

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 φ_F und die Schwefelmenge in Form vom FeS nach τ 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 φ_C und die Menge des Schwefels im Form vom CaS nach dem Aufenthalt des festen Stoffes im Kontakt mit Umlaufwasser während des Zeitabschnittes τ 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 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.

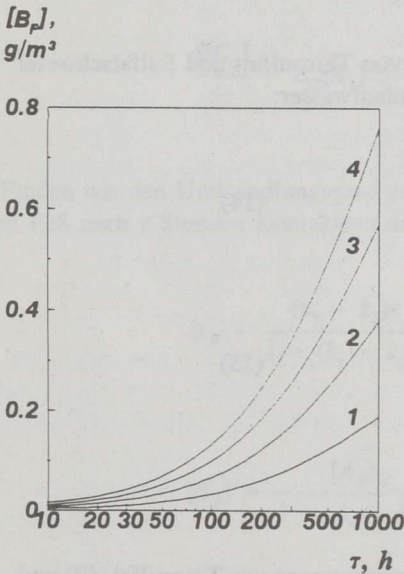


Abb. 1. $[B_F]$ in Abhängigkeit von τ bei 20°C und $p_F = 0,5\%$. Die Beziehung G/V , $\text{kg/m}^3 \text{ h}$
1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4

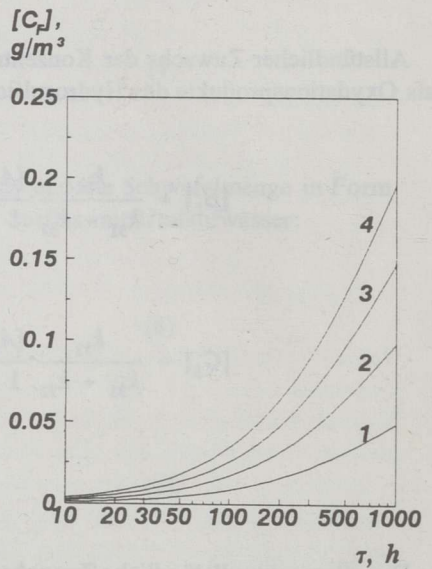


Abb. 2. $[C_F]$ in Abhängigkeit von τ bei 20°C und $p_F = 0,5\%$. Die Bezeichnung der Kurven: siehe Abb. 1

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).

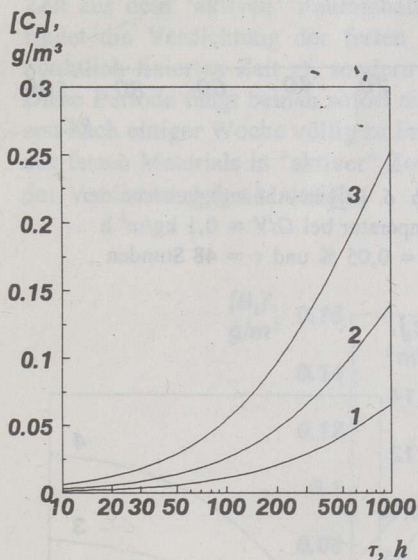


Abb. 3. $[C_F]$ in Abhängigkeit von τ bei $G/V = 0,2 \text{ kg/m}^3 \text{ h}$ und $p_F = 0,5 \%$. Die Temperaturen: 1 - 10°C , 2 - 30°C , 3 - 50°C

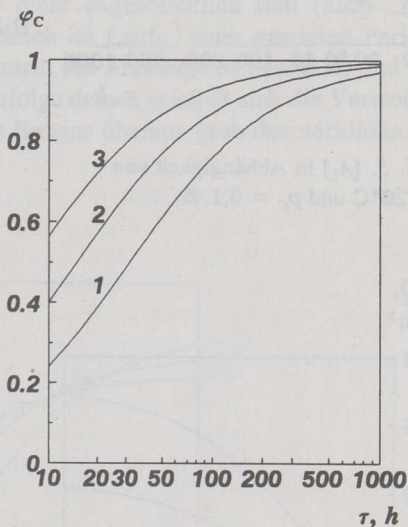


Abb. 4. Der Umwandlungsgrad vom CaS (φ_C) in Abhängigkeit von τ . Die Bezeichnung der Kurven: siehe Abb. 3

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 τ 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).

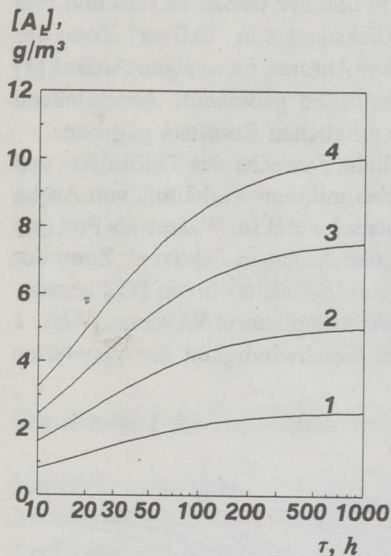


Abb. 5. $[A_L]$ in Abhängigkeit von τ bei 20°C und $p_C = 0,1 \%$

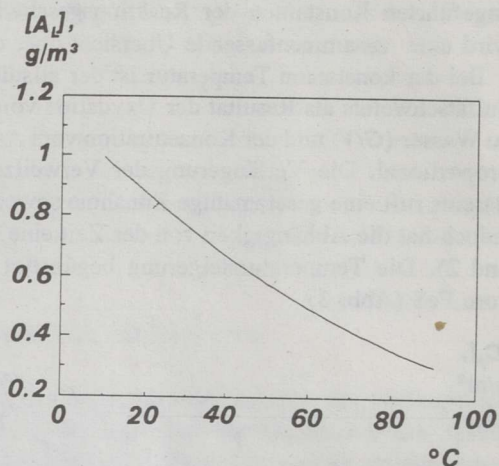


Abb. 6. $[A_L]$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei $G/V = 0,1 \text{ kg/m}^3 \text{ h}$ $p_C = 0,05 \%$ und $\tau = 48$ Stunden

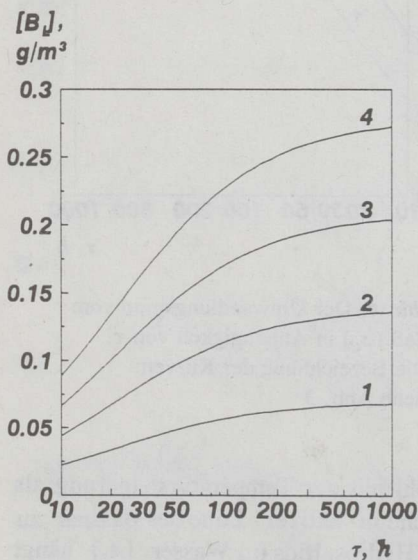


Abb. 7. $[B_L]$ in Abhängigkeit von τ bei 20°C und $p_C = 0,1 \%$, Die Bezeichnung der Kurven: siehe Abb. 1

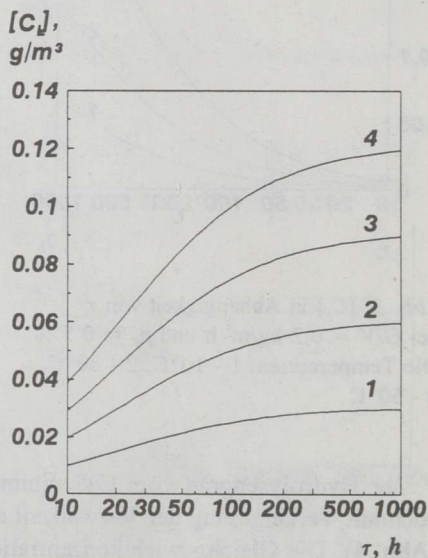


Abb. 8. $[C_L]$ in Abhängigkeit von τ bei 20°C und $p_C = 0,1 \%$, Die Bezeichnung der Kurven: siehe Abb. 1

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 τ), 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.

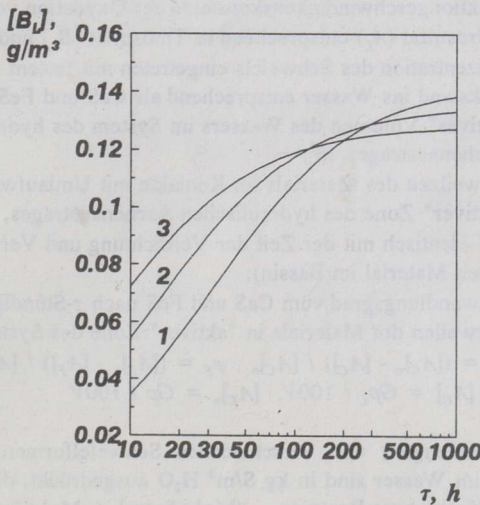


Abb. 9. $[B_L]$ in Abhängigkeit von τ bei $G/V = 0,2 \text{ kg/m}^3 \text{ h}$ und $p_c = 0,1 \%$. Die Bezeichnung der Kurven: siehe Abb. 3

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 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, m^3 ;
 τ - Verweilzeit des Materials im Kontakte mit Umlaufwasser in "aktiver" Zone des hydraulischen Aschenaustrages, h (τ - identisch mit der Zeit der Verdichtung und Verhärtung vom festen Material im Bassin);
 φ_C und φ_F - Umwandlungsgrad vom CaS und FeS nach τ -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.