

Т. А. ЧЕПУШТАНОВА, В. А. ЛУГАНОВ

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПИРИТА

(Представлена академиком НАН РКР. А. Исаковой)

Установлено, что термическое разложение пирита в вакууме происходит в 1 стадию в соответствии с разработанной кинетической моделью $A - 1 \rightarrow B$ с максимальной скоростью при 605 °С, в атмосферах азота и воздуха в 2 стадии в соответствии с моделью $A - 1 \rightarrow B - 2 \rightarrow C$ с максимальными скоростями при температурах 554–654 и 556–650 °С. Процесс включает термические и химико-термические превращения.

Важнейшим этапом создания основ технологии переработки пиритсодержащего полиметаллического сырья являются кинетические исследования реакции термического разложения пирита. Поскольку эта реакция термодинамически разрешена и легко протекает при повышенных температурах, знание кинетических закономерностей ее выдвигается на первый план в связи с необходимостью воспроизводимого получения пирротинов определенного состава, обладающих тем или иным комплексом физических и физико-химических свойств. Несмотря на многочисленные исследования по изучению сульфидов железа разнообразными методами, отсутствуют четкие данные по кинетическим параметрам диссоциации пирита [1, 2].

Цель работы – уточнение механизма термического разложения пирита и определение кинетических параметров процесса с использованием кинетических моделей.

Исходные материалы и методика исследований. Исходным материалом служил мономинеральный пирит (99,15 % пирита, крупностью – 0,1 мм), отобранный из промышленной магнетитовой руды Соколовского месторождения, содержащий 53,9 % железа и 45,25 % серы. Кристаллооптическим методом присутствия минералов цветных металлов в минерале не выявлено, содержание кварца – 0,85 %.

Исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре STA 409 PC/PG компании NETZSCH в 3 атмосферах (азот, вакуум, воздух). Глубина вакуума – 1Па, чистота азота – 99,995 %, содержание O_2 – 0,05%. Исходные материалы и продукты разложения анализировались рентгенографическим, кристаллооптическим и химическим методами.

Экспериментальная часть. Результаты термогравиметрических исследований пирита, свидетельствуют о небольшом увеличении

массы при температуре 380 °С – на 0,95–1 % в атмосфере воздуха и на 0,44 % в атмосфере азота без отмывки исходного образца от адсорбированных газов. Как показано в [1], увеличение массы образца связано с образованием промежуточных окисульфидных комплексов или кислородсодержащих химических соединений, образующихся за счет адсорбированного поверхностью пирита кислорода.

При дальнейшем нагреве фиксируются последовательные эндотермические эффекты (пики при 554–556 и 650–654 °С, рис. 1, табл. 1).

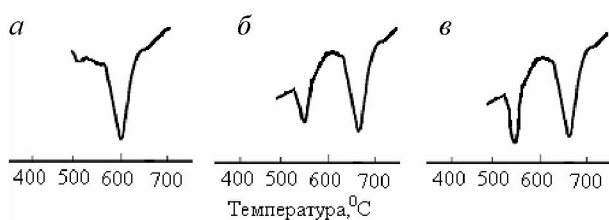


Рис. 1. Результаты термического анализа пирита: а – в вакууме; б – в азоте; в – в воздухе

Таблица 1. Результаты термогравиметрического анализа

Атмосфера	Стадии	T, °С	Исх. навеска, мг	Потеря массы, %	ΔH, кДж/моль
Вакуум	–	605	170,75	10,18	3985
Азот	1 стадия	554	172,08	2,69	2930
	2 стадия	654		10,55	5442
Воздух	1 стадия	556	170,50	4,10	2985
	2 стадия	650		12,45	5568

В вакууме – высокотемпературный пик смещен в область более низких температур, а низкотемпературный – незначителен – лишь обозначен (на рисунках не приведены низкотемпературные ветви термогравитограмм).

Результаты термического анализа (рис. 1) свидетельствуют о протекании процесса в 2 стадии – на термограммах фиксируются 2 эндотермических эффекта. Величина первого эффекта зависит от содержания кислорода в газовой фазе и от предварительной подготовки исследуемых образцов (отмывка от кислорода, крупность) [1]. При проведении процесса в воздушной атмосфере эффект больше, чем в атмосфере азота. Можно предположить, что в азотной и воздушной атмосфере при температурах 554–556 °С

происходит взаимодействие первичных окисульфидов и возможно сульфатов с пиритом, с образованием пирротинов, а при 654–650 °С разложение пирита с образованием пирротинов. В вакууме разложение пирита происходит в одну стадию при температуре с максимумом скорости при 605 °С.

Результаты рентгенофазового анализа. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 2) показывают, что продуктами разложения в зависимости от температуры и среды являются гексагональные пирротины от $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$ до $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$, т.е. состав получаемых продуктов отвечает составу ферромагнитных, гексагональных пирротинов.

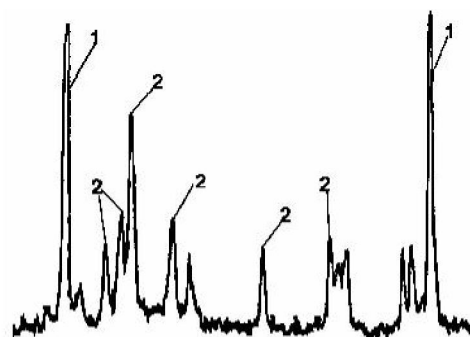


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа пирита: 1 – $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$; 2 – SiO_2

В целях определения кинетических параметров процесса разложения пирита, был проведен кинетический анализ.

Результаты кинетического анализа. Для кинетического анализа выполнены термогравиметрические исследования при 2 скоростях нагрева 10 и 20 °С/мин в 3 атмосферах – вакуум, азот, воздух (рис. 3–5). Полученные результаты обрабатывались с помощью программы Thermokinetics гибридным регуляризованным методом Гаусса-Ньютона.

Как следует из полученных результатов, кинетические кривые в вакууме, снятые при двух скоростях, совпадают. Это говорит о том, что протекает термическая диссоциация пирита, не сопровождающаяся другими химическими взаимодействиями.

В атмосфере азота пики скорости нагрева 10 и 20 °С/мин не совпадают, это позволяет сделать вывод, что термическое разложение пирита сопровождается дополнительными химическими взаимодействиями. На первой стадии имеет место в основном взаимодействие

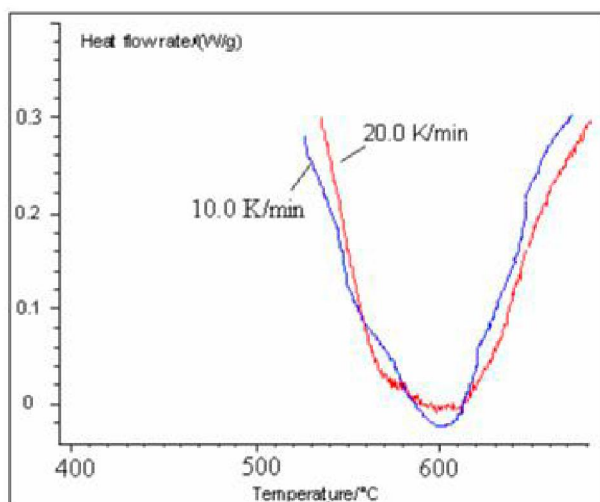


Рис. 3. Кинетические кривые пирита при 2 скоростях нагрева в атмосфере вакуума

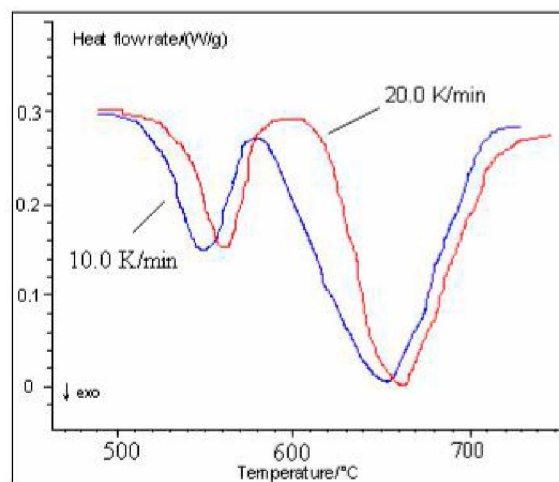


Рис. 4. Кинетические кривые пирита при 2 скоростях нагрева в атмосфере азота

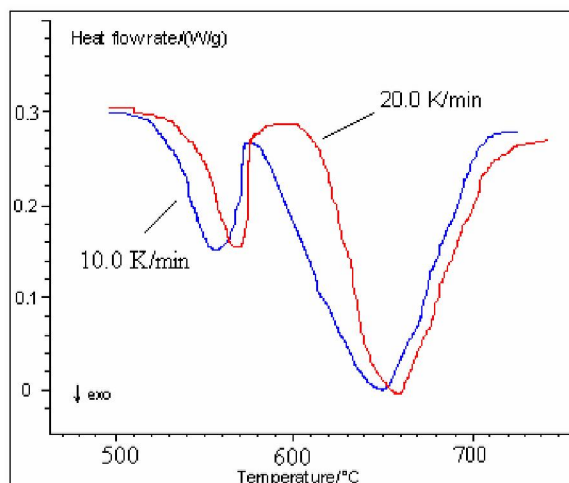


Рис. 5. Кинетические кривые пирита при 2 скоростях нагрева в атмосфере воздуха

первичных продуктов окисления и возможно сульфатов с сульфидным ядром пирита; а на второй – термические превращения с образованием пирротинов.

В атмосфере воздуха пики скорости процесса нагрева 10 и 20 °С/мин также не совпадают, т.е. процесс разложения пирита сопровождается как термическим разложением, так и химическим взаимодействием первичных окисульфидов с сульфидным ядром пирита, с последующим образованием пирротинов.

Расчет кинетических параметров. Определение энергии активации проводилось с использованием метода Фридмана – по кинетическим кривым, с учетом площадей пиков и степеней превращения (табл. 2).

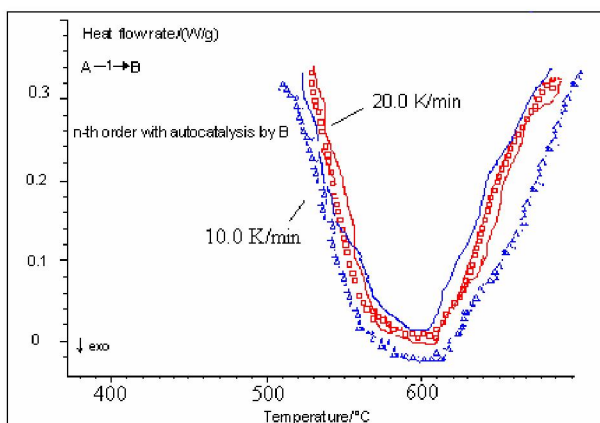
Таблица 2. Значения кажущихся энергий активации диссоциации пирита

Атмосфера	Температура, °С		Степень превращения, α		Энергия активации, кДж/моль	
	1 стадия	2 стадия	1 стадия	2 стадия	1 стадия	2 стадия
Вакуум	600–610		0,4–0,6		265	
Азот	550–554	654–660	0,2–0,4	0,6–0,8	90–100	300–310
Воздух	556	649–650	0,2–0,4	0,6–0,8	100–110	310–320

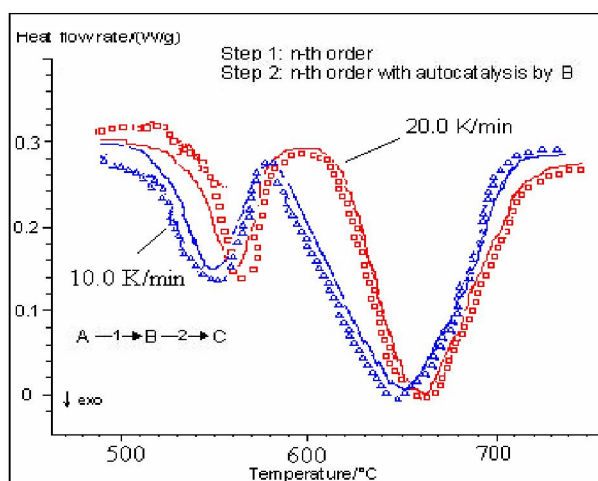
Из величин энергий активации видно, что скорость второй стадии в большей степени зависит от кинетических факторов, чем первой, также свидетельствуют об идентичности процесса.

Разработка кинетических моделей. Разработанные кинетические модели с помощью

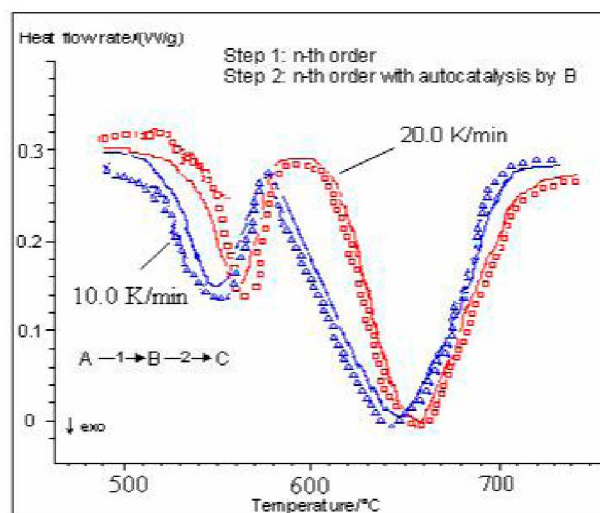
программы Thermokinetics компании NETZSCH дают наглядную, подробную информацию об исследуемом процессе: истинную температуру процесса; по количеству термических эффектов мы можем судить о стадийности процесса (исследуемые пики); нагретые с разной скоростью образцы



а



б



в

Рис. 6. Кинетические модели диссоциации пирита:
а – в атмосфере вакуума; б – в атмосфере азота;
в – в атмосфере воздуха

дают информацию о природе возникновения эффекта – химические превращения или фазовые переходы (смещение четко видно на рисунках модели); представлен порядок реакции каждой стадии; дана схема протекания процесса, по которой можно судить о возникновении промежуточных продуктов, стадийности процесса; практическая значимость модели заключается в ее использовании для прогнозирования протекания процесса при произвольных заданных пользователем температурных программах.

На основании обработки результатов ДТА с применением нелинейной регрессии к измерениям с различными скоростями нагрева (многовариантная нелинейная регрессия) [3] разработаны одностадийная кинетическая модель процесса диссоциации пирита в атмосфере вакуума (рис. 6, а), двухстадийные кинетические модели в атмосферах азота и воздуха (рис. 6, б, в). Правильность модели устанавливается на основании сравнения экспериментального значения критерия Фишера F_{exp} с табличным, если F_{crit} – табличное значение ниже уровня значимости 95 %, то модель автоматически отбрасывается. Данные модели с уровнями значимости 99 %, точность такого определения кинетических параметров и построения модели 99 %.

Определено, что процесс разложения пирита в вакууме описывается одностадийной кинетической моделью со схемой: $A - 1 \rightarrow B$, где А – исходное вещество, В – конечный продукт: ферромагнитные пирротины.

В атмосфере азота разложение пирита описывается двухстадийной кинетической моделью со схемой: $A - 1 \rightarrow B - 2 \rightarrow C$, где А – исходное вещество, В – промежуточный продукт, С – конечный продукт. Первая стадия имеет дробный порядок реакции и происходит по схеме элементарной стадии $A - 1 \rightarrow B$ с образованием промежуточного продукта В (оксисульфидных комплексов или кислородсодержащих химических соединений). На следующем этапе промежуточный продукт В взаимодействует с пиритным ядром и одновременно происходит термическое разложение пирита по схеме, $B - 2 \rightarrow C$ с образованием конечного продукта С – ферромагнитного, гексагонального пирротина переменного состава.

В атмосфере воздуха разложение пирита описывается двухстадийной кинетической моделью со схемой: $A - 1 \rightarrow B - 2 \rightarrow C$, где А – исходное

вещество, В – промежуточный продукт, С – конечный продукт. Механизм диссоциации идентичен диссоциации в атмосфере азота с той разницей, что фиксируется более значимый тепловой эффект на первой стадии, свидетельствующий о том, что в воздушной среде процесс образования оксисульфидных комплексов или кислородсодержащих химических соединений более развит.

Таким образом, разработаны кинетические модели и уточнен механизм разложения пирита в вакууме, атмосферах азота и воздуха: в вакууме диссоциация пирита происходит в 1 стадию за счет термического разложения, в атмосферах азота и воздуха в 2 стадии: взаимодействие первичных оксисульфидов с сульфидным ядром пирита и образование пирротинов переменного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абишев Д.Н., Пашилкин А.С.* Магнитные сульфиды железа. Алматы, 1981. С. 310.

2. *Келнер Р., Мерме Ж. М., Отто М., Видмер Г.М.* Аналитическая химия. Проблемы и подходы. М.: Мир, 2004. С. 652.

3. *Эммануэль Н.М., Киорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.

Резюме

Пириттің вакуумда термиялық ыдырауы 1 сатыда әзірленген $A - 1 \rightarrow B$ сәйкес, максимал жылдамдықта 605°C кезінде, азот пен ауа атмосферасында, 2 сатыда $A - 1 \rightarrow B - 2 \rightarrow C$ моделіне сәйкес максимал жылдамдықтарда $554-654$ және $556-650^{\circ}\text{C}$ температуралар кезінде өтетіні орнықтырылды. Процеске термиялық және химиятермиялық түрленулер кіреді.

Summary

In this work was established that process of pyrite thermal decomposition take place in vacuum at 1 stage in accordance of developing kinetic model $A - 1 \rightarrow B$ with maximum velocity at 605°C , in atmosphere of nitrogen and air in 2 stage in accordance of model $A - 1 \rightarrow B - 2 \rightarrow C$ with maximum velocity at $554-654$ and $556-650^{\circ}\text{C}$. The process include thermal and thermochemical conversions.

*Қазақстан Республикасының
техникалық университеті
им. К. Сатпаева*

Поступила 10.08.07г.