

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Шановалов Н.А., д-р техн. наук, проф.,

Бушуева Н.П., канд. техн. наук, доц.,

Панова О.А., ведущий инженер

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

УСТОЙЧИВОСТЬ ПИРИТА ПРИ ОБЖИГЕ КАРБОНАТНО-КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ СМЕСИ

pipp@mail.ru

Отходы горно-обогатительных комбинатов, попутно добываемые породы железорудных месторождений могут использоваться при производстве низко-обжиговых высокоактивных вяжущих материалов. Однако некоторые из них содержат оксиды железа различной валентности и пирит, поведение которого в условиях термической обработки требует уточнения. В данной работе, используя методы физико-химического анализа и термодинамические расчеты, исследована устойчивость пирита при обжиге карбонатно-кремнеземистой смеси. Получено, дифференциально-термический анализ и термодинамические расчеты $\Delta G_i^0 = f(T)$ подтвердили факт о неустойчивости пирита при обжиге. Пирит сначала разлагается до FeS, а затем в присутствии кислорода окисляется до Fe₂O₃. Наличие ионов железа Fe²⁺ и Fe³⁺ в карбонатно-кремнеземистой смеси интенсифицирует процессы декарбонизации и образования известково-белитового вяжущего. Продукты разложения активно участвуют в процессах синтеза высокоактивного вяжущего, в составе которого кроме оксида кальция и двухкальциевого силиката присутствует феррит кальция.

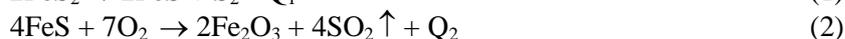
Ключевые слова: пирит, отходы флотации, хвосты мокрой магнитной сепарации, оксид кальция, феррит кальция, разложение, окисление, известково-белитовое вяжущее, теплоемкость, энергия Гиббса.

Введение. Пирит – это сульфидсодержащий минерал с химической формулой FeS₂, содержится в скальных вскрышных породах железорудных месторождений КМА в количестве до 10-15%, а также отходах флотации хвостов мокрой магнитной сепарации не более 1,5 % [1, 2], которые могут быть использованы при получении известково-белитового вяжущего [3,4]. Возможность его присутствия в достаточно большом количестве определяет необходимость исследования его поведения при обжиге карбонатно-кремнеземистой смеси.

В основе кристаллической структуры [5] пирита лежит кубическая гранецентрированная решетка типа NaCl, в которой ионы серы, располагаясь парами, сильно сближены между собой с образованием анионной группы [S₂]²⁻. Расстояние S-S в этих группах равно 2,05Å (вместо 3,5Å – двойного ионного радиуса). Группы [S₂]²⁻ своими осями ориентированы по диагоналям малых кубов, притом так, что они

не пересекаются между собой. По данным большинства ученых [6, 7, 8], пирит не может находиться в равновесии выше температуры 671 К. Установлено, при термической обработке кристаллическая решетка пирита разрушается, сначала образуется FeS, а затем окисляется до Fe₂O₃ [9, 10]. Структура FeS дефектна, т.к. не все октаэдрические пустоты заняты Fe, в силу чего часть Fe²⁺ находится в Fe³⁺. Структурный дефицит Fe в пирротине различен: даёт составы от Fe_{0,875}S (Fe₇S₈) до FeS (стехиометрический состав FeS – троилит). В зависимости от дефицита Fe меняются параметры и симметрия кристаллической ячейки, и при x~0,11 и ниже (до 0,2) пиротин из гексагональной модификации переходит в моноклинную [11].

Пирит при нагревании до t=723-743 К сначала разлагается до FeS и S₂, а затем окисляется до Fe³⁺ [12, 13]:



Методика. Термодинамический метод исследования высокотемпературных процессов может дать ценную информацию о возможности целенаправленного поведения тех или иных реакций, о путях управления процессами. Для химических реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, второй закон

термодинамики, с помощью которого определяются энергетическая возможность и направление реакций, записывается в виде следующего уравнения:

$$\Delta G_i^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S.$$

После интегрирования эмпирического уравнения теплоемкости свободную энергию

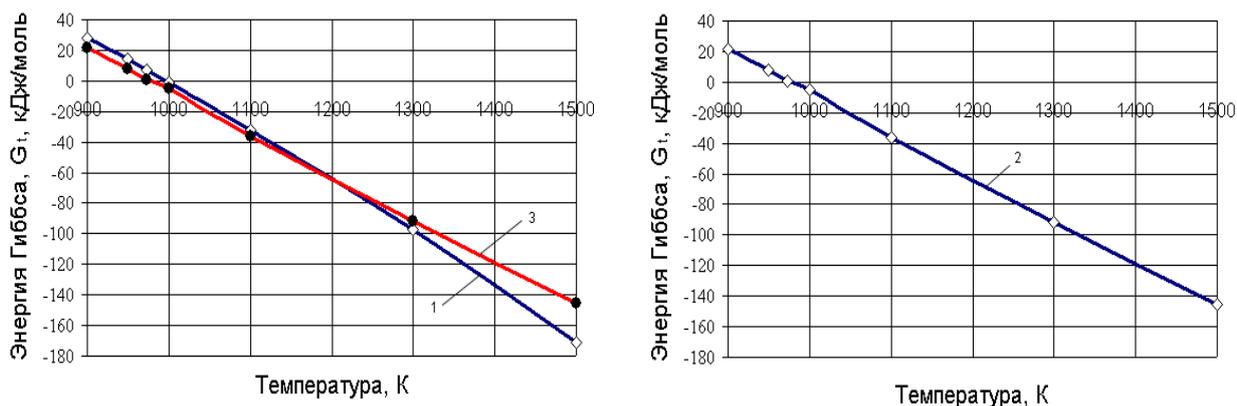


Рис. 1. Зависимость ΔG_t от температуры для уравнений реакций 1, 2, 3

Гиббса ΔG_t° для любой температуры можно определить по уравнению:

$$\Delta G_t^\circ = \Delta H^\circ - \Delta a \cdot T \ln T - 0,5 \Delta b \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,5 \Delta c \cdot 10^{+5} \cdot T^{-1} + y \cdot T.$$

Основная часть. Используя термодинамические свойства соединений, был проведен расчет вероятности протекания реакций (1) и (2) в температурном интервале 900 – 1500 К.

Уравнения зависимости теплоемкости от температуры для реакций (1) и (2) следующие:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2} = -70,51 + 211,17 \cdot 10^{-3} T + 22,23 \cdot 10^{+5} T^{-2} \\ \Delta C_p &= \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2} = 764,82 - 246,88 \cdot 10^{-3} T - 45,96 \cdot 10^{+5} T^{-2} \end{aligned}$$

Уравнения ΔG_t° для реакций (1) и (2) имеют следующий вид

:

$$\begin{aligned} \Delta G_t^\circ &= 267565,92 + 70,51 \cdot T \ln T - 0,5 \cdot 211,17 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,5 \cdot 22,23 \cdot 10^{+5} \cdot T^{-1} - 649,09 T; \\ \Delta G_t^\circ &= -2656466,8 - 764,82 \cdot T \ln T - 0,5 \cdot (-246,88) \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,5 \cdot (-45,96) \cdot 10^{+5} \cdot T^{-1} + 5560,32 T \end{aligned}$$

Таблица 1

Зависимость ΔG_t° (кДж/моль) от температуры

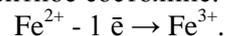
Температура, К	900	950	973	1000	1100	1300	1500
ΔG_t° для реакции (1)	28,149	13,984	6,909	-0,996	-32,384	-97,551	-171,234
ΔG_t° для реакции (2)	-2230,34	-2244,27	-2246,94	-2255,31	-2277,78	-2346,56	-2422,97

Анализ полученных данных (табл. 1, рис.) позволяет сделать вывод: теоретически начало реакции (1), то есть разложение пирита оказывается возможным начиная с температуры ~994 К ($\Delta G_t^\circ=0$), выше этой температуры ΔG_t° – величина отрицательная. Для реакции (2) ΔG_t° в рассматриваемом интервале температур меньше нуля, что свидетельствует о направлении реакции слева направо или окисление FeS с образованием Fe₂O₃ возможно при любой заданной температуре.

Оксид трехвалентного железа, образуемый при окислении пирита и используемый для оценки реакционной способности при обжиге карбонатно-кремнеземистой смеси, содержится в отходах флотации хвостов мокрой магнитной сепарации. Анализ термограммы мел – пирит показывает, присутствие оксидов трехвалентно-

го и двухвалентного железа (FeO, Fe₂O₃) интенсифицирует процесс декарбонизации [7].

По данным дифференциально-термического анализа эндотермический эффект (-) 1228К, соответствующий разложению CaCO₃, смещается в сторону более низких температур (-) 1188 К. Экзотермический эффект (+) 729 К относится к окислению двухвалентного железа в трехвалентное состояние:



Экзотермический эффект при температуре (+) 1551К свидетельствует об образовании феррита кальция 2CaO·Fe₂O₃, а наличие эндотермических эффектов 1585 К и 1613 К – о появлении жидкой фазы в результате образования эвтектик.

Образование 2CaO·Fe₂O₃ происходит в результате протекания следующей реакции:



Уравнение зависимости теплоемкости от температуры для реакции (3) следующее:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 = -35,87 - 16,75 \cdot 10^{-3} T + 20,91 \cdot 10^{-5} T^2.$$

Для этой реакции зависимость ΔG_t° от температуры следующая:

$$\Delta G_t^\circ = 325864,14 - (-35,87) \cdot T \ln T - 0,5 \cdot (-16,75) \cdot 10^{-3} T^2 - 0,5 \cdot (20,91) \cdot 10^{-5} T^3 - 588,38 \cdot T.$$

Таблица 2

Зависимость ΔG_t° (кДж/моль) от температуры для реакции (3)

Температура, К	900	950	973	1000	1100	1300	1500
ΔG_t°	21,47	7,88	1,05	-5,23	-35,97	-91,34	-145,24

Термодинамический анализ протекания реакции образования $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (реакция 3) показывает (см. табл. 2), начиная с температуры около 1000 К, процесс идет слева направо, что согласуется

с результатами дифференциально-термического анализа.

Выводы. Следовательно, теоретически и экспериментально подтвержден факт о неустойчивости пирита при термическом воздействии, об его окислении до Fe_2O_3 , который взаимодействует с CaO с образованием гидравлически активного $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гридчин А.М., Лесовик Г.А., Авилова Е.Н., Глаголев Е.С. Решение проблемы утилизации техногенного сырья КМА / Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2009. № 4. С. 7-11.
2. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А., Мухачева В.Д. Отходы флотации хвостов мокрой магнитной сепарации – активный компонент для получения низкообжигового вяжущего автоклавного твердения // Фундаментальные исследования. 2014. № 8. Часть 7. С. 1565-1570.
3. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Влияние железосодержащих минералов на процесс образования двухкальциевого силиката // Технические науки – от теории к практике: материалы XXI международной заочной научно-практической конференции. (15 мая 2013г.); Новосибирск: Изд. «СибАК», 2013. С. 146-152.
4. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Известково-белитовое вяжущее на основе отходов ГОКов // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 1368-1372.
5. Онуфриенок В.В. Кристаллохимическое превращение пирротин-пирит, индуцированное катионными вакансиями // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 5. С. 116-122.
6. Онуфриенок В.В., Звегинцев А.Г. Магнитные свойства и кристаллическая структура сульфидов железа в интервале составов $\text{FeS} - \text{FeS}_{1,18}$ // Неорганические материалы. 1982. Т. 18. №3. С. 366 -371.
7. Bayliss P. Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite // American Mineralogist. 1977. V. 62. P. 1168-1172.
8. Rickard D., Luther G. Chemistry of Iron Sulfides // Chem. Rev. 2007. V.107. P. 514-565.
9. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Low roasting cementitious matter of limebelite components using flotation waste of residual dumps of wet magnetic separation at the mining and processing complex World Applied Sciences Journal. 25 (12): 1758-1762, 2013.
10. Силаев В.И., Забоев А.Ф., Иловайский В.И., Хорошилова Л.А. Фазовые превращения некоторых сульфидов при нагревании // Сб. тр. Института геологии Коми филиала АН СССР. 1977. Вып. 23. С. 94-98.
11. Юсупова А.А., Ахметова Р.Т., Бараева Д.Р. Методы активации компонентов в технологии сульфидов и композиционных материалов на их основе // Тезисы докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т.3. Волгоград. 2011. С. 222.
12. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия (краткий курс). М.: МГУ. 2004. 125 с.
13. Силаев В.И., Забоев А.Ф., Иловайский В.И., Хорошилова Л.А. Фазовые превращения некоторых сульфидов при нагревании // Сб. тр. Института геологии Коми филиала АН СССР. 1977. Вып. 23. С. 94-98.