

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

СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ОСТАТКАХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА В УСТАНОВКАХ С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

Повышенное внимание к проблемам загрязнения окружающей среды, имеющего место при термической переработке твердых топлив, в том числе и горючих сланцев, предопределяет необходимость в более детальном качественном и количественном изучении содержащихся в отходах и выбросах вредных примесей, а также в выявлении закономерностей их формирования в ходе технологического процесса.

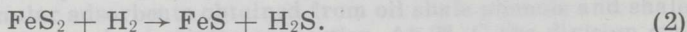
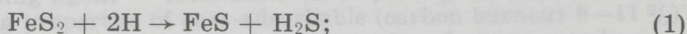
Одним из потенциальных загрязнителей окружающей среды при термической переработке сланцев являются зольные отходы. В зависимости от конструкции перегонного агрегата и условий проведения технологического процесса в зольных отходах в больших или меньших количествах могут содержаться сернистые соединения, фенолы и канцерогенный бенз(а)пирен.

В настоящей статье обобщаются результаты исследования разновидностей сернистых соединений в зольных отходах, образующихся при термической переработке сланца-кукерсита в агрегатах с твердым теплоносителем.

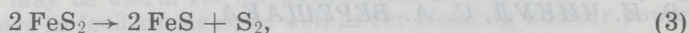
В течение ряда лет опытную переработку сланцев в установках с твердым зольным теплоносителем проводили на различных промышленных агрегатах, начиная с установки производительностью по сланцу всего 2,5 т/сут (полупромышленная опытная установка на заводе «Ильмарине») и до агрегатов УТТ-200, УТТ-500 и УТТ-3000. Используемые на этих установках технологические режимы по некоторым показателям различаются весьма значительно, и это, естественно, сказывается на свойствах как целевых продуктов, так и отходов термической переработки.

Особенно наглядно проявляется влияние технологического режима термической переработки сланца в установке с твердым теплоносителем на превращение и распределение сернистых соединений. Как известно, сера в кукерсите встречается в органической, пиритной и сульфатной (незначительная доля) форме (данные о содержании серы в пробах горючего сланца, отобранных из разных слоев промышленной пачки центрального участка сланцевого бассейна ЭССР, и их твердых остатках стандартного полукоксования приведены в [1, 2]). Полукоксование сланца в алюминиевой реторте при температуре 520 °С приводит к уменьшению содержания в твердом продукте полукоксования пиритной и органической серы и к образованию там моносульфида.

Термическое разложение керогена кукурсита начинается с выделения при температуре 270—290 °С пирогенетической воды; смоляные и газовые продукты разложения появляются при температуре 325—350 °С [3, 4]. Следовательно, в этом интервале температур начинается трансформация органических сернистых соединений и их переход в продукты термического разложения. Что же касается реакции разложения пирита в условиях полукоксования, то из всех возможных реакций термодинамически наиболее вероятна реакция пирита с водородом:



Эти реакции могут протекать уже при относительно низкой температуре — 325 °С. Разложение же пирита на сульфид железа и серу, описываемое уравнением



возможно только при температурах, значительно превышающих температуру полукоксования — 625 °С [5].

Если бы реакции в процессе термического разложения протекали в соответствии с приведенными выше уравнениями, то доля сульфидной серы в твердом остатке должна была составить 50 % от разлагаемой пиритной. Однако результаты экспериментов показали, что фактически сульфидной серы в твердом остатке (за исключением случаев полукоксования обогащенного сланца) значительно больше того максимума, который возможен при превращениях, протекающих по приведенным выше схемам (1) и (2) (табл. 1).

В какой-то мере источником дополнительного образования сульфидов в твердом остатке служит реакция восстановления в нем сульфатной разновидности. Отметим, что результаты такого превращения более заметны при полукоксовании диктионемового сланца. Кроме того, вполне вероятно, что в ходе полукоксования может иметь место и частичное превращение пирита в сульфид железа (III) Fe_2S_3 .

Исследуя превращение пирита в процессе коксования углей, К. П. Медведев нашел четкую зависимость между степенью метаморфизма угля и количеством пиритной серы, превратившейся в сульфидную серу кокса [5]. Следовательно, на процесс разложения пирита влияют также природа и свойства органического вещества разлагаемого сланца.

При полукоксовании проб сланца, отобранных из разных слоев, 6,8—12,8 % из общего количества содержащейся в них серы переходит в жидкие продукты. При этом, хотя содержание серы в исходном сланце значительно варьирует, пределы содержания серы в смоле весьма узки — от 0,60 до 0,85 % по массе. До одной трети исходной серы сланца переходит в условиях алюминиевой реторты в газ полукоксования, от половины до трех четвертых — в твердый остаток.

В промышленных агрегатах УТТ твердый остаток термического разложения, то есть полукокс, подвергается дополнительному сжиганию для утилизации его потенциального тепла, после чего выводится из технологического цикла в виде зольных отходов (табл. 2). В условиях установки с твердым (зольным) теплоносителем баланс распределения серы в процессе термической переработки все-таки зависит не только от температурного режима агрегата, но и от избытка воздуха при сжигании остатка термического разложения в аэрофонтанной технологической топке (АФТ), то есть при подготовке твердого теплоносителя. Для этого метода переработки сланца характерно ак-

Баланс распределения серы при полукоксовании проб горючих сланцев в алюминиевой реторте, %

Баланс	обогащенный						ДИКТИОНЕ- МОВЫЙ				
	F	E	D	C	B	A ¹		A	A-F		
Сланец											
кукерсит											
из словес											
Приход											
Сера исходного сланца:											
сульфатная	7,4	6,6	9,6	6,5	3,6	9,0	6,5	5,4	2,3	21,4	
пиритная	55,7	62,0	54,2	50,3	59,8	58,5	50,0	68,6	13,1	60,3	
органическая	36,9	31,4	36,2	43,2	36,6	32,5	48,5	25,8	84,6	18,3	
Всего (общая сера)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Расход											
Сера твердого остатка:											
сульфатная	6,0	5,7	6,7	5,7	4,0	6,8	4,6	5,0	1,7	6,7	
пиритная	18,7	22,9	9,5	11,7	27,7	19,0	11,6	33,9	0,8	13,0	
сульфидная	36,1	27,1	28,6	33,8	29,3	36,0	29,1	28,8	6,1	38,4	
органическая	6,7	4,2	6,7	6,1	4,8	5,4	6,7	3,6	10,9	7,1	
Общая сера	67,5	59,9	51,5	57,3	65,8	67,2	52,0	71,3	19,5	65,2	
Сера смолы и пиро-генетической воды	7,0	9,0	12,8	8,1	8,9	8,2	9,4	6,8	33,5	6,0	
Сера газа	25,5	31,1	35,7	34,6	25,3	24,6	38,6	21,9	47,0	28,8	
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

Характеристика исходного сланца и зольных отходов его переработки в УГТ, %

Проба	Температура в АТФ, °С	A ^d	(СО ₂) _M	Содержание серы на dгу			общей
				сульфатной	пиритной	сульфидной	
Полупромышленная опытная установка ($\alpha = 1,2$)							
Исходный сланец	—	48,49	15,80	0,12	1,64	0,00	2,54
Зола из зольного циклона	875	91,74	5,82	1,95	0,02	1,23	3,20
То же	935	95,34	2,78	2,12	0,00	0,75	2,90
УГТ-500 ($\alpha = 0,7-0,8$)							
Исходный сланец	—	48,50	17,50	0,04	1,40	0,00	2,05
Зола из циклонов:							
I	835	86,16	16,44	0,23	0,07	2,78	3,08
II	835	93,24	8,21	0,29	0,07	2,30	2,66
I	810-815	86,62	12,63	0,23	0,06	2,33	2,62
II	810-815	90,18	8,70	0,19	0,04	2,26	2,49
I	810-815	80,78	20,42	0,64	0,13	2,57	3,34
УГТ-3000 ($\alpha \cong 1$)							
Исходный сланец	—	49,56	22,42	0,06	1,08	0,00	1,60
Зола из циклонов:							
I	715-750	67,22	31,23	0,47	0,13	0,79	1,39
II	715-750	74,76	17,67	0,43	0,21	0,72	1,36
III	715-750	79,86	13,31	0,72	0,25	0,58	1,55
I	750	70,04	29,79	0,73	0,14	0,81	1,68
I	760	68,13	29,43	0,92	0,02	0,52	1,79
II	760	77,58	16,70	0,78	0,02	0,61	1,41
III	760	79,18	14,00	0,82	0,17	0,68	1,67
Полупромышленная опытная установка ($\alpha = 1,2$)							
Диктонеомовый сланец	—	82,02	0,43	0,45	1,97	0,00	2,85
Твердый остаток термического разложения (полукокс + зола + теплоноситель)							
Зола из зольного циклона	965	97,05	1,00	0,21	0,13	0,31	0,69
	965	99,10	0,35	0,13	0,05	0,03	0,23

тивное протекание ряда вторичных процессов как в самом реакторе, так и в трактах топочной системы.

Интенсивность и глубина вторичных процессов хемосорбции кислых компонентов, в том числе и сероводорода, определяются термодинамическими условиями в топочной системе и в реакторе, а также свойствами активной части золы-теплоносителя. Так, сероудерживающий компонент неорганической части кукуерсита — карбонат кальция при температуре в топочной системе свыше 830°C преобразуется в оксид кальция. Термодинамическую вероятность реакции хемосорбции сероводорода и оксидов серы карбонатом и оксидом кальция можно вычислить по величине энергии Гиббса методом Темкина и Шварцмана [6]. Полученные значения энергии Гиббса ΔG_T^0 показывают, что если оксид кальция интенсивно поглощает H_2S в интервале температур от комнатной до 950°C , то поглощение H_2S карбонатом кальция начинается лишь при температуре свыше 500°C .

Технологический процесс в полупромышленной установке на заводе «Ильмарине» характеризуется высоким температурным потенциалом в технологической топке при коэффициенте избытка воздуха, значительно превышающем единицу ($\alpha = 1,2—1,4$).

В агрегате УТТ-500 твердый остаток сжигается при относительно высоких температурах в топочной системе ($810—850^{\circ}\text{C}$), но при низком коэффициенте избытка воздуха ($\alpha = 0,7—0,8$). При наладочных испытаниях агрегатов УТТ-3000 осваивается новый технологический режим — сжигание твердого остатка при более низких температурах ($700—750^{\circ}\text{C}$) в технологической топке и коэффициенте избытка воздуха около единицы.

Из данных табл. 2 видно, что в золе из полупромышленной установки значительна доля сульфатной серы. В то же время довольно высокое содержание сульфидной серы свидетельствует о том, что при высокотемпературном режиме в АФТ (порядка $875—935^{\circ}\text{C}$) сульфиды полукокса не выжигаются полностью даже при достаточном коэффициенте избытка воздуха. При термической переработке диктионемового сланца, напротив, аналогичный режим работы АФТ обеспечивает полное выжигание сульфидов твердого остатка.

Сульфидная сера представлена в твердом остатке термического разложения диктионемового сланца главным образом сульфидом железа, так как содержание карбонатов в исходном сланце невелико — $(\text{CO}_2)_M^d < 0,5\%$.

Вследствие низкого коэффициента избытка воздуха в АФТ УТТ-500 сера как в зольных остатках, так и в дымовых газах присутствует в неполностью окисленном виде. При составлении балансов распределения серы для агрегатов УТТ установлено, что в условиях нехватки воздуха горению в АФТ УТТ-500 сопутствует частичное дополнительное термическое разложение (дококсование). В результате этого в твердых остатках увеличивается содержание сульфидной серы, а в дымовых газах сера присутствует в виде двуокиси серы и даже сероводорода.

Для проб золы из промышленного агрегата УТТ-3000, полученных при низкой температуре в топочной системе, характерно пониженное содержание как сульфидной ($S_s^d = 0,1—0,8\%$), так и общей серы. Низкий температурный потенциал ($715—760^{\circ}\text{C}$) в АФТ не вызывает активизации золы-теплоносителя по отношению к кислым компонентам, и поэтому в реакторе не происходит захвата H_2S и образования водорастворимых сульфидов. Данные анализа низкотемпературной золы показывают, что здесь практически отсутствует свободный оксид кальция — продукт разложения карбонатов.

О химических свойствах сернистых соединений зольных остатков из установок УТТ-500 и УТТ-3000 можно судить по их поведению при сжигании в лабораторной трубчатой печи в атмосфере кислорода

Превращение разновидности серы золы из УТТ при дополнительном обжиге в трубочагой печи в атмосфере кислорода при температуре 450 °С, %*

Проба**	A ^d	(CO ₂) ^d М	Содержание серы на dry			сульфидной	Навеска пробы после обжига, % от исходной массы
			суммарной	сульфатной	пиритной		
Зола из УТТ-500	80,78/78,56	20,42/22,50	3,34/3,18	0,64/2,45	0,13/0,00	2,57/0,73	101,77
То же	86,62/Не опр.	12,63/Не опр.	2,62/2,47	0,23/1,80	0,05/0,00	2,10/0,67	98,45
Зола из циклонов УТТ-3000:							
I	67,22/68,88	31,23/30,84	1,39/1,30	0,47/1,30	0,13/0,00	0,79/0,00	97,29
II	74,76/83,80	17,67/14,48	1,36/1,32	0,43/1,32	0,21/0,00	0,72/0,00	98,10
III	79,86/89,19	13,31/9,78	1,55/1,63	0,72/1,63	0,25/0,00	0,58/0,00	92,56
Полуокс из алюминиевой реторты	56,14/74,63	20,80/24,45	2,02/2,50	0,11/2,46	0,75/0,00	0,88/0,04	75,10

* До обжига/после обжига.

**Содержание свободной окиси кальция (СаО_{св}) до обжига в золе УТТ-500 5,44 %, в золе УТТ-3000 0,0 %.

при температуре 400—450 °С (табл. 3). Если в пробах золы остатка, образовавшегося при низкотемпературном режиме работы УТТ-3000, вся сульфидная сера выжигается в атмосфере кислорода уже при 400—450 °С, то в случае проб, отобранных при температурах в технологической топке порядка 850—875 °С, некоторая часть серы оказывается в аналогичных условиях не выжженной.

Хорошая окисляемость сульфидной серы наблюдается и при обжиге полукокса, полученного стандартным полукоксованием в алюминиевой реторте. Присутствие более стабильного сульфида кальция в золных остатках высокотемпературного сжигания в технологической топке УТТ, очевидно, послужило причиной недожога сульфидов в проведенных опытах.

В случае переработки на полупромышленной установке диктионового сланца сульфид железа в условиях АФТ также выжигается значительно легче, чем сульфид кальция при переработке кукурузита.

Характеристика зольной пыли (содержание золы и пыли) в системе с оборотной водой и системы ЭЗУ, %

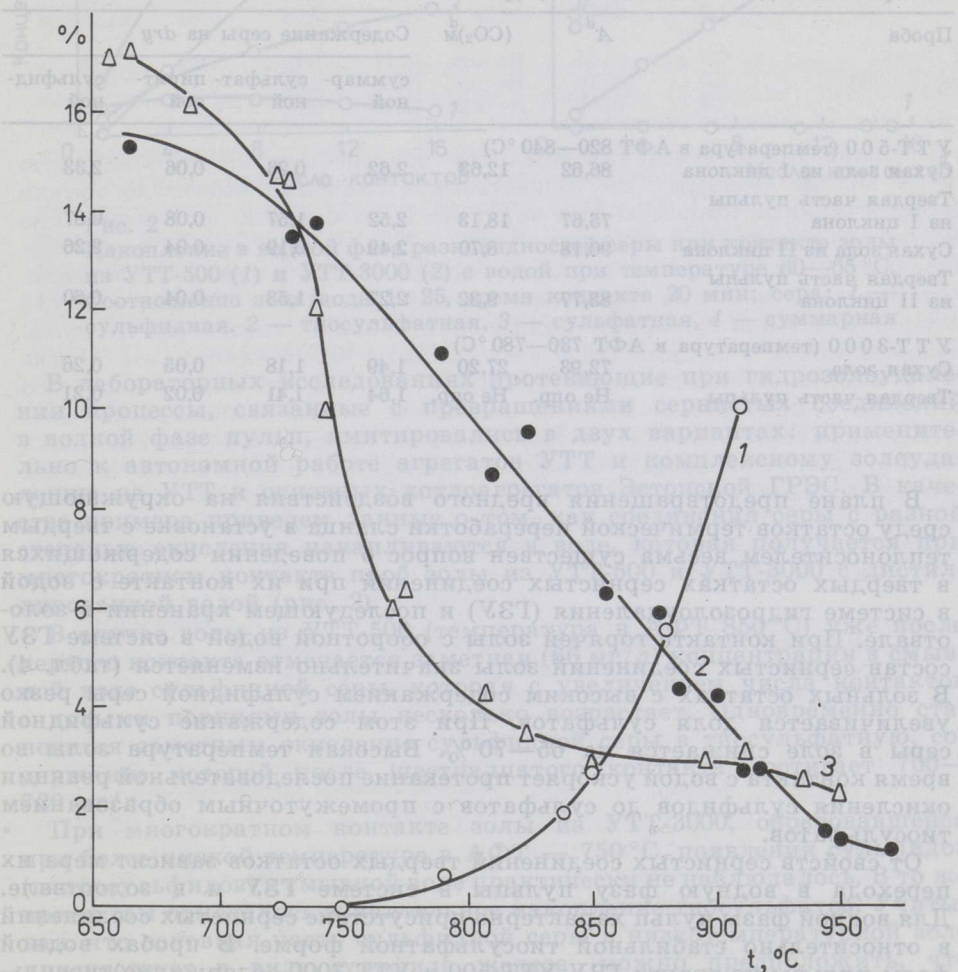


Рис. 1

Зависимость свойств золы-теплоносителя и содержания кислотных компонентов в газе термического разложения от температуры в аэрофонтанной топке t : 1 — содержание CaO в золе, 2 — содержание CO₂ в золе из I циклона, % (по массе), 3 — содержание (CO₂ + H₂S) в газе, % (по объему). Кривые проведены по точкам, соответствующим температуре в реакторе 480—520 °С

При сжигании твердых остатков термической переработки кукуерсита в токе кислорода в трубчатой печи золой связывается в виде сульфатной серы в среднем 86—95 % окисляемой серы остатков. С подъемом температуры в АФТ выше 760 °С начинается вполне закономерное возрастание содержания в золе свободной окиси кальция, обусловленное разложением карбонатов. Активизация золы-теплоносителя сопровождается резким уменьшением доли кислых компонентов ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) в газе термического разложения (рис. 1). Наряду с газообразными продуктами в процесс хемосорбции вовлекаются и кислые компоненты смолы — фенолы, содержание которых в смоле, полученной при высокотемпературном режиме, значительно снижается.

Таблица 4

Характеристика золы из УТТ до (сухая зола) и после контакта с оборотной водой в системе ГЗУ, %

Проба	A^d	$(\text{CO}_2)_M^d$	Содержание серы на <i>dry</i>			
			суммарной	сульфатной	пиритной	сульфидной
УТТ-500 (температура в АФТ 820—840 °С)						
Сухая зола из I циклона	86,62	12,63	2,62	0,23	0,06	2,33
Твердая часть пульпы из I циклона	75,67	18,13	2,52	1,57	0,08	0,87
Сухая зола из II циклона	90,18	8,70	2,49	0,19	0,04	2,26
Твердая часть пульпы из II циклона	83,77	9,32	2,27	1,53	0,04	0,60
УТТ-3000 (температура в АФТ 730—780 °С)						
Сухая зола	72,93	27,20	1,49	1,18	0,05	0,26
Твердая часть пульпы	Не опр.	Не опр.	1,64	1,41	0,02	0,21

В плане предотвращения вредного воздействия на окружающую среду остатков термической переработки сланца в установке с твердым теплоносителем весьма существен вопрос о поведении содержащихся в твердых остатках сернистых соединений при их контакте с водой в системе гидрозолоудаления (ГЗУ) и последующем хранении в золоотвале. При контакте горячей золы с оборотной водой в системе ГЗУ состав сернистых соединений золы значительно изменяется (табл. 4). В зольных остатках с высоким содержанием сульфидной серы резко увеличивается доля сульфатов. При этом содержание сульфидной серы в золе снижается на 65—70 %. Высокая температура золы во время контакта с водой ускоряет протекание последовательной реакции окисления сульфидов до сульфатов с промежуточным образованием тиосульфатов.

От свойств сернистых соединений твердых остатков зависит мера их перехода в водную фазу пульпы в системе ГЗУ и в золоотвале. Для водной фазы пульп характерно присутствие сернистых соединений в относительно стабильной тиосульфатной форме. В пробах водной фазы пульпы из тракта ГЗУ УТТ-500 и УТТ-3000 содержание тиосульфатной серы доходит до 160 мг/л. Наличие сульфидной серы в водной фазе пульпы установлено только непосредственно после ее контакта с золой, причем содержание в зависимости от температурного режима в АФТ варьирует в довольно широких пределах — от нуля до 100—200 мг/л. Осветленная оборотная вода системы ГЗУ, возвращенная из золоотвала, сульфидов (гидросульфидов) уже практически не содержит.

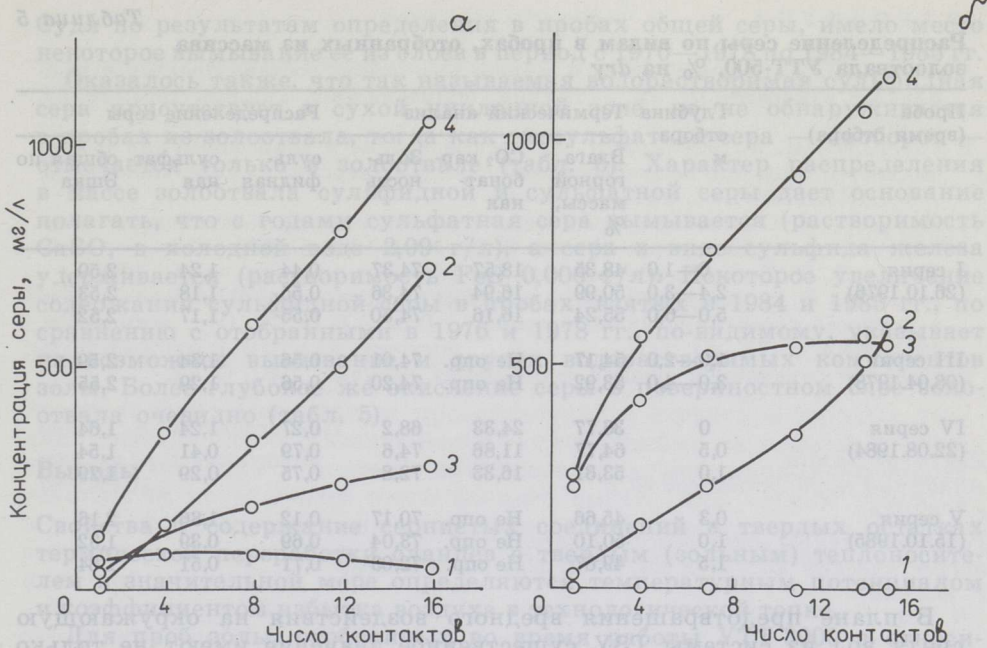


Рис. 2

Накопление в водной фазе разновидностей серы при контакте золы из УТТ-500 (1) и УТТ-3000 (2) с водой при температуре 60—65 °С. Соотношение зола/вода 1 : 25, время контакта 20 мин; сера: 1 — сульфидная, 2 — тиосульфатная, 3 — сульфатная, 4 — суммарная

В лабораторных исследованиях протекающие при гидрозолоудалении процессы, связанные с превращениями сернистых соединений в водной фазе пульп, имитировались в двух вариантах: применительно к автономной работе агрегатов УТТ и комплексному золоудалению из УТТ и основных котлоагрегатов Эстонской ГРЭС. В качестве примера приведем данные о том, как соединения серы с разной степенью окисления накапливаются в воде, которая получается при многократном контакте проб золы из УТТ-500 и УТТ-3000 с дистиллированной водой (рис. 2).

В случае золы из УТТ-500 (температура в АФТ 850 °С) уже после первого контакта отмечается заметная (66 мг/л) концентрация в смывной воде сульфидной серы, которая с увеличением числа контактов с новыми порциями золы несколько возрастает. Одновременно становится заметным окисление сульфидной серы в тиосульфатную, содержание которой после шестнадцатого контакта достигает 700—720 мг/л.

При многократном контакте золы из УТТ-3000, образовавшейся при более низкой температуре в АФТ — 750 °С, появления сульфидов (гидросульфидов) в смывной воде практически не наблюдалось. В то же время там отмечалось значительное накопление тиосульфатов. Учитывая, что основная часть сульфидной серы в низкотемпературной золе присутствует в виде сульфида железа, можно предположить, что несмотря на практически малую растворимость сульфида железа в воде он может быть источником конверсии серы до тиосульфата в системе ГЗУ.

Обращает на себя внимание тот факт, что уже после первого контакта с золой из УТТ-500 рН смывной воды повышается до 12,5—12,6. В опытах с низкотемпературной золой из УТТ-3000 после многократного контакта с водой рН находится в пределах 7,6—9,5.

Распределение серы по видам в пробах, отобранных из массива золоотвала УТТ-500, % на *dry*

Проба (время отбора)	Глубина отбора, м	Термический анализ			Распределение серы		
		Влага горной массы, %	СО ₂ кар- бонат- ная	Золь- ность	суль- фидная	сульфат- ная	общая по Эшка
I серия (26.10.1976)	0—1,0	48,35	18,57	74,37	0,44	1,24	2,50
	2,4—3,0	50,99	16,94	74,36	0,55	1,18	2,53
	5,0—6,0	55,24	16,16	74,50	0,55	1,17	2,52
III серия (08.04.1978)	1,0—2,0	54,17	Не опр.	74,01	0,56	1,34	2,59
	3,0—4,0	53,92	Не опр.	74,20	0,56	1,29	2,55
IV серия (22.08.1984)	0	36,77	24,33	68,2	0,27	1,24	1,64
	0,5	64,77	11,86	74,6	0,79	0,41	1,54
	1,0	53,31	16,33	72,8	0,75	0,29	1,29
V серия (15.10.1985)	0,3	45,66	Не опр.	70,17	0,12	1,86	2,16
	1,0	50,10	Не опр.	73,04	0,69	0,39	1,32
	1,5	49,87	Не опр.	72,03	0,71	0,51	1,84

В плане предотвращения вредного воздействия на окружающую среду вод из системы ГЗУ существенное значение имеют не только первоначальные процессы при контакте золы с водой, но и поведение сернистых соединений водной и твердой фаз пульпы при их соприкосновении с кислородом воздуха во время отстаивания в золоотвале. Установлено, что при хранении водной фазы пульпы на воздухе содержание в ней сульфидной серы, как правило, снижается до нуля. Содержащиеся в водной фазе тиосульфаты более стабильны. После двух недель хранения проб смывной воды в условиях хорошего контакта с кислородом воздуха снижения в них концентрации тиосульфатной серы отмечено не было. (Пробы хранили в полиэтиленовых ваннах, причем толщина слоя воды не превышала 5 см. В конце периода хранения объем проб доводили до первоначального уровня, добавляя дистиллированную воду.) В смывной воде с высоким первоначальным содержанием сульфидной серы установлен даже прирост тиосульфатов во время хранения.

Таблица 6

Содержание серы в форме водорастворимого сульфида и тиосульфата в пробах из золоотвала и в пробах сухой золы первого зольного циклона УТТ-500

Проба	Содержание серы, % на <i>dry</i>	
	водорастворимой сульфидной	тиосульфатной
Проба, отобранная 21.09.1977 на глубине 0—1 м (скважина 3)	Отс.	0,59
Проба, отобранная 21.09.1977 на глубине 0—1 м (скважина 4)	Отс.	0,30
Сухая, не увлажненная зола из I зольного циклона (температура в АФТ 820—830 °С)	0,97	Следы

Начиная с 1976 г. из золоотвала УТТ-500 на сланцехимическом заводе «Кивиыли» эпизодически отбирали пробы для определения содержания сернистых соединений и их распределения в массе отвала (табл. 5). (Отметим, что агрегат УТТ-500 работал до июля 1981 г.)

Судя по результатам определения в пробах общей серы, имело место некоторое вымывание ее из слоев в период с 1976—1978 по 1984—1985 гг.

Оказалось также, что так называемая водорастворимая сульфидная сера присутствует в сухой циклонной золе, но не обнаруживается в пробах из золоотвала, тогда как тиосульфатная сера — наоборот — отмечается только в золоотвале (табл. 6). Характер распределения в массе золоотвала сульфидной и сульфатной серы дает основание полагать, что с годами сульфатная сера вымывается (растворимость CaSO_4 в холодной воде 2,09 г/л), а сера в виде сульфида железа удерживается (растворимость FeS 0,006 г/л). Некоторое увеличение содержания сульфидной серы в пробах, взятых в 1984 и 1985 гг., по сравнению с отобранными в 1976 и 1978 гг., по-видимому, указывает на возможное вымывание и других водорастворимых компонентов золы. Более глубокое же окисление серы в поверхностном слое золоотвала очевидно (табл. 5).

Выводы

Свойства и содержание сернистых соединений в твердых остатках термической переработки сланцев с твердым (зольным) теплоносителем в значительной мере определяются температурным потенциалом и коэффициентом избытка воздуха в технологической топке.

Для проб золы, отобранных во время работы УТТ-3000 в относительно низкотемпературном режиме (720—760 °С) в технологической топке, характерно меньшее, чем в зольном материале из УТТ-500 (температура в АФТ 840—860 °С), содержание сульфидной (и, соответственно, общей) серы.

Сульфид низкотемпературной золы в основном представляет собой продукт трансформации пирита — компонента минеральной части исходного сланца — и присутствует в золе в виде практически нерастворимого в воде сульфида железа.

Отсутствие сульфидной серы вторичного происхождения (сульфид кальция), которая обычно образуется в результате хемосорбции сероводорода золой-теплоносителем в реакторе, объясняется малой активностью теплоносителя относительно кислых компонентов. В пробах золы, отобранных во время работы УТТ на минимальном (≤ 730 °С) температурном режиме в АФТ, отсутствует свободная окись кальция как продукт разложения карбонатов.

При сжигании твердого остатка термического разложения в условиях АФТ сульфид кальция по сравнению с сульфидом железа является трудно выжигаемым компонентом.

При контакте горячей золы в присутствии кислорода воздуха с оборотной водой в системе ГЗУ состав сернистых соединений золы значительно изменяется. В зольных остатках с высоким содержанием сульфидной серы резко увеличивается доля сульфатов. В оборотной воде сульфидная сера фиксируется непосредственно после контакта с золой, а после возврата из золоотвала сульфиды в оборотной воде практически уже не наблюдаются.

Для оборотной воды системы ГЗУ характерно наличие относительно стабильной тиосульфатной формы сернистого соединения.

В массе золоотвала УТТ-500 установлен тиосульфатный ион, водорастворимый сульфид не обнаружен.

1. Горпан Б. К. О химическом и минералогическом составе пластов и пропластов кукурсита // Тр. / Таллин. политех. ин-т. Таллин, 1957. № 57. С. 22—31.
2. Губергриц М. Я., Эленурм А. А. Распределение и трансформация разновидностей серы при полукоксовании сланца-кукурсита // Горючие сланцы / ЭстНИИТИ. 1981. № 4. С. 11—19.
3. Аарна А. Я. О кинетике термического разложения прибалтийского горючего сланца // Ж. прикл. химии. Т. 29, № 4. 1956. С. 606—610.
4. Хисин Я. И. Термическое разложение горючих сланцев. — М., 1948.
5. Медведев К. П. Механизм термохимических превращений пирита железа в процессе коксования углей и шихт // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. 1956. № 4. С. 75—84.
6. Краткий справочник физико-технических величин. 1967. С. 72.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
16.09.1987

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Государственный научно-исследовательский
энергетический институт им. Г. М. Кржижановского
г. Москва

A. A. ELENURM, I. I. ROHTLA, M. A. MARGUSTE, T. I.-V. VESKIOJA,
A. A. MILK, G. P. STELMAKH, V. I. TCHIKUL, S. A. VERESHTCHAKA

SULPHUR COMPOUNDS IN THE SOLID RESIDUES OF OIL SHALE PROCESSING BY SOLID HEAT CARRIER

The composition and chemical properties of sulphur compounds in the solid residues of oil shale processing by solid heat carrier (using shale ash as a circulating solid heat carrier) depend on the temperature and air excess during combustion of the reaction residue in the technological furnace.

The ash residue of low-temperature (720—760 °C) combustion contains less sulphide and, respectively, total sulphur. The sulphide of low-temperature ash is defined mainly as a transformation product of pyrite.

The absence of secondary sulphides (calcium sulphide) as a product of chemisorption of hydrogen sulphide from the gaseous products by heat carrier is explained by the low chemical activity of the latter.

In the ash samples taken in the low-temperature (≤ 730 °C) range no free calcium oxide is found.

When the high-temperature ash residue contacts the circulating water in the hydraulic ash disposal system considerable changes in the chemical composition of sulphur compounds in the ash residue take place. The high sulphide sulphur transforms into sulphate. In the disposal circulating water the sulphide sulphur was identified immediately after contacting the ash residues; in the circulating water returned from the ash dump only traces of sulphides can be detected. The presence of thiosulphate sulphur is characteristic of the circulating ash disposal water as well as of the sediments of ash dumps.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn
Krzhizhanovsk State Power Research Institute
Moscow