

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.3.08>

UDC 662.67 : 661.851...53

A. ELENURM, I. ROHTLA, T. VESKIOJA,
M. MARGUSTE, G. STELLMACH, W. TSCHIKULSCHWEFELVERBINDUNGEN IN DEN FESTEN RÜCKSTÄNDEN
DER THERMISCHEN VERARBEITUNG
DES KARBONATISCHEN BRENNSCHIEFERSA. A. ЭЛЕНУРМ, И. И. РОХИЛА, Т. И.-В. ВЕСКИОЯ,
М. А. МАРГУСТЕ, Г. П. СТЕЛЬМАХ, В. И. ЧИКУЛСЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ОСТАТКАХ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КАРБОНАТНЫХ СЛАНЦЕВ

Die ökologischen Probleme bei der thermischen Verarbeitung des Brennschiefers in Öl und Gas sind viel komplizierter als zum Beispiel bei der direkten Verbrennung in den energetischen Anlagen.

Als potentielle Verunreinigungsquellen der Umwelt erweisen sich unter anderen die festen Schwelrückstände, besonders die in denen befindlichen Schwefelverbindungen. Besondere Aufmerksamkeit und

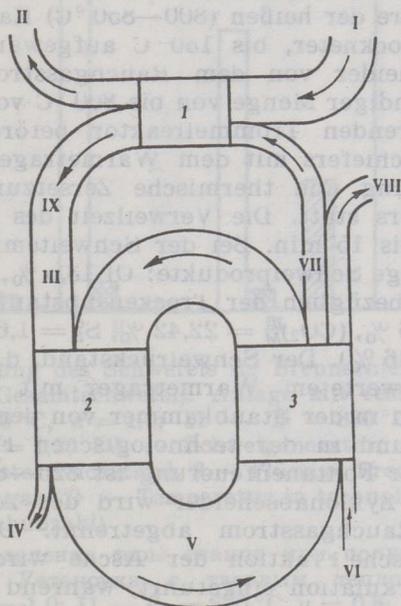


Abb. 1. Fließschema der Anlage für die Schwelung mit festem Wärmeträger: 1 — Trockner, 2 — Reaktor, 3 — Feuerung; I — Feuchter Brennschiefer, II — Rauchgase und Wasserdampf, III — Getrockneter Brennschiefer, IV — Flüchtige Bestandteile, V — Schwelkoks mit Wärmeträger, VI — Luft, VII — Rauchgase, VIII — Aschenrückstand

Рис. 1. Технологическая схема установки для полукоксования с твердым теплоносителем: 1 — сушилка, 2 — реактор, 3 — топка; I — сырой сланец, II — дымовые газы и водяной пар, III — сухой сланец, IV — летучие компоненты, V — полукокк с теплоносителем, VI — воздух, VII — дымовые газы, VIII — зольный остаток

auch Kritik hat die Schmelzanlage mit festem Wärmeträger auf sich gelenkt. Dabei sind zum Beispiel die mit Schmelzgeneratoren verbundenen Umweltschutzprobleme in unserer Brennschieferindustrie etwas im Hintergrund geblieben.

Benandeln wir anschließend näher die Faktoren von denen die Verteilung der schädlichen Schwefelverbindungen während des Schmelzprozesses in der Anlage mit festem Wärmeträger abhängen.

Der Prozeß der thermischen Verarbeitung in der Anlage mit festem Wärmeträger verläuft in drei unmittelbar nacheinander folgenden Stufen (Abbildung 1):

1. Das Trocknen und Aufwärmen des Schiefers in Rauchgastrockner.
2. Die thermische Zersetzung des Schiefers infolge des Kontaktes mit festem Wärmeträger. Als fester Wärmeträger wird die, bei der Zersetzung erhaltene Asche ausgenutzt.
3. Die Verbrennung des Schwelrückstandes in der technologischen Feuerung.

Thermische Verarbeitungsmethode des feinkörnigen Brennstoffes mit Aschenwärmeträger hat man sowohl in der UdSSR und in Estland (Krzyszhanovsky Institut für die Energetik, Moskau; Institut für die Chemie der Estnischen Akademie der Wissenschaften, Tallinn) als auch in Deutschland (Lurgi-Ruhrgas Verfahren) schon seit mehreren Jahren entwickelt [1—5].

Als Ausgangsstoff wird der feinkörnige (< 25 mm) Brennschiefer eingesetzt. Das Trocknen und Aufwärmen des Brennschiefers vollzieht sich in der Atmosphäre der heißen ($800-850^{\circ}\text{C}$) Rauchgasen im Fontanentrockner. Ausgetrockneter, bis 150°C aufgewärmter Brennschiefer wird in Zyklonabscheider von dem Rauchgasstrom abgetrennt und zusammen mit notwendiger Menge von bis 800°C vorgeheiztem Wärmeträger in den rotierenden Trommelreaktor befördert. Bei der Vermischung des Brennschiefers mit dem Wärmeträger findet eine intensive Wärmeübertragung und thermische Zersetzung der organischen Substanz des Schiefers statt. Die Verweilzeit des Einsatzschiefers im Reaktor beträgt 12 bis 15 min. Bei der Schmelztemperatur $480-500^{\circ}\text{C}$ erhält man als flüchtige Schwelprodukte: Öl 13,5 %, Gas 4,6 % ($40 \text{ m}^3/\text{t}$, $Q = 10\,000 \text{ kcal/m}^3$) bezüglich der Trockensubstanz des Brennschiefer-Kokersits ($A^d = 49,56$ %, $(\text{CO}_2)_M^d = 22,42$ %, $S_t^d = 1,60$ %, $S_{\text{SO}_4}^d = 0,06$ %, $S_p^d = 1,08$ %, $S_o^d = 0,46$ %). Der Schwelrückstand, d. h. ein Gemisch aus Halbkoks und ausgewertetem Wärmeträger mit dem Heizwert von $250-300 \text{ kcal/kg}$ wird in der Staubkammer von den flüchtigen Schwelprodukten getrennt und in der technologischen Feuerung verbrannt. Die Temperatur in der Fontanenfeuerung ist $825-850^{\circ}\text{C}$. In den nacheinander geordneten Zyklonabscheider wird der Aschenrückstand der Verbrennung von Rauchgasstrom abgetrennt. Die verhältnismäßig größere granulometrische Fraktion der Asche wird als Wärmeträger von neuem in die Zirkulation eingeführt, während die übrige feinkörnigere Fraktion der Asche mit Hilfe des hydraulischen Aschenaustrages aus dem System auf die Aschenablage abtransportiert wird.

Die Ausbeute und Verteilung der Schwelprodukte, ebenso ihre physikalisch-chemische Eigenschaften hängen in erster Linie von den Temperaturbedingungen im Reaktor ab. Doch, bedingt durch die Eigenart der Verarbeitungsmethode gibt es eine Reihe von mitwirkenden Umständen, die einen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften der Schwelprodukte ausüben.

Bei der Verarbeitung des karbonatischen Brennschiefers in der Anlage mit festem Wärmeträger spielen eine wesentliche Rolle die Temperatur der thermischen Vorbereitung des Wärmeträgers in der technologischen Feuerung und auch die in die Feuerung eingeführte Luftmenge,

d. h. der Luftüberschußzahl α bei der Verbrennung des Schwelrückstandes.

Bei der hohen Feuerraumtemperatur (über 825 °C) zersetzt sich im Schwelrückstand enthaltenes Kalziumkarbonat. Durch das dabei entstehende Kalziumoxid wird der Wärmeträger bezüglich der säurehaltigen Verbindungen (Schwefelwasserstoff, Phenole, Karbonsäuren) aktiviert. Der Schwefelwasserstoff bindet sich im Reaktor durch Chemosorption an das Kalziumoxid als Kalziumsulfid in dem festen Schwelrückstand. Bei der Verbrennung des Schwelrückstandes in der technologischen Feuerung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (760—780 °C) wird die Zersetzung von Karbonaten und dadurch auch die Chemosorption vom Schwefelwasserstoff gebremst. Infolgedessen geht ein bemerkenswerter Teil, bis auf 1/3 des in Brennschiefer enthaltenen Schwefels in die Zusammensetzung des Schwelgases über.

Auf den in das Öl gehenden Teil des Schwefels hat die Aktivität des Wärmeträgers eine geringere Wirkung; der Schwefelgehalt in flüssigen Schwelprodukten bildet bei verschiedenen Temperaturregimen 5,0 bis 7,0 % vom Gesamtschwefel des Brennschiefers.

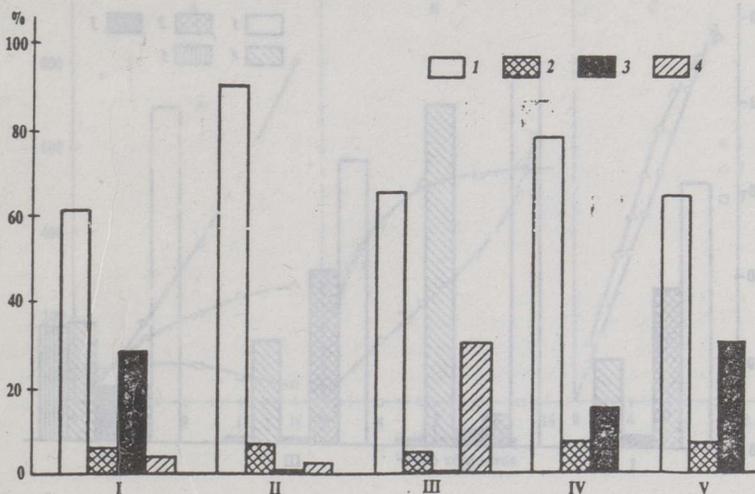


Abb. 2. Verteilung des Schwefels im Brennschiefer bei der Schwelung (% vom Gesamtschwefel). Anlage mit festem Wärmeträger:

I — $T_F = 760^\circ\text{C}$, $\alpha = 1,0$; II — $T_F = 830^\circ\text{C}$, $\alpha = 0,8$; III — $T_F = 875^\circ\text{C}$, $\alpha = 1,2$; IV — Schwelgenerator; V — Aluminiumretorte; 1 — Fester Rückstand, 2 — Flüssige Produkte, 3 — Schwelgas, 4 — Rauchgas (T_F — Temperatur in technologischer Feuerung, α — Luftüberschußzahl)

Рис. 2. Распределение серы сланца при полукоксовании (% от общей серы). Установка с твердым теплоносителем: I — $T_F = 760^\circ\text{C}$, $\alpha = 1,0$; II — $T_F = 830^\circ\text{C}$, $\alpha = 0,8$; III — $T_F = 875^\circ\text{C}$, $\alpha = 1,2$; IV — генератор полукоксования; V — алюминиевая реторта; 1 — твердый остаток, 2 — летучие продукты, 3 — газ полукоксования, 4 — дымовой газ (T_F — температура в технологической топке, α — коэффициент избытка воздуха)

Die Verteilung des Schwefels ist auf der Abbildung 2 dargestellt. Der Grundteil (61—90 %) des in Brennschiefer enthaltenen Schwefels bleibt im festen Rückstand. Der Schwefelgehalt des Schwelgases hängt wie schon erwähnt wesentlich von der Aktivität des Wärmeträgers, also von der Verbrennungstemperatur des Schwelrückstandes ab. Bei der Temperatur über 825 °C in der Feuerung steigt der Schwefelwasserstoffgehalt im Schwelgas kaum über 0,5 % gerechnet auf das Gesamtswe-

fel des Brennschiefers. Die Herabsetzung der Verbrennungstemperatur des Schwelrückstandes in der technologischen Feuerung auf 750—760 °C ruft die Zunahme des Schwefelwasserstoffgehalts in Schwelgas bis zu 29—30 % vom Gesamtschwefel hervor.

Der Schwefel in festen Rückständen der thermischen Verarbeitung in der Anlage mit festem Wärmeträger befindet sich hauptsächlich in Form von Sulfid- und Sulfatschwefel (Abbildung 3). Falls die hohe Temperatur von der hohen Luftüberschußzahl begleitet wird, verwandelt sich ein großer Anteil des im Reaktor gebildeten Sulfids in Sulfat-Form. Bei der niedrigen Verbrennungstemperatur entsteht der Aschenrückstand, welcher anschließend als Wärmeträger verwendet wird, der arm an Kalziumoxid in aktivierter Form ist und deshalb auch praktisch kein Kalziumsulfid sich bildet. Der Gehalt an Sulfidschwefel in festen Rückstand in diesem Fall beträgt 0,6—0,8 % und stellt hauptsächlich Eisen(II)-sulfid, das sich im Schwelprozeß aus Pyrit bildet vor. Im Vergleich zu Kalziumsulfid wird Eisen(II)sulfid bei der genügenden Luftüberschußzahl in dem Verbrennungsprozeß wesentlich besser ausgebrannt.

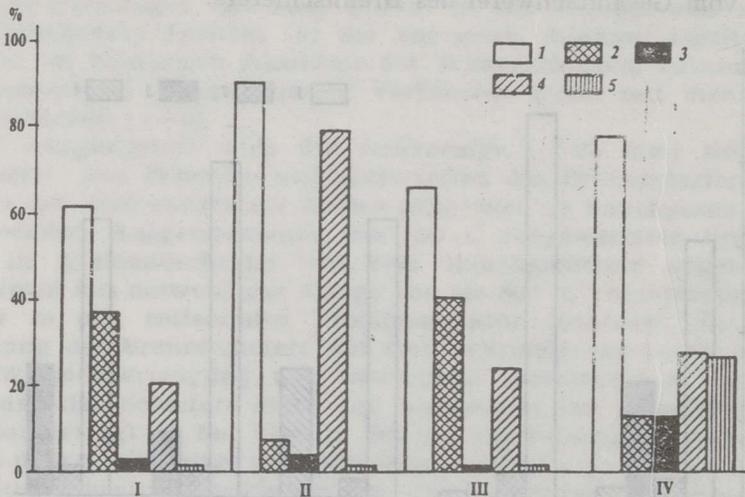


Abb. 3. Schwefelgehalt in festen Rückständen (% vom Gesamtschwefel des Brennschiefers). Die Bezeichnungen I, II, III und IV — siehe Abb. 2; 1 — Gesamtschwefel, 2 — Sulfatschwefel, 3 — Pyritschwefel, 4 — Sulfidschwefel, 5 — organischer Schwefel

Рис. 3. Содержание серы в твердых остатках (% от общей серы сланца). Обозначения I, II, III и IV — см. рис. 2; 1 — общая сера, 2 — сульфатная сера, 3 — пиритная сера, 4 — сульфидная сера, 5 — органическая сера

Ungefähr in derselben Menge hauptsächlich in Form von Eisen(II)-sulfid kommt der Schwefel im festen Rückstand des Schwelgenerators vor. (Die Schwelgeneratoren arbeiten im Querstromregime, ohne untere Verbrennungszone.)

Da ungefähr 2/3 von der verarbeiteten Masse des Brennschiefers als Aschenrückstand durch hydraulischen Aschenauswurf mittels Umlaufwassers in Form von Pulpe nach Aschenablage abtransportiert wird, entsteht eine ganze Reihe von ökologischen Problemen. Weitere Transformierung und Auflösen im Umlaufwasser der Schwefelverbindungen von Aschenrückstand hängt von ihren chemischen Eigenschaften und Zusammensetzung ab.

Es gibt eine vorgefaßte Meinung, daß nur im Wasser lösliche Sulfide, also beim Hochtemperaturregime entstandenes Kalziumsulfid ökolo-

gisch gefährlich sind. In der Tat findet beim Kontakt mit Umlaufwasser eine Hydrolyse und ein Übergang des Kalziumsulfids ins Wasser statt. Man muß aber bemerken, daß das bei der Hydrolyse entstandene Hydrogensulfidion sich im Wasser unter der Wirkung von Luftsauerstoff ziemlich schnell in ein Thiosulfation umwandelt. Eine weitere vermutete Oxydation zum Sulfat als Folgereaktion verläuft aber äußerst langsam. Sogar beim Barbotieren bei den erhöhten Temperaturen 60—80 °C erwies sich die Kalziumthiosulfatlösung als äußerst standhaft. Beim Kontaktieren der Tieftemperaturasche mit dem Umlaufwasser kann Sulfidion im Wasser nur in Spuren ($< 1 \text{ g/m}^3$) entdeckt werden. Ungeachtet dieser Tatsache gibt die Tieftemperaturasche beim Kontaktieren mit Wasser eine bedeutende Menge von wasserlöslichen Thiosulfaten.

Dieselbe Erscheinung kommt auch beim mehrmaligen Kontaktieren des Umlaufwassers mit festem Rückstand aus Schwelgeneratoren vor (Abbildung 4).

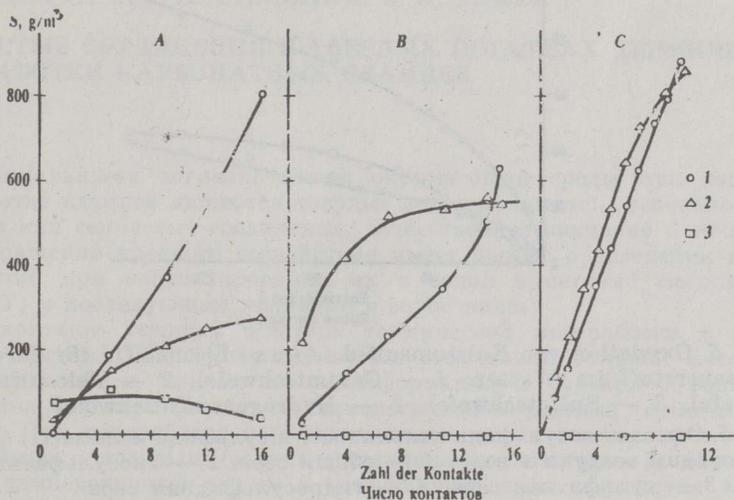


Abb. 4. Akkumulation der Schwefelverbindungen im Wasser beim mehrmaligen Kontaktieren mit festen Rückständen der thermischen Verarbeitung. Die Bezeichnungen I, II und IV — siehe Abb. 2; 1 — Thiosulfatschwefel, 2 — Sulfatschwefel, 3 — Hydrogensulfid-schwefel

Рис. 4. Накопление сернистых соединений в воде при многократном контакте с твердыми остатками термической переработки. Обозначения I, II и IV — см. рис. 2; 1 — тиосульфатная сера, 2 — сульфатная сера, 3 — гидросульфидная сера

Die Daten der Laboratoriumsexperimente über die Oxydation von Kalzium- und Eisensulfid beim Barbotieren mit Luft bei der Temperatur 60 °C sind auf Abbildung 5 dargestellt.

Bei der Oxydation von CaS im Wasser unter der Einwirkung von Luftsauerstoff gibt es als erstes Zwischenprodukt Kalziumhydrogensulfid, das ziemlich rasch in Thiosulfat oxydiert wird. Wie schon erwähnt, geht die weitere Oxydation über Sulfit zu Sulfat äußerst langsam. Die Akkumulation von $\text{Ca}(\text{SH})_2$ als ökologisch schädlichen Zwischenprodukt der konsekutiven Oxydationsreaktion ist durch seine Bildung und seinen Verbrauch, also durch die Geschwindigkeit der weiteren Oxydation bestimmt.

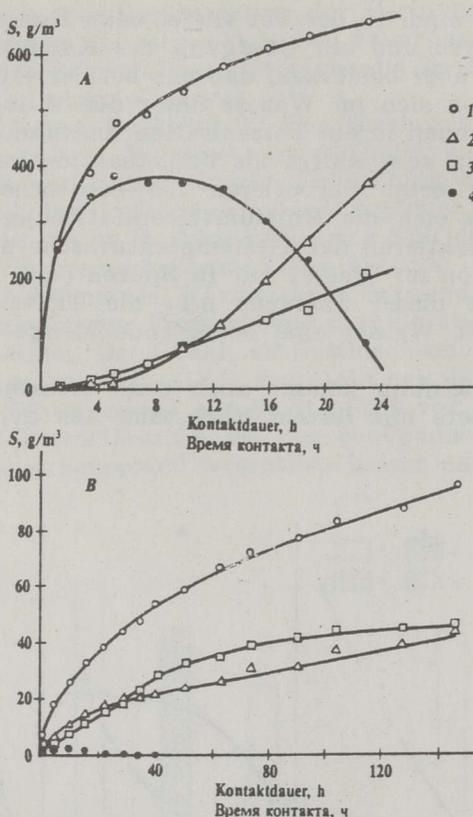


Abb. 5. Oxydation von Kalziumsulfid (A) und Eisensulfid (B) durch Luftsauerstoff im Wasser: 1 — Gesamtschwefel, 2 — Thiosulfat-schwefel, 3 — Sulfatschwefel, 4 — Hydrogensulfidschwefel

Рис. 5. Окисление сульфида кальция (A) и сульфида железа(II) (B) кислородом воздуха в воде: 1 — общая сера, 2 — тиосульфатная сера, 3 — сульфатная сера, 4 — гидросульфидная сера

Kinetische Kurve der Bildung des Kalziumhydrogensulfids hat ein Maximum bei dem Zeitmoment t_{\max} der durch die Gleichung

$$t_{\max} = (\ln k_2/k_1)/(k_2 - k_1) \text{ bestimmt wird.}$$

Bei diesem Zeitpunkt ist die Konzentration des Kalziumhydrogensulfids maximal und wird nach der folgenden Gleichung gerechnet:

$$\text{Ca}(\text{SH})_{2\max} = \text{CaS}(k_2/k_1)^{(k_2/k_1)/(1 - k_2/k_1)},$$

wo k_1 — Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von CaS;

k_2 — Geschwindigkeitskonstante der Oxydation von $\text{Ca}(\text{SH})_2$.

Die Oxydation von FeS im alkalischen Wasser (pH des Umlaufwassers der Kraftwerke beträgt 12,75—13,5) verläuft direkt zum Eisenthiosulfat und Sulfat. Reaktionskinetische Berechnung zeigt, da die Oxydation vom CaS im Wasser unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs verläuft wesentlich schneller als die Oxydation vom FeS (Geschwindigkeitskonstanten bei der Temperatur 60 °C: $k_{\text{FeS}} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$; $k_{\text{CaS}} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$).

Der Obenangeführte bietet eine Schlussfolgerung, daß ökologisch problematisch beim hydraulischen Aschenaustrag sind soviel nicht die

wasserlöslichen Sulfide als die Formierung der chemisch stabilen Thio-sulfate, sowohl aus wasserlöslichem Kalziumsulfid als aus im Wasser scherlöslichem Eisensulfid.

Der niedrigste mögliche Sulfidgehalt in Aschenrückständen bei der thermischen Verarbeitung des Brennschiefers in der Anlage mit festem Wärmeträger ist durch Tieftemperaturregime (750—760 °C) erreichbar. Man muß bei der Verbrennung des Schwelrückstandes, d. h. bei der thermoxydativen Vorbereitung des Wärmeträgers in der technologischen Feuerung eine genügend hohe ($\alpha > 1,2$) Luftüberschufzahl haben. Das erwähnte Verarbeitungsregime ermöglicht eine höhere Ölausbeute und zu gleicher Zeit einen höheren Gehalt an wertvollen wasserlöslichen Phenolen im Öl. Der erhöhte Schwefelwasserstoffgehalt des Schwelgases fordert aber das Einführen der Gasentschwefelung.

А. А. ЭЛЕНУРМ, И. И. РОХТЛА, Т. И.-В. ВЕСКИОЯ,
М. А. МАРГУСТЕ, Г. П. СТЕЛЬМАХ, В. И. ЧИКУЛ

СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ОСТАТКАХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КАРБОНАТНЫХ СЛАНЦЕВ

Резюме

Потенциальными загрязнителями окружающей среды при термической переработке сланцев являются твердые зольные остатки, особенно содержащиеся в них сернистые соединения. Существенное значение с точки зрения предотвращения вредного воздействия имеет вопрос о поведении сернистых соединений при контактировании их с водой в системе гидрозолаудаления (ГЗУ) и последующем хранении в золоотвале.

При контакте твердых остатков термической переработки с оборотной водой в системе ГЗУ состав сернистых соединений зольной массы значительно изменяется, притом их трансформация и переход в водную фазу в значительной мере зависят от технологического режима термической переработки. При переработке карбонатных сланцев, в том числе и кукерсита, в установке с твердым (зольным) теплоносителем (рис. 1) важную роль играют температурный режим и коэффициент избытка воздуха в аэрофонтанной технологической топке (АФТ). Подъем температуры в АФТ выше 825 °C приводит к разложению карбонатов золы-теплоносителя, в результате чего теплоноситель активизируется по отношению к кислым компонентам, в том числе и к сероводороду в парогазовой смеси. Оксид кальция в составе теплоносителя в процессе термического разложения поглощает значительную часть сероводорода в виде сульфида кальция. Низкий температурный потенциал (760—780 °C) не вызывает в АФТ активизации теплоносителя, вследствие чего кислые компоненты парогазовой смеси в хемосорбцию не вовлекаются. Сульфидная сера в твердых остатках низкотемпературного режима встречается главным образом в виде сульфида железа (рисунки 2 и 3).

При многократном контактировании смывной воды с твердыми остатками высокотемпературного режима наблюдается заметная концентрация сульфидной (гидросульфидной) серы в водной фазе (рис. 4). Сульфиды, содержащиеся в воде, под действием кислорода воздуха легко окисляются в тиосульфаты и сульфаты (рис. 5). В то же время твердые остатки низкотемпературного режима из установки с твердым теплоносителем, равно как и полукокс из сланцевых генераторов, сульфидов в воду не выделяют. Несмотря на это при контакте низкотемпературной золы с водой наблюдается накопление тиосульфатов и сульфатов в водной фазе. Как показывают лабораторные модельные испытания, сульфид железа как сульфидный компонент золы является донором тиосульфатов и сульфатов в ГЗУ.

Следовательно, экологической проблемой при введении гидрозолаудаления в технологический процесс термической переработки сланцев являются не столько водорастворимые сульфиды в твердых остатках и их накопление в оборотной воде, но и формирование в условиях ГЗУ химически стабиль-

ных тиосульфатов и сульфатов как из водорастворимого сульфида кальция, так и из нерастворимого в воде сульфида железа, которые содержатся в твердых остатках термической переработки сланцев.

SCHRIFTUM

1. Термическая переработка сланца-кукерсита. — Таллинн, 1966.
2. P 2627077 DE, C10B 53/06. Verfahren zur thermischen Verarbeitung von aschenreichen, festen, karbonatischen Ölschiefer. Gubergrits M. J., Tjagunov B. I., Elenurm A. A., Laus T. N., Mamai V. I., Tschikul V. I., Jorudas K. A.-A., Aranovitsch J. V., Tjanav I. V.
3. *Стельмах Г. П., Тягунов Б. И. и др.* Энерготехнологическая установка для переработки мелкозернистого горючего сланца // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 2. С. 189—196.
4. *Эленурм А. А., Рохтла И. И. и др.* Сернистые соединения в твердых остатках термической переработки сланца-кукерсита в установках с твердым теплоносителем // Там же. 1988. Т. 5, № 3. С. 285—296.
5. *Rammler R., Weiss H.-J., Bußmann A., Simo T.* Gewinnung von Öl durch Schwelen von Ölschiefer und Teersand als Beitrag zur Energieversorgung. Chem.-Ing.-Tech., 53 (1981), Nr. 2, S. 96—104.

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

*Krzhizhanovski Staatliches
Forschungsinstitut für die Energetik
Moskau, Rußland*

*Институт химии Академии наук Эстонии
г. Таллинн, Эстония*

*Государственный научно-исследовательский
институт им. Г. М. Кржижановского
г. Москва, Россия*

*Eigenreicht von M. Veiderma
Eingegangen am 8.11.91*

*Представил М. Вейдерма
Поступила в редакцию
8.11.91*