

В. М. ЕФИМОВ, С. К. ДОЙЛОВ, Р. ЛЕЭПЕР, М. СОО

**ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
ВОДОРАСТВОРИМОЙ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ
ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СЛАНЦА В ГАЗОГЕНЕРАТОРАХ**

Техническое перевооружение сланцеперерабатывающих производств и значительное расширение объема переработки сланца ставят задачу снижения уровня загрязнения предприятия отрасли окружающей среды. Один из возможных источников загрязнения сернистыми соединениями при переработке сланца в газогенераторах — зольные отходы, складирование которых в золоотвалах неизбежно. Поэтому в первую очередь предстояло выявить наличие в отходах водорастворимой сульфидной серы и изучить возможности предотвращения ее образования при разложении сланца.

Определение этой разновидности серы в твердых остатках переработки проводили экстракцией их горячей водой без доступа воздуха с последующим йодометрическим определением в растворе солей сероводородной кислоты.

Для исследования были отобраны представительные пробы сланца. На Сланцехимическом заводе (СХЗ) «Кивиыли»: проба 1 — туннельные печи, 12 декабря 1973 г., 2 — УТТ-500, 22 марта 1974 г., 3—5 — балансовые испытания газогенераторной станции (ГГС), 27 мая—3 июня 1974 г., 29—30 марта и 26 марта—2 апреля 1979 г., соответственно, 6 — ГГС, 1 апреля 1983 г. В ПО «Сланцехим» им. В. И. Ленина: 7 — ГГС-5, 9—19 сентября 1971 г., 8 — пилотный газогенератор, 1—3 марта 1972 г., 9—11 — лабораторные испытания [1], 12 — ГГС-5, 17—27 июля 1978 г. В ПО «Эстонсланец»: 13 и 14 — 8—9 декабря 1981 г. и 14—15 октября 1982 г., соответственно. На Сланцеперерабатывающем заводе (СПЗ) «Сланцы»: 15 — газогенераторный цех (ГГЦ), 21—27 сентября 1970 г., 16—18 — лабораторные испытания [1], 19—21 — ГГЦ, 22, 26 и 30 октября 1981 г., соответственно.

Больше всего пиритной серы содержится в сланце, поступающем на СХЗ «Кивиыли», содержание общей серы в технологическом сырье СПЗ «Сланцы» самое низкое, а в сырье СХЗ «Кивиыли» наиболее высокое (табл. 1).

В полукоксах, полученных в лабораторных ретортах из упомянутых проб сланца, преобладает сульфидная сера, а ее водорастворимая разновидность отсутствует (табл. 2). Появляется она только при добавлении к сланцу свободной окиси кальция, особенно когда к такой смеси добавлена еще и вода. В последнем случае содержание в полукоксе водорастворимой сульфидной серы доходит до 1%.

В технологических пробах коксозольных остатков, отобранных одновременно с пробами сланцев, преобладает сульфатная сера (табл. 3). Меньше всего водорастворимой сульфидной серы содержится в твердом остатке переработки сланца в туннельных печах и газогенераторах СХЗ «Кивиыли», где вместо паровоздушного дутья применяют введение в нижнюю часть агрегатов обратного газа [2]. В зольных остатках газогенераторов обычно содержится не более 0,11% этой разновидности серы и очень редко — до 0,5% (табл. 4).

**Характеристика проб технологического сланца
сланцеперерабатывающих предприятий
(в расчете на сухой сланец)**

Проба сланца	Тепло- та сго- рания Q_b^d , МДж/кг	Содержание, %				Сера, %			
		угле- кисло- ты карбо- натов (CO_2) _м ^d	золы прока- лива- ния A^d	услов- ной орга- ниче- ской массы*	серы об- щей S_t^d	суль- фат- ная	пи- рит- ная	орга- ниче- ская	
СХЗ «Кивийли»									
1	11,97	21,0	47,8	31,2	2,07	0,08	1,51	0,48	
2	11,51	18,4	50,5	31,1	1,77	0,04	1,25	0,48	
3	9,96	22,9	50,3	26,8	1,88	0,04	1,48	0,36	
4	10,13	23,8	49,1	27,1	1,86	0,04	1,32	0,50	
5	13,82	17,2	47,1	35,7	2,05	0,05	1,60	0,40	
6	9,84	24,9	49,4	25,7	1,85	0,01	1,28	0,56	
ПО «Сланцехим»									
7	12,43	20,8	46,2	33,0	1,90	0,05	1,30	0,55	
8	13,61	18,5	46,5	35,0	1,95	0,09	1,41	0,45	
9	12,77	19,8	47,1	33,1	1,90	—	—	—	
10	13,40	18,7	46,5	34,8	1,85	0,03	1,30	0,52	
11	14,02	17,7	45,8	36,5	1,90	—	—	—	
12	13,65	18,4	46,5	35,1	1,81	0,03	1,23	0,55	
13	12,14	19,5	46,5	34,0	1,72	0,02	1,27	0,43	
14	11,97	19,2	46,8	34,0	1,69	0,02	1,19	0,48	
СПЗ «Сланцы»									
15	11,18	19,4	50,7	29,9	1,60	—	—	—	
16	10,76	19,8	51,1	29,1	1,34	—	—	—	
17	11,72	18,9	50,3	30,8	1,38	—	—	—	
18	12,69	17,6	48,7	33,7	1,45	—	—	—	
19	10,34	21,0	50,1	28,9	1,58	0,06	1,18	0,34	
20	10,80	21,6	50,0	28,4	1,44	0,07	1,06	0,31	
21	11,35	20,6	49,3	30,1	1,55	0,06	1,18	0,31	

* Вычислялось по разности: $100 - (CO_2)_m^d - A^d$.

В зольных отходах электростанций сера представлена исключительно сульфатной разновидностью. При пылевидном сжигании сланца сульфидная сера полностью окисляется до сульфатной (безвредной для окружающей среды). При глубокой газификации полукокса, что пока удалось осуществить только в пилотном газогенераторе при переработке хорошо отсортированного сланца класса 10—50 мм [3], в зольном остатке тоже содержится очень мало водорастворимой сульфидной серы — в среднем 0,02% (табл. 5).

Но в промышленных условиях возможности снижения содержания горючих веществ в твердых сланцевых остатках генераторного процесса весьма ограничены. Диффузионный характер процесса газификации кускового полукокса определяет очень низкую его интенсивность [4]. Поэтому нами был предпринят поиск иных путей уменьшения количества водорастворимой сульфидной серы в твердых отходах переработки сланца в газогенераторах.

В пробах полукокса, полученных в лабораторных условиях, водорастворимый моносulfид вообще отсутствовал (табл. 2). Для этих полукоксов характерно высокое содержание минеральной углекислоты — следствие практически полного отсутствия диссоциации карбонатов. Поскольку водорастворимый моносulfид появляется в полукоксах

Характеристика полукоксов, полученных в лабораторной реторте

Проба сланца	Навеска сланца в ретор- те, г	Q _г ^d полу- кокса, МДж/кг	Содержание, %		C ^d	S _f ^d	Серя, %		сульфидная сульфидная в т. ч. раство- римая	орга- ниче- ская
			(CO ₂) _г ^d	A ^d			суль- фат- ная	пириг- ная		
1	20	2,60	28,7	64,6	7,2	1,46	0,12	0,18	0,92	0,24
2	20	2,55	21,1	69,2	7,9	1,16	—	—	—	—
3	20	2,22	30,6	64,6	6,4	1,32	0,10	0,15	0,73	0,34
3	200	2,13	28,9	63,9	6,7	1,29	0,12	0,05	0,73	0,39
6	50	2,18	30,6	63,9	6,1	1,25	0,03	0,05	0,88	0,29
7	20	2,60	29,0	64,5	7,8	1,43	0,08	0,20	1,03	0,12
7	50	3,39	28,2	64,7	7,6	1,36	0,08	0,34	0,61	0,33
7	200	2,64	28,1	64,8	7,6	1,40	0,12	0,08	0,80	0,44
7*	20	2,97	25,2	65,9	8,3	1,99	0,36	0,09	0,91	0,22
7*	200	3,22	25,4	66,0	8,5	1,86	0,27	0,10	1,33	0,63
7**	200	3,31	25,8	65,1	8,6	1,91	0,19	0,08	1,15	0,16
12	50	3,14	26,2	64,7	8,6	1,33	0,07	0,19	0,83	0,24
13	50	2,72	26,2	65,7	7,6	1,16	0,08	0,03	0,71	0,34
13	200	3,31	26,3	66,8	8,5	1,18	0,09	0,05	0,60	0,44
13*	200	2,80	26,4	68,0	7,8	1,33	0,08	0,01	0,87	0,37
13**	200	2,89	23,9	67,6	7,1	1,74	0,29	0,04	1,24	0,17
19	50	2,51	27,7	65,7	7,1	1,03	0,07	0,06	0,70	0,20
20	50	2,47	28,2	65,4	6,9	1,02	0,09	0,06	0,65	0,22
21	50	3,60	26,7	65,9	7,4	1,10	0,10	0,07	0,71	0,22

* — полукоксование сланца с добавлением 10% свободной окиси кальция;

** — то же, но с добавлением 10% воды.

только при добавлении к перегоняемому сланцу свободной окиси кальция, остается предположить, что эта разновидность серы представлена, в основном, сульфидом кальция.

Аналогичный вывод сделан и в [5], где к тому же показано, что основную часть сульфидов в полукоксах составляют нерастворимые в воде сульфиды, главным образом сульфид железа. Это было установлено и в [6, 7]. Следовательно, образование водорастворимого моносulfида происходит лишь в тех случаях, когда термическая деструкция сланца сопровождается диссоциацией карбонатов. Поэтому не случайно, что при подробном изучении химического состава полукокса туннельных печей, где диссоциации карбонатов практически не происходит, непосредственное определение показало наличие в нем только моносulfида железа и полное отсутствие сульфидов кальция [8].

Из изложенного следует, что одним из эффективных мероприятий, предотвращающих образование водорастворимого моносulfида в газогенераторах, является уменьшение степени диссоциации карбонатов

Характеристика твердых остатков переработки сланца в различных агрегатах

Агрегат и дата отбора проб	Пропускная способность агрегата по сланцу, т/сут	Q _с , МДж/кг		Содержание, %			Сера, %		сульфидная в т. ч. водорастворимая	
		сланца	остатка	(CO ₂) _ж ^d	A ^d	C ^d	S ^d	сульфатная		общая
СХЗ «Кивийли»										
ГЭС, балансовые испытания*:										
23 мая—3 июня 1974 г.	174	9,80	2,72	22,8	68,3	7,1	2,01	—	—	—
11—20 октября 1976 г.	179	9,83	—	23,7	70,8	4,2	2,02	1,35	0,09	0,40
15—25 июня 1978 г.	195	9,83	—	20,3	69,1	7,9	2,15	1,23	0,29	0,44
31 марта—1 апреля 1979 г.	180	9,71	—	27,3	68,5	4,2	1,41	0,65	0,21	0,21
1—2 апреля 1979 г.	154	9,71	—	28,8	67,1	4,2	1,49	0,78	0,10	0,29
10 ноября—										
10 декабря 1981 г.	193	9,83	—	16,8	69,6	7,7	2,17	0,81	0,28	0,84
1 апреля 1983 г.	205	9,83	3,26	18,2	70,9	8,4	2,30	0,91	0,17	0,95
Туннельные печи,										
17 декабря 1972 г.	380	11,93	2,68	25,5	65,3	7,4	1,69	0,02	0,94	0,33
ПО «Сланцехим»										
ГТС-1, -2, -3,										
ноябрь—декабрь 1981 г.	44	13,19	—	12,7	73,8	10,6	2,28	1,00	0,40	0,52
ГТС-4,										
ноябрь—декабрь 1981 г.	60	13,19	—	16,1	76,3	7,6	2,43	0,81	0,28	0,79
ГТС-5:										
март 1978 г.	189	13,19	—	6,7	85,6	6,0	2,05	1,35	0,09	0,30
ноябрь—декабрь 1981 г.	187	13,19	—	9,4	81,0	7,1	1,80	0,86	0,15	0,32
январь—март 1982 г.	184	13,19	—	10,4	79,3	6,8	2,01	0,88	0,21	0,52
апрель 1982 г.	185	13,19	—	11,0	82,3	4,6	1,72	0,91	0,15	0,40
май 1982 г.	195	13,19	—	13,4	79,1	5,2	1,87	0,92	0,12	0,50
Газогенератор № 7:										
12 мая 1977 г.	192	13,19	2,72	10,5	81,2	7,4	1,68	0,72	0,23	0,36
»	192	13,19	1,72	6,7	84,5	5,2	2,27	1,50	0,19	0,31
14—15 июня 1982 г.	195	13,19	2,68	9,3	83,2	5,6	1,84	0,81	0,14	0,35
Камерные печи, март 1978 г.	17	13,19	—	14,2	68,8	17,0	2,23	0,81	0,22	0,83

ГТЦ:

21—27 сентября 1970 г.
 20 января 1982 г.
 »»

Газогенератор № 15**:

28 сентября 1982 г.
 29 сентября 1982 г.
 1 октября 1982 г.

150	11,18	3,11	14,1	76,1	5,4	1,56	—	—	—
178	12,14	—	17,3	70,4	10,7	1,55	0,26	0,36	0,10
178	12,14	—	15,9	72,1	10,3	1,66	0,26	0,38	0,13
171	12,14	—	21,6	70,3	8,1	1,33	0,56	0,14	0,15
168	12,14	—	25,7	70,0	4,3	1,46	0,90	0,09	0,08
171	12,14	—	15,6	73,2	7,4	1,31	0,51	0,15	0,15

* — на режиме с использованием вместо паровоздушного дутья обратного газа;
 ** — дутьевая головка демонтирована.

Таблица 5

Характеристика зольного остатка пилотного газогенератора

Дата испытания	Пропуск- ная спо- собность по сланцу, кг/сут	Q _д ^д МДж/кг (CO ₂) _д ^д	Содержание, %			Сера, %		сульфидная общая	в т. ч. водо- раство- римая	орга- ниче- ская	
			A ^д	C ^д	S ^д	суль- фат- ная	пирит- ная				
3—5 октября 1961 г.	427	12,43	5,8	91,6	1,2	1,97	1,82	0,01	0,12	—	0,02
26—27 апреля 1971 г.											
27—28 »»	467	12,89	7,7	89,6	0,8	2,98	2,74	0,02	0,11	0,02	0,11
15—16 ноября 1971 г.	445	13,61	10,2	86,2	0,6	2,64	2,49	0,01	0,07	0,02	0,07
16—17 »»	642*	12,64	4,4	90,4	0,5	2,71	2,57	0,07	0,04	—	0,03
17—18 »»	418	13,52	2,5	95,9	0,6	2,50	2,42	0,05	0,03	—	—
19—20 апреля 1974 г.											

* Испытания проведены без использования для процесса обратного газа.

Содержание водорастворимой сульфидной серы в коксозольных остатках различных сланцеперерабатывающих агрегатов

Агрегат и место отбора пробы	Дата отбора пробы	Режим обработки полукокса в нижней части газогенератора	Число проб	Содержание, %	
				Предельное	Среднее
СХЗ «Кивийли»					
Туннельные печи, вагонетки*	1972— 1973 гг.	—	2	0,0— 0,01	0,005
Газогенератор ГГС, зольный транспортер	1979— 1983 гг.	Подача обратного газа	8	0,0— 0,27	0,04
ПО «Сланцехим»					
Камерные печи, транспортер для удаления кокса	1981 г.	—	4	0,0— 0,01	0,007
ГГС-1, -2, -3, зольный транспортер	1981— 1982 гг.	Подача паровоздушной смеси	4	0,05— 0,10	0,07
ГГС-4, зольный транспортер	1981— 1982 гг.	То же	4	0,02— 0,15	0,07
ГГС-5, зольный транспортер	1978— 1982 гг.	»»	15	0,06— 0,18	0,11
ГГС-5, газогенератор № 7, газификатор*	1979 г.	»»	18	0,0— 0,49	0,10
СПЗ «Сланцы»					
ГГЦ, газогенераторы № 3, 13, 24, 30: газификатор*	1980— 1981 гг.	»»	8	0,01— 0,31	0,11
чаша поддонов			6	0,05— 0,11	0,08
Газогенераторы № 9, 15, 21, чаша поддонов	1982 г.	Дутьевые головки де-монтированы	21	0,02— 0,20	0,08

* Пробы отобраны до контакта с водой.

сланца. Такая же закономерность была установлена и ранее при полукоксовании мелкозернистого сланца в установках с твердым теплоносителем [7].

Изучение особенностей генераторного процесса показало, что глубину разложения карбонатов можно заметно снизить при увеличении пропускной способности агрегата по сланцу (т. е. при уменьшении времени пребывания его в высокотемпературных зонах) [9] и при организации в нижней части агрегата охлаждения выгружаемого твердого остатка обратным газом до 80—90°C [10]. С увеличением количества подаваемого в зону охлаждения обратного газа степень декарбонизации сланца понижается [9].

Опыт эксплуатации 1000-тонного газогенератора подтвердил высокую эффективность зоны охлаждения с точки зрения уменьшения количества водорастворимого моносulfида в твердых остатках переработки (табл. 6). При подаче обратного газа в зону охлаждения в количестве 0,300—0,350 м³/кг сланца степень диссоциации карбонатов равнялась 20—22%, а содержание водорастворимой сульфидной серы в твердом

Таблица 6

Характеристика твердого остатка переработки сланца
(теплота сгорания $\approx 13,20$ МДж/кг) в 1000-тонном газогенераторе

Дата отбора проб, 1981 г.	Пропуск- ная спо- собность по слан- цу, т/сут	Q_6^d остатка, МДж/кг	Содержание, %			S_i^d	суль- фат- ная	пирит- ная	сульфидная		орга- ниче- ская
			$(CO_2)_M^d$	A^d	C^d				общая	в т. ч. раство- римая	
16 июня	864	0,42	31,6	66,5	3,5	1,13	0,22	0,06	0,46	0,02	0,39
19 »	960	1,80	30,0	65,2	4,9	1,27	0,22	0,22	0,37	0,02	0,46
24 »	760	2,72	20,1	74,2	7,5	2,24	0,72	0,05	0,61	0,08	0,86
26 »	682	3,10	24,8	65,9	8,8	1,30	0,14	0,30	0,59	0,02	0,27
29 »	792	1,80	28,2	67,7	5,4	1,29	0,23	0,07	0,65	0,03	0,34
30 »	905	1,80	29,1	66,4	4,7	1,16	0,18	0,11	0,50	0,04	0,37
1 июля	892	1,76	31,3	64,7	4,8	1,16	0,16	0,11	0,74	0,02	0,15
6 »	715	3,93	22,0	69,2	8,8	2,22	0,35	0,36	0,79	0,09	0,72
8 »	998	5,44	21,2	72,9	8,7	1,71	0,27	0,22	0,53	0,02	0,69
14—17 »	811	3,10	19,1	73,6	8,2	2,12	0,40	0,11	0,77	0,09	0,84
27 »	926	3,39	20,4	70,7	8,9	1,90	0,47	0,12	0,49	0,08	0,82
30 »	867	2,39	25,2	68,3	6,7	1,73	0,32	0,08	0,56	0,01	0,77
Среднее	842	2,70	24,3	69,5	6,9	1,68	0,32	0,14	0,60	0,05	0,62

остатке переработки составило 0,05—0,07% (отобрано 57 проб), т. е. 0,300—0,350 м³/кг сланца, степень диссоциации карбонатов равнялась 20—22%, а содержание водорастворимой сульфидной серы в твердом остатке переработки составило 0,05—0,07% (отобрано 57 проб), т. е. было в несколько раз меньше, чем в зольном остатке других газогенераторов. При этом в половине проб содержание водорастворимой серы было в пределах 0,01—0,04%, что соответствует уровню, достигаемому при глубокой газификации полукокса в опытных условиях.

В тех же случаях, когда из-за нарушений работы газогенератора количество подаваемого в зону охлаждения обратного газа приходилось снижать до 0,1 м³/кг сланца и ниже, степень диссоциации карбонатов возрастала до 40—45%, а содержание водорастворимой сульфидной серы в твердом остатке увеличивалось до 0,14—0,16%.

Декарбонизации сланца препятствует также уменьшение количества водяных паров в реакционной зоне [11]. Это было установлено и нашими лабораторными исследованиями (см. табл. 2). В данном случае зона охлаждения опять-таки оказывает положительное влияние на процесс, так как при этом исключается подача водяного пара в агрегат и уменьшается испарение воды из гидрозатвора разгрузочного механизма. Таким образом, охлаждение выгружаемого твердого остатка обратным газом является таким же эффективным средством снижения уровня загрязнения твердых отходов переработки водорастворимым моносульфидом, как и глубокая газификация полукокса.

По результатам исследований нами составлен ориентировочный баланс серы для газогенераторов при переработке в них сланца на обычном режиме с газификацией полукокса [12]. При этом использованы некоторые дополнительные данные о составе сернистых соединений, полученные в различные периоды эксплуатации газогенераторов.

Генераторный газ, мг/м³: органической серы 255, в том числе тиофена и меркаптана 21, сероуглерода 106 и сероокиси углерода 128. Генераторная зола, %: общей серы 2,0, в том числе сульфатной 1,2, пиритной 0,2, сульфида железа 0,2, сульфида кальция 0,1, органической серы 0,3.

Подсмольная вода, мг/л: общей серы 186, в том числе сульфатной 64, сульфитной 2, тиосульфатной 103, меркаптана 2 и тиофена 15 [13].

Сера исходного сланца ($S_d=1,85\%$) в рассматриваемом случае распределилась в продуктах разложения следующим образом, %: смола — 6,49 (органическая), генераторный газ — 22,92 (сероводород 22,16 и органическая 0,76), подсмольная вода — 2,29 (органическая 0,02 и неорганическая 2,27), зольный остаток — 64,32 (сульфатная 38,37, пиритная 6,49, сульфид железа 6,49, сульфид кальция 3,24 и органическая 9,73), сернистый ангидрид в генераторном газе и неучтенные потери — 3,98.

Как видно из баланса, при переработке сланца в газогенераторах на режиме с газификацией полукокса и степени диссоциации карбонатов 60—65% наибольшее количество серы с зольным остатком выводится в виде сульфатной разновидности. Около 10% серы сланца переходит в сульфидную форму, в том числе около 3% — в ее водорастворимую разновидность (моносульфид кальция).

Выводы

1. Установлено, что при переработке сланца в газогенераторах водорастворимая сульфидная сера в зольных остатках представлена, в основном, сульфидом кальция, количество которого находится в прямой зависимости от степени декарбонизации сланца. В зольных отходах газогенераторов, работающих на режиме с газификацией полукокса, водорастворимой сульфидной серы содержится не более 0,10—0,15%.

2. Показано, что наряду с глубокой газификацией полукокса эффективным мероприятием, препятствующим образованию водорастворимого моносульфида в твердых остатках переработки, является охлаждение в нижней части газогенераторов выгружаемого материала обратным газом до 80—90°. В этом случае количество указанной разновидности серы в твердом остатке в два-три раза меньше, чем при работе газогенераторов на режиме с паровоздушным дутьем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ефимов В. М., Дойлов С. К., Кундель Х. А., Пурре Н. А.* Исследование физико-химических свойств продуктов полукоксования кукурсита в лабораторной реторте. — *Химия тв. топлива*, 1979, № 2, 150—159.
2. *Ефимов В. М., Раад Х. Э., Дойлов С. К., Шаганов Ю. В.* Об опыте переработки в газогенераторах кускового сланца с пониженной теплотой сгорания. — *Химия тв. топлива*, 1983, № 3, 123—127.
3. *Ефимов В. М., Лилле Ю. Э., Пульп М. Ю., Мурд А. Г.* Результаты термической переработки эстонского сланца на малом опытном газогенераторе. — В кн.: *Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки*. Л., 1963, с. 90—105.
4. *Губергриц М. Я.* К совершенствованию технологии термической переработки кускового сланца. — В кн.: *Горючие сланцы*. Химия и технология. Таллин, 1959, вып. 3, с. 88—94.
5. *Калласте Э. И., Картау Ю. К., Сийрде С. Ю., Уузсоо Р. Н.* Окисление сульфидов в ооксованных частицах сланца-кукурсита. — *Горючие сланцы* (бюлл.), 1982, № 8, 13—18.
6. *Губергриц М. Я., Эленурм А. А.* Распределение и трансформация разновидностей серы при полукоксовании сланца-кукурсита. — *Горючие сланцы* (бюлл.), 1981, № 4, 11—19.
7. *Аранович Ю. В., Иорудас К. А., Казаков Е. И., Мамай В. Н., Тягунов Б. И.* О механизме образования сульфидов в зольном остатке при переработке сланца-кукурсита на установках с твердым теплоносителем. — *Горючие сланцы* (бюлл.), 1982, № 3, 12—16.
8. *Торпан Б. К.* О химическом составе полукокса горючих сланцев Эстонской ССР. — В кн.: *Сб. статей по химии и химической технологии*. Таллин, 1964, с. 90—91.
9. *Ефимов В. М., Роокс И. Х., Пийк Э. Э., Дойлов С. К., Раад Х. Э.* К исследованию особенностей полукоксования сланца в газогенераторах с поперечным потоком теплоносителя. — В кн.: *Процессы переработки и продукты термического разложения горючих сланцев*. Таллин, 1975, с. 40—58.
10. *Ефимов В. М., Волков Т. М., Пийк Э. Э., Роокс И. Х.* Освоение режима полукоксования кускового сланца в газогенераторах без газификации полукокса. — В кн.: *Добыча и переработка горючих сланцев*. Л., 1967, с. 79—89.
11. *Кундель Х. А., Айтсен Э. Э.* О разложении карбонатов при нагреве горючих сланцев. — *Горючие сланцы* (бюлл.), 1980, № 7, 11—16.
12. *Ефимов В. М., Волков Т. М., Пийк Э. Э., Роокс И. Х.* Освоение и внедрение в производство газогенераторов с поперечным потоком теплоносителя. — В кн.: *Добыча и переработка горючих сланцев*. Л., 1966, с. 144—151.
13. *Рохумяги Э. И.* Исследование ингибирующих свойств сланцевых продуктов и возможности применения замедлителей коррозии в промышленности: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. н. М., 1971.

Научно-исследовательский
институт сланцев
г. Кохтла-Ярве

Представил А. Аарна
Поступила в редакцию
17. 09. 1983

**ON THE POSSIBILITY OF PREVENTING THE FORMATION
OF WATER-SOLUBLE SULFIDE SULFUR AT PROCESSING
OF OIL SHALE IN GAS GENERATORS**

The solid residue of oil shale processing in gas generators contains water-soluble sulfide mainly in the form of calcium sulfide with its quantity being in a direct dependence on the shale decarbonization degree. Gas generators operating by the semicoke gasification method produce spent shale with a water-soluble sulfur content of 0.10—0.15%. Effective means of eliminating formation of water-soluble monosulfide in spent shale foresee cooling of the discharged material to 80—90°C in the lower part of gas generators by recycle gas. This method was commercially tested at the gas generator plant at Kiviõli and by a 1000 t/d gas generator at the Slantsekhim complex. It showed that the water-soluble sulfur concentration in spent shale could be produced

*Oil Shale Research Institute
Kohkola-Järve*