

L. MÖLDER, A. ELENURM, H. TAMVELIUS

## DAS PROGNOSTIZIEREN DER TRANSFORMATION VON SCHWEFELVERBINDUNGEN IM UMLAUFWASSER DES HYDRAULISCHEN ASCHENAUSTRAGES DER BRENNSCHIEFERINDUSTRIE

In einem vorangehenden Artikel [1] der Autoren wurden kinetische Gesetzmäßigkeiten der Umwandlungsreaktionen der in den festen Rückständen der thermischen Verarbeitung des Brennschiefers Kukersit befindlichen Schwefelverbindungen untersucht. Es wurde festgestellt, daß unter den für hydraulischen Aschenaustrag charakteristischen Bedingungen (alkalisches Medium, Luftzutritt) die Hydrolyse und weitere Oxydation des entstandenen Hydrosulfids in flüssiger Phase als grundlegender Verlauf der Umwandlung vom Kalziumsulfid dienen. Die Oxydation des Hydrosulfids erfolgt in zwei parallelen Reaktionen unter der Bildung von Thiosulfat und Sulfat. Bei allen wirklich verlaufenden Regimen der Oxydation umwandelt sich mehr als die Hälfte des Hydrosulfids in Thiosulfat, das sich in alkalischer Lösung als eine ziemlich stabile Schwefelverbindung erweist. Das Eisensulfid hydrolysiert praktisch nicht, oxydiert aber im festen Phase zu Thiosulfat und Sulfat. Im Vergleich mit der Oxydation in flüssiger Phase ist die Reaktionsgeschwindigkeit in fester Phase gering.

Der vorliegende Artikel ist der mathematischen Darstellung des Zustandes von Schwefelverbindungen im Umlaufwasser des hydraulischen Aschenaustrages geweiht.

### Das allgemeine Modell

Nehmen wir an, daß das hydraulische Aschenaustragsystem beim stationären Regime arbeitet, d.h. daß man dieses als ein chemischer Reaktor mit idealem Mischen besehen kann. In diesem Falle müssen die entstehenden und oxydierenden Mengen des Hydrosulfids gleichwertig sein.

Betrachten wir zunächst grundlegende mathematische Abhängigkeiten für die Berechnung von Mengen der entstehenden Sulfate und Thiosulfate, Konzentrationen des Hydrosulfids im Wasser und Umwandlungsgrad der Sulfide.

Schreiben wir auf die kinetischen Gleichungen für die Reaktionen, die im System des hydraulischen Aschenaustrages verlaufen:

1. Die Oxydation des festen FeS mit gleichzeitiger Bildung vom Thiosulfat und Sulfat:

$$-\frac{d[A_F]}{d\tau} = (k_1 + k_2)[A_F], \quad (1)$$

$$\frac{d[B_F]}{d\tau} = k_1[A_F], \quad (2)$$

$$\frac{d[C_F]}{d\tau} = k_2[A_F]. \quad (3)$$

2. Die Hydrolyse des festen CaS:

$$-\frac{d[A_C]}{d\tau} = \frac{d[A_L]}{d\tau} = k_3[A_C]. \quad (4)$$

3. Die Oxydation des gelösten Hydrosulfids mit gleichzeitiger Bildung vom Thiosulfat und Sulfat:

$$-\frac{d[A_L]}{d\tau} = (k_{31} + k_{32})[A_L], \quad (5)$$

$$\frac{d[B_L]}{d\tau} = k_{31}[A_L], \quad (6)$$

$$\frac{d[C_L]}{d\tau} = k_{32}[A_L]. \quad (7)$$

Finden wir den Umwandlungsgrad vom FeS  $\varphi_F$  und die Schwefelmenge in Form vom FeS nach  $\tau$  Stunden Kontaktzeit des festen Stoffes mit Umlaufwasser:

$$\varphi_F = \frac{(k_1 + k_2)\tau}{1 + (k_1 + k_2)\tau}, \quad (8)$$

$$[A_F] = \frac{[A_F]_0}{1 + (k_1 + k_2)\tau}, \quad (9)$$

wobei der Index "o" das Anfangsmoment ( $\tau = 0$ ) des Aufenthaltes vom Material im Kontakt mit Umlaufwasser bezeichnet.

Allständlicher Zuwachs der Konzentrationen von Thiosulfat- und Sulfatschwefel als Oxydationsprodukte des FeS im Umlaufwasser (gleichwertig mit den Mengen der Schwefelformen die aus dem FeS pro Stunde entstehen):

$$[B_F] = \frac{[A_F]_o k_1 \tau}{1 + (k_1 + k_2) \tau}, \quad (10)$$

$$[C_F] = \frac{[A_F]_o k_2 \tau}{1 + (k_1 + k_2) \tau}. \quad (11)$$

Der Umwandlungsgrad vom CaS  $\varphi_C$  und die Menge des Schwefels im Form vom CaS nach dem Aufenthalt des festen Stoffes im Kontakt mit Umlaufwasser während des Zeitabschnittes  $\tau$  Stunden sind folgende:

$$\varphi_C = \frac{k_3 \tau}{1 + k_3 \tau}, \quad (12)$$

$$[A_C] = \frac{[A_C]_o}{1 + k_3 \tau}. \quad (13)$$

Allständlicher Zuwachs der Konzentrationen von Thiosulfat- und Sulfatschwefel als Oxydationsprodukte des Hydrosulfids im Umlaufwasser:

$$[B_L] = \frac{k_{31}}{k_{31} + k_{32}} \cdot \frac{[A_C]_o k_3 \tau}{1 + k_3 \tau}, \quad (14)$$

$$[C_L] = \frac{k_{32}}{k_{31} + k_{32}} \cdot \frac{[A_C]_o k_3 \tau}{1 + k_3 \tau}. \quad (15)$$

Der allgemeine allständige Zuwachs der Konzentrationen von Thiosulfat- (B) und Sulfatschwefel (C) ist entsprechend:

$$[B] = [B_F] + [B_L], \quad (16)$$

$$[C] = [C_F] + [C_L]. \quad (17)$$

Die Gleichgewichtskonzentration der Ionen  $\text{SH}^-$  im Wasser wird aus der Bilanz des im Zeitabschnitt entstehenden und oxydierenden Hydrosulfids bestimmt:

$$[A_L] = \frac{k_3}{k_{31} + k_{32}} \cdot \frac{[A_C]_0 \tau}{1 + k_3 \tau} \quad (18)$$

oder

$$[A_L] = \frac{k_3 \tau [A_C]}{k_{31} + k_{32}} \quad (19)$$

### Der Zustand der Schwefelverbindungen im Umlaufwasser

Mit Hilfe vom obenangeführten Modell analysierten die Autoren des vorliegenden Artikels die Gesetzmäßigkeiten der Verteilung vom Sulfidschwefel des festen Rückstandes zwischen verschiedenen Schwefelverbindungen bei einigen aufgegebenen Regimen des hydraulischen Aschenauswurfes.

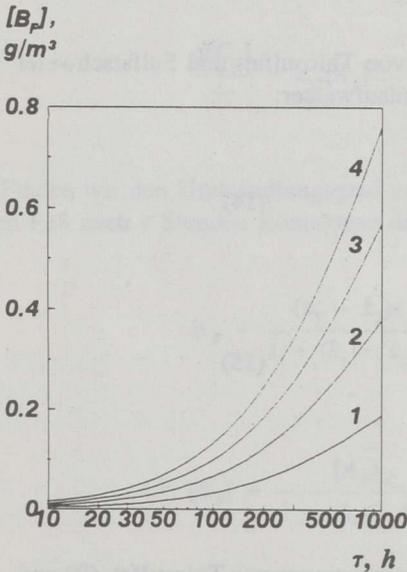


Abb. 1.  $[B_F]$  in Abhängigkeit von  $\tau$  bei  $20^\circ\text{C}$  und  $p_F = 0,5 \%$ . Die Beziehung  $G/V$ ,  $\text{kg}/\text{m}^3 \text{ h}$   
1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4

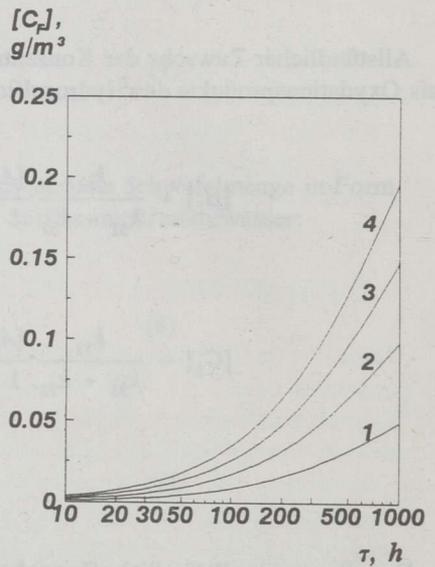


Abb. 2.  $[C_F]$  in Abhängigkeit von  $\tau$  bei  $20^\circ\text{C}$  und  $p_F = 0,5 \%$ . Die Bezeichnung der Kurven: siehe Abb. 1

Die Konzentrationen (allständlicher Zuwachs) der Schwefelverbindungen wurden in Abhängigkeit von den folgenden eingeführten Parametern angegeben: spezifischer Verbrauch des festen Rückstandes (Verhältnis  $G/V$ ) und der Gehalt an CaS und FeS in denen, die Temperatur, die Verweilzeit des Rückstandes in "aktiver" Zone des Bassins. In den Ausrechnungen wurden die von den Autoren im vorigen Artikel [1] angeführten Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeiten gebraucht. Anschließend wird eine zusammenfassende Übersicht über die erhaltenen Resultate gegeben.

Bei der konstanten Temperatur ist der allständige Zuwachs des Thiosulfat- und Sulfatschwefels als Resultat der Oxydation vom FeS mit dem Verhältnis von Asche zu Wasser ( $G/V$ ) und der Konzentration vom Aschenschwefel im Wasser als FeS ( $p_F$ ) proportional. Die Verlängerung der Verweilzeit der Asche in "aktiver" Zone des Bassins ruft eine gesetzmäßige Zunahme sowohl von  $[B_F]$  als auch von  $[C_F]$  hervor, jedoch hat die Abhängigkeit von der Zeit eine mehr komplizierte Wesenart (Abb. 1 und 2). Die Temperatursteigerung begünstigt die Geschwindigkeit der Oxydation vom FeS (Abb. 3).

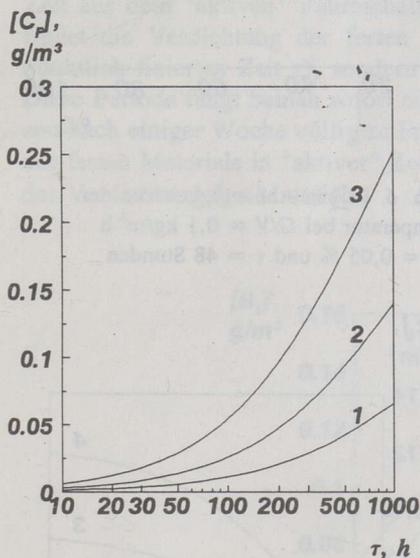


Abb. 3.  $[C_F]$  in Abhängigkeit von  $\tau$  bei  $G/V = 0,2 \text{ kg/m}^3 \text{ h}$  und  $p_F = 0,5 \%$ . Die Temperaturen: 1 -  $10^\circ\text{C}$ , 2 -  $30^\circ\text{C}$ , 3 -  $50^\circ\text{C}$

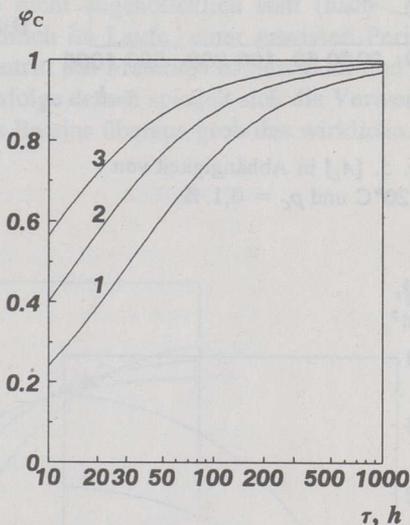


Abb. 4. Der Umwandlungsgrad vom CaS ( $\varphi_C$ ) in Abhängigkeit von  $\tau$ . Die Bezeichnung der Kurven: siehe Abb. 3

Der Hydrolysegrad vom CaS nimmt sowohl mit der Temperatursteigerung als auch mit Verlängerung der Verweilzeit der Asche in "aktiver" Zone des Bassins zu (Abb. 4). Die Gleichgewichtskonzentration des Hydrosulfids im Wasser  $[A_1]$  hängt natürlich von  $G/V$ ,  $p_C$  und  $\tau$  ab (Abb. 5). Die Steigerung der Temperatur begünstigt regelmäßig die Abnahme der Konzentration vom Hydrosulfidschwefel (Abb. 6).

Bei der konstanten Temperatur ist der von der Oxydation vom Hydrosulfid verursachte Zuwachs des Thiosulfat- und Sulfatschwefels auch mit  $G/V$  und Konzentration des Schwefels der Asche in Form vom CaS ( $p_C$ ) proportional. Die Verlängerung der Verweilzeit von Asche in der "aktiver" Zone des Bassins erhöht

sowohl den Wert von  $[B_L]$  als auch von  $[C_L]$  (Abb. 7 und 8).

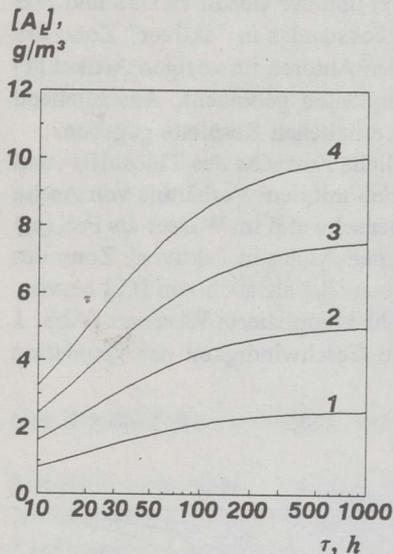


Abb. 5.  $[A_L]$  in Abhängigkeit von  $\tau$  bei 20°C und  $p_C = 0,1 \%$

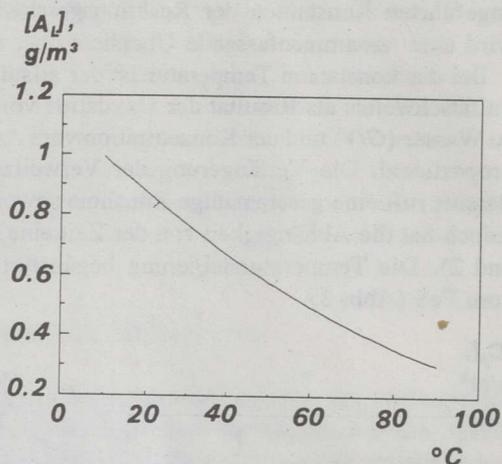


Abb. 6.  $[A_L]$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei  $G/V = 0,1 \text{ kg/m}^3 \text{ h}$   $p_C = 0,05 \%$  und  $\tau = 48$  Stunden

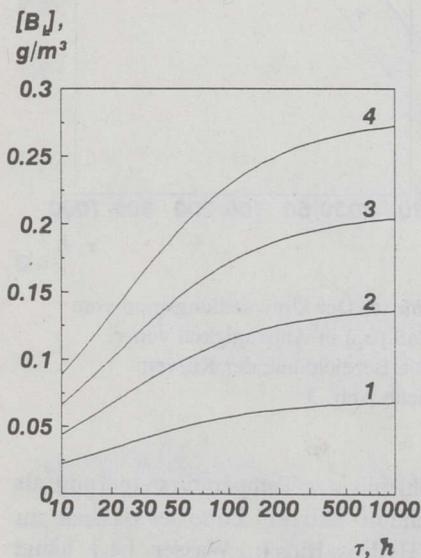


Abb. 7.  $[B_L]$  in Abhängigkeit von  $\tau$  bei 20°C und  $p_C = 0,1 \%$ , Die Bezeichnung der Kurven: siehe Abb. 1

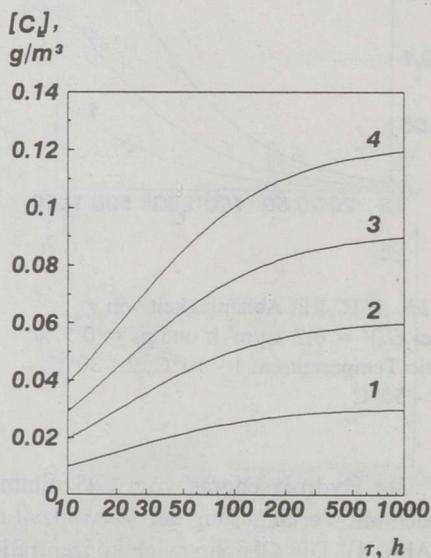


Abb. 8.  $[C_L]$  in Abhängigkeit von  $\tau$  bei 20°C und  $p_C = 0,1 \%$ , Die Bezeichnung der Kurven: siehe Abb. 1

Die Temperatursteigerung beschleunigt die Oxydation vom Hydrosulfid, aber bei hohen Temperaturen vermindert sich der Anteil des Thiosulfats im Gesamtprodukt so, daß die Kurven  $[B_L]$  der Abhängigkeit von der Zeit sich schneiden können (Abb. 9). Bei der Behandlung der enthaltenen Resultate als glaubwürdige soll man auf die folgende Tatsache Rücksicht nehmen, daß dieses Modell voraussichtlich als ein System mit stationärem Regime behandelt wird. Doch kann diese Voraussetzung ziemlich weit von der Wirklichkeit sein. Im realen System verteilen sich die Temperatur und die Konzentration der reagierenden Stoffe in der Ausdehnung des Rauminhalts vom Bassin ungleichmäßig. Außerdem verändern sich die Temperatur, die Absorptionsbedingungen für den Luftsauerstoff und die Menge der Wasserphase (jahrzeitliche Bilanz der atmosphärischen Niederschläge) im Laufe der Zeit. Das Modell hat noch die Voraussetzung, daß der nicht in Reaktion eingegangene Rückstand und die Reaktionsprodukte kontinuierlich aus dem System entfernt werden. Das gilt einigermaßen nur für die feste Phase die sich im Laufe der Zeit als eine dichte Schicht auf dem Boden des Bassins formiert und dadurch nach einiger Zeit aus dem "aktiven" Rauminhalt des Bassins ausgeschaltet worden ist. Jedoch findet die Verdichtung der festen Phase nicht augenblicklich statt (nach einer pünktlich fixierten Zeit  $\tau$ ), sondern allmählich im Laufe einer gewissen Periode. Diese Periode fängt beinahe sofort nach Eintritt des Materials in Bassin an und geht erst nach einiger Woche völlig zu Ende. Infolge dessen spiegelt sich die Verweilzeit des festen Materials in "aktiver" Zone des Bassins überaus grob das wirkliche Bild der Verdichtung des Materials.

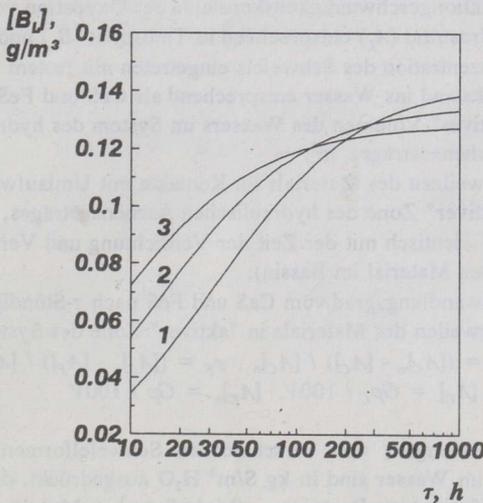


Abb. 9.  $[B_L]$  in Abhängigkeit von  $\tau$  bei  $G/V = 0,2 \text{ kg/m}^3 \text{ h}$   
und  $p_c = 0,1 \%$ . Die Bezeichnung der Kurven: siehe Abb. 3

Die gelösten Schwefelverbindungen sammeln sich im Wasser innerhalb ziemlich andauernder Periode an. Das Gleichgewicht im System wird sich nur nach dem Erreichen der Sättigungskonzentration verwirklicht. Im Wasser existieren gleichzeitig viele Ionen, weswegen ein Versuch theoretisch die Löslichkeit vorauszusagen keinen Sinn hat. Nur die Konzentration von Thiosulfat- und Sulfationen, die im System

während der Zeiteinheit entstehen, kann man einigermaßen richtig abschätzen.

Außerdem sind die vorhandenen Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die unter den Bedingungen der völligen Sättigung des Wassers mit Sauerstoff und beim mäßigen Mischen bestimmt worden sind, in die anderen Bedingungen nicht übertragbar.

Ungeachtet der Tatsache, daß das vorgeschlagene Modell nur annähernd das reale System des hydraulischen Aschenaustrages schildert, ist es möglich dadurch doch nützliche Information über das Niveau der Konzentrationen von schädlichen Schwefelverbindungen im Umlaufwasser zu bekommen.

Damit erweist es sich für möglich die ökologische Gefährlichkeit solcher Systeme abzuschätzen.

### Bezeichnungen

- $A, B$  und  $C$  - entsprechend Sulfid-, Thiosulfat- und Sulfatschwefel;  
 $A_C, A_F$  und  $A_L$  - Schwefel in Form vom CaS, FeS und gelösten Hydrosulfid  $\text{SH}^-$ ;  
 $B_F$  und  $B_L$  - Thiosulfatschwefel, entstanden aus  $A_F$  und  $A_L$  ;  
 $C_F$  und  $C_L$  - Sulfatschwefel, entstanden aus  $A_F$  und  $A_L$  ;  
 $G$  - Menge des in System hydraulischen Aschenaustrages eingetretenen festen Rückstandes, kg/h;  
 $k_1$  und  $k_2$  - Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Oxydation vom festen FeS ( $A_F$ ) entsprechend in Thiosulfat ( $B_F$ ) und Sulfat ( $C_F$ );  
 $k_3$  - Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion der Hydrolyse vom festen CaS ( $A_C$ );  
 $k_{31}$  und  $k_{32}$  - Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Oxydation vom gelösten Hydrosulfid ( $A_L$ ) entsprechend in Thiosulfat ( $B_L$ ) und Sulfat ( $C_L$ );  
 $p_C$  und  $p_F$  - Konzentration des Schwefels eingetreten mit festem Rückstand ins Wasser entsprechend als CaS und FeS, %;  
 $V$  - "aktives" Volumen des Wassers im System des hydraulischen Aschenaustrages,  $\text{m}^3$ ;  
 $\tau$  - Verweilzeit des Materials im Kontakte mit Umlaufwasser in "aktiver" Zone des hydraulischen Aschenaustrages, h ( $\tau$  - identisch mit der Zeit der Verdichtung und Verhärtung vom festen Material im Bassin);  
 $\varphi_C$  und  $\varphi_F$  - Umwandlungsgrad vom CaS und FeS nach  $\tau$ -Stündigen Verweilen des Materials in "aktiver" Zone des Systems;  
 $\varphi_C = ([A_C]_0 - [A_C]) / [A_C]_0$ ;  $\varphi_F = ([A_F]_0 - [A_F]) / [A_F]_0$ ,  
wo  $[A_C] = G p_C / 100V$ ,  $[A_C]_0 = G p / 100V$

Die Konzentrationen (Mengen) von verschiedenen Schwefelformen und die stündigen Zunahmen von denen im Wasser sind in  $\text{kg S/m}^3 \text{H}_2\text{O}$  ausgedrückt, die Geschwindigkeitskonstanten für die Flüssigphase-Reaktion -  $(\text{Mol} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^3 / \text{Mol} \cdot \text{S} \cdot \text{h}) \equiv \text{h}^{-1}$ , für die Reaktionen in fester Phase -  $(\text{Mol} \cdot \text{S} / \text{Mol} \cdot \text{S} \cdot \text{h}) \equiv \text{h}^{-1}$ .

SCHRIFTUM

- 1. Elenurm A., Mölder L., Rohla I. Die Hydrolyse und Oxydation von Eisen- und Kalziumsulfiden im Wassermedium // Oil Shale. 1992. Bd. 9. Nr. 4. S. 336-345.

Institut für die Chemie  
 der Estnischen Akademie  
 der Wissenschaften  
 Tallinn, Estland

Eingegangen am 15.06.92.

1992	1992
1991	1991
1990	1990
1989	1989
1988	1988
1987	1987
1986	1986
1985	1985
1984	1984
1983	1983
1982	1982
1981	1981
1980	1980
1979	1979
1978	1978
1977	1977
1976	1976
1975	1975
1974	1974
1973	1973
1972	1972
1971	1971
1970	1970
1969	1969
1968	1968
1967	1967
1966	1966
1965	1965
1964	1964
1963	1963
1962	1962
1961	1961
1960	1960
1959	1959
1958	1958
1957	1957
1956	1956
1955	1955
1954	1954
1953	1953
1952	1952
1951	1951
1950	1950
1949	1949
1948	1948
1947	1947
1946	1946
1945	1945
1944	1944
1943	1943
1942	1942
1941	1941
1940	1940
1939	1939
1938	1938
1937	1937
1936	1936
1935	1935
1934	1934
1933	1933
1932	1932
1931	1931
1930	1930
1929	1929
1928	1928
1927	1927
1926	1926
1925	1925
1924	1924
1923	1923
1922	1922
1921	1921
1920	1920
1919	1919
1918	1918
1917	1917
1916	1916
1915	1915
1914	1914
1913	1913
1912	1912
1911	1911
1910	1910
1909	1909
1908	1908
1907	1907
1906	1906
1905	1905
1904	1904
1903	1903
1902	1902
1901	1901
1900	1900