

Application of Mechanochemical Activation Followed by Thermal Treatment for Utilization of Pyrite Concentrates

V. PETKOVA, B. KUNEV, D. PANEVA and I. MITOV

УДК 549.07

Применение механохимической активации с последующей термообработкой для утилизации пиритных концентратов

В. ПЕТКОВА¹, Б. КУНЕВ², Д. ПАНЕВА², И. МИТОВ²

¹Центральная лаборатория минералогии и кристаллографии, Болгарская академия наук, София (Болгария)

E-mail: vilmar@dir.bg

²Институт катализа, Болгарская академия наук, София (Болгария)

Аннотация

Механохимическими и термическими методами исследованы возможности утилизации пиритных концентратов области Чelopeч (Болгария) для получения растворимых железосодержащих соединений и извлечения полезных микроэлементов из полиметаллической руды. Проведены механохимическая активация в планетарной мельнице в течение 10 ч и нагревание полученных твердофазных образцов в изотермических условиях при 573 К в течение 4 ч. Для оценки механо-термохимических эффектов использованы мессбауэровская спектроскопия, рентгенофазовый анализ и термические методы анализа в окислительной газовой среде. С помощью физико-химических методов доказано, что после трибоактивации пиритных образцов возможна фазовая трансформация пирита до FeSO_4 и снижение температуры его возгорания на 120 К.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что механохимическая активация является подходящим методом для обработки твердофазных веществ, поскольку ее применение приводит к формированию структурных дефектов, активных поверхностных состояний и др. [1]. В результате возникают возбужденные и энергетически неустойчивые состояния, которые при релаксации аккумулялированной механической энергии способствуют протеканию фазовых трансформаций, химических реакций и необратимых превращений [2]. Совместное применение механохимических и термических методов позволяет избежать недостатков химических методов, применение которых часто сопровождается получением твердофазных и газообразных отходов. К таковым относится и пирит. Накопление пиритных концентратов, с одной сто-

роны, создает экологические проблемы, а с другой – представляет собой источник серы и микроэлементов. Это определяет необходимость создания современных и безотходных технологий переработки пиритных отходов для получения пигментов, катализаторов, магнитных материалов и др. [6, 7].

В данной работе исследована возможность утилизации пиритных концентратов (область Чelopeч, Болгария) путем механохимической активации и последующей термической обработки. Для оценки механохимических эффектов использованы спектроскопические (рентгенофазовый анализ, мессбауэровская спектроскопия) и термические методы анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механохимическую активацию проводили в планетарной мельнице типа Fritch

Pulverisette-7 с мелющими телами из стали диаметром 12 мм в воздушной среде. Соотношение массы мелющих тел и массы пробы составляло 9 : 1, продолжительность механохимической активации 10 ч.

Исследование образцов проводили с помощью электрохимического спектрометра Wissel (Wissenschaftliche Elektronik, GMBH, Германия), работающего в режиме постоянного ускорения. Полученные спектры (выше 10^6 имп./канал) обработаны методом наименьших квадратов. Экспериментальные кривые аппроксимированы Лоренцевой функцией. Определены основные параметры сверхтонкого взаимодействия: IS – изомерный сдвиг (относительно α -Fe), QS – квадрупольное расщепление, FWHM – ширина линии, A – площадь спектра парциального компонента. Ошибка измерения параметров с погрешностью градуировки составляла ± 0.02 мм/с.

Рентгенофазовые дифрактограммы получены с помощью аппарата TUR-M62 с компьютерным управлением гониометра HZG-4 (CoK_α -излучение). Полученные спектры сопоставляли с базой данных JCPDS [8]. Средний размер кристаллитов определен согласно формуле Шерера, при которой дифракционная линия аппроксимируется с Лоренцевой функцией.

Изотермическое нагревание образцов необработанного и механоактивированного пирита осуществляли при температуре 573 К в течение 4 ч. Эксперименты по ТГ, ДТГ и ДТА проведены на термическом комплексе Stanton Redcroft (Англия), в температурном интервале 20–1400 К со скоростью нагревания 10 К/мин в газовой среде (воздух). Масса образцов составляла (10 ± 0.3) мг.

Состав образцов, массовая доля, %: пирит – S 41.87, Fe 37.63, SiO_2 10.58; $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – S 55.93, Fe 34.57, кристаллизационная вода 9.50. Из пирита и сульфата железа (II) приготовлена модельная смесь с массовым соотношением компонентов 1 : 1 (эталон).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы исследованных образцов. Установлено, что в

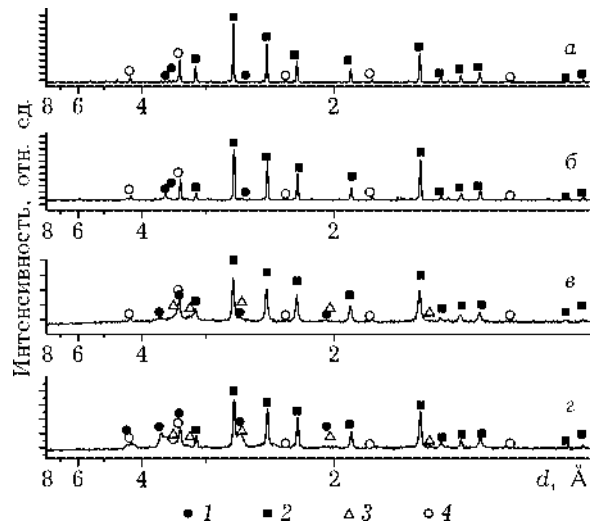


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы. Здесь и на рис. 2: а – FeS_2 (проба А); б – то же после нагревания при 573 К в течение 4 ч (проба Б); в – FeS_2 после механохимической обработки в течение 10 ч (проба В); г – то же после нагревания при 573 К в течение 4 ч (проба Г); 1 – FeSO_4 , 2 – FeS_2 , 3 – $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 – SiO_2 .

составе исходного образца пиритного концентрата после флотационного обогащения (рис. 1, а, проба А) преобладает FeS_2 (PDF 42-1340), отмечены невысокое содержание SiO_2 (PDF 83-0539) и следы FeSO_4 (PDF 73-1057). Незначительные отклонения в межплоскостных расстояниях d после термической обработки при 573 К в течение 4 ч (см. рис. 1, б, проба Б) свидетельствуют о сохранении состава и структуры пирита. После 10 ч механохимической обработки на дифрактограмме (см. рис. 1, в, проба В) регистрируются два эффекта: четкое присутствие FeSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF 45-1365) и уменьшение среднего размера кристаллитов пирита (табл. 1), сопровождающееся накоплением структурных дефектов.

В соответствии с последним утверждением наблюдается увеличение параметра a и объема элементарной клетки V с $a = 5.419 \text{ \AA}$ и $V = 159.1 \text{ \AA}^3$ для исходного образца до

ТАБЛИЦА 1

Средний размер кристаллитов пиритной фазы FeS_2 , нм

h k l	Проба			
	А	Б	В	Г
2 0 0	54	45	30	27
2 1 0	51	48	27	32
2 1 1	48	46	28	33

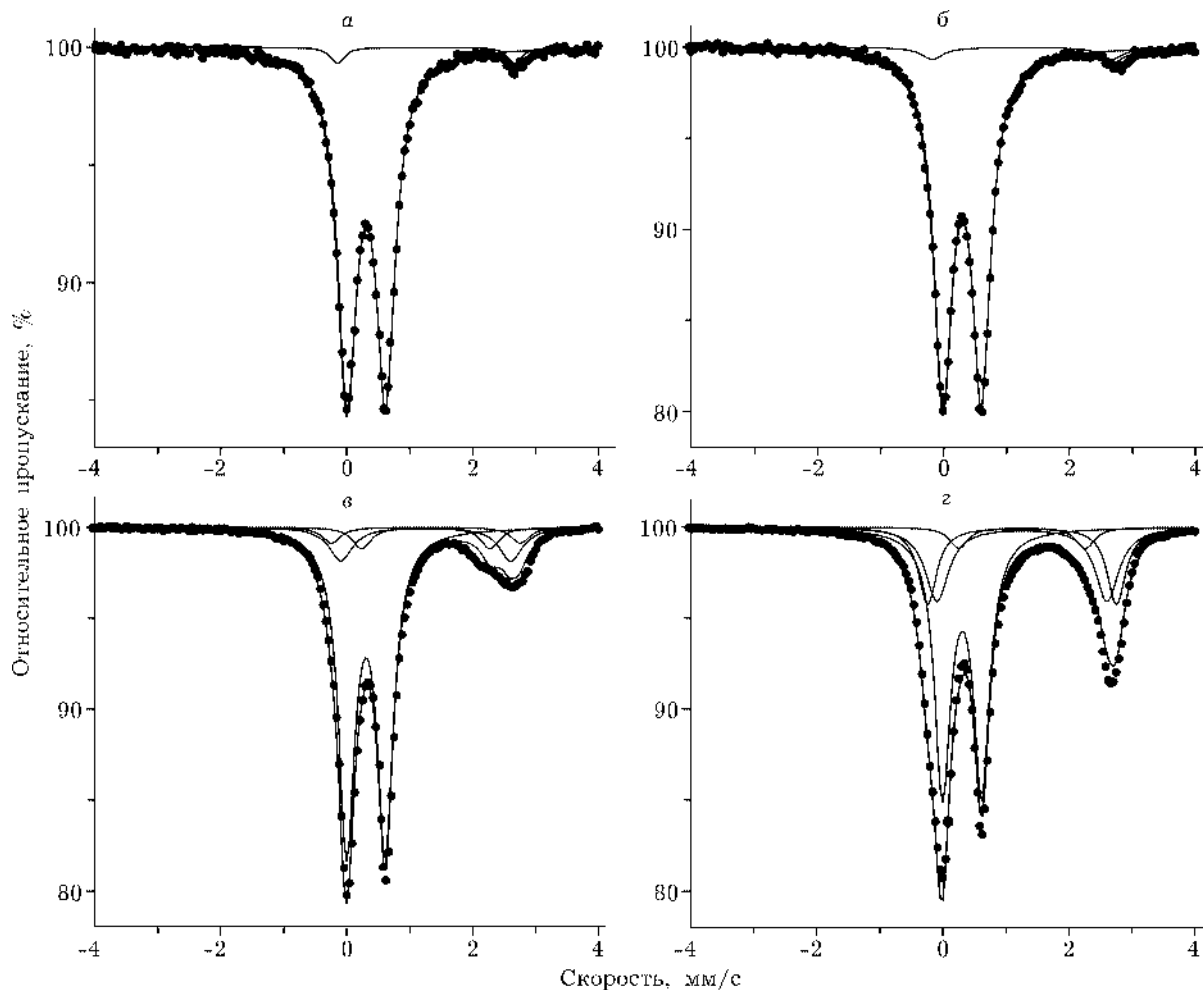


Рис. 2. Мессбауэровские спектры. Обозн. см. рис. 1.

$a = 5.423 \text{ \AA}$, $V = 159.4 \text{ \AA}^3$ для механически активированного. Сочетание механической и термической обработок (см. рис. 1, г, проба Г) приводит к значительному возрастанию интенсивности дифракционных линий сульфата железа (II) (FeSO_4 и $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) при сохранении среднего размера кристаллитов. Анализ спектров (см. рис. 1, б и г, пробы Б и Г) свидетельствует о том, что механохимическая обработка способствует термической диссоциации пирита.

Результаты мессбауэровской спектроскопии представлены на рис. 2, а–г и в табл. 2. Спектр пробы А (см. рис. 2, а) состоит из двух компонентов – высокоинтенсивных линий, обусловленных наличием низкоспиновых ионов Fe^{2+} , характерных для FeS_2 , и низкоинтенсивных линий высокоспиновых ионов Fe^{2+} , близких к FeSO_4 [9]. Эти компоненты сохраняются и после нагревания пиритного

концентрата при 573 К (см. рис. 2, б). Спектр пробы В (см. рис. 2, в) представляет собой суперпозицию суммарных линий, математическая обработка которых позволяет выделить четыре компонента (табл. 2). Из анализа параметров этих спектров следует, что они соответствуют соединениям FeS_2 [7, 9], FeSO_4 [9–11], $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10, 12] и ионам Fe^{2+} . Химическая природа соединения, соответствующего последнему компоненту спектра, не ясна. Возможно, эти ионы сформировались на поверхности пирита после обработки серной кислотой в результате его окисления в воздушной среде с повышенной влажностью [13]. После дополнительной математической обработки возможно и другое объяснение: компонент спектра с параметрами $IS = 1.16 \text{ мм/с}$ и $QS = 1.70 \text{ мм/с}$, по-видимому, обусловлен присутствием карбонатов железа (Fe^{2+}) из груп-

ТАБЛИЦА 2

Параметры мессбауэровских спектров образцов пирита

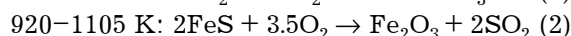
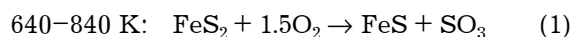
Образец	Компоненты	IS, мм/с	QS, мм/с	FWHM, мм/с	A, %
Исходный (проба А)	FeS ₂	0.31	0.61	0.37	97
	FeSO ₄	1.26	2.82	0.27	3
После нагревания (проба Б)	FeS ₂	0.31	0.61	0.37	96
	FeSO ₄	1.26	2.85	0.44	4
После механохимической обработки (проба В)	FeS ₂	0.31	0.61	0.31	78
	FeSO ₄ · H ₂ O	1.26	2.70	0.45	12
	FeSO ₄	1.26	3.00	0.35	4
	Fe ²⁺	1.26	2.04	0.35	6
То же и нагревание (проба Г)	FeS ₂	0.31	0.62	0.31	54
	FeSO ₄ · H ₂ O	1.26	2.70	0.45	23
	FeSO ₄	1.26	3.00	0.35	18
	Fe ²⁺	1.26	2.01	0.35	5

пы доломита [14, 15], которые могут формироваться при карбонизации ионов железа во время механохимической обработки и при последующем пребывании образцов в воздушной среде. Последний спектр пробы Г (см. рис. 2, г) доказывает, что при совместной механотермической обработке почти половина пирита претерпевает фазовые трансформации.

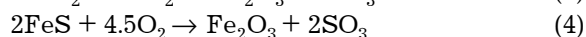
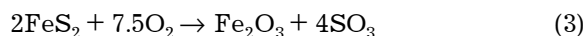
Получение сульфатов железа (II) в результате высокоэнергетической механохимической обработки пирита доказано и в более ранних работах [6, 12]. Степень трансформаций зависит от продолжительности обработки и пребывания образца в воздушной среде (при уже сформированном сульфате железа (II)), по мере увеличения которых содержание последнего возрастает.

Настоящие данные и полученные ранее результаты показывают, что механохимическая активация пирита приводит к понижению температур фазовых трансформаций и его термической диссоциации [16, 17].

На рис. 3, а–д и в табл. 3 представлены результаты термического анализа исследованных образцов пирита и механической смеси FeS₂ и FeSO₄ · H₂O в массовом соотношении 1 : 1. Из анализа данных ТГ и ДТА следует, что процесс термической диссоциации пирита осуществляется в двух температурных интервалах – 640–840 и 920–1105 К. Сначала выделяется первый атом серы из структуры пирита, а затем полученные пирротины окисляются до α-Fe₂O₃. Механизм процесса соответствует модели, представленной в работах [5, 7]:



Процесс первоначального выделения серы из пирита сопровождается интенсивными экзотермическими эффектами в интервале температур 720–730 К. Более низкие (14.1 %) потери массы (ΔG) по сравнению с теоретически возможными для этого этапа (см. рис. 3, а, табл. 3) свидетельствуют о том, что помимо реакций (1) и (2) могут протекать и другие, связанные с окислением FeS₂ и FeS в низкотемпературной области по схеме



Полученные термические эффекты и данные о ΔG свидетельствуют о почти полном окислении FeS₂ до α-Fe₂O₃ в исследованном температурном интервале и окислительной газовой среде.

Данные по зависимостям ТГ и ДТА термического разложения пробы Б представлены на рис. 3, б и в табл. 3. Предварительный изотермический нагрев флотационного образца пирита при 573 К проводили в целях исследования его возможной трансформации до Fe²⁺/Fe³⁺-сульфатов при последующей высокотемпературной обработке в окислительной газовой среде. Полученные данные термического анализа (см. рис. 3, б) и спектроскопических исследований (см. рис. 2, табл. 2) свидетельствуют о приблизительно тех же самых фазовых и термических изменениях,

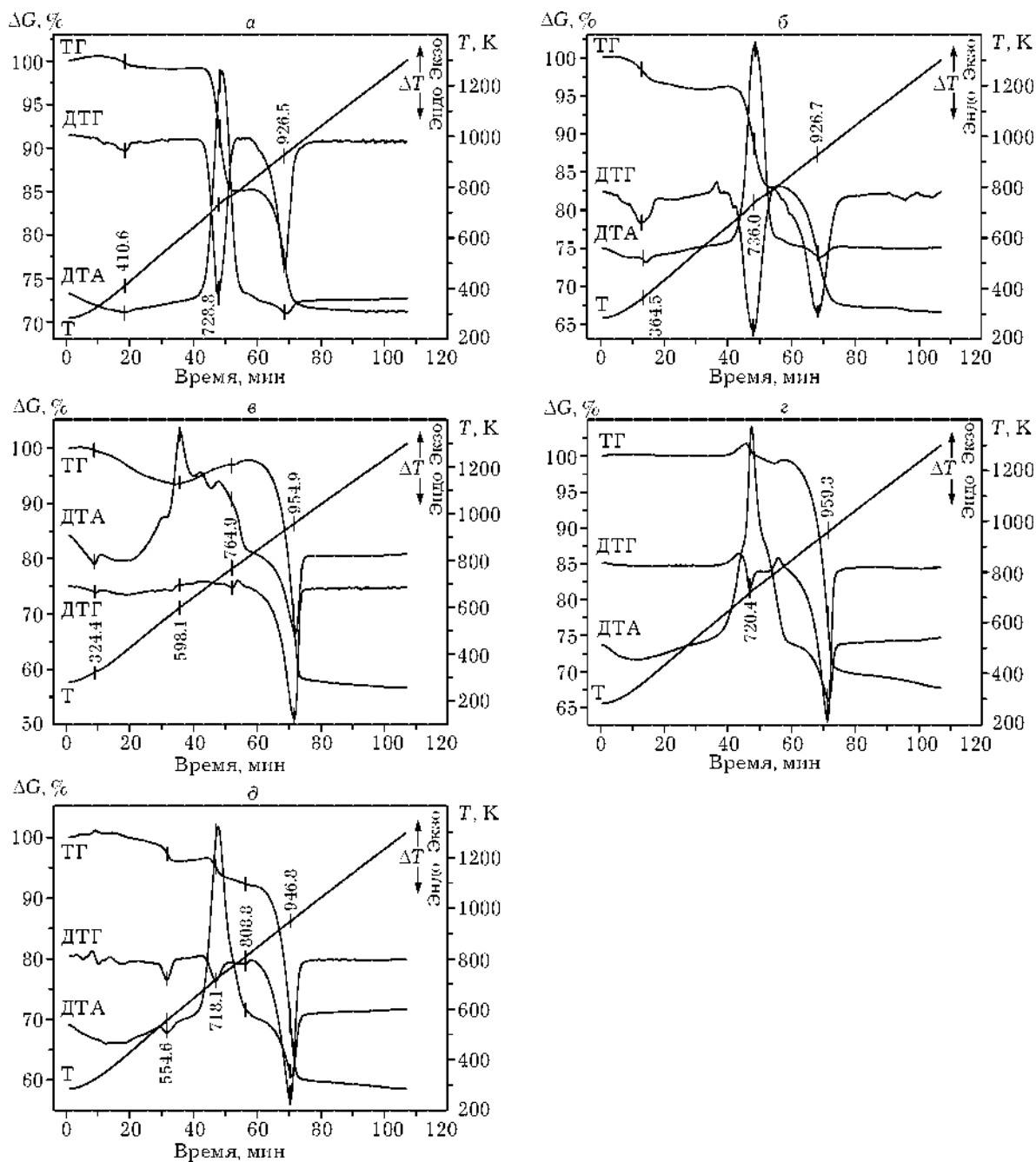


Рис. 3. ТГ, ДТА и ДТГ зависимости для образцов пирита: а – исходный FeS₂; б – нагретый при 573 К в изотермических условиях; в – механохимически активированный в течение 10 ч; г – то же после нагревания при 573 К в изотермических условиях; д – механическая смесь FeS₂ и FeSO₄ · H₂O.

что и в необработанном образце. Вероятно, при термической обработке пирита (проба Б) происходит стабилизация внутренних напряжений и понижается степень структурной дефектности. В результате реакционная способность образца уменьшается, доказательством чего служит незначительное повышение температурных интервалов и изменение потери массы. Анализ спектроскопических

данных также подтверждает результаты термического анализа. Следовательно, можно сделать вывод о том, что в твердофазных продуктах при термическом нагревании (пробы А и Б) отсутствуют Fe²⁺/Fe³⁺-сульфаты. Этот вывод согласуется с результатами исследований авторов [6, 7].

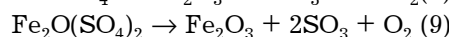
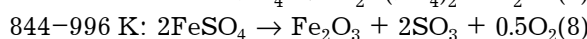
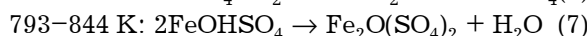
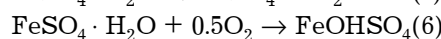
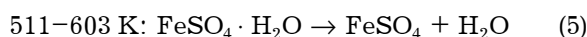
Процесс термического разложения смеси FeS₂ и FeSO₄ · H₂O (проба Д) исследован для

ТАБЛИЦА 3

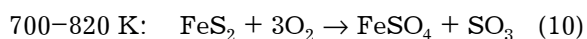
Данные о температурах в точке перегиба T_n и потерях массы ΔG при термообработке активированных и термических обработанных образцов FeS_2

Номер п/п	Проба А		Проба Б		Проба В		Проба Г		Проба Д	
	T_n , К	ΔG , %	T_n , К	ΔG , %	T_n , К	ΔG , %	T_n , К	ΔG , %	T_n , К	ΔG , %
1	410.6	0.6	364.5	3.1	—	—	324.4	1.1	—	—
2	—	—	—	—	554.6	3.8	—	—	—	—
3	728.8	14.1	736.0	13.2	718.	13.8 (+0.4+3.4)	598.1	+0.5	720.4	2.7 (+1.8+0.9)
4	—	—	—	—	808.8	0.7	764.9	+3.4	—	—
5	926.5	13.4	926.7	15.6	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	946.8	31.9	954.9	39.6	959.3	30.2 (+0.4+29.9)
	Общие: 30.5 %		Общие: 33.5 %		Общие: 45.4 %		Общие: 32.2 %		Общие: 41.5 %	

установления термических эффектов в экспериментальных условиях и их сравнения с данными для активированных образцов. Из полученных результатов (см. рис. 3, д, табл. 3) следует, что присутствие $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ способствует разложению пирита. Установлено понижение температурных интервалов (на 10–20 К), в которых осуществляются термохимические реакции (1) и (2). Изменение кислородного баланса системы приводит к тому, что реакция (1) протекает неполностью (только 3.8 %), а реакции прямого окисления FeS_2 до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ускоряются (реакция (3)). Этап полного окисления в высокотемпературной области совпадает с термическим разложением FeSO_4 . Зарегистрированные потери массы (41.5 %) близки к теоретически возможным (43.1 %) для совместного разложения FeS_2 и $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в окислительной газовой среде. Наряду с термическими эффектами, сопровождающими этапы окислительной диссоциации FeS_2 и разложение FeSO_4 до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [10], потери массы отмечены при температурах 554 (3.8 %) и 808 К (0.7 %). Последние обусловлены протеканием специфических термохимических реакций, связанных с FeSO_4 : неполного окисления $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до FeOHSO_4 под влиянием выделяющихся водяных паров при дегидратации последней водной молекулы (554 К) и последующей трансформации FeOHSO_4 до $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$. Механизм термического разложения смеси FeS_2 и $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в окислительной газовой среде описывается реакциями (1)–(4), а также специфическими для $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ термическими трансформациями:



Полученные ТГ, ДТГ и ДТА зависимости для механоактивированных образцов (см. рис. 3, в, з, табл. 3) показывают, что характер процессов их термического разложения аналогичен таковому для неактивированной смеси. Так, данные ТГ и ДТА для пробы В (см. рис. 3, в, табл. 3) свидетельствуют о понижении температуры зажигания пирита на 120 К, а реакции (1) и (2) протекают без потери массы образца. Интересно отметить, что начавшееся при 680 К увеличение массы пробы В продолжается до температуры 820 К. Соответственно в этапе термического разложения FeSO_4 (820–990 К) потери массы для пробы В составляют 39.6 %, что на 7.7 % выше, чем для пробы Д. Для образца Г в том же температурном интервале потери массы составляют 30.2 %, что соответствует данным для пробы Д. Полученные результаты, по-видимому, объясняются протеканием реакций термохимических превращений FeS_2 до FeSO_4 (реакции (9) и (10)) параллельно с реакциями (1)–(4):



Увеличение массы образца обусловлено вкладом всех окислительных реакций в системе при данных температурах.

Новые данные позволяют предположить, что количество FeSO_4 , полученное во время

механохимической активации (см. рис. 2, в, табл. 2), увеличивается в результате термического разложения пробы В. Данные о потерях массы служат доказательством предполагаемого хода термических реакций.

Полученные данные для пробы Г незначительно отличаются от таковых для пробы В: температура возгорания пирита повышается до 628 К, а потери массы практически те же (30.2 %). Это обусловлено переструктурированием твердой фазы в ходе изотермической обработки при 573 К и возникновением энергетически более устойчивого состояния, в результате чего реакционная способность образца уменьшается. При последующем термическом анализе (см. рис. 3, з) установлено небольшое (0.4 %) увеличение массы образца в температурном интервале до 820 К. Это свидетельствует о том, что увеличение количества сульфата железа (II) незначительно и на этапе десульфуризации (825–990 К) разлагается только FeSO₄, полученный в ходе механохимической активации. Полученные данные о потерях массы (30.2 %) (см. рис. 3, з) служат доказательством того, что массовое соотношение пирита и FeSO₄ в системе приблизительно такое же, как и в пробе Д, т. е. 1 : 1.

Следовательно, можно утверждать, что путем подбора условий механо- и термохимической обработки пиритных концентратов в окислительной газовой среде можно достичь повышения степени фазовой трансформации FeS₂ до FeSO₄ с уменьшением выбросов оксидов серы в окружающую среду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты комплексных исследований пиритных концентратов доказывают возможность применения механохимических и термических методов для утилизации пиритных концентратов. Самостоятельное применение термического и механохимического методов приводит к частичному уменьшению реакционной способности (в случае использования термического метода) или к недостаточным превращениям FeS₂ в полезные

продукты утилизации (механохимический метод). Совместное же применение этих методов позволяет объединить положительные результаты и увеличить количество полезных компонентов в конечных продуктах.

Авторы благодарят Фонд научных исследований Министерства образования и науки Болгарии за оказанную финансовую поддержку научных исследований (грант № X-1321/03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Е. Г. Аввакумов, Механохимические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986, 304.
- 2 М. В. Чайкина, Механохимия природных и синтетических апатитов, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», Новосибирск, 2002, с. 223.
- 3 Е. Г. Аввакумов, В. В. Болдырев, И. Д. Кособудский, Ю. Т. Павлухин, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 12, 5 (1973) 132.
- 4 D. Tao, S. Chen, B. K. Parekh, M. T. Hepworth, *Adv. Environm. Res.*, 5 (2001) 277.
- 5 T. Kaljuvee, R. Kuusik, A. Trikkel, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 72 (2003) 393.
- 6 B. Kunev, D. Paneva, V. Petkova et al., in: E. Assenova (Ed.), Proc. Sci. Tech. Conf. "Tribology'2003", 30–31 Oct., Sofia, Tribology centre, Published by TEMTO, vol. 1, 2003, p. 43.
- 7 Y. Pelovski, V. Petkova, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 56 (1999) 95.
- 8 JCPDS, Powder Diffraction File (PDF), Set 184, Joint Committee on Diffraction Standards, Philadelphia (PA), 1997.
- 9 R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova, *Czech. J. Phys.*, 51 (2001) 719.
- 10 Y. Pelovski, V. Petkova, S. Nikolov, *Thermochim. Acta*, 274 (1996) 273.
- 11 V. Petkova, Y. Pelovski, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 64 (2001) 1025.
- 12 J. P. Eymery, F. Ylli, *J. Alloys Compd.*, 298 (2000) 306.
- 13 J. K. Jerz, J. D. Rimstidt, *Geochem. Cosmochem. Acta*, 68, 4 (2004) 701.
- 14 R. Z. Mukhametshin, U. G. Romanova, T. N. Yusupova et al., Chemistry and Computational Simulation, Butlerov Communications, 1999, No. 2, G1V1.
- 15 М. Василева, Ж. Дамянов, В. Атанасов, *Годишник на Минно-геоложкия университет «Св. Иван Рилски»*, т. 45, свитък I, Геология, София, 2002, с. 75.
- 16 I. Mitov, V. Mitrov, B. Kunev, D. Mitova, *Bulg. Chem. Industry*, 69, 3–4 (1998) 86.
- 17 I. Mitov, B. Boyanov, R. Clement et al., *J. Balkan Tribolog. Assoc.*, 5, 1–2 (1999) 19.
- 18 P. Balaz, Extractive Metallurgy of Activated Materials, Elsevier, Amsterdam, 2000, 229 p.