

UDC 662.67 : 661.851.53

A. ELENURM, L. MÖLDER, I. ROHTLA

## DIE HYDROLYSE UND OXYDATION VON EISEN- UND KALZIUMSULFIDEN IM WASSERMEDIUM

А. А. ЭЛЕНУРМ, Л. И. МЕЛЬДЕР, И. И. РОХТЛА

## ГИДРОЛИЗ И ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА И КАЛЬЦИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Es ist bekannt, daß bei der thermischen Verarbeitung des Brennschiefers Kukersit sowohl in Schmelgeneratoren als auch in der Anlage mit festem Wärmeträger über 50 % vom Gesamtschwefel des Ausgangsschiefers im festen Rückstand («schwarze Asche») bleibt und nach Aschenablage gelenkt wird [1—5].

Ein erhebliches Teil des Schwefels im «frischen» festen Rückstand hat anorganische Wesenart und tritt als Kalzium- und Eisensulfid auf. Diese Schwefelformen haben verschiedene Herkunft. Das Kalziumsulfid formiert sich in derselben Schwelanlage als Ergebnis der Reaktion zwischen dem gasförmigen Schwefelwasserstoff und freien Kalziumoxid. Das Eisensulfid entstammt dem Pyritschwefel des Ausgangsbrennschiefers. Der Sulfatschwefel formiert sich größtenteils durch die Oxydation von anderen Schwefelformen in der technologischen Feuerung der Schwelanlage. Etwas Sulfatschwefel ist schon im mineralischen Bestandteil des Brennschiefers vorhanden. Der Gehalt an Sulfit- und Thio-sulfatschwefel in «frischer» Asche ist in der Regel geringfügig, da die Oxydation bei der hohen Temperaturen bis zur Bildung vom Sulfat geht.

Die Menge und das Verhältnis von Einzelformen des Schwefels im festen Rückstand hängt vom technologischen Verarbeitungsregime ab und kann im ziemlich breiten Bereich schwanken.

Am meisten gefährlich unter Berücksichtigung der schädlichen Wirkung auf die Umwelt stellt der Sulfidschwefel, besonders in Form von verhältnismäßig leicht oxydierbaren Kalziumsulfid dar. Unter der Wirkung des Wassers entsteht aus CaS Hydrosulfidion ( $\text{SH}^-$ ), das starke toxische Eigenschaft hat. Bei der Oxydation von Sulfiden aber können Thiosulfate, Sulfite und Sulfate entstehen. Doch gibt es zur Zeit keine einheitliche Meinung über die Gefährlichkeit von sulfidischen Verbindungen in Aschenablagerungen. Solch eine Situation folgt größtenteils aus der unvollkommenen und gegensätzlichen Information über die mit diesen Verbindungen im Wasser unter der Wirkung vom Sauerstoff verlaufenden Prozesse.

Das Ziel dieses Artikels ist die Betrachtung des Mechanismus und der Geschwindigkeit der Hydrolyse- und Oxydationsreaktionen von Kalzium- und Eisensulfid unter den Bedingungen die für den hydraulischen Aschenaustrag der Brennschieferindustrie charakteristisch sind.

### Der Experimentaltteil

Für die Durchführung der Experimente nötige Eisen(II)sulfid,  $\text{FeS}$ ,

wurde synthetisch durch direkte Vereinigung von Eisen- und Schwefelpulver beim Erwärmen erhalten [6].

Das Kalziumsulfid wurde beim Überleiten vom Schwefelwasserstoff über erhitztes (600 °C) Kalziumoxid gewonnen [7].

Für die Bestimmung vom Gesamtschwefel in der wässrigen Lösung wurden alle Schwefelverbindungen mittels Wasserstoffsperoxids zum Sulfat oxydiert. Der Gehalt an entstandenem Sulfatschwefel wurde gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt. Sulfid- (Hydrosulfid-), Sulfit- und Thiosulfationen wurden aus einer und derselben Probe festgelegt. Nach der Fällung des Sulfids mit Kadmiuzetat als Kadmiunsulfid wurde der Niederschlag durch Filtrieren entfernt und jodometrisch titriert. Der Gehalt an Thiosulfat und Sulfit im Filtrat wurde zuerst summarisch, danach beim Absperren des Sulfits mit Formaldehyd das Thiosulfat einzeln bestimmt [8]. Alle Analysebefunde sind in Molen pro Volumeneinheit des Wassers dargestellt.

### Die Oxydation vom Eisensulfid

Für die Untersuchung des Mechanismus und der Geschwindigkeit der Oxydation vom Eisensulfid im Wassermedium wurden Experimente durchgeführt, im Laufe deren ein Gemisch aus festem pulverigem Eisen-(II)sulfid (FeS) und Wasser mit einer Zugabe vom KOH (pH = 12,8 — 13,5) bei der konstanten Temperatur mit Luft barbotiert wurde. Nach bestimmter Zeitdauer wurde der Gehalt an verschiedenen Schwefelformen im Wasser analytisch bestimmt.

Es wurde festgelegt, daß die Entstehung von Sulfaten und Thiosulfaten sofort nach dem Anfang des Experiments einsetzt. Die Abhängigkeit der Konzentrationen von der Zeit wurde für die beiden Ionen mit Hilfe der kinetischen Reaktionsgleichung der ersten Ordnung gut beschrieben.

Der Gehalt an Sulfiden und Sulfaten im Wasser war geringfügig. Während der analogischen Experimente ohne Luftzutritt sogar nach ausreichend langer Zeit enthält das Wasser die Schwefelverbindungen in unbedeutender Menge, d.h. das Eisensulfid hydrolysiert praktisch nicht. Erwähnte Tatsachen gestatten folgende Meinung zu erheben, daß der Oxydationsprozess des Eisensulfids nur in fester Phase sich vollzieht, wobei die Bildung des Thiosulfats und Sulfats nicht nacheinander als eine Folgenreaktion läuft, sondern die getrennt in Form der Simultanreaktionen wirken. Zwecks Überprüfung der Voraussetzung über den gleichzeitigen Verlauf der Oxydationsreaktionen der Sulfide wurden die Versuche zur Forschung der Einzelstapen der Reaktionen aufgestellt.

Beim Barbotieren der alkalischen Natriumthiosulfatlösung mit Luft wurde festgestellt, daß die Entstehung des Sulfats aus Thiosulfat dabei praktisch ausgeschlossen ist. Folglich kann die Bildung vom Sulfat und Thiosulfat aus FeS lediglich in Form von zwei Parallelreaktionen stattfinden. Falls diese Schlußfolgerung richtig ist, kann man aus experimentell gefundenen Abhängigkeiten leicht auf Grund der Konzentrationen von  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  in wässriger Lösung die Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Reaktionen festlegen.

Bezeichnen wir die Menge vom festen FeS im Wasser mit A, die Konzentrationen von entstehenden  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen mit B und C. Bezeichnet man die Konzentrationen des Schwefels in Grammolekülen pro Volumeneinheit des Wassers (1 Grammolekül von Ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  entspricht den 2 Grammolekülen vom B), so kann man drei Differentialgleichungen ausschreiben:

$$-dA/d\tau = (k_1 + k_2)A, \quad (1)$$

$$dB/d\tau = k_1A, \quad (2)$$

$$dC/d\tau = k_2A, \quad (3)$$

wobei  $k_1$  und  $k_2$  die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von Thio-sulfat und Sulfat,  $\tau$  — die Zeit bezeichnen.

Unter Berücksichtigung der Sachlage, daß am Anfang des Experiments ( $\tau = 0$ )  $A = A_0$ ,  $B = 0$  und  $C = 0$ , bekommen wir aus den Gleichungen (1)—(3):

$$Y_1 = (\ln(A_0/A))/(C/B - 1) = k_1\tau; \quad (4)$$

$$Y_2 = (\ln(A_0/A))/(B/C - 1) = k_2\tau. \quad (5)$$

Die Abhängigkeit von  $Y_1$  und  $Y_2$  von der Zeit wird tatsächlich von der Geradengleichung, die durch den Anfang der Koordinaten verläuft geschildert (Abb. 1). Damit wird die Annahme über die Simultanreaktionen bei der Bildung von  $S_2O_3^{2-}$  und  $SO_4^{2-}$  bewiesen. Die Neigungswinkel der Gerade bestimmt die Geschwindigkeitskonstanten für die betreffenden Reaktionen.

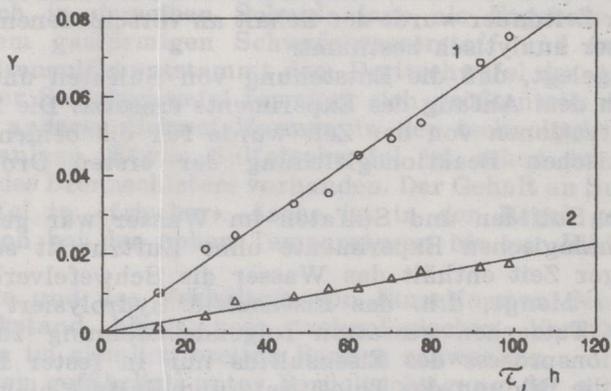


Abb. 1. Die Oxydation vom FeS bei 20 °C: 1 — Die Entstehung vom Thiosulfat, 2 — Die Entstehung vom Sulfat

Рис. 1. Окисление FeS при 20 °C: 1 — образование тиосульфата, 2 — образование сульфата

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, die nach dem oben dargelegten Verfahren bestimmt waren wurden die Enthalpie ( $\Delta H$ ) und die Entropie ( $\Delta S$ ) für die beiden Reaktionen gefunden. Die Bildung von Thiosulfaten:  $\Delta H = -4565$  J/Mol,  $\Delta S = 44,5$  J/Mol·K. Die Bildung von Sulfaten:  $\Delta H = -31560$  J/Mol,  $\Delta S = -36,4$  J/Mol·K.

Auf Grund der Werte von  $\Delta H$  und  $\Delta S$  kann man die Geschwindigkeitskonstanten für beliebige Temperatur leicht ausrechnen (Tabelle 1).

### Die Hydrolyse und Oxydation vom Kalziumsulfid

Bei der Untersuchung der Hydrolysegeschwindigkeit des Kalziumsulfids wurde zuerst das feste CaS im gekochten destillierten Wasser ohne Luftzutritt (in dicht geschlossener Flasche) gehalten. Von Zeit zu Zeit

Tabelle 1. Die Geschwindigkeitskonstante der Oxydationsreaktion vom festen FeS zum Thiosulfat ( $k_1$ ) und Sulfat ( $k_2$ ),  $\text{h}^{-1}$

Таблица 1. Константы скорости для реакции окисления твердого FeS в тиосульфат ( $k_1$ ) и сульфат ( $k_2$ ),  $\text{ч}^{-1}$

Temperatur, °C	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^4$
10	6,8	1,2
20	7,3	1,9
30	7,7	2,9
40	8,2	4,3
50	8,7	6,3
60	9,1	8,9
70	9,6	12,4
80	10,0	17,0
90	10,4	22,9

durchgeführte Bestimmungen des Gehaltes an Abarten des Schwefels zeigten, daß unter diesen Bedingungen nur die Hydrolyse (die Bildung vom Hydrosulfidion) stattfindet, deren Geschwindigkeit man befriedigend mit Hilfe der kinetischen Gleichung von Reaktion erster Ordnung schildern kann.

Für die Untersuchung der Oxydationsgeschwindigkeit des entstandenen Hydrosulfids wurden Experimente durchgeführt, in welchen durch die Mischung von festem CaS und Wasser bei ständiger Temperatur Luft barbotiert wurde. Es wurde festgestellt, daß im Wasser, gesättigt mit Sauerstoff, die Geschwindigkeit summarischer Reaktion des Verbrauchens vom festen CaS (die Entstehung der Summe von gelösten Hydrosulfid, Thiosulfat, Sulfit und Sulfat) auch mit Hilfe der kinetischen Gleichung von Reaktion erster Ordnung beschreibbar ist (Abb. 2). Die Geschwindigkeitskonstante der summarischen Reaktion  $k_3$  (Tabelle 2) sind ungefähr um zwei Größenordnung höher als bei der Entstehung von Thiosulfat und Sulfat aus festem FeS. Daraus folgt, daß man sich über die Oxydation in fester Phase hinwegsetzen und den Verbrauch des festen Kalziumsulfids im wässrigen Medium bloß als Resultat der Hydrolysereaktion behandeln kann.

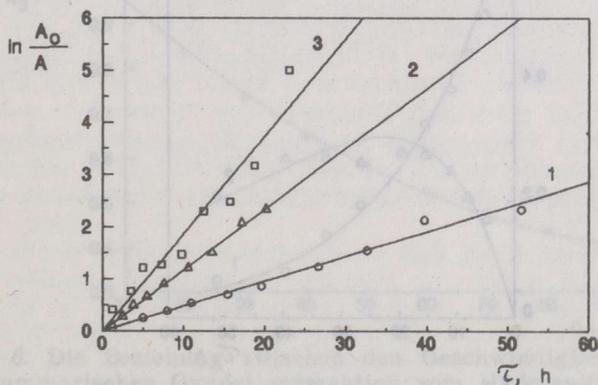


Abb. 2. Der Aufwand an Kalziumsulfid in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen des Wassers: 1 — 20 °C, 2 — 50 °C, 3 — 60 °C

Рис. 2. Зависимость расхода CaS от времени при различных температурах воды: 1 — 20 °C, 2 — 50 °C, 3 — 60 °C

Tabelle 2. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktionen der Hydrolyse vom CaS ( $k_3$ ) und der Oxydation vom Hydrosulfid zum Thiosulfat ( $k_{31}$ ) und Sulfat ( $k_{32}$ ),  $h^{-1}$

Таблица 2. Константы скорости для реакций гидролиза CaS ( $k_3$ ) и окисления гидросульфид-иона в тиосульфат ( $k_{31}$ ) и сульфат ( $k_{32}$ ),  $ч^{-1}$

Temperatur, °C	$k_3 \cdot 10^4$	$(k_{31} + k_{32}) \cdot 10^4$	$k_{31} \cdot 10^4$	$k_{32} \cdot 10^4$
10	316	306	219	87
20	465	391	272	119
30	667	492	333	159
40	936	611	402	209
50	1290	750	481	269
60	1730	911	569	342
70	2290	1090	660	430
80	2990	1300	770	530
90	3830	1540	890	650

Die Enthalpie und Entropie dieser Reaktion erwiesen sich aus der Temperaturabhängigkeit von  $\ln k_3$  als folgende:

$$\Delta H = -26650 \text{ J/Mol}, \Delta S = -65,4 \text{ J/Mol} \cdot \text{K}.$$

Ebenso wie bei den analogischen Versuchen mit FeS fängt die Entstehung von Thiosulfaten und Sulfaten sofort nach dem Anfang des Experiments an. Der Gehalt an Sulfiten im Wasser ist geringfügig und die Entstehung von denen kann man beiseite lassen. Die summarische Oxydationsreaktion des Hydrosulfids (die Entstehung von Thiosulfaten und Sulfaten) unterwirft sich ebenso der kinetischen Gleichung von Reaktion erster Ordnung (Abb. 3). Zur gegebenen Temperatur ist der Anteil der beiden Komponenten im entstehenden summarischen Oxyda-

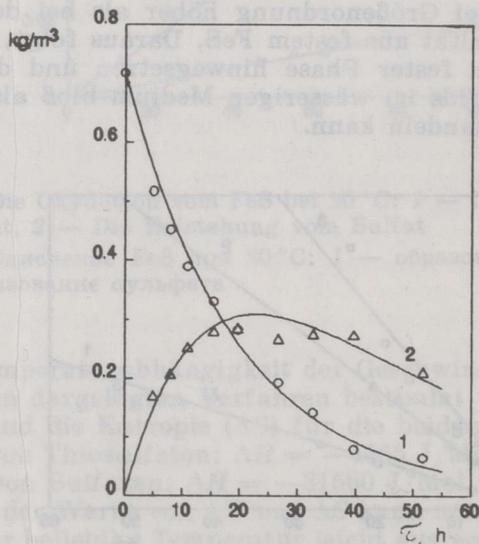


Abb. 3. Das Vergleichen der experimentellen und ausgerechneten Mengen des festen CaS (1) und Hydrosulfids (2). Die Mengen sind in kg Sulfidschwefel pro  $m^3$  gegeben

Рис. 3. Сопоставление экспериментальных и расчетных концентраций твердого сульфида кальция (1) и гидросульфиды (2) при 20 °C. Концентрация дана в килограммах сульфидной серы на 1 м<sup>3</sup>

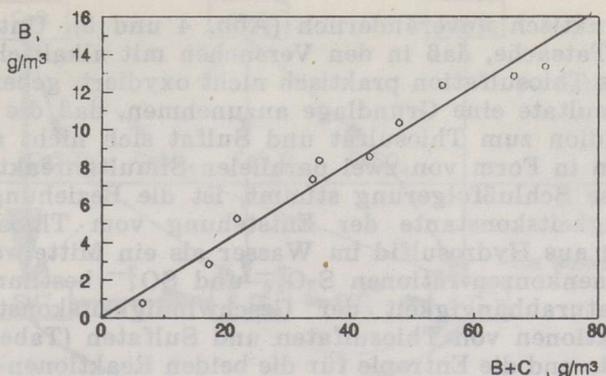


Abb. 4. Das Vergleichen der Konzentrationen vom Thiosulfat- (B) und Gesamtschwefel (B + C) in den Oxydationsprodukten vom Hydrosulfid bei 20 °C

Рис. 4. Сопоставление концентраций тиосульфатной (B) и общей (B + C) серы в продуктах окисления гидросульфида при 20 °C

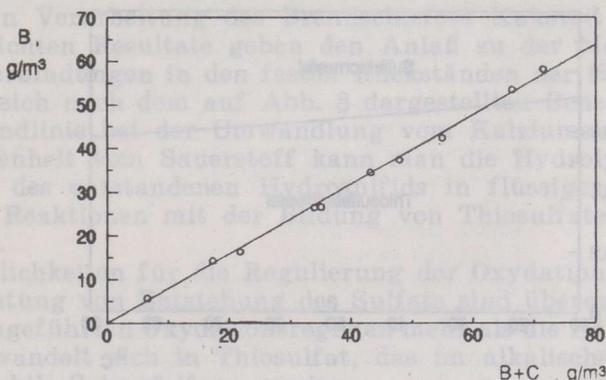


Abb. 5. Das Vergleichen der Konzentrationen vom Sulfat- (C) und Gesamtschwefel (B + C) in den Oxydationsprodukten vom Hydrosulfid bei 20 °C

Рис. 5. Сопоставление концентраций сульфатной (C) и общей (B + C) серы в продуктах окисления гидросульфида при 20 °C

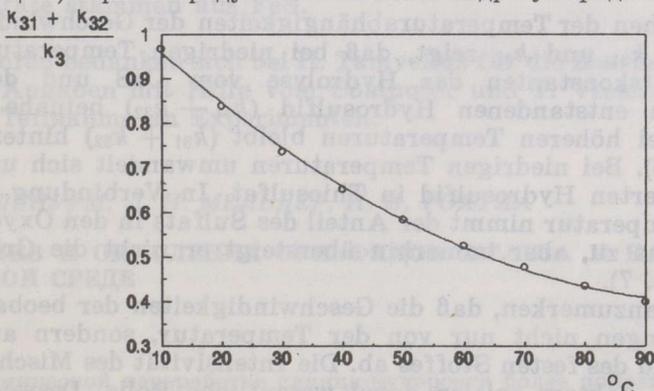


Abb. 6. Die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der summarischen Oxydationsreaktion vom Hydrosulfid ( $k_{31} + k_{32}$ ) und der Hydrolyse vom Kalziumsulfid ( $k_3$ ) (bei verschiedenen Temperaturen)

Рис. 6. Соотношение констант скорости суммарной реакции окисления гидросульфида ( $k_{31} + k_{32}$ ) и гидролиза сульфида кальция ( $k_3$ ) при различных температурах

tionsprodukt praktisch unveränderlich (Abb. 4 und 5). Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in den Versuchen mit alkalischer Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  das Thiosulfation praktisch nicht oxydiert, geben die oben angeführten Resultate eine Grundlage anzunehmen, daß die Oxydation vom Hydrosulfidion zum Thiosulfat und Sulfat sich nicht als Folge-reaktion sondern in Form von zwei parallelen Simultanreaktionen vollzieht. Falls diese Schlußfolgerung stimmt, ist die Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Entstehung vom Thiosulfat ( $k_{31}$ ) und Sulfat ( $k_{32}$ ) aus Hydrosulfid im Wasser als ein Mittelwert der Beziehung von Ionenkonzentrationen  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  bestimmbar.

Aus Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Entstehungsreaktionen von Thiosulfaten und Sulfaten (Tabelle 2) wurden die Enthalpie und die Entropie für die beiden Reaktionen festgelegt:

die Entstehung von Thiosulfaten:  $\Delta H = -14990 \text{ J/Mol}$ ,

$\Delta S = -21,2 \text{ J/Mol} \cdot \text{K}$ ,

die Entstehung von Sulfaten:  $\Delta H = -21400 \text{ J/Mol}$ ,

$\Delta S = -36,2 \text{ J/Mol} \cdot \text{K}$ .

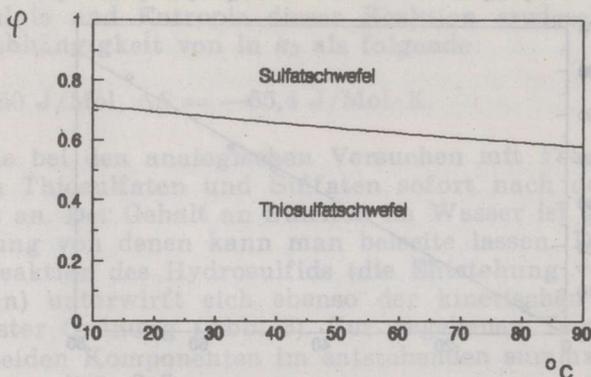


Abb. 7. Der Anteil am Thiosulfat und Sulfat in den Oxydationsprodukten vom Hydrosulfid

Рис. 7. Доля тиосульфата и сульфата в продуктах окисления гидросульфида

Das Vergleichen der Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$ ,  $k_{31}$  und  $k_{32}$  zeigt, daß bei niedrigen Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse vom CaS und des Verbrauchens vom entstandenen Hydrosulfid ( $k_{31} + k_{32}$ ) beinahe gleichwertig sind. Bei höheren Temperaturen bleibt ( $k_{31} + k_{32}$ ) hinter die  $k_3$  zurück (Abb. 6). Bei niedrigen Temperaturen umwandelt sich ungefähr 3/4 vom oxydierten Hydrosulfid in Thiosulfat. In Verbindung mit Erhöhung der Temperatur nimmt der Anteil des Sulfats in den Oxydationsprodukten etwas zu, aber immerhin übersteigt er nicht die Größe von 40—45 % (Abb. 7).

Es ist nötig anzumerken, daß die Geschwindigkeiten der beobachteten Reaktionen hängen nicht nur von der Temperatur, sondern auch der Dispersitätsgrad des festen Stoffes ab. Die Intensivität des Mischens und manche andere Faktoren spielen dabei wesentliche Rolle. Deswegen soll man in Tabellen 1 und 2 vorgewiesene Geschwindigkeitskonstanten vor allem als annähernde Größe behandeln, die relative Geschwindigkeiten der Reaktionen bei mäßiger Mischung und fast gesättigter Konzentration vom Sauerstoff im Wasser vorstellen. Trotzdem gibt die Kenntnis der relativen Geschwindigkeiten eine Möglichkeit die Grundlinien der Umwandlung von Schwefelverbindungen in festen Rückständen der

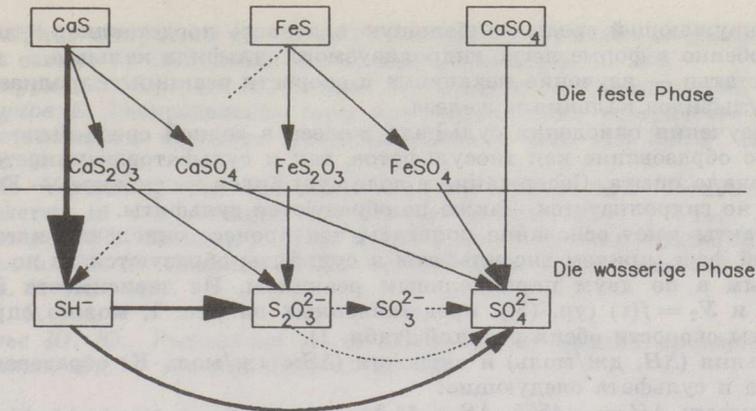


Abb. 8. Das allgemeine Schema der Umwandlung von Schwefelverbindungen

Рис. 8. Общая схема превращения сернистых соединений

thermischen Verarbeitung des Brennschiefers Kukersit zu bestimmen.

Die erreichten Resultate geben den Anlaß zu der Meinung, daß die Schwefelverbindungen in den festen Rückständen der thermischen Verarbeitung sich nach dem auf Abb. 8 dargestellten Schema umwandeln.

Als Grundlinie bei der Umwandlung vom Kalziumsulfid im Wasser bei Anwesenheit vom Sauerstoff kann man die Hydrolyse und weitere Oxydation des entstandenen Hydrosulfids in flüssiger Phase in zwei parallelen Reaktionen mit der Bildung von Thiosulfaten und Sulfaten bezeichnen.

Die Möglichkeiten für die Regulierung der Oxydation vom Hydrosulfid in Richtung von Entstehung des Sulfats sind überaus gering — bei allen durchgeführten Oxydationsregimen mehr als die Hälfte vom Hydrosulfid umwandelt sich in Thiosulfat, das im alkalischen Medium sich als eine stabile Schwefelform erwies.

Thiosulfat und Sulfat bilden sich auch bei der Oxydation von Sulfiden (darunter anscheinend auch vom  $\text{CaS}$ ) in fester Phase, aber im Vergleich mit der Hydrolyse und Oxydation in flüssiger Phase ist die Oxydation von festen Sulfiden gering. Auf diesem Weg entstandene Thiosulfate und Sulfate stammen aus  $\text{FeS}$ .

Die Autoren bedanken sich bei H. Tamvelius für die Bearbeitung der kinetischen Angaben mit Hilfe vom Computer und T. Veskioja und I. Laur für die Teilnahme an Experimenten.

А. А. ЭЛЕНУРМ, Л. И. МЕЛЬДЕР, И. И. РОХТЛА

## ГИДРОЛИЗ И ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА И КАЛЬЦИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

### Резюме

При термической переработке сланца-кукерсита более половины серы исходного сланца остается в твердом остатке и вывозится на зольные горы и поля.

Неорганическая сера содержится в твердом остатке в виде сульфидов железа и кальция. Сульфид кальция образуется в самом процессе полукоксования в результате реакции между газообразным  $\text{H}_2\text{S}$  и свободным  $\text{CaO}$ . Сульфид железа происходит из колчеданной серы исходного сланца. Сульфаты образуются за счет окисления других форм серы и содержится также в минеральном веществе исходного сланца.

Для окружающей среды наибольшую опасность представляет сульфидная сера, особенно в форме легко гидролизующегося сульфида кальция.

Цель статьи — изучение механизма и скорости реакции гидролиза и окисления сульфидов кальция и железа.

При изучении окисления сульфида железа в водной среде было установлено, что образование как тиосульфатов, так и сульфатов начинается сразу после начала опыта. Содержание в воде сульфидов ничтожное — FeS практически не гидролизуются. Также не образуются сульфиты.

Эти факты дают основание полагать, что процесс окисления идет только в твердой фазе, причем тиосульфаты и сульфаты образуются не по последовательным а по двум параллельным реакциям. Из зависимости  $Y_1 = f(\tau)$  (ур. (4)) и  $Y_2 = f(\tau)$  (ур. (5)), представленных на рис. 1, можно определить константы скорости обеих реакций (табл. 1).

Энтальпия ( $\Delta H$ , дж/моль) и энтропия ( $\Delta S$  мдж/моль·К) образования тиосульфата и сульфата следующие:

тиосульфат:  $\Delta H = -4565$ ,  $\Delta S = 44,5$ ;

сульфат:  $\Delta H = -31560$ ,  $\Delta S = -36,4$ .

Сульфид кальция в воде гидролизуются согласно реакции первого порядка (рис. 2). Константы скорости  $k_3$  приведены в табл. 2. Энтальпия и энтропия реакции гидролиза равны:  $\Delta H = -26650$ ,  $\Delta S = -65,4$ .

Образующийся гидросульфид окисляется в растворе в тиосульфат и сульфат (рис. 3). При данной температуре доля обоих компонентов в суммарном продукте окисления практически постоянна (рисунки 4 и 5). Эти результаты дают основание полагать, что окисление гидросульфид-иона тоже идет по двум параллельным реакциям. В этом случае соотношение констант скорости образования из гидросульфида тиосульфата ( $k_{31}$ ) и сульфата ( $k_{32}$ ) соответствуют среднему соотношению концентраций ионов  $S_2O_3^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$  в воде. Энтальпия и энтропия образования тиосульфата и сульфата из гидросульфида равны:

тиосульфат:  $\Delta H = -14990$ ,  $\Delta S = -21,2$ ;

сульфат:  $\Delta H = -21400$ ,  $\Delta S = -36,2$ .

При низких температурах константы скорости гидролиза CaS и израсходования образовавшегося гидросульфида почти равны. При повышении температуры скорость окисления значительно отстает от скорости гидролиза (рис. 6). При низких температурах почти 3/4 окислявшегося гидросульфида превращается в тиосульфат. При повышенных температурах доля сульфата в продуктах окисления несколько увеличивается, но все же не превышает 40—45% (рис. 7).

Полученные результаты дают основание полагать, что сернистые соединения в твердом остатке сланцепереработки превращаются по схеме, изображенной на рис. 8. Основным путем превращения сульфида кальция является гидролиз с дальнейшим окислением образовавшегося гидросульфида в жидкой фазе в тиосульфат и сульфат. Эти формы серы образуются также при окислении твердых сульфидов, но по сравнению с жидкофазным окислением скорость окисления в твердой фазе невелика. По этому пути тиосульфат и сульфат образуются из FeS.

## SCHRIFTUM

1. Термическая переработка сланца-кукерсита. — Таллинн, 1966.
2. Ефимов В. М., Роокс И. Х., Пик Э. Э., Дойлов С. К., Раад Х. Э. К исследованию особенностей полуккоксования сланца в газогенераторах с поперечным потоком теплоносителя // Процессы переработки и продукты термического разложения горючих сланцев. Таллинн, 1975. С. 40—58.
3. Ефимов В. М., Дойлов С. К., Лезнер Р., Соо М. Возможности предотвращения образования водорастворимой сульфидной серы при переработке сланца в газогенераторах // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 2. С. 179—188.  
On the possibility of preventing the formation of watersoluble sulfide sulfur at processing of oil shale in gas generators // Oil Shale. 1984. Vol. 1, No. 2. Summary. P. 188.
4. Эленурм А. А., Рохтла И. И., Маргусте М. А., Вескюя Т. И.-В., Мильк А. А., Стельмах Г. П., Чикул В. И., Верещака С. А. Сернистые соединения в твердых остатках термической переработки сланца-кукерсита в установках с твердым теплоносителем // Там же. 1988. Т. 5, № 3. С. 285—296.

Sulphur compounds in the solid residues of oil shale processing by solid heat carrier // *Ibid.* 1988. Vol. 5, No. 3. Summary. P. 296.

5. Эленурм А., Маргусте М., Рохтла И., Вескиоя Т., Губергриц М., Чукул В., Тягунов Б. Распределение серы при термической переработке кукуерита в установках с твердым теплоносителем // *Изв. АН ЭССР.* 1988. Т. 37, № 2. С. 57—64.
- Die Verteilung des Schwefels bei der thermischen Verarbeitung von Kuckersit in den Anlagen mit festem Wärmeträger // *Proc. Acad. Sci. Estonian SSR. Chemistry.* 1988. Vol. 37, No. 2. Zusammenfassung. S. 64.
6. Карякин Ю. В., Ангелов И. И., Чистые химические вещества. — Москва, 1974. С. 102—103.
7. *Ibid.* S. 151.
8. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. Н. Химический анализ производственных сточных вод. — Москва, 1974. С. 91—95.

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

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

Eingegangen am  
25.05.92

Поступила в редакцию  
25.05.92