

HYDROLYSE UND OXYDATION VON EISEN- UND CALCIUMSULFIDEN IM WÄSSRIGEN MEDIUM

Alfred ELENURM^a, Leevi MÖLDER^{a, b}, Ilme ROHTLA^a

^a Keemia Instituut (Institut für die Chemie), Akadeemia tee 15, EE-0026 Tallinn, Eesti (Estland)

^b Tallinna Tehnikaülikool (Technische Universität Tallinn), Ehitajate tee 5, EE-0026 Tallinn, Eesti (Estland)

Vorgelegt von V. Mikkal

Eingegangen am 1. April 1996, akzeptiert am 3. Juni 1996

Abstraktion. Die Reaktionskinetik der Hydrolyse und Oxydation von auf die Umwelt schädlichen Schwefelverbindungen – Eisen- und Calciumsulfiden als Bestandteile in festen Rückständen der thermischen Verarbeitung von Brennschiefer wurde mit Hilfe der Modellversuche im wässrigen Medium erforscht. Die Geschwindigkeitskonstante unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wurde festgestellt. Mathematische Darstellung, sich mit der Transformation und Kumulation von Schwefelverbindungen im hydraulischen Aschenaustragssystem befassend, wurde geschaffen.

Stichwörter: Calciumsulfid, Eisensulfid, Oxydation, Hydrolyse, Aschenaustragssystem.

Es ist bekannt, daß bei der thermischen Verarbeitung des Brennschiefers Kukersit sowohl in Schwelgeneratoren als auch in Anlagen mit festen Wärmeträgern über 50% vom Gesamtschwefel des Ausgangschiefers im festen Rückstand verbleibt und in die Ascheablage befördert wird [1–3].

Ein erhebliches Teil des Schwefels im "frischen" festen Rückstand liegt in anorganischer Bindung als Calcium- und Eisensulfid vor. Die unterschiedlichen Bindungsformen des Schwefels sind auf unterschiedliche Ursachen zurückzuführen: Calciumsulfid bildet sich in der Schwelanlage durch Reaktion zwischen gasförmigem Schwefelwasserstoff und freiem Calciumoxid. Das Eisensulfid entstammt dem Pyritschwefel des Ausgangsbrennschiefers. Der Sulfatschwefel entsteht in der Schwelanlage in der Hauptsache durch Oxydation des sich in unterschiedlichen Bindungsformen befindlichen Schwefels.

Etwas Sulfatschwefel ist schon in den mineralischen Bestandteilen des Brennschiefers vorhanden. Der Gehalt an Sulfit- und Thiosulfatschwefel in "frischer" Asche ist in der Regel geringfügig, da bei hohen Temperaturen die Oxydation stets zum Sulfat führt.

Die Menge und das Verhältnis der unterschiedlichen Bindungsformen des Schwefels im festen Rückstand hängt vom technologischen Verarbeitungsregime ab und kann in ziemlich breiten Grenzen schwanken.

Am gefährlichsten hinsichtlich seiner schädlichen Wirkung auf die Umwelt ist der Sulfidschwefel, besonders in Form des relativ leicht oxydierbaren Calciumsulfids. Unter Einwirkung des Wassers entsteht daraus das Hydrogensulfidion (SH^-), das starke toxische Eigenschaften 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 Ascheablagerungen. Solch eine Situation folgt größtenteils aus unvollkommenen und widersprüchlichen Informationen über die mit diesen Verbindungen im wässrigen Medium unter der Einwirkung von Sauerstoff ablaufenden Prozesse.

Die Autoren haben früher auf Grund der Versuchsergebnisse vom beschränkten Umfang [4] eine Hypothese bezüglich der Umwandlungswege der Schwefelverbindungen gestellt.

Das Ziel der Arbeit besteht in der mehr exakten und ergänzenden Untersuchung sowohl des Mechanismus als auch der Geschwindigkeit der Hydrolyse und der Oxydation von Calcium- und Eisensulfid unter den speziellen Bedingungen des hydraulischen Aschenaustrages, wie man sie in der Brennschieferindustrie vorfindet.

AUSGANGSSTOFFE UND UNTERSUCHUNGSMETHODE

Das für die Durchführung der Experimente nötige Eisen(II)sulfid, FeS , wurde synthetisch durch direkte Vereinigung von Eisen- und Schwefelpulver beim Erhitzen erhalten [5, S. 102–103]. Calciumsulfid erhielten wir beim Überleiten von Schwefelwasserstoff über auf 600°C erhitztes Calciumoxid [5, S. 151].

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels in der wässrigen Lösung wurden alle Schwefelverbindungen mittels Wasserstoffsuperoxids zum Sulfat oxydiert.

Der Gehalt an gebildetem Sulfatschwefel wurde gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt. Sulfid- (Hydrogensulfid-), Sulfit- und Thiosulfationen wurden aus ein und derselben Probe ermittelt. Nach der Fällung des Sulfids mit Cadmiumacetat als Cadmiumsulfid wurde der Niederschlag abfiltriert und jodometrisch titriert. Der Gehalt an Thiosulfat und Sulfit im Filtrat wurde zuerst als Summe bestimmt und danach beim Absperrern des Sulfits mit Formaldehyd das Thiosulfat einzeln bestimmt [6]. Alle Analysebefunde sind in Molen pro Volumeneinheit des Wassers dargestellt.

DIE OXYDATION DES EISENSULFIDS

Zur Untersuchung des Oxydationsmechanismus und der Oxydationsgeschwindigkeit von Eisensulfid im wässrigen Medium wurden verschiedene Experimente in einem 10 Liter fassenden senkrecht liegenden zylinderförmigen Glasreaktor durchgeführt. Der Anteil des festen FeS im Reaktionsgemisch betrug 20–30 g FeS in bezug auf 8 Liter Wasser, d.h. 0,03–0,05 Mol pro Liter. Dabei wurde durch in Wasser aufgeschämmtes pulverisiertes (Korngröße $\leq 0,2$ mm) Eisen(II)sulfid (FeS) bei konstanter Temperatur Luft hindurchgeleitet. Die Dispersion Wasser–FeS wurde vor Beginn des Versuches durch Zugabe von KOH auf einen pH-Wert entsprechend der Alkalität des Umlaufwassers von Aschenaustragssystem zwischen 12,8–13,5 eingestellt. Nach bestimmter Zeitdauer wurde der Gehalt an verschiedenen Schwefelformen im Wasser analytisch bestimmt.

Es zeigte sich, daß Sulfat und Thiosulfat gleich nach dem Start des Experiments gebildet werden. Die Abhängigkeit der Konzentrationen von der Zeit läßt sich für beide Ionen mit Hilfe einer Reaktionsgleichung 1. Ordnung gut beschreiben.

Der Gehalt an Sulfiden und Sulfaten im Wasser war geringfügig. Bei analogen Experimenten ohne Luftzutritt enthält das Wasser auch bei Langzeitversuchen diese Schwefelverbindungen nur in unbedeutender Menge, d.h. das Eisensulfid hydrolysiert praktisch nicht.

Die durchgeführten Experimente lassen sich folgendermaßen interpretieren:

– der Oxydationsprozeß des Eisensulfids geht nur in fester Phase vor sich;

– die Bildungsreaktionen des Thiosulfats und Sulfats laufen dabei nicht nacheinander in Form einer Folgenreaktion ab, sondern gleichzeitig getrennt nebeneinander. Zur Überprüfung des gleichzeitigen Verlaufes der Oxydationsreaktionen der Sulfide wurden neue Versuche zur Erforschung der einzelnen Reaktionsstufen konzipiert.

Es ergab sich zum Beispiel, daß beim Durchleiten von Luft durch eine alkalische Thiosulfatlösung kein Sulfat gebildet wird. Folglich kann die Bildung vom Sulfat und Thiosulfat aus FeS lediglich in Form von zwei Parallelreaktionen stattfinden. Falls diese Schlußfolgerung richtig ist, läßt sich aus den experimentell gefundenen Abhängigkeiten über die in der wässrigen Lösung vorhandene Konzentration an $S_2O_3^{2-}$ - und SO_4^{2-} -Ionen leicht die Geschwindigkeitskonstante für die beiden Reaktionen ermitteln.

Bezeichnet man die Menge des festen FeS im Wasser mit A , die Konzentration der entstehenden $S_2O_3^{2-}$ - und SO_4^{2-} -Ionen mit B und C gibt schließlich die Konzentration des Schwefels in Grammolekülen pro Volumeneinheit des Wassers an (1 Grammolekül $S_2O_3^{2-}$ -Ionen entspricht 2 Grammolekülen von B), so lassen sich drei Differentialgleichungen formulieren:

Asche ist in der Regel geringfügig, da bei hohen Temperaturen die Oxydation stets zum Sulfat führt.

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

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

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

wobei k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von Thiosulfat und Sulfat, τ – die Zeit bezeichnen.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß am Anfang des Experiments ($\tau = 0$) $A = A_0$, $B = 0$ und $C = 0$, erhält man aus den Gleichungen (1)–(3):

$$\ln \frac{A_0}{A} = (k_1 + k_2)\tau, \quad (4)$$

$$C = \frac{k_2}{k_1}B. \quad (5)$$

Die erhaltenen Versuchsergebnisse zeigen, daß bei allen Versuchen die Abhängigkeit der Beziehung $\ln(A_0/A)$ von der Zeit wirklich linear ist (Abb. 1) und die entstehenden Mengen von Sulfat und Thiosulfat im jeden Zeitmoment proportional sind (Abb. 2). Damit wird die Annahme über die Simultanreaktionen bei der Bildung von $S_2O_3^{2-}$ und SO_4^{2-} bewiesen. Der Neigungswinkel der Geraden bestimmt die Geschwindigkeitskonstanten für die betreffenden Reaktionen.

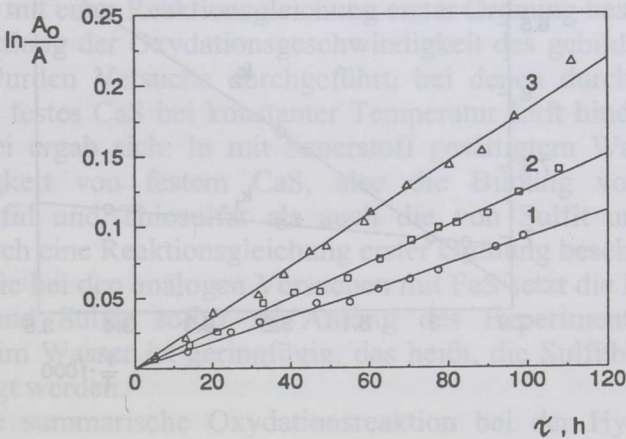


Abb. 1. Der Aufwand an Eisensulfid in Abhängigkeit von der Zeit. 1 – 20°C, 2 – 40°C, 3 – 60°C.

Die Abhängigkeit sowohl des $\ln k_1$ als auch $\ln k_2$ vom Umkehrwert der absoluten Temperatur $1/T$ legt sich gut als Linearfunktion dar (Abb. 3). Das gibt eine Möglichkeit, die Geschwindigkeitskonstante der beiden Reaktionen für beliebige Temperatur auszurechnen (Tabelle 1).

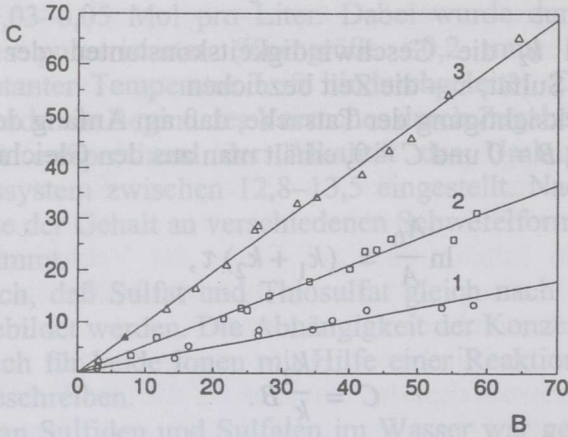


Abb. 2. Das Vergleichen der Konzentrationen vom Sulfat- (C , g/m^3) und Thiosulfatschwefel (B , g/m^3) in den Oxydationsprodukten vom Eisensulfid. 1 – 20°C , 2 – 40°C , 3 – 60°C .

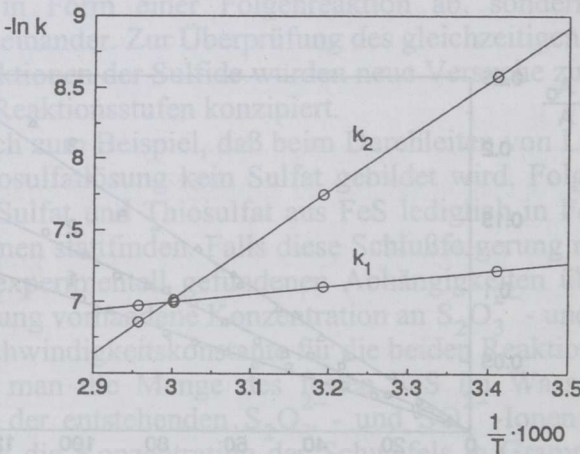


Abb. 3. Die Abhängigkeit zwischen $\ln k$ und $1/T$ bei der Oxydation vom FeS. k_1 – Bildung von Thiosulfaten, k_2 – Bildung von Sulfaten.

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

| Temperatur, °C | $k_1 \cdot 10^4$ | $k_2 \cdot 10^4$ |
|----------------|------------------|------------------|
| 10 | 6,8 | 1,2 |
| 20 | 7,3 | 1,9 |
| 30 | 7,8 | 2,9 |
| 40 | 8,2 | 4,3 |
| 50 | 8,7 | 6,3 |
| 60 | 9,1 | 8,9 |
| 70 | 9,6 | 12,5 |
| 80 | 10,0 | 17,1 |
| 90 | 10,5 | 23,0 |

HYDROLYSE UND OXYDATION VON CALCIUMSULFID

Zur Ermittlung der Hydrolysegeschwindigkeit des Calciumsulfids wurde zuerst festes CaS (Korngröße $\leq 0,2$ mm) in ausgekochtem destilliertem Wasser (15–20 g CaS in 8 Liter H_2O , d.h. 0,025–0,035 Mol pro Liter) in einer dicht verschlossenen Flasche, also unter strengstem Luftabschluß, untersucht. Die von Zeit zu Zeit durchgeführten Bestimmungen der unterschiedlichsten Schwefelarten (Sulfat, Thiosulfat usw.) ergaben, daß unter diesen Bedingungen nur die Hydrolyse (die Bildung vom Hydrogensulfidion) abläuft. Ihre Geschwindigkeit läßt sich befriedigend mit einer Reaktionsgleichung erster Ordnung beschreiben.

Zur Ermittlung der Oxydationsgeschwindigkeit des gebildeten Hydrogensulfids wurden Versuche durchgeführt, bei denen durch in Wasser dispergiertes festes CaS bei konstanter Temperatur Luft hindurchgeleitet wurde. Dabei ergab sich: In mit Sauerstoff gesättigtem Wasser ist die Geschwindigkeit von festem CaS, also die Bildung von gelöstem Hydrogensulfid und Thiosulfat als auch die von Sulfit und Sulfat – ebenfalls durch eine Reaktionsgleichung erster Ordnung beschreibbar.

Ebenso wie bei den analogen Versuchen mit FeS setzt die Bildung von Thiosulfat und Sulfat sofort zu Anfang des Experiments ein. Der Sulfitgehalt im Wasser ist geringfügig, das heißt, die Sulfitbildung kann vernachlässigt werden.

Wenn die summarische Oxydationsreaktion bei der Hydrolyse des entstandenen Hydrogensulfids ebenfalls als eine Reaktion erster Ordnung ist, beschreibt sich der zeitliche Verlauf der Konzentration vom Hydrogensulfid (P) mit Hilfe der Differentialgleichung

$$\frac{dP}{d\tau} = k_3 A - (k_{31} + k_{32}) P, \quad (6)$$

wo k_3 – die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse vom Calciumsulfid A ; k_{31} und k_{32} – die Geschwindigkeitskonstanten der Bildungsreaktion entsprechend vom Thiosulfat B und Sulfat C bei der Oxydation vom Hydrogensulfid P .

Beim Anwenden von der Abhängigkeit $\ln(A_0/A) = k_3 \tau$ festgesetzter Werte k_3 und der Integralform der Gleichung (6)

$$\frac{P}{A_0} = \frac{k_3}{k_3 - (k_{31} + k_{32})} \left[e^{-k_3 \tau} - e^{-(k_{31} + k_{32}) \tau} \right], \quad (7)$$

kann man die Werte vom $(k_{31} + k_{32})$ finden, die am besten die Versuchsergebnisse über die zeitliche Veränderung der Konzentration des Hydrogensulfids befriedigen.

Wie man aus der Abbildung 4 sehen kann, sind die Versuchsergebnisse völlig im Einklang mit der Vermutung, daß die Oxydation vom Hydrogensulfid nach dem Mechanismus der Reaktion erster Ordnung verläuft (Abb. 4).

Bei gegebener Temperatur ist der Anteil der beiden Komponenten im gebildeten Gesamtoxydationsprodukt unveränderlich (Abb. 5).

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in den Versuchen mit alkalischer Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ die Thiosulfation praktisch nicht oxydiert wird, führen die oben angegebenen Ergebnisse zu der Annahme, daß sich die Oxydation vom Hydrogensulfidion zum Thiosulfat und Sulfat nicht als Folgenreaktion sondern in Form von zwei parallelen Simultanreaktionen vollzieht. Falls diese Schlußfolgerung stimmt, ist die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Thiosulfat- (k_{31}) und der Sulfat- Bildung (k_{32}) aus Hydrogensulfid im wässrigen Medium bestimmbar, und zwar als Mittelwert aus der Beziehung der Ionenkonzentration von $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und SO_4^{2-} .

Im Temperaturbereich 20–60°C befriedigen die Abhängigkeiten zwischen den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten sowohl der Hydrolysereaktion vom Calciumsulfid als auch der Oxydationsreaktion vom Hydrogensulfid und die Umkehrwerte der absoluten Temperatur die Linearbedingung (Abb. 6).

Aus diesen Abhängigkeiten wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die behandelten Reaktionen im breiteren Temperaturbereich ausgerechnet (Tabelle 2).

Experimentell ist die Geschwindigkeitskonstante k_3 in der Tabelle auf Grund des Verschwindens vom festen CaS bestimmt. Grundsätzlich kann es auch einen Teil umfassen, der sich aus der Oxydation vom CaS in fester Phase ergibt, wie es bei der Oxydation vom FeS gefunden ist.

Doch gibt es keinen Anlaß zu denken, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Oxydation von FeS und CaS in fester Phase von einander sehr viel abweichen.

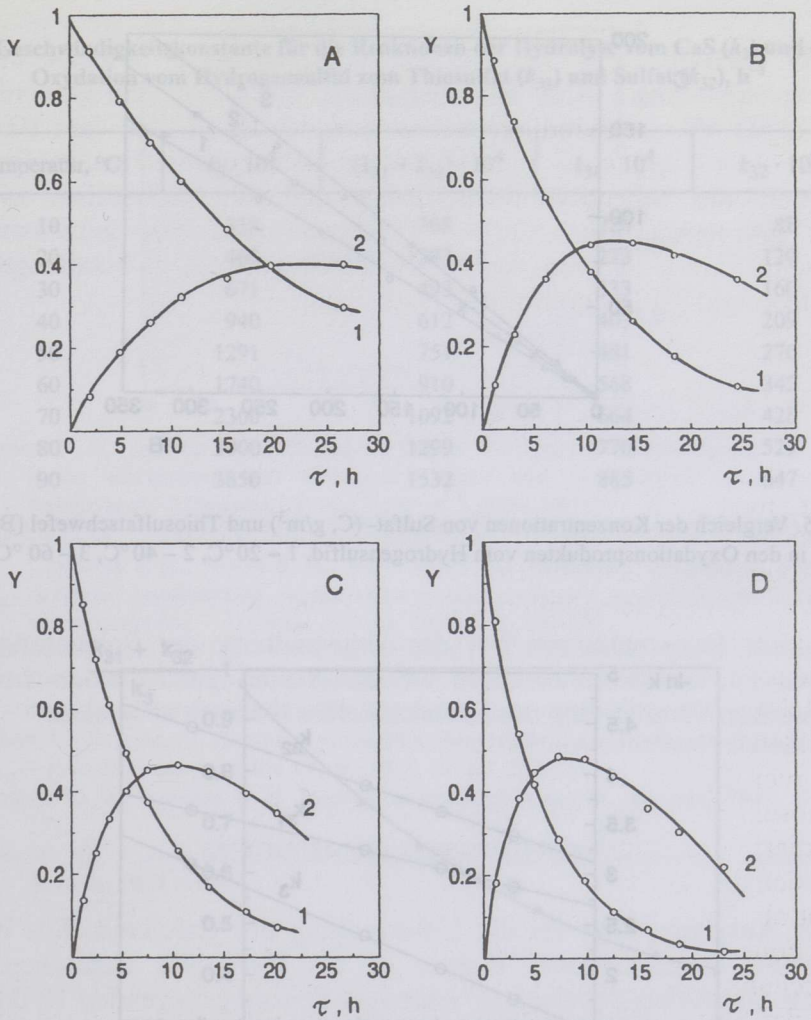


Abb. 4. Die Veränderung der relativen Konzentration Y vom nicht reagierten Calciumsulfid (1) und Hydrogensulfid (2) in Abhängigkeit von der Zeit. A – 20°C, B – 40°C, C – 50°C, D – 60°C. Y ist als Verhältniszahl entsprechender Schwefelform und im festen Calciumsulfid anfänglich enthaltener Schwefelmenge ausgedrückt.

Weil die Geschwindigkeitskonstante k_3 ungefähr etwa um zwei Größenordnungen höher als die Summe der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der Oxydation vom festen FeS ist (Tabelle 1), kann der von der Oxydation bedingte Anteil beim Verschwinden des festen CaS nicht bemerkenswert sein.

Daraus folgt, daß man k_3 praktisch wirklich als die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolysereaktion vom festen CaS behandeln kann.

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten k_3 , k_{31} und k_{32} zeigt, daß bei niederen Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse vom CaS und des Umsatzes

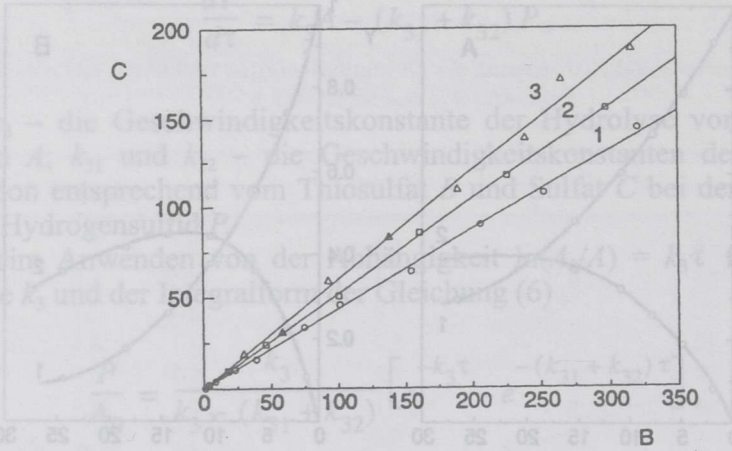


Abb. 5. Vergleich der Konzentrationen von Sulfat- (C, g/m³) und Thiosulfatschwefel (B, g/m³) in den Oxydationsprodukten vom Hydrogensulfid. 1 – 20 °C, 2 – 40 °C, 3 – 60 °C.

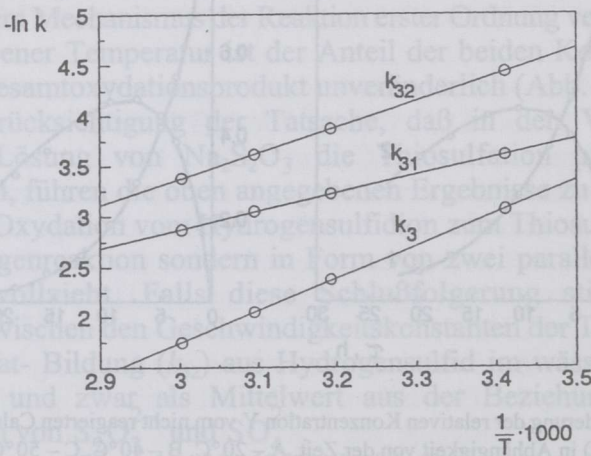


Abb. 6. Die Abhängigkeit zwischen $\ln k$ und $1/T$ bei der Hydrolyse vom CaS und Oxydation vom Hydrogensulfid. k_3 – Hydrolyse vom CaS, k_{31} – Bildung vom Thiosulfat, k_{32} – Bildung vom Sulfat.

des gebildeten Hydrogensulfids ($k_{31} + k_{32}$) beinahe gleichwertig sind. Bei höheren Temperaturen bleibt ($k_{31} + k_{32}$) hinter k_3 zurück (Abb. 7). Bei niederen Temperaturen setzt sich etwa 3/4 vom oxydierten Hydrogensulfid in Thiosulfat um. Bei Temperaturerhöhung nimmt der Anteil des Sulfats in den Oxydationsprodukten etwas zu, übersteigt aber keinesfall 40–45% (Abb. 8).

Anzumerken wäre noch: Die Geschwindigkeiten der beobachteten Reaktionen hängen nicht nur von der Temperatur, sondern auch dem

Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktionen der Hydrolyse vom CaS (k_3) und der Oxydation vom Hydrogensulfid zum Thiosulfat (k_{31}) und Sulfat (k_{32}), h^{-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 | 318 | 308 | 220 | 88 |
| 20 | 468 | 393 | 273 | 120 |
| 30 | 671 | 493 | 333 | 160 |
| 40 | 940 | 612 | 403 | 209 |
| 50 | 1291 | 751 | 481 | 270 |
| 60 | 1740 | 910 | 568 | 342 |
| 70 | 2300 | 1092 | 664 | 428 |
| 80 | 3000 | 1299 | 770 | 529 |
| 90 | 3850 | 1532 | 885 | 647 |

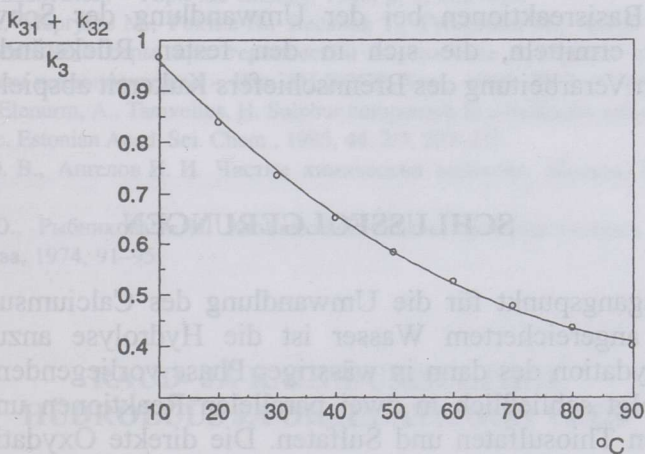


Abb. 7. Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der summarischen Oxydationsreaktion vom Hydrogensulfid ($k_{31} + k_{32}$) und der Hydrolyse vom Calciumsulfid (k_3).

Dispersitätsgrad des festen Stoffes ab. Die Intensität des Mischvorganges und einige andere Faktoren spielen dabei eine wesentliche Rolle. Deshalb sollte man die in Tabellen 1 und 2 angeführten Geschwindigkeitskonstanten als Näherungswerte betrachten – sie repräsentieren die relativen Geschwindigkeiten der Reaktionen unter den Bedingungen einer mäßigen Mischung der Substanzen im mit Sauerstoff vollständig gesättigten Wasser. Unabhängig davon, daß es sich um Näherungswerte handelt, ist man durch die Kenntnis der relativen Geschwindigkeiten in der

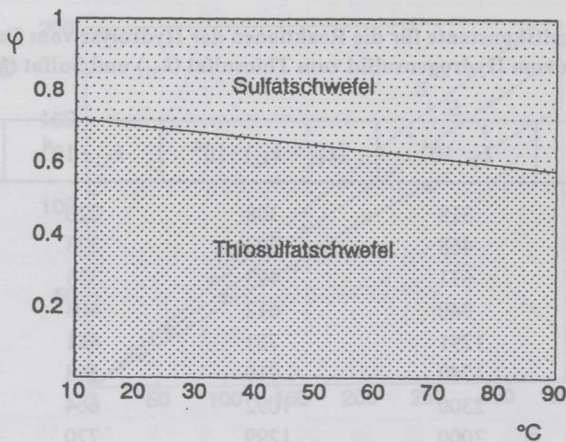


Abb. 8. Der Anteil an Thiosulfat und Sulfat (ϕ) in den Oxydationsprodukten vom Hydrogensulfid.

Lage, die Basisreaktionen bei der Umwandlung der Schwefelverbindungen zu ermitteln, die sich in den festen Rückständen bei der thermischen Verarbeitung des Brennschiefers Kukersit abspielen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Als Ausgangspunkt für die Umwandlung des Calciumsulfids in mit Sauerstoff angereichertem Wasser ist die Hydrolyse anzusehen. Die weitere Oxydation des dann in wässriger Phase vorliegenden Hydrogensulfids erfolgt schließlich in zwei parallelen Reaktionen und führt zur Bildung von Thiosulfaten und Sulfaten. Die direkte Oxydationsreaktion vom Hydrogensulfid zum Sulfat ist unter diesen Bedingungen nicht begünstigt. Bei allen durchgeführten Oxydationsversuchen ging mehr als die Hälfte des Hydrogensulfids in Thiosulfat über, das sich im alkalischen Medium als die stabile Bindungsform des Schwefels erwies.

Thiosulfat und Sulfat bilden sich auch bei der Oxydation von Sulfiden (darunter offensichtlich auch vom CaS) in fester Phase, aber verglichen mit der Hydrolyse und Oxydation in flüssiger Phase ist die Oxydation von festen Sulfiden gering. Auf diesem Weg entstandene Thiosulfate und Sulfate stammen aus FeS.

Also, die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Resultate bestätigen, daß die Schwefelverbindungen von festen Rückständen der thermischen Verarbeitung des Brennschiefers sich im hydraulischen Aschenabtransportsystem wirklich nach dem von Autoren im vorigen Artikel [4] vorgeschlagenen allgemeinen Schema transformieren.

DANKESBEZEIGUNGEN

Die Autoren bedanken sich bei Dr.-Ing. H. Tamvelius für die Bearbeitung der kinetischen Daten mit Hilfe eines Computerprogramms und Dr. sc. nat. K.-H. Rentrop (Freiberg, Sachsen) für Hilfe beim Redigieren des vorliegenden Textes.

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde teilweise mit Hilfe der Unterstützung von Estnischen Wissenschaftsfonds (Grant Nr. 1803) durchgeführt.

LITERATUR

1. Ефимов В. М., Дойлов С. К., Лезпер Р., Соо М. Возможности предотвращения образования водорастворимой сульфидной серы при переработке сланца в газогенераторах. – Горючие сланцы, 1984, 1, 2, 179–188.
2. Эленурм А. А., Рохтла И. И., Маргусте М. А., Вескюя Т. И.-В., Мильк А. А., Стельмах Т. П., Чикул В. И., Верещака С. А. Сернистые соединения в твердых остатках термической переработки сланца-кукерсита в установках с твердым теплоносителем. – Горючие сланцы, 1988, 5, 3, 285–296.
3. Эленурм А., Маргусте М., Рохтла И., Вескюя Т., Губергриц М., Чикул В., Тягунов Б. Распределение серы при термической переработке кукерсита в установках с твердым теплоносителем. – Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, 2, 57–64.
4. Mölder, L., Elenurm, A., Tamvelius, H. Sulphur compounds in a hydraulic ash-disposal system. – Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 1995, 44, 2/3, 207–211.
5. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. Москва, 1974, 102–103, 151.
6. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. Н. Химический анализ производственных сточных вод. Москва, 1974, 91–95.

RAUD- JA KALTSIUMSULFIIDI HÜDROLÜÜS JA OKSÜDATSIOON VEES

Alfred ELENURM, Leevi MÖLDER, Ilme ROHTLA

On esitatud uuringute tulemused, mis käsitlevad põlevkivitöötlemise tahketes jääkides sisalduva raud- ja kaltsiumsulfiidi reaktsiooni leelises vesilahuses. On leitud, et raudsulfiid praktiliselt ei hüdrolyüsu, kuid oksüdeerub tahkefaasis aeglaselt tiosulfaadiks ja sulfaadiks. Tiosulfaadi ja sulfaadi moodustumine kulgeb paralleelselt, mitte järjestikuste reaktsioonide abil. Kaltsiumsulfiid hüdrolyüsub vee toimele kiiresti. Tekkiv vesiniksulfiidioon oksüdeerub tiosulfaadiks ja sulfaadiks samuti kahe paralleelreaktsiooni abil. Kõikide reaktsioonide kiirust võib kirjeldada esimest järku reaktsiooni kineetilise võrrandi abil; on esitatud katseliselt leitud kiiruskonstandid. Uuringute tulemused kinnitavad autorite poolt varem esitatud skeemi põlevkivitöötlemise tahkejääkides sisalduvate väävliühendite transformeerumise teede kohta.