углем, углеводородным сырьем (нефтью и газом), известняком и поваренной солью, в первую очередь благодаря

Сера – двигатель химической промышленности.

А.Е. Ферсман

тому, что является необходимым питательным минеральным элементом для растений, источником плодородия почв. В этом причина непрерывного роста мирового потребления серы. Уровень потребления серы в элементарном виде или в виде соединений может служить показателем уровня химизации хозяйства страны.

С учетом широкой распространенности серы, ее ценных свойств и обширных областей применения исключительно важной задачей является анализ состояния и перспектив развития ее производства и потребления, вскрытие проблем, тормозящих развитие этой отрасли, поиск путей их решения на основе научных исследований и опыта внедрения передовых технологий.

Но вначале коротко о самом предмете обсуждения – сере, ее распространенности в природе, истории открытия, свойствах, областях применения.

Рис. 1

Природные формы серы.

Верхний ряд – самородная сера, серный колчедан FeS_2 ангидрит $CaSO_4$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Нижний ряд – гипс пластинчатый, медный колчедан $CuFeS_2$, свинцовый блеск PbS с цинковой обманкой ZnS



Распространенность в природе.

Сера – 16-й по распространенности химический элемент в земной коре и 6-й – по содержанию в природных водах. Среднее содержание ее в земной коре составляет 0,05% по массе, в воде морей и океанов – 0,09%. Формы, в которых сера встречается в природе, чрезвычайно многообразны: самородная сера, сульфидные и сульфатные минералы (рис. 1).

Разведанные месторождения самородной серы содержат примерно 1,2 млрд т серы, месторождения углеводородов – свыше 5 млрд т. Источником серы в геологическом прошлом земли служили преимущественно продукты извержения вулканов, содержащие диоксид серы и сероводород. В кратере вулкана Иджен на острове Ява расположено большое горячее озеро серной кислоты, по берегам которого местные жители в очень тяжелых условиях добывают серу (рис. 2).

Сера содержится в каменном угле, сланцах, может входить в виде сложных сераорганических соединений в состав нефти. Различные соединения серы содержатся в природном и попутном газах.

Свойства серы. Сера и ее соединения существуют в твердом, жидком и газообразном состоянии (рис. 3).

Атомы серы обладают уникальной способностью образовывать устойчивые гомоцепи, т. е. цепи, состоящие только из атомов S. Сера образует несколько десятков как кристаллических, так и аморфных модификаций, отличающихся составом молекул и полимерных цепей, способом их упаковки и некоторыми свойствами. Наиболее известны три аллотропных ви-

доизменения серы: сера ромбическая, моноклинная, пластическая (рис. 4).

Из истории. Сера была известна человеку с древнейших времен – предположительно с IV века до нашей эры, она входила в состав курений для проведения религиозных обрядов (для изгнания злых духов) и «греческого огня», наводившего ужас на противников, в Средние века занимала важное место в арсенале алхимиков.

Рис. 2

Остров Ява. Адское озеро



В те же времена серу употребляли при изготовлении косметических и лекарственных мазей, ее жгли для отбеливания тканей и для борьбы с насекомыми. Добыча серы значительно увеличилась после того, как был изобретен черный порох, сера – обязательный его компонент.

Получение серы из минерального и углеводородного сырья.

Известно несколько методов получения серы из серных руд. При открытом способе добычи серы шагающий экскаватор снимает пласты пород, под которыми залегают руды. Взрывами рудный пласт дробят, после чего глыбы руды отправляют на обогатительную фабрику, а оттуда – на сероплавильный завод, где из концентрата извлекают серу.

Если сера залегает глубоко и в значительном количестве, то ее получают по методу Фраша (метод был внедрен в конце XIX века), предложившего плавить серу под землей и через скважины, подобные нефтяным, выкачивать ее на поверхность. Метод применяют в основном в США, Мексике и Украине.

Италия стала родиной автоклавного метода извлечения серы из руд (в 1859 г. Джузеппе Джилль получил патент). Усовершенствованный автоклавный метод используется и сейчас

Рис. 3

Агрегатные состояния серы

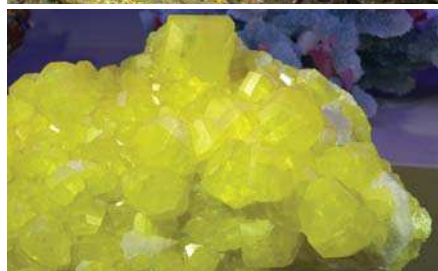


Рис. 4

Аллотропные формы серы

Ромбическая сера



Светло-желтый порошок

Моноклинная сера



Желтые иглы

Пластическая сера



Коричнево-желтая масса

во многих странах. Современные автоклавы – это огромные аппараты высотой с четырехэтажный дом.

Япония имеет значительные запасы серы вулканического происхождения. Около 80% мирового объема добываемых в мире колчеданов приходится на Китай.

Весьма перспективным является получение серы из битуминозных песков и глинистых нефтяных сланцев Канады, в которых более 2 млрд т серы.

Продолжает развиваться производство газовой серы из кислых газов, получаемых при очистке природного газа, сернистых нефтей, отходящих газов цветной металлургии и коксохимического производства.

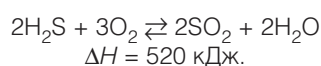
В настоящее время в мире производится в год более 70 млн т серы во всех формах.

С середины прошлого века начали интенсивно вовлекаться в переработку нефть и газ с повышенным содержанием сернистых соединений. Вероятное содержание серы в нефти и природном газе значительно превышает запасы природной серы. Побочным продуктом очистки угле-

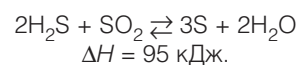
водородного сырья является кислый газ, который более чем наполовину состоит из сероводорода. Остальная часть включает диоксид углерода и небольшие количества серооксида углерода.

Выделенный кислый газ направляют на получение газовой серы (рис. 5). Самым эффективным методом производства серы из кислых газов в настоящее время является процесс Клауса, названный по имени английского химика Карла Клауса, запатентованного в 1883 г. способ получения серы путем окисления сероводорода. В настоящее время более 90% серы производится этим способом.

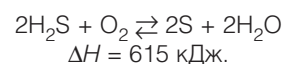
В модифицированном варианте окисление сероводорода проводят в две стадии – термическую и каталитическую. На термической стадии ведут пламенное окисление сероводорода воздухом со стехиометрическим количеством кислорода при 900–1350 °С. При этом часть сероводорода окисляется до диоксида серы:



На каталитической стадии идет реакция между сероводородом и диоксидом серы в присутствии катализатора – промотированного активного оксида алюминия при 220–250 °С:



Одновременно с таким двухстадийным образованием серы протекает реакция прямого окисления



Области потребления серы. Среди вещей, окружающих нас, мало таких, для изготовления которых не нужна была бы сера или ее соединения. Бумага и резина, эбонит и спички, ткани и лекарства, косметика и пластмассы, взрывчатка и краска, удобрения и ядохимикаты – вот далеко не полный перечень предметов и веществ, для производства которых необходима сера. Промышленный потенциал страны довольно полно определяется потреблением серы.

Основными потребителями серы являются заводы по производству минеральных удобрений и химическая промышленность. Более половины добываемой в мире серы идет на производство серной кислоты, роль которой в химической промышленности огромна – она сравнима с ролью хлеба в нашем питании.

Сера входит в состав простых и сложных минеральных удобрений, препаратов для борьбы с вредителями и др.

Опережение роста предложения серы на рынке по сравнению с потреблением стимулирует работы по расширению областей ее применения. Новыми областями использования серы могут стать дорожные и строительные материалы – сероасфальтобетон и серный бетон.

Производители и потребители серы в России. Основными производителями серы в России являются газоперерабатывающие предприятия, на долю которых приходится около 90%. Остальное приходится на нефтепереработку и металлургическое производство. Крупнейший производитель серы в России – ОАО «Газпром» (Астраханский и Оренбургский ГПЗ (рис. 5, 6)). Его доля на рынке серы РФ среди 12 компаний, владеющих мощностями по производству серы, составляет свыше 90%.

Основными потребителями серы являются компании – производители серной кислоты – 89,8%, целлюлозно-бумажная отрасль потребляет 6%, ме-

таллургия – 2,7%, все прочие отрасли около 2%.

В России основными потребителями серы являются компании, предприятия которых выпускают фосфорные минеральные удобрения: «Еврохим», «Фосагро», «Уралхим». Если говорить о зарубежных партнерах, то это государства, в больших масштабах производящие фосфорные минеральные удобрения, в первую очередь Марокко и Тунис.

Мировое производство и потребление серы. Динамика мирового производства, потребления, цен на серу имеет циклический характер, периоды циклов в международной торговле серой определяются сочетанием различных факторов: экономических, социально-политических, погодно-климатических.

Сейчас ситуация относительно стабильна, но некоторые факторы свидетельствуют о том, что ситуация может измениться и Россия может по ряду причин испытать большие трудности в реализации серы на внешние рынки.

Спрос на рынке серы со стороны российских потребителей и импортеров продукции, анализ факторов, влияющих на динамику производства серы, прогноз развития рынка серы в РФ – эти темы требуют специального обсуждения, поэтому им будут посвящены специальные статьи.

Альтернативные пути использования серы. В последнее десятилетие возрастающие объемы добычи серосодержащего углеводородного сырья (газ, нефть) и более глубокая очистка от серы продуктов их переработки начинают приводить к накоплению мировых запасов серы. В перспективе к 2019 г. ежегодный прирост складских запасов может составить 5 млн т. Россия не является исключением. Один из путей реализации этих запасов серы – это нахождение альтернативных областей ее применения в виде вяжущего. Важным фактором, влияющим на этот процесс, является количество используемой серы. Объемы должны быть на уровне сотен тысяч тонн. Такими областями являются строительная индустрия и дорожное строительство. И хотя исследования в этом направлении ведутся с 1970-х гг., вопросов не стало меньше. Это относится и к технологиям производства новых материалов, и к созданию оборудования для производства изделий.

Ниже приводится перечень основных проблем и короткие комментарии, в форме перечисления задач, которые следует решить. Каждая следующая

Рис. 5

Астраханский ГПЗ. Производство серы



статья будет посвящена анализу отдельных проблем, решений, предлагаемых российскими и зарубежными исследователями, их сопоставление и рекомендации.

1. Оптимизация технологии очистки углеводородных газов от кислых компонентов

1.1 Снижение затрат на очистку газа

Основные пути – правильный выбор абсорбентов, оптимизация технологических схем путем моделирования, использование эффективных добавок или смесей хемосорбентов, снижение потерь химреагентов за счет минимизации пенообразования, термического разложения при десорбции, побочных реакций и др.

1.2. Повышение селективности извлечения из газа H_2S в присутствии CO_2

В нормативных документах (СТО Газпром 089-2010) содержание CO_2 в очищенном природном газе ограничивается величиной 2,5% мольн. В то же время при очистке газа от H_2S в присутствии CO_2 растворами первичных и вторичных аминов достигается глубокая очистка от обеих примесей, что приводит к излишним затратам и ухудшению состава кислых газов, направляемых на получение серы методом Клауса. Поэтому в ряде случаев целесообразно подавить высокую скорость абсорбции CO_2 . Это может быть достигнуто за счет оптимизации технологического режима и состава хемосорбентов.

1.3 Ужесточение нормативных требований к содержанию серы в продуктах газопереработки

Требования к содержанию сернистых соединений в товарных продуктах (товарный газ, ШФЛУ, сжиженный углеводородный газ) ужесточаются, и возникает необходимость найти решения для выполнения нормативных требований. В частности, для природных газов, подаваемых в магистральный газопровод в соответствии с СТО Газпром 089-2010, впервые установлен показатель остаточного количества общей серы 30 мг/м³.

Для соблюдения новых нормативных требований необходимо:

- провести анализ аналитических методик и фактического распределения сернистых соединений в сырьевых и продуктовых потоках ГПЗ: товарный газ, этан, пропан, СПБТ;
- разработать решения по обеспечению нормативных требований по показателям содержания серы и сернистых соединений в продукции ГПЗ.

2. Повышение эффективности процесса Клауса – конверсии и селективности процесса

Обеспечение наибольшей эффективности процесса должно предусматриваться на стадии проектирования в зависимости от конкретных условий.

В частности, предусмотреть использование обогащенного кислородом дутья целесообразно при работе на сырье переменной состава (например, на НПЗ, куда поставляются разные партии сырья).

Интенсификация процесса за счет совмещения в одном адсорбере нескольких последовательных стадий (адсорбция – регенерация – охлаждение) сильно усложнит эксплуатацию и не

обеспечит более высокой эффективностью, чем процесс Клаус + Сульфрин.

Остаточное содержание COS и CS₂ в технологических газах ГПЗ после установки Клаус+Сульфрин невелико. На Астраханском ГПЗ, например, основные потери приходится на долю парового и капельного уноса серы из-за нарушения режима переключения адсорбентов. В других случаях, например для условий НГМК, потери серы в виде COS и CS₂ могут быть преобладающими, и их следует снизить в первую очередь.

Основные задачи, которые следует решать для ликвидации проблем процесса Клауса: повышение эффективности термической ступени (за счет обогащения кислородом, применения дополнительной ступени, рециркуляции, модернизации оборудования), изменение температурного режима каталитической ступени (за счет повышения конверсии COS и CS₂ при изменении условий), увеличение количества реакторов и их модернизация, разработка новых или совершенствование применяемых катализаторов.

3. Совершенствование системы доочистки отходящих газов установки Клауса

В настоящее время разработано и применяется в промышленности множество процессов доочистки хвостовых газов Клауса. Все методы доочистки направлены на улучшение экологии и значительно удорожают процесс производства серы. При этом вклад выбросов от установок Клауса в общий объем вредных выбросов от всех производств не всегда является преобладающим. Например, выбросы SO₂ от промышленных сооружений могут быть соизмеримы или даже превышать таковые от установок Клауса. Поэтому решение о выборе процесса доочистки должно приниматься с учетом объемов выбросов от всех источников и на основании имеющихся законодательных или нормативных документов.

Что касается дилеммы – SCOT или Сульфрин, то следует отметить, что гарантированная степень извлечения серы для процесса SCOT 99,8% , а достигаемая на практике для хорошо организованного процесса Сульфрин – 99,4%. При этом процесс SCOT намного дороже процесса Сульфрин и не лишен недостатков, снижающих его эффективность:

- при восстановлении отходящих газов Клауса образуется аммиак, а при охлаждении восстановленного газа конденсируется большое количество насыщенной сероводородом воды (примерно 0,5т H₂O на 1 т серы);

Рис. 6

Оренбургский ГПЗ. Производство серы



- конденсационную воду отдувают паром и отпаренный сероводород с примесью аммиака направляют на сжигание;

- проблема утилизации отпаренной воды требует отдельного решения.

Таким образом, из-за чрезвычайной сложности и дороговизны (в капитальных затратах и в эксплуатации) процесс SCOT может быть альтернативой Сульфрину только в крайних случаях, например когда установка Клауса является единственным источником вредных выбросов; находится в густонаселенном районе; приходится платить огромные штрафы за выбросы и по нормам ПДВ требуется обязательное снижение выбросов сернистых соединений.

На сегодняшний день первоочередной задачей является повышение эффективности процесса Сульфрин:

- путем гидрирования сераорганических соединений перед установкой Сульфрин;

- тонкого регулирования соотношения подаваемых в печь Клауса потоков кислый газ/воздух (точность регулирования – не менее ±0,5%);

- оптимизации режима адсорбции и применения более активных катализаторов при доочистке.

4. Совершенствование узла дегазации серы

Основная задача – отказ от применения аммиачного катализатора, способствующего образованию полисульфидов аммония и четырехсернистого азота, отрицательно влияющих

на качество серы, сократить время дегазации при одновременном повышении качества серы и минимальных затратах на реконструкцию узла дегазации.

Важно выбрать лучший из предложенных различных вариантов процесса дегазации серы: на установках непрерывного или периодического действия, предусматривающий снижение расхода аммиака как катализатора или исключающий его подачу, с различными видами и методами подачи продувочных газов, требующий серьезной реконструкции действующих установок или основанный на имеющемся оборудовании.

5. Товарные формы серы, ассортимент и повышение качества

Основные задачи: разработать и реализовать программу выпуска оптимального ассортимента товарных форм серы – увеличения объемов производства гранулированной и жидкой серы, снижения объемов производства комовой серы (которая уже не удовлетворяет требованиям потребителей); следует наладить выпуск на ГПЗ молотой серы, усовершенствовать технологию производства гранулированной серы с целью снижения ее себестоимости и повышения качества.

6. Технологии долгосрочного хранения серы в рамках решения экологических проблем

С учетом длительных сроков реализации технических решений по утилизации серы, необходимо рассмотреть



целесообразность применения бес-срочного хранения серы, например в хранилищах курганного типа или заглубленных хранилищах, рассмотреть другие направления решения проблем утилизации кислых газов и снижения выбросов сернистых соединений.

ООО «Промтехпроект» разработан проект «Создание опытно-промышленного полигона по бессрочному хранению серы для мониторинга влияния серы на окружающую среду», необходимо отработать технологии длительного хранения серы и нормативной базы, выбрать оптимальную схему хранения для конкретного предприятия.

7. Применение серы в строительной индустрии

Для реализации промышленного применения серы в строительной индустрии необходимо расширение опытных испытаний серобетона, сероасфальтобетона. В перспективе на их

изготовление могут уходить такие же объемы серы, как сегодня на производство фосфатов. Стройматериалы с добавлением серы обладают высокими прочностными характеристиками, повышенной износостойкостью, коррозионно- и химической стойкостью, низкой водопроницаемостью, высокой устойчивостью к резким перепадам температур, они экономичны и экологически безопасны. Эти выводы сделаны на основе опыта их применения в США, Канаде, Франции и Польше, а также в Японии и Южной Корее.

Открыв эту новую сферу применения серы в строительной индустрии можно резко увеличить спрос на серу внутри страны. По словам А.Б. Миллера: «Разработаны технологии модификации асфальта на основе серы, которые позволяют увеличить прочность и пластичность асфальта, продлить межремонтные сроки дорог до 5–7 лет со значительным экономиче-

ским эффектом для дорожного строительства».

С учетом отсутствия нормативной базы для развития данного направления требуется разработка и принятие необходимых ГОСТов, а также отладка производства модифицированной серы и серобетона.

8. Альтернативные источники газовой серы

Основными альтернативными источниками попутной серы являются содержащие SO₂ дымовые газы предприятий цветной металлургии и теплоэнергетики. В настоящее время в РФ утилизируется очень незначительный объем этих газов, основное количество сбрасывается в атмосферу.

На данном этапе представляется целесообразным совместно с профильными НИИ уточнить или разработать программу по утилизации серы из сернистого ангидрида этих газов. [НГХ](#)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия: Учеб. М.: Издательский центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2013. — 402 с.
2. Николаев В.В., Бусыгина Н.В. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа. — М.: Недра, 1998. — 184 с.
3. Афанасьев А.И., Стрючков В.М., Подлегаев И.И., Кисленко Н.Н. и др. Технология переработки сернистого природного газа: Справ. / Под ред. А.И. Афанасьева. — М.: Недра, 1993. — 152 с.
4. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. — М.: Химия, 1992. — 272 с.
5. Сингалов Ю.А., Карчевский С.Г., Теляшев Р.Г. Элементарная сера. Состояние, проблемы и направления развития // Сера, высокосернистые соединения и композиции на их основе. — Уфа: ГУП ИНХС РБ, 2010. — 136 с.
6. Босняцкий Г.П. Природный газ и сероводород: Справ. пособ. — М.: Газоил пресс, 1998. — 222 с.
7. Брагинский О.Б. Нефтегазовый комплекс мира. — М.: Нефть и газ, 2006. — 636 с.
8. Бухгалтер Э.Б., Голубева И.А., Лыков О.П. и др. Экология нефтегазового комплекса. Учеб. пособ. / Под ред. А.И. Владимировой, В.В. Ремизова. — М.: ГУП изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. В 2 т.: Т. I. — 2003. — 416 с. Т. II. — 2007. — 531 с.
9. Аджиев А.Ю., Ясян Ю.П., Борушко-Горняк Ю.Н., Монахов Н.В. Современные технологии очистки сероводородсодержащих углеводородных газов: Учеб. пособ. — Краснодар, 2002. — 54 с.
10. Лapidус А.Л., Голубева И.А. Газовая сера в России: проблемы и перспективы // Газохимия № 3–4 (19–20), 2011. С. 61–73.
11. Королев Е.В., Прошин А.П., Ерофеев В.Г. и др. Строительные материалы на основе серы. — Пенза: ПГУАС; Саранск: МГУ им. Огарева, 2003. — 372 с.

PROBLEMS OF GAS SULPHUR PRODUCTION AND UTILIZATION IN RUSSIA, WAYS OF SOLUTIONS

Golubeva I.A., Prof., Department of Gaschemistry, Russian State University by I.M. Gubkin (Leninskiy Ave., 65, Corp. 1, Moscow, 119991, Russia). E-mail: golubevaia@gmail.com.

ABSTRACT

An analysis of the main problems of the gas sulfur production in Russia is made including desulphurization of natural gas and extraction of acid gas, Claus process with afterpurification of the off-gas and sulfur degasification, production of the commodity forms of sulfur. Problems of the sulfur market, influence of different factors on the supply-demand balance and sulfur price formation, new spheres of her usage mainly in the construction industry are also considered.

Keywords: sulfur, chemisorptions, alkanolamine, Claus process, afterpurification, degasification, sulfur market, construction industry.

REFERENCES

1. Lapidus A.L., Golubeva I.A., Zhagfarov F.G. *Gazokhimiya* [Gaschemistry]. Moscow, RGU publishing center of the oil and gas of I.M. Gubkin, 2013, p. 402.
2. Nikolaev V.V., Busygin N.V. *Osnovnyie protsessyi fizicheskoy i fiziko-khimicheskoy pererabotki gaza* [The Main processes of physical and physicochemical recycling of gas]. Moscow, Subsoil Publ., 1998, p. 184.
3. Afanasyev A.I., Stryuchkov V. M., Podlegayev I.I., Kislenco N.N. etc. *Tekhnologiya pererabotki sernistogo prirodnogo gaza* [The technology of recycling of natural sulfurous gas]. Moscow, Subsoil Publ., 1993, p. 152.
4. Grunvald V. R. *Tekhnologiya gazovoy seriy* [The technology of sulfur gas]. Moscow, Chemistry Publ., 1992, p. 272.
5. Singalov Y.A., Karchevsky S.G., Telyashev R.G. *Sera, vysokosernistyye soedineniya i kompozitsii na ikh osnove* [The Sulfur, high-sulphurous compounds and compositions on their foundation]. Ufa, INHS RB Publ., 2010, p. 136.
6. Bosnyatsky G. P. *Prirodny gaz i serovodород* [The Natural gas and hydrogen sulfide]. Moscow, Gazoil press Publ., 1998, p. 222.
7. Braginsky O.B. *Neftegazovyy kompleks mira* [The Oil and gas complex of the world]. Moscow, Oil and gas Publ., 2006, p. 636.
8. Buhgalter E.B., Golubeva I.A., Lykov O. P., etc. *Ekologiya neftegazovogo kompleksa* [The ecology of the oil and gas Complex]. Moscow, RGU publishing center of the oil and gas of I.M. Gubkin, Vol. I, 2003, p. 416. Vol. II, 2007, p. 531.
9. Adzhiyev A.Yu., Yasyan Y.P., Y.N. Borushko-Gorniyak, Monahov N. V. *Sovremenniy tekhnologii ochistki serovodородsoderzhashchikh yglevodородnykh gazov* [The modern technologies of cleaning of hydrocarbonic gases contain sulphuretted hydrogen]. Krasnodar, 2002, p. 54.
10. Lapidus A.L., Golubeva I.A. *Gazovaya sera v Rossii: problemy i perspektivy* [The Gas sulfur in Russia: problems and perspectives]. *Gazokhimiya* [Gaschemistry], 2011, no. 3–4 (19–20), pp. 61–73.
11. Korolev E.V., Proshin A.P., Erofeev V. G., etc. *Stroitel'nyie materialy na osnove seriy* [The Sulfur's construction materials]. Penza, PGUAS Publ., Saransk, Ogarev MSU Publ., 2003, p. 372.