

УДК 549.324.31+662.62

## ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРИТА И ПИРРОТИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

<sup>1</sup>О.Н. Федяева\*, <sup>1,2</sup>А.А. Востриков

<sup>1</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

\*fedyaeva@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 4.04.2016 г.

Исследовано взаимодействие пирита ( $\text{FeS}_2$ ) с водой при равномерном нагреве (1,5 К/мин) до 923 К и последующем охлаждении (~3 К/мин) реакционной смеси до 423 К. Продукты проанализированы методами масс-спектрометрии, элементного и рентгенодифракционного анализа, сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что при нагреве реагентов образуются  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , ромбический и гексагональный пирротин ( $\text{FeS}$ ), а при последующем охлаждении реакционной смеси в реакторе —  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ , кубический пирит и моноклинный пирротин, обладающий магнитными свойствами. Показано, что превращения  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{FeS}_x$  ( $1 < x \leq 2$ ) сопровождаются изменением морфологии и размера частиц.

**Ключевые слова:** пирит, пирротин, сверхкритическая вода, сероводород, сера.

### ВВЕДЕНИЕ

Дисульфид железа встречается в природе в виде двух минералов — пирита и марказита. Согласно литературным данным эти минералы, особенно пирит, играют важную роль в геохимических [1—4] и технологических [5—9] процессах. Авторы работ [1—3] полагают, что железо-сульфидные минералы выступают в качестве катализатора и реагента в реакциях, приводящих к образованию предбиологических молекул в гидротермальных условиях. Авторами [4] высказано предположение о том, что сернистые структуры органического вещества осадочных пород и присутствующий в них пирит образовались в результате микробиологического восстановления сульфатов. Для обеспечения жизнедеятельности бактерии окисляют органические вещества, используя в качестве окислителя кислород сульфатов, при этом сера сульфатов восстанавливается до  $\text{H}_2\text{S}$ . При наличии железа образуется пирит, а в отсутствие железа  $\text{H}_2\text{S}$  реагирует с органическими веществами [4].

Присутствие пирита в ископаемых топливах оказывает разнонаправленное влияние на процессы их переработки. С одной стороны, пирит способствует снижению температуры генерации углеводородов при пиролизе углей и проявляет свойства катализатора при их гидрогенизации [5—7]. С другой стороны, наличие пирита обусловливает увеличение затрат на переработку топлив вследствие необходимости их обогащения и дополнительной очистки отходящих газов в процессах пиролиза, газификации и горения [9]. Этим, в частности, вызван интерес к изучению превращений пирита в различных средах.

При температурно-программируемом пиролизе (ТПП) пирита в потоке гелия установлено [10], что его разложение с образованием  $\text{FeS}$  и  $\text{S}_2$  протекает при

723—923 К. При ТПП в потоке  $H_2$  разложение пирита с образованием  $FeS$  и  $H_2S$  зарегистрировано при 743—923 К [11]. В [12] с помощью термогравиметрии (ТГ) проведен сравнительный анализ превращений  $FeS_2$  в потоке  $N_2$  и смеси  $N_2/H_2O$ . Обнаружено, что в отличие от одностадийного разложения пирита в среде  $N_2$  (803—923 К) в смеси  $N_2/H_2O$  процесс протекает в две стадии:

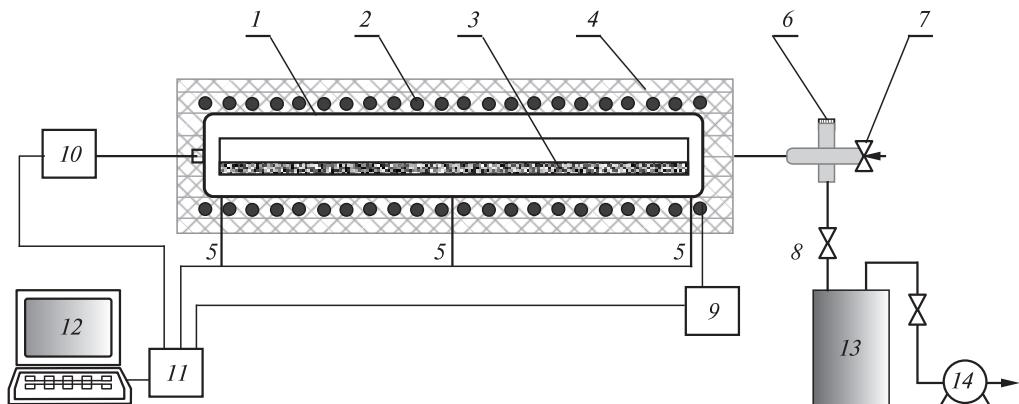


В [12] показано, что увеличение парциального давления воды (от 10 до 60 кПа) и уменьшение размера частиц  $FeS_2$  (от 63—125 до < 38 мкм) приводят к увеличению скорости разложения сульфидов железа. В [8] с помощью ТГ проведен сравнительный анализ превращений  $FeS_2$  в потоке  $CO_2$  и  $CO_2/H_2O$ . Установлено, что увеличение доли воды в смеси  $CO_2/H_2O$  до 80 % мол. способствует снижению температуры начала разложения  $FeS_2$  по сравнению с его разложением в среде  $CO_2$  от 773 до 708 К. В [8] с помощью рентгенодифракционного анализа обнаружено, что при обработке пирита водяным паром при 773 К в течение 20 мин образуются магнетит ( $Fe_3O_4$ ) в следовых количествах и пирротин, а при повышении температуры до 973 К магнетит становится основным компонентом. При исследовании разложения пирита в сверхкритической воде (СКВ) установлено [13], что степень удаления серы из пирита увеличивается от 6 до 32 % масс. при увеличении температуры от 673 до 873 К (автоклав, 30 МПа).

Наш интерес к исследованию взаимодействия пирита с водой инициирован особенностями конверсии высокосернистого Кашпирского горючего сланца (брутто-формула  $CH_{1,48}N_{0,01}S_{0,10}O_{0,24}$ ; содержание общей серы 4,43 % масс.; содержание пиритной серы 2,0—2,6 % масс. [14]) в потоке водяного пара и СКВ при равномерном нагреве до 823 К [15]. В частности, возникли трудности в определении степени участия пирита в образовании серосодержащих продуктов конверсии и зарегистрированы потери серы, превышающие 20 % в расчете на массу серы в исходном сланце. Поскольку процесс конверсии включает стадии нагрева и охлаждения, в данной работе превращение пирита исследовано при его равномерном, по аналогии с [15], нагреве до 923 К в водяном паре и СКВ и последующем охлаждении реакционной смеси в реакторе до 423 К.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены на экспериментальном стенде [16] с использованием трубчатого реактора (внутренний диаметр 17,2 мм, длина 25 см) проточно-периодического типа, изготовленного из нержавеющей стали. Схема стенда приведена на рис. 1. Нагрев реактора 1 осуществляли внешним омическим нагревателем 2 и регулировали с помощью термопрограмматора 9. Температуру реактора  $T$  измеряли тремя хромель-алюмелевыми термопарами 5; с помощью одной из них и термопрограмматора регулировали мощность омического нагревателя, обеспечивающего заданный режим изменения температуры, которая поддерживалась с точностью  $\pm 1$  К. Давление реагентов  $P$  в реакторе измеряли мембранным тензодатчиком 10, соединенным с одним из торцов реактора через капилляр (внутренний диаметр 0,9 мм, длина 30 см), с точностью 2,5 % от измеряемой величины. Через такой же капилляр на другом торце реактора с помощью дозирующего вентиля 7 осуществляли вакуумирование реактора, заправку его водой и сброс

**Рис. 1.** Схема экспериментального стенда:

1 — реактор; 2 — омический нагреватель; 3 — ячейка с пиритом; 4 — теплоизоляция; 5 — термопары; 6 — разделительная мембрана; 7 — дозирующий вентиль; 8 — вентиль; 9 — термо-программатор; 10 — мембранный тензодатчик; 11 — аналого-цифровой преобразователь; 12 — компьютер; 13 — коллектор сбора продуктов; 14 — форвакуумный насос

реакционной смеси в вакуумированный коллектор 13 (объем 1,4 дм<sup>3</sup>). Объем реактора (за вычетом объема ячейки с пиритом) составляет 56,2 см<sup>3</sup>. В экспериментах использовали дистиллированную воду и FeS<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich) с содержанием основного компонента 99,8 % масс. (размер частиц ~50 мкм).

В данной работе представлены результаты двух опытов, порядок проведения которых был следующим. Определенное количество пирита  $M_0$  (таблица) равномерно распределяли в прямоугольной ячейке 3 (ширина 13,6 мм; длина 21,9 см; глубина 5,6 мм) из нержавеющей стали, которую размещали в горизонтально расположенным реакторе (рис. 1). После герметизации реактор был вакуумирован и в него через разделительную резиновую мембрану 6 с помощью шприца было подано определенное количество воды  $V_W$  (таблица). Затем реактор нагревали со скоростью 1,5 К/мин до 923 К, осуществляя при этом с помощью аналого-цифрового преобразователя ЛА-2USB-14 11 запись временных зависимостей  $T(t)$  и  $P(t)$  с частотой 10 Гц. В отличие от опыта 1, где летучие реагенты сбрасывались из реактора в коллектор после 10 мин выдержки при 923 К, в опыте 2 это было сделано после охлаждения реагентов в реакторе до 423 К. Скорость охлажде-

#### Таблица

**Количество загруженных в реактор реагентов и продуктов, образовавшихся при равномерном нагреве пирита с водой (опыт 1) и последующем охлаждении реакционной смеси в реакторе (опыт 2)**

Опыт	$V_W$ , см <sup>3</sup>	$M_0$ , г	$M_f$ , г	$S_f$ , % масс. (FeS <sub>x</sub> )	Магнитные свойства	$X$ , % масс.	H <sub>2</sub> S   SO <sub>2</sub>   H <sub>2</sub>		
							ммоль		
1	5,1	3,027	2,273	36,6 (FeS <sub>1,0</sub> )	—	48,7	2,32	0,85	0
2	5,4	3,444	0,917 <sup>a</sup>	48,0 (FeS <sub>1,8</sub> )	—	17,0	0,94	0	0,14
			2,373 <sup>b</sup>	44,5 (FeS <sub>1,4</sub> )	+				

*a* и *b* — соответственно верхняя (светло-желтая) и нижняя (бурая) часть слоя частиц FeS<sub>x</sub>.

ния реактора составляла ~3 К/мин. При сбросе реагентов в опыте 1 наблюдалась закупорка магистрали сброса, которую устранили посредством ее нагрева. Причиной закупорки явилось образование и осаждение элементной серы ( $T_{пл} = 388$  К [17]). Остаточное количество серы из магистрали после опыта удаляли горячим бензолом. Масса серы после испарения бензола составила 58 мг.

Состав летучих продуктов определяли с помощью квадрупольного масс-спектрометра, а их количество рассчитали по уравнению состояния идеального газа, исходя из данных о давлении и объеме, занимаемом продуктами в коллекторе. Методика анализа подробно описана в [18].

После завершения опыта 1 и вскрытия реактора в ячейке обнаружены частицы (образец 1), имеющие одинаковый бурый цвет, а после опыта 2 — различающиеся по цвету частицы: верхний слой — светло-желтый и нижний — бурый. Эти частицы разделили на два образца — 2a (светло-желтый) и 2б (бурый) и далее анализировали отдельно. Масса полученных образцов  $M_f$  приведена в таблице. Содержание серы в образцах  $S_f$  (таблица) определили с помощью элементного анализатора Vario EL III (точность 0,1 % абс.). Фазовый состав сульфидов определяли с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance с вертикальным гониометром  $\theta/2\theta$ -геометрии, оборудованного линейным полупроводниковым детектором Lynx-Eye с никелевым фильтром, с использованием  $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha}) = 0,15418$  нм; для идентификации фаз использована база PDF [19]. Морфологию частиц определяли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N.

Степень удаления серы  $X$  из пирита и потерю серы  $Y$  в каждом из опытов рассчитывали по формулам

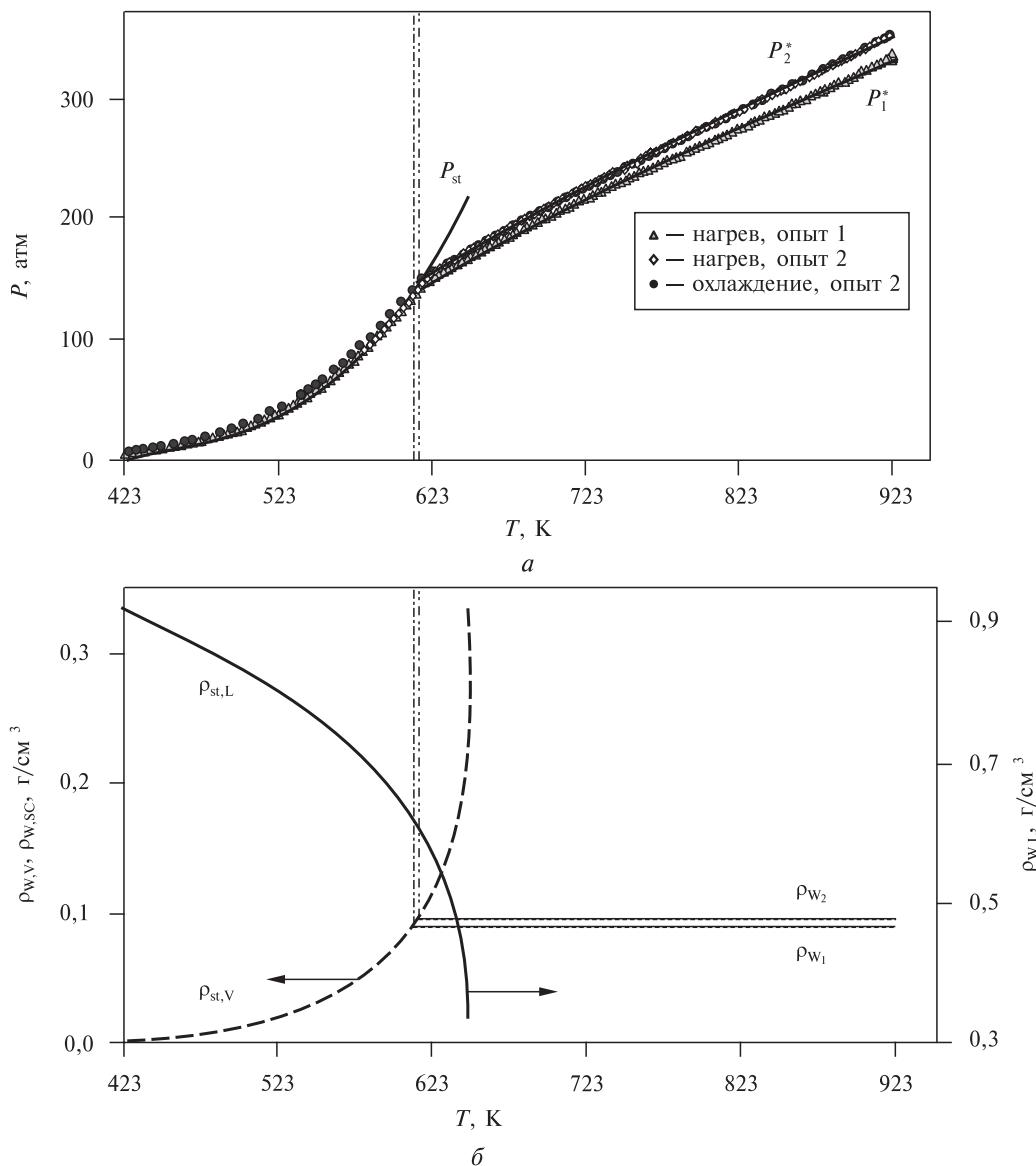
$$X = (1 - m_f/m_0) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

$$Y = \left\{ 1 - [(m_f + \sum m_i)/m_0] \right\} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где  $m_0$ ,  $m_i$  и  $m_f = 0,01 M_f S_f$  — масса серы в исходном пирите, в  $i$ -ом продукте ( $H_2S$ ,  $SO_2$ , элементная сера) по данным анализа и в образце, подвергнутом обработке СКВ, соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2a приведены определенные экспериментально температурные зависимости давления реагентов в реакторе  $P_1$  и  $P_2$ , а также рассчитанные по справочным  $P$ — $\rho_w$ — $T$  данным [20] зависимости давления насыщенного пара воды  $P_{st}$  и давления водяного пара и сверхкритической воды  $P_1^*$  и  $P_2^*$  соответственно в опытах 1 и 2. На рис. 2б приведены рассчитанные по данным [20] температурные зависимости плотности водяного пара  $\rho_{st,V}$  и жидкой воды  $\rho_{st,L}$  вдоль линии насыщения и плотности водяного пара и СКВ в опытах 1 ( $\rho_{w_1}$ ) и 2 ( $\rho_{w_2}$ ). Зависимости  $P(T)$  получены исходя из временных зависимостей  $P(t)$  и  $T(t)$  и в опыте 1 соответствуют нагреву реактора, а в опыте 2 — нагреву и охлаждению реактора. Зависимости  $P_1^*(T)$  и  $P_2^*(T)$  получены исходя из значений плотности воды  $\rho_{w_1} = 0,090 \text{ г}/\text{см}^3$  и  $\rho_{w_2} = 0,096 \text{ г}/\text{см}^3$  (рис. 2б), соответствующих параметрам  $P$  и  $T$  в точке отклонения кривых  $P_1(T)$  и  $P_2(T)$  от  $P_{st}(T)$  (рис. 2a). Из рис. 2a видно, что в опытах 1 и 2 вода в реакторе полностью испарилась соответственно при 611 и 615 К, и выше этих значений температуры экспериментальные зависимости  $P_1(T)$  и  $P_2(T)$  совпадают с рассчитанными  $P_1^*(T)$  и  $P_2^*(T)$ . При охлаждении реагентов



**Рис. 2.** Температурные зависимости:

*a* — давления реагентов в реакторе в опытах 1 и 2 (точки), давления насыщенного пара воды  $P_{st}$  и давления водяного пара и сверхкритической воды  $P_2^*$  и  $P_1^*$  (сплошные линии), соответствующие плотности водяного пара и СКВ в опытах 1 и 2 ( $0,090$  и  $0,096$   $\text{г}/\text{см}^3$  соответственно) и рассчитанные по справочным  $P-\rho_w-T$  данным [20]; *б* — плотности водяного пара  $\rho_{st,V}$  и жидкой воды  $\rho_{st,L}$  вдоль линии насыщения, плотности водяного пара и СКВ в опытах 1 ( $\rho_{w1}$ ) и 2 ( $\rho_{w2}$ ), рассчитанные по справочным  $P-\rho_w-T$  данным [20]; вертикальными пунктирными линиями обозначена температура полного испарения жидкой воды в реакторе в опытах 1 и 2

до  $615$  К в опыте 2 кривая  $P_2(T)$  совпадает с  $P_2^*(T)$ , а после начала конденсации воды идет выше кривой  $P_{st}(T)$ . К сожалению, начало разложения пирита по реакции (1) на кривых  $P_1(T)$  и  $P_2(T)$  не проявилось, что объясняется высокой концентрацией воды ( $> 90\%$  мол.) в реакционной смеси.

В таблице приведены данные о составе образцов пирита, обработанных СКВ, рассчитанной по формуле (3) степени удаления серы из пирита ( $X$ ), а также результаты масс-спектрометрического анализа летучих продуктов, полученных в опытах 1 и 2. Видно, что в опыте 1 образовались  $\text{FeS}_{1,0}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . Если исходить из количества загруженного в реактор  $\text{FeS}_2$  и количества образовавшегося  $\text{FeS}_{1,0}$  (таблица), то при реакции (1) должно образоваться 16,8 и 8,4 ммоль  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  соответственно. Однако количество этих веществ, обнаруженных в коллекторе, оказалось соответственно в 7 и 10 раз меньше (таблица), что является результатом протекания реакции Клауса

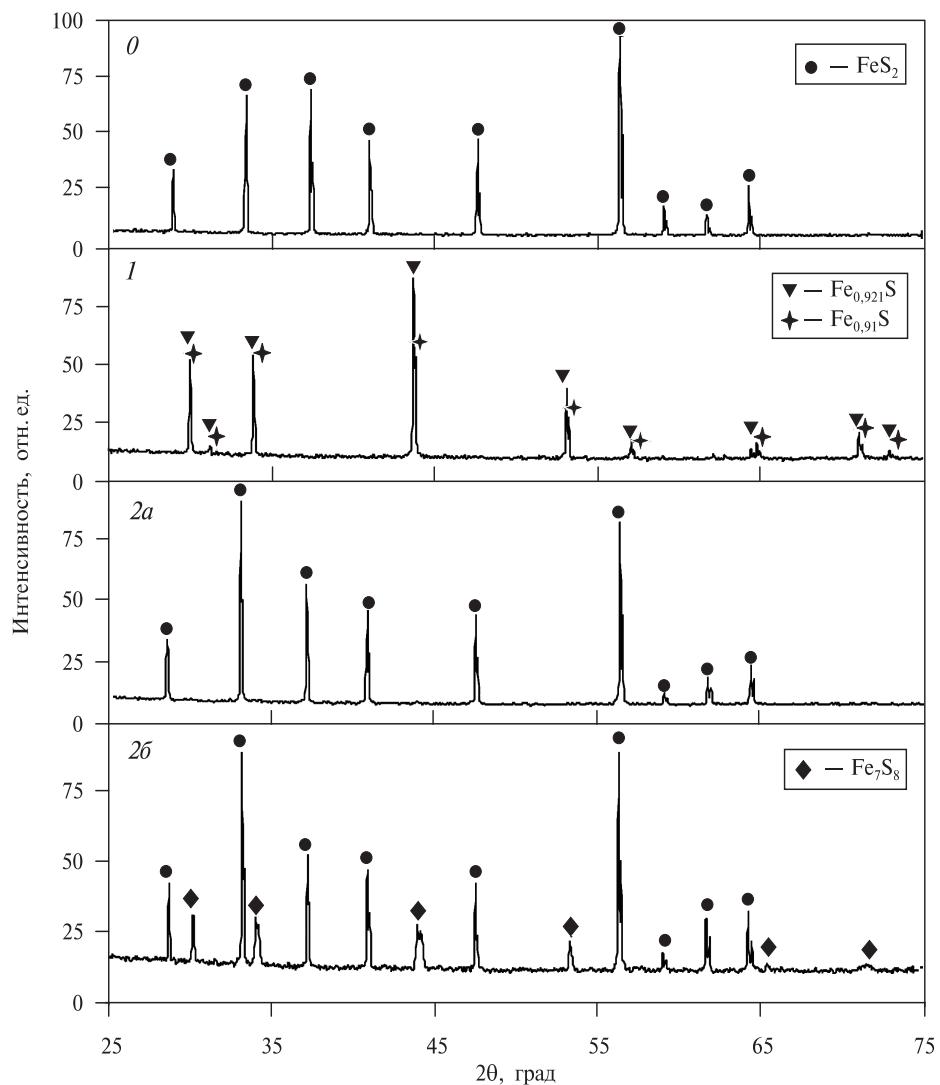


при охлаждении реагентов и подтверждается наличием серы в магистралях сброса. Величины энергии Гиббса  $\Delta G$  здесь и далее рассчитаны с помощью справочных данных [21], индексами  $g$ ,  $l$  и  $s$  обозначены соответственно газовое, жидкое и твердое состояние вещества.

Отличие мольного отношения  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2 = 2,7$  (таблица) от стехиометрического (см. реакцию (1)) объясняется значительно большей растворимостью  $\text{SO}_2$  по сравнению с  $\text{H}_2\text{S}$  в воде (соответственно 10,31 и 0,38 % масс. при 293 К [17]). Потери серы  $Y$  в опытах 1 и 2, рассчитанные по формуле (4), оказались равны соответственно 38,8 и 15,4 % масс. Отметим, что неконтролируемые потери серы в условиях данной работы могут быть вызваны не только образованием элементной серы при реакции (5) и ее отложением в магистрали стока реагентов, но и сульфидированием поверхности ячейки и стенки реактора (площадь поверхности — около 112 и 135  $\text{cm}^2$  соответственно). Прирост массы ячейки после опыта составлял в среднем 30 мг.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) исходного пирита и образцов, подвергнутых обработке СКВ в опытах 1 и 2, приведены на рис. 3. Из этих данных следует, что в образце 1 присутствуют гексагональная и ромбическая формы пирротина, которые почти неразличимы при РФА. Пирит в образце 1 не обнаружен. Исходя из данных [22], результатов элементного анализа и отсутствия у образца 1 магнитных свойств (таблица), можно предположить, что в опыте 1 пирит превратился в троилит (стехиометрический  $\text{FeS}$  без вакансий), являющийся политипом гексагонального пирротина. В отличие от результатов [8, 12], магнетит в образце 1 не обнаружен. По-видимому, это обусловлено более низкой, чем в [8], температурой процесса и более медленным (диффузионным) стоком летучих продуктов с поверхности частиц  $\text{FeS}_x$  в отличие от непрерывного выноса образующихся продуктов потоком  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$  в [12]. Отсутствие магнетита в образце 1 и  $\text{H}_2$  в летучих продуктах (таблица) указывает на то, что в данной работе окисления  $\text{FeS}$  водой при реакции (2) не происходило. Важно отметить, что для реакций (1) и (2) величины энергии Гиббса при 923 К равны соответственно +72,5 и +191,5 кДж/моль. Из результатов экспериментальных и теоретических исследований взаимодействия воды с пиритом, приведенных в обзоре [23], следует, что диссоциативная адсорбция воды на идеальной поверхности пирита энергетически невыгодна, но она протекает на дефектах кристаллической решетки и является эндотермическим процессом.

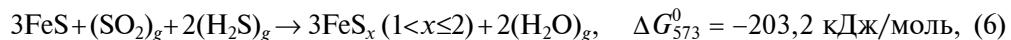
В опыте 2 при нагреве реагентов до 923 К, очевидно, образовались те же продукты, что и в опыте 1. При последующем охлаждении реакционной смеси в реакторе протекал обратный процесс с повторным формированием некоторого количества пирита, что следует из анализа образовавшихся продуктов. Согласно



**Рис. 3.** Дифрактограммы исходного пирита (*0*) и образцов, подвергнутых обработке СКВ в опытах 1 (*I*) и 2 (*2а* и *2б*); *a*, *б* — соответственно верхний (светло-желтый) и нижний (бурый) слой частиц FeS<sub>x</sub>; здесь FeS<sub>2</sub> — кубический пирит (PDF Card 04-003-1989), Fe<sub>0,921</sub>S — гексагональный пирротин (PDF Card 01-079-5971), Fe<sub>0,91</sub>S — ромбический пирротин (PDF Card 04-007-0975), Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> — моноклинный пирротин (PDF Card 00-029-0723)

данным РФА (рис. 3) образец *2а* (верхний слой частиц) содержит кубический пирит, а образец *2б* (нижний слой) — кубический пирит и моноклинный пирротин (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>). Из результатов элементного анализа следует, что составу образцов *2а* и *2б* соответствуют формулы FeS<sub>1,8</sub> и FeS<sub>1,4</sub> (таблица). Исходя из того, что в образцах *2а* и *2б* присутствуют только FeS<sub>2</sub> и Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, легко рассчитать, что содержание FeS<sub>2</sub> в этих образцах равно соответственно 76,8 и 30,2 % мол. Образец *2б* обладает магнитными свойствами, что характерно для железодефицитного пирротина с моноклинной кристаллической решеткой [22]. В составе летучих продуктов зарегистрированы H<sub>2</sub>S и H<sub>2</sub>, а SO<sub>2</sub> не обнаружен (таблица). Это позволяет предпо-

ложить, что образование пирротина и пирита при охлаждении реакционной смеси в реакторе могло протекать при следующих реакциях:



Величины  $\Delta G$  в реакциях (6) и (7) рассчитаны для значений  $x = 2$ ; реакция (6) является процессом, обратным (1).

В [24] на основе сравнительного анализа механизмов синтеза пирита в гидротермальных океанических источниках сделан вывод о том, что полисульфидный механизм доминирует в среде, где полисульфиды являются доступным источником серы, или в водных растворах при  $\text{pH} > 7$ , а сероводородный механизм — при осаждении пирита непосредственно в гидротермальных условиях. Из вышеизложенного следует, что в условиях данной работы образование пирита и пирротина протекало преимущественно по реакции (6). В пользу этого также свидетельствует малое количество  $\text{H}_2$  (таблица). Очевидно, что с началом конденсации воды при 615 К по мере понижения температуры из-за уменьшения плотности водяного пара (рис. 2б) доступ реагирующих молекул ( $\text{SO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$ ) к поверхности частиц сульфидов железа увеличивался.

Разложение пирита по реакции (1) и образование пирита и пирротина при охлаждении реакционной смеси сопровождались изменением морфологии и размера частиц, о чем свидетельствуют электронно-микроскопические снимки (рис. 4) исходного пирита и образцов, подвергнутых обработке СКВ. Образец 2б не анализировали из-за проявления им магнитных свойств. Видно, что частицы исходного пирита имеют неправильную форму, размер до 50 мкм и характеризуются наличием острых граней. Образовавшиеся в опыте 1 частицы  $\text{FeS}$ , большая часть из которых сросшиеся, имеют округлую форму, их размер изменяется в пределах 5—20 мкм. Такое изменение морфологии и размера частиц может являться следствием как значительного уменьшения мольного объема при переходе  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS}$  (от 23,85 до 18,35 см<sup>3</sup>/моль [25]), так и того, что зарождение новой фазы (пирротина) происходит независимо в разных местах исходной частицы.

Частицы  $\text{FeS}_2$  (образец 2а), образовавшиеся в опыте 2, имеют неправильную форму, их размер изменяется в пределах 5—50 мкм. По сравнению с исходным пиритом в образце 2а присутствует больше мелких частиц размером до 10 мкм. На поверхности крупных частиц образца 2а видны многочисленные центры роста кристаллов, иногда в виде кратеров. В целом это, а также «оплавленный» вид поверхности частиц образца 2а подтверждают предположение о том, что образование пирита и пирротина при охлаждении реакционной смеси в реакторе проходило преимущественно по реакции (6).

Из полученных в данной работе результатов следует, что присутствие пирита в составе минеральных компонентов ископаемых топлив (уголь, горючий сланец, торф, донные отложения) может существенно повлиять на выход серусодержащих веществ, прежде всего  $\text{H}_2\text{S}$ , и приводить к образованию элементной серы и закупорке магистралей стока продуктов. При охлаждении минерального остатка конверсии топлив совместно с продуктами превращения и водой, особенно в случае автоклавных экспериментов, может происходить повторное образование некоторого количества пирита.

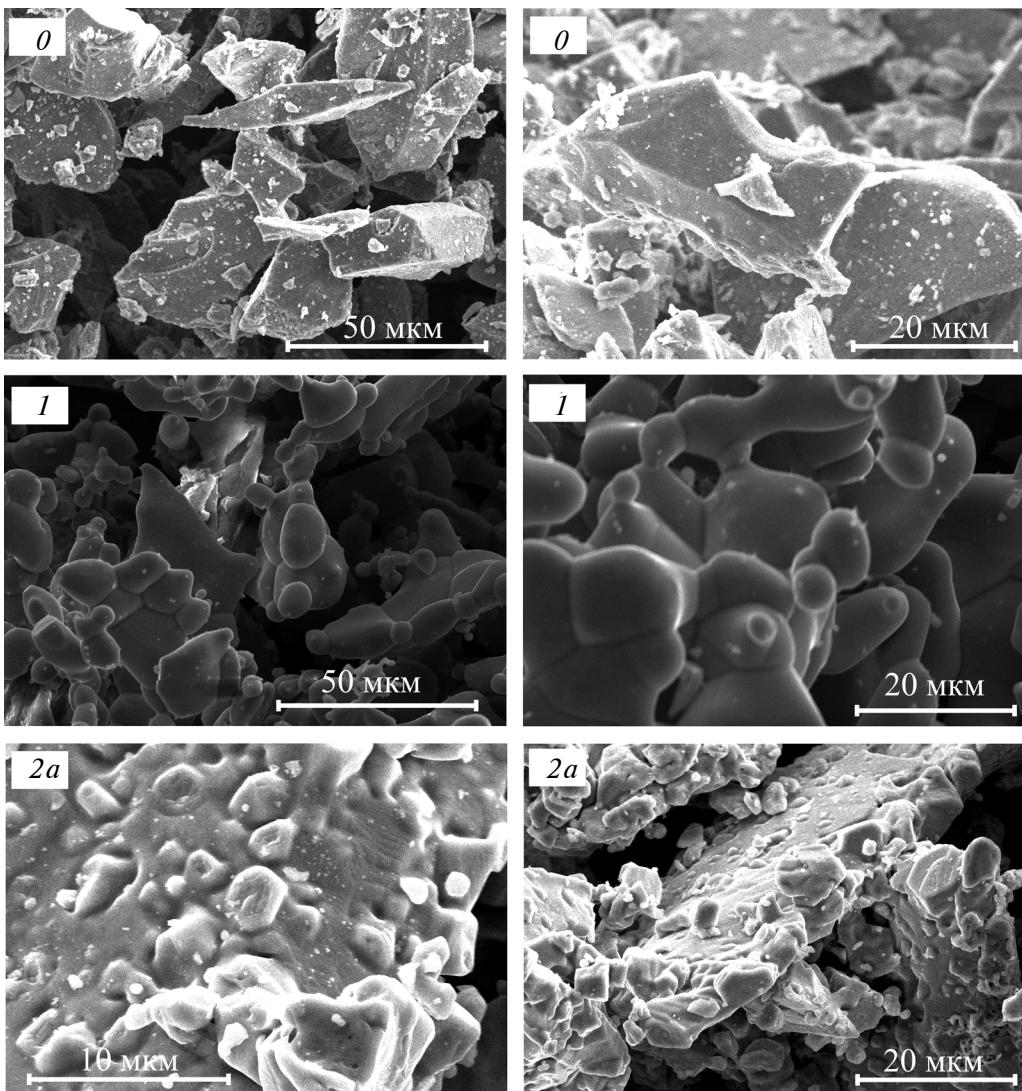


Рис. 4. Микрофотографии исходного пирита (*0*) и образцов, подвергнутых обработке СКВ в опытах 1 (1) и 2 (2a)

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследован состав продуктов взаимодействия пирита с водой при их равномерном нагреве до 923 К и последующем охлаждении реакционной смеси до 423 К. Показано, что при нагреве пирит полностью переходит в гексагональный и ромбический пирротин (FeS), а при последующем охлаждении происходит повторное образование некоторого количества пирита; образующийся при этом моноклинный пирротин обладает магнитными свойствами. В результате превращения пирита (размер частиц ~50 мкм) в пирротин в СКВ формируются округлые сросшиеся частицы размером от 5 до 20 мкм. При охлаждении реакционной смеси во время ее стока в коллектор образуется элементная сера, что может приводить к закупорке магистралей стока продуктов. Полученные результаты

могут быть полезны для понимания механизмов образования серусодержащих продуктов при конверсии ископаемых топлив, содержащих пирит, в СКВ. Как следует из результатов [1—4], присутствие в реакционной системе сероводорода и катализически активных пирита и пирротина может приводить к образованию серусодержащих органических соединений при конверсии топлив в СКВ. Выявление роли воды и пирита в превращениях органических соединений станет предметом наших дальнейших исследований.

### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Авторы выражают благодарность М.Я. Соколу и Т.В. Кругляковой за помощь в проведении экспериментов, Е.А. Максимовскому и Д.А. Яценко за проведение исследований методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 14-19-00801).

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Wächtershäuser G. Progress Biophysics Molecular Biology. 1992. Vol. 58. No. 2. P. 85.
2. Hazen R.M., Boctor N., Brandes J.A., Cody G.D., Hemley R.J., Sharma A., Yoder H.S. Jr. J. Phys.: Condensed Matter. 2002. Vol. 14. P. 11489.
3. Cody C.D., Boctor N.Z., Brandes J.A., Filley T.R., Hazen R.M., Yoder H.S. Jr. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. Vol. 68. P. 2185.
4. Клесмент И.Р., Уров К.Э. Горючие сланцы. 1985. № 2/2. С. 139.
5. Ma X., Zheng J., Zheng G., Xu W., Qian Y., Xia Y., Wang Z., Wang X., Ye X. Fuel. 2016. Vol. 167. P. 329.
6. Yoneyama Y., Maekawa S., Kanao A., Tsubaki N. Energy Fuels. 2003. Vol. 17. P. 504.
7. Chen H., Li B., Zhang B. Fuel. 2000. Vol. 79. P. 1627.
8. Huang F., Zhang L., Yi B., Xia Z., Zheng C. Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 131. P. 458.
9. Химическая технология твердых горючих ископаемых / Под ред. Г.Н. Макарова, Г.Д. Харламповича. М.: Химия, 1986.
10. Zhao H.-L., Bai Z.-Q., Yan J.-C., Bai J., Li W. Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 131. P. 304.
11. Jorjani E., Yperman J., Carleer R., Rezai B. Fuel. 2006. Vol. 85. P. 114.
12. Levy J.H., White T.J. Fuel. 1988. Vol. 67. P. 1336.
13. Ma H., Wang S., Zhou L. Advances Materials Research. 2012. Vol. 524—527. P. 1939.
14. Лапидус А.Л., Стрижакова Ю.А. Вестник РАН. 2004. Т. 74. № 9. С. 823.
15. Fedyayeva O.N., Antipenko V.R., Dubov D.Y., Kruglyakova T.V., Vostrikov A.A. J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 109. P. 157.
16. Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 1. С. 12.
17. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. Т. 4.
18. Федяева О.Н., Востриков А.А., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Борисова Л.С., Каширицев В.А. СКФ-ТП. 2011. Т. 6. № 4. С. 60.
19. Powder Diffraction File, PDF-4+. Release 2012.
20. Lemmon E.W., McLinden M.O., Freid D.G. Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No. 69 / Ed. by P.J. Linstrom, W.G. Mallard. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg MD, 2011, 20899. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
21. Yokokawa H. J. National Chemical Laboratory Industry. 1988. Vol. 83. P. 27.
22. Горная энциклопедия. <http://www.mining-enc.ru/>
23. Murphy R., Strongin D.R. Surface Science Report. 2009. Vol. 64. P. 1.
24. Gartman A., Luther III G.W. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. Vol. 120. P. 447.
25. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа, 2006.

## TRANSFORMATIONS OF PYRITE AND PYRRHOTITE IN SUPERCRITICAL WATER

**<sup>1</sup>O.N. Fedyeva, <sup>1,2</sup>A.A. Vostrikov**

<sup>1</sup>*Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

The interaction of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) with water at programmed heating (1.5 K/min) to 923 K and subsequent cooling (~3 K/min) of the reactants to 423 K is studied. Reaction products are analyzed by means of mass-spectrometry, scanning electron microscopy, elemental and X-ray diffraction analyses. In the course of heating,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , rhombic and hexagonal pyrrhotite ( $\text{FeS}$ ) are formed. The subsequent cooling of the reaction system results in the formation of monoclinic pyrrhotite with ferromagnetic properties, cubic pyrite,  $\text{H}_2\text{S}$ , and  $\text{H}_2$ . It is shown that the  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{FeS}_x$  ( $1 < x \leq 2$ ) transformations are accompanied by changes in the morphology and the size of particles.

**Key words:** pyrite, pyrrhotite, supercritical water, hydrogen sulphide, sulfur.

---