

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НАО Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

Болатбеков Бекжан Болатбекович

Исследование кинетических закономерностей процессов термического
разложения сульфоарсенидов меди и никеля при пониженном давлении

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Специальность 6М070900 – «Металлургия»

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НАО Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

УДК 669.04 (043)

На правах рукописи

Болатбеков Бекжан Болатбекович

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации

Исследование кинетических
закономерностей процессов
термического
разложения сульфидов меди и
никеля при пониженном давлении

Направление подготовки

6М070900 – Metallurgy

Научный руководитель:
кандидат технических наук

 Ниценко А.В.
« 05 » 06 2019 г.

Рецензент:

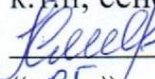
Зам. директора АО «ИМиО»

кандидат технических наук

 Гребухов С.А.
« 05 » 06 2019 г.

Нормоконтроль:

к.т.н, сenor-лектор

 Коныратбекова С.С.
« 05 » 06 2019 г.



ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой МПТиТСМ,

доктор PhD. асоц, профессор

 Чепуштанова Т.А.

« 06 » 06 2019 г.

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НАО Казахский национальный исследовательский технический
университет имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

6М070900 – Металлургия

**УТВЕРЖДАЮ**
Заведующий кафедрой МПТиТСМ,
доктор PhD, ассоц. профессор
Чепуштанова Т.А.
« 30 » _____ 2017 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение магистерской диссертации

Магистранту *Болатбекову Бекжану Болатбековичу*

Тема: *Исследование кинетических закономерностей процессов термического разложения сульфоарсенидов меди и никеля при пониженном давлении*

Утверждена приказом ректора университета № 1597-м. от «30» 10 2017 г.

Срок сдачи законченной диссертации: « 27 » мая 2019 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: *научно-исследовательская литература по теме работы.*

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) теоретически обосновать возможность удаления мышьяка из сульфоарсенидов цветных металлов в малотоксичной форме;

б) наработать партию синтетического материала;

в) провести комплекс исследований по изучению процесса деарсенации сульфоарсенидов меди и никеля при пониженном давлении.

Перечень графического материала: *результаты кинетических исследований разложения и деарсенации сульфоарсенидов меди и никеля.*

Рекомендуемая основная литература:

1 Розловский А.А. Поведение мышьяка при производстве цветных металлов // Цветные металлы. – 1975. – № 11. – С. 17-19.

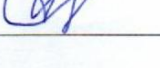
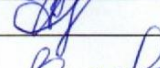
ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
Введение	07.02.2018	
Аналитический обзор литературы	01.03.2018	
Наработка синтетического материала	25.06.2018	
Изучение термического поведения сульфоарсенидов при пониженном давлении	15.10.2018	
Изучение влияния основных факторов на деарсенацию сульфоарсенидов при пониженном давлении	01.04.2019	
Заключение	20.05.2019	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование раздела	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	А.В Ниценко кандидат технических наук	07.02.2018	
Аналитический обзор литературы		01.03.2018	
Наработка синтетического материала		25.06.2018	
Изучение термического поведения сульфоарсенидов при пониженном давлении		15.10.2018	
Изучение влияния основных факторов на деарсенацию сульфоарсенидов при пониженном давлении		01.04.2019	
Заключение		20.05.2019	
Нормоконтролер	С.С Кобыратбекова, канд. техн. наук	05.06.2019	

Научный руководитель  А.В Ниценко

Задание принял к исполнению обучающийся  Б.Б Болатбеков

Дата «05» 06 2019 г.

АНДАТПА

Диссертациялық жұмыстың тақырыбы мыс пен никельдің синтетикалық сульфоарсенидтер қасиеттерін зерттеуге бағытталған.

Жұмыстың мақсаты – төмендетілген қысым арқылы мыс пен никель бар қосылыстардың термиялық үлгілерін зерттеу және мышьяктағы никель өнімдерін қайта өңдеу үшін экологиялық таза вакуумды-термиялық технологияларды әзірлеу үшін қажетті материалдарды оңтайлы режимдерін анықтау болып табылады

Мыс пен никель сульфарсенидтерінен мышьякты жоюға арналған зерттеудің негізгі мәселелері:

- лаутит, энаргит және герсдорфит термиялық мәліметтер туралы ақпарат алуға әдебиеттер іздеу;

- одан әрі зерттеу үшін синтетикалық материал тізімі жинақталады: төмендетілген қысым арқылы мыс пен никель сульфоарсенидтердің термиялық мәліметтер бойынша зерттеулер жүргізу;

- мыс пен никель сульфоарсенидінің диссоциациялану қысымын анықтау;

- төмендетілген қысым арқылы никель арсенидтерінен мышьяқтың сублимациясының үлгілері мен оңтайлы жағдайларын анықтау.

Жұмыста көрсетілген: синтетикалық материалдарды алу әдістері, вакуумда алынған сульфоарсенидтердің термиялық мәліметтерінің кинетикалық зерттеулерінің нәтижелері, олардың диссоциациялану қысымын анықтау нәтижелері, төменгі қысымда мыстан және никель сульфоарсенидінің мышьяк сублимациясына арналған зерттеулердің нәтижелері.

Зерттеу нысаны болып табылатын ең көп таралған сульфоарсенидтер - лаутит (CuAsS), энаргит (Cu_3AsS_3), герсдорфит (NiAsS). Вакуумдағы олардың жылулық қозғалысы, сондай-ақ төмен қысымда зерттелетін сульфоарсенидтерден мышьяк сублимациясының үлгілері зерттелді.

Зерттеу термогравиметриялық әдісімен политермальдық және изотермиялық жағдайларда ілмекті үздіксіз өлшеу, сондай-ақ изотермиялық жағдайларда ілмекті мерзімді өлшеу арқылы өткізілді. Мыс пен никельдің сульфоарсенид синтезі ампула әдісімен жүзеге асырылды. Эксперименттік деректер изотермиялық емес кинетика теңдеу арқылы, Ерофеев-Колмогоров теңдеулері, М.М. Протоdjяконов ұсынған және одан әрі В.П. Малышев әзірлеген эксперименттерді жоспарлау әдісіне сәйкес өңделді. Синтетикалық сульфоарсенидті диссоциациялану қысымы қайнау нүктесі әдісімен анықталды.

Жұмысты орындаған кезде рентгенфазалық және химиялық талдау әдістері пайдаланылды.



АННОТАЦИЯ

Тема диссертационной работы направлена на изучение свойств синтетических сульфоарсенидов меди и никеля.

Цель работы – изучение закономерностей термического поведения медь- и никельмышьяксодержащих соединений при пониженном давлении и определение оптимальных режимов их деарсенации, необходимых для разработки экологически безопасных вакуумтермических технологий переработки мышьяксодержащих промпродуктов никелевого производства.

Основными задачами исследования по удалению мышьяка из сульфоарсенидов меди и никеля являются:

- произвести литературный поиск сведений о термическом поведении лаутита, энаргита и герсдорфита;
- наработать партию синтетического материала для дальнейшего проведения исследований;
- провести комплекс исследований по изучению термического поведения сульфоарсенидов меди и никеля при пониженном давлении;
- определить давление диссоциации сульфоарсенидов меди и никеля;
- определить закономерности и оптимальные условия возгонки мышьяка из арсенидов никеля при пониженном давлении.

В работе представлены: методики получения синтетических материалов, результаты кинетических исследований термического поведения полученных сульфоарсенидов в вакууме, результаты определения их давления диссоциации, результаты исследований по возгонке мышьяка из сульфоарсенидов меди и никеля при пониженном давлении.

Объектом исследований являлись наиболее распространенные сульфоарсениды – лаутит (CuAsS), энаргит (Cu_3AsS_3), герсдорфит (NiAsS). Изучалось их термическое поведение в вакууме, а также закономерности возгонки мышьяка из исследуемых сульфоарсенидов при пониженном давлении.

Исследование проведено термогравиметрическим методом с непрерывным взвешиванием навески в политермических и изотермических условиях, а также с периодическим взвешиванием навески в изотермических условиях. Синтез сульфоарсенидов меди и никеля был проведен ампульным методом. Экспериментальные данные обрабатывались при помощи уравнений формальной неизотермической кинетики, уравнения Ерофеева-Колмогорова, и по методике планирования экспериментов, предложенной Протодьяконовым М. М. и развитой далее Малышевым В. П. Давление диссоциации синтетических сульфоарсенидов определено методом точек кипения.

При выполнении работы использованы рентгенофазовый и химический методы анализа.



ABSTRACT

The topic of the dissertation is aimed at studying the properties of synthetic sulfoarsenides of copper and nickel.

The purpose of the work is to study the patterns of thermal behavior of copper and nickel-containing compounds under reduced pressure and to determine the optimal modes of their dearsenation necessary for the development of environmentally safe vacuum-thermal technologies for the processing of arsenic-containing nickel by-products.

The main objectives of the study on the removal of arsenic from copper and nickel sulfoarsenides are:

- produce a literary search for information on the thermal behavior of lautite, enargite and hersdorfit;
- to accumulate a batch of synthetic material for further research;
- conduct a complex of studies on the thermal behavior of copper and nickel sulfoarsenides under reduced pressure;
- determine the dissociation pressure of copper and nickel sulfoarsenides;
- Determine the patterns and optimal conditions for sublimation of arsenic from nickel arsenides under reduced pressure.

The paper presents: methods for producing synthetic materials, the results of kinetic studies of the thermal behavior of the sulfoarsenides obtained in vacuum, the results of determining their dissociation pressure, the results of studies on the sublimation of arsenic from copper and nickel sulfoarsenides under reduced pressure.

The object of research was the most common sulfoarsenides - Lautite (CuAsS), enargite (Cu_3AsS_3), hersdorfit (NiAsS). Their thermal behavior in vacuum, as well as patterns of sublimation of arsenic from the sulfoarsenides under study under reduced pressure, was studied.

The study was conducted by thermogravimetric method with continuous weighing of the sample in polythermal and isothermal conditions, as well as with periodic weighing of the sample in isothermal conditions. The synthesis of sulfoarsenides of copper and nickel was carried out by the ampoule method. Experimental data were processed using the equations of formal non-isothermal kinetics, Erofeev-Kolmogorov equations, and according to the method of planning experiments proposed by M.M. Protodiyakonov and developed further by V.P. Malyshev. The dissociation pressure of synthetic sulfoarsenides is determined by the boiling point method.

When performing the work, X-ray phase and chemical methods of analysis were used.



СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Современное состояние исследований по изучению термического поведения некоторых сульфоарсенидов меди и никеля	11
1.1	Трёхкомпонентная система Cu-As-S	13
1.2	Псевдобинарная система Cu ₂ S-As ₂ S ₃	16
1.3	Трёхкомпонентная система Ni-As-S	18
2	Разработка методики синтеза и наработка материала для проведения исследований	24
2.1	Исходные материалы	28
2.2	Оборудование и методика получения элементного мышьяка и очистки сульфида мышьяка	29
2.3	Оборудование и методика синтеза сульфоарсенидов	30
2.4	Синтез CuAsS	30
2.5	Синтез Cu ₃ AsS ₄	33
2.6	Синтез NiAsS	34
3	Исследование термического поведения сульфоарсенидов меди и никеля при пониженном давлении	35
3.1	Методика и оборудование для снятия кинетических зависимостей процесса разложения сульфоарсенидов и математическое описание зависимости скорости разложения от температуры	35
3.2	Снятие кинетических зависимостей и математическое описание зависимости скорости разложения сульфоарсенидов от температуры и давления	38
3.2.1	Лаутит	38
3.2.2	Энаргит	42
3.2.3	Герсдорфит	45
3.3	Определение давления диссоциации сульфоарсенидов	46
4	Влияние основных параметров на возгонку мышьяка из синтетических сульфоарсенидов при пониженном давлении	48
4.1	Оборудование, методика и математическая модель для определения влияния основных параметров на деарсенацию	48
4.2	Влияние основных параметров на возгонку мышьяка из сульфоарсенидов меди и никеля	50
4.2.1	Лаутит	50
4.2.2	Энаргит	53
4.2.3	Герсдорфит	57
	Заключение	61
	Список использованных источников	63
	Приложение А	67



ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. Республика Казахстан располагает большим количеством предприятий по переработке различных видов руд и концентратов. Истощение богатого по основному компоненту сырья приводит к тому, что в производство вовлекается загрязнённое, в том числе мышьяком, сырьё, к которому относятся как упорные золотомышьяковые руды, так и токсичные техногенные отходы химико-металлургических производств. Переработка такого материала существующими гидро-, пирометаллургическими и комбинированными способами характеризуется многостадийностью технологии, загрязнением окружающей среды, а также тяжёлыми условиями труда [1, 2]. Одним из эффективных и экологически безопасных способов извлечения мышьяка является вакуумная пироселекция, основанная на высокой летучести паров мышьяка и его сульфидов [3, 4]. Осуществление возгонки в вакууме позволяет снизить температуру процесса, уменьшить затраты на утилизацию и захоронение отходов, улучшить условия труда персонала предприятия и экологическую обстановку в регионе [5, 6].

Целью работы является изучение закономерностей термического поведения медь- и никельмышьяксодержащих соединений при пониженном давлении и определение оптимальных режимов их деарсенации, необходимых для разработки экологически безопасных вакуумтермических технологий переработки мышьяксодержащих промпродуктов никелевого производства

Задачи работы:

- изучение зависимости степени и скорости возгонки мышьяка из лаутита (CuAsS) от основных факторов при пониженном давлении;
- исследование скорости термического разложения и возгонки мышьяка из энаргита (Cu_3AsS_4) при пониженном давлении;
- исследование кинетических закономерностей термического разложения сульфоарсенида никеля (NiAsS) при пониженном давлении.

Научная новизна работы связана с отсутствием подобных фундаментальных исследований и отсутствием данных о поведении сульфоарсенидов меди и никеля в условиях пониженного давления и влиянии основных факторов на их деарсенацию.

Актуальность работы. Вывод мышьяка является самой дорогостоящей операцией в производстве меди и никеля. Несмотря на большое количество технологических схем переработки мышьяксодержащих промпродуктов, проблема вывода мышьяка из медного и никелевого производств до сих пор полностью не решена. В связи с этим разработка теоретических основ для создания экологически безопасных технологий переработки мышьяксодержащих промпродуктов металлургических производств является актуальным направлением, имеющим большую научную и прикладную значимость.

Теоретическая и методологическая основы. Исследование проведено термогравиметрическим методом с непрерывным взвешиванием навески в политермических и изотермических условиях, а также с периодическим взвешиванием навески в изотермических условиях. Синтез сульфоарсенидов меди и никеля был проведен ампульным методом. Экспериментальные данные обрабатывались при помощи уравнений формальной неизотермической кинетики, уравнения Ерофеева-Колмогорова, и по методике планирования экспериментов, предложенной Протодяконовым М. М. и развитой далее Малышевым В. П. Давление диссоциации синтетических сульфоарсенидов определено методом точек кипения.

Обоснование необходимости проведения работы. Мышьяк в качестве примеси входит в состав многих руд цветных металлов [2, 7]. Наиболее распространёнными мышьяксодержащими соединениями в таких рудах являются арсенопирит, лёллингит, реальгар, аурипигмет, а также красный и белый никелевые колчеданы, кобальтовый блеск, герсдорфит, лаутит, теннантит и энаргит. Сульфоарсениды меди и никеля, кроме того, образуются при сульфидировании промпродуктов, содержащих арсенаты и арсениды, серой, пиритом и другими серусодержащими веществами [2, 3].

При переработке руд и концентратов в условиях, требующих высокой комплексности использования сырья, мышьяксодержащие продукты циркулируют как между предприятиями различных производств, так и внутри отдельных заводов между переделами.

Большинство учёных, занимающихся вопросом переработки мышьяксодержащего сырья, считают, что наиболее эффективным приёмом вывода мышьяка из технологического процесса является организация отдельной стадии деарсенации всех промпродуктов [1-3, 6].

Полученные в результате работы данные будут использованы для разработки рациональных технологий деарсенации трудноперерабатываемых руд, концентратов и промпродуктов медного и никелевого производств, обеспечивающих снижение циркуляции мышьяка в производстве, вредного его воздействия на окружающую среду, повышение извлечения и качества товарных металлов.

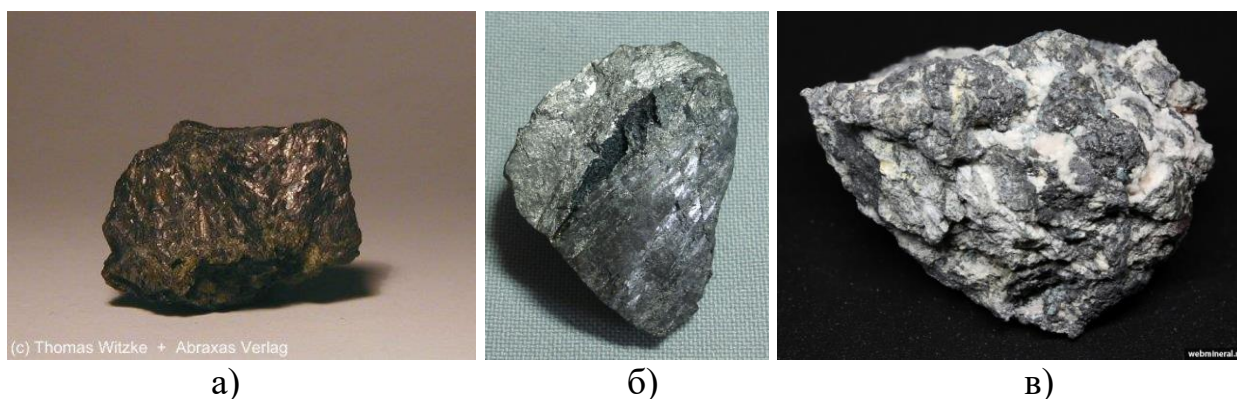
1 Современное состояние исследований по изучению термического поведения некоторых сульфоарсенидов меди и никеля

Мышьяк в качестве примеси входит в состав многих руд цветных металлов [7, 8]. Наиболее распространенными соединениями, встречающимися в медных и никелевых месторождениях, являются арсенопирит (FeAsS), леллингит (FeAs_2), реальгар (As_4S_4), аурипигмент (As_2S_3), кроме того в рудах часто встречаются следующие спутники: красный (NiAs) и белый (NiAs_2) никелевые колчеданы, кобальтовый блеск (CoAs_2), герсдорфит (NiAsS), лаутит (CuAsS). В составе блеклых руд мышьяк представлен в форме теннантита ($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$), мышьяково-серебряной обманки ($3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$) и энаргита ($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ или Cu_2AsS_4).

Кроме нахождения в рудах сульфоарсениды, например меди и никеля, образуются при сульфидировании промпродуктов, содержащих арсенаты и арсениды, серой, пиритом и другими серосодержащими веществами [9-11].

Лаутит (CuAsS) получил свое название по местности Лаута (Германия), где был впервые обнаружен в 1881 году в ассоциации с природными мышьяком, теннантитом, пруститом, халькопиритом, галенитом и баритом. Цвет минерала – серо-черный, черный, серо-стальной, иногда с фиолетовым или коричневым оттенком.

На рисунке 1а представлены фотографии природного минерала, найденного в разные годы в г. Лаута (Германия) [12]. Кроме Германии лаутит обнаружен в Канаде, Австрии, Китае, Чехии, Франции, Венгрии, Индии, Иране, Намибии, Польше, Швейцарии и США [13]. Также единичные зерна лаутита были найдены в пределах Геранского массива автономных анортозитов (хребет Джугджур, Дальний Восток, Россия) [14].



а – лаутит (CuAsS), б – энаргит (Cu_3AsS_4); в – герсдорфит (NiAsS)

Рисунок 1 – Фотографии природных минералов

Название минералу *энаргит* (рисунок 1б) дано от греческого слова *enarges* (явный), что связано с его совершенной спайностью. Впервые энаргит был обнаружен в 1850 г., в Перу. В природе энаргит встречается в

гидротермальных жилах в ассоциации с блеклыми рудами, халькопиритом, галенитом, арсенопиритом, пиритом, теннантитом. Цвет минерала – серовато-чёрный до железно-чёрного, характерна радужная побежалость, в порошке – серовато-чёрный. По внешним признакам больше всего похож на чёрный сфалерит (марматит), от которого отличается по спайности, совершенной лишь с одним направлением, и более сильному блеску.

В качестве минерала-спутника энаргит обнаружен в Австрии, Аргентине, Италии, Намибии, Перу, Сербии, США, Японии, России (Южный и Средний Урал, Южная и Средняя Сибирь, Якутия), Украине (Закарпатская область), Армении (Сюникская область) и в Казахстане (Восточно-Казахстанская область – золотоносное месторождение Манка, Карагандинская область – свинцово-цинковое месторождение Жайрем, Павлодарская область – золотосодержащий барит-медный тип руд Майкаина).

Герсдорфит $NiAsS$ был впервые описан в 1843 г. и назван по имени Иоганна фон Герсдорфа – владельца никелевого рудника Шладминг в Австрии, где был впервые найден.

Герсдорфит является типичным минералом руд, приуроченных к ультраосновным и основным породам. Он широко развит в золото-медно-никелевом типе руд на сложном по характеру вмещающих пород и составу руд медно-золоторудном месторождении в Северо-Западном Казахстане. Герсдорфит также присутствует в медно-никелевых рудах Камкора, встречается на месторождениях свинцово-цинково-лиственитовой рудной формации (Сарытау, Южный Казахстан), довольно часто фиксируется в оруденелых скарнах (Саяк, Карагайлы и другие). Находки герсдорфита отмечены на медно-порфировых (Коксай, Красноармейское) и свинцово-цинковых (Жайрем, Акжал) месторождениях [15].

В медно-порфировых рудах герсдорфит в ассоциации с теннантитом обнаружен в виде включений в халькопирите второй стадии рудообразования.

На медно-золоторудном месторождении в Северо-Западном Казахстане герсдорфит распространен в гидротермально изменённых серпентинитах с вкрапленным золото-никелин-герсдорфит-халькопиритовым орудением; иногда отмечается в основных эффузивных и гранатовых скарнах. Серпентиниты и пироксениты, слабо измененные гидротермальными процессами, содержат лишь редкую вкрапленность герсдорфита, равно как и других рудных минералов. На месторождении присутствуют две разновидности герсдорфита, имеющие в отраженном свете голубоватую и белую окраску. Голубоватый герсдорфит обычно образует срастания с никелином, миллеритом, халькопиритом, часто нарастает в виде каемок на никелин, содержит включения тончайших игольчатых кристаллов миллерита и сам встречается в виде включений в нём. Белый герсдорфит наблюдается в виде каемок на халькопирите, иногда нарастает также на пирротин и пирит.

В скарновых зонах Саяка герсдорфит принадлежит к наиболее распространённым никельсодержащим минералом. Он встречается в сульфидных рудах в составе золото-арсенопирит-герсдорфит-кобальтиновой ассоциации, связанной с полями развития кварц-кальцит-хлоритовых и актинолитовых пород на флангах скарновых зон. Находится либо в сростаниях с кобальтином, реже с хлоантит-смальтином и никелином, либо в виде самостоятельных кристаллов и агрегатов.

В свинцово-цинковых рудах Акжала, локализованных в известняках, герсдорфит отмечен в виде единичных мельчайших изометричных зерен в галените в ассоциации с минералами серебра и сульфосолями свинца, иногда в сростаниях с ними.

В барит-свинцово-цинковых рудах Жайрема герсдорфит найден в белом крупнозернистом барите с гнёздами халькопирита, а также в зеленых рассланцованных туфах с вкраплениями халькопирита и рассеянным глобулярным пиритом. Герсдорфит образует включения в халькопирите, совместные с пиритом колломорфно-зональные агрегаты или скопления мелких зерен и корродируется халькопиритом.

В свинцово-цинково-лиственитовой рудной формации (Сарытау) герсдорфит наблюдается в виде изолированных мелких кубических и кубооктаэдрических кристалликов в листвените. Он дает также сростания с более ранним миллеритом, корродируя его. Отмечаются ажурные оторочки герсдорфита вокруг никелистого пирита, сфалерита, кварца и галенита. По отношению к миллериту и вазситу герсдорфит более ранний и замещается ими.

Проведенный анализ доступной научно-технической литературы показал малую изученность таких сульфоарсенидов, как лаутит (CuAsS), энаргит ($\text{Cu}_3\text{AsS}_{3-4}$) и герсдорфит (NiAsS). Большей частью работы затрагивают вопросы идентификации сульфосолей и определения их кристаллохимической структуры, лишь единицы посвящены изучению их термического поведения.

1.1 Трёхкомпонентная система Cu-As-S

Система Cu-As-S (рисунок 2) характеризуется тремя областями несмешиваемости и шестью областями существования сульфоарсенидов меди: Cu_3AsS_4 (энаргит или люцонит), $\text{Cu}_{12+x}\text{As}_{4+y}\text{S}_{13}$ и Cu_3AsS_3 (теннантит), $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ (пиротиоарсенит), $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (синнерит) и CuAsS (лаутит) [16]. Наиболее обширными областями на представленной проекции являются фазы As, Cu_{2-x}S и Cu_3AsS_4 . Наименьшей областью существования владеет лаутит.

Все указанные сульфоарсениды, исключая пиротиоарсенит меди, имеют природные аналоги, которые характеризуются ковалентной As-S связью и которые кристаллизуются в суперструктурах типа сфалерита и вюрцита [17].

Таблица 1 – Термодинамические характеристики некоторых сульфоарсенидов меди [29]

Наименование соединения	T, К	C_p^0 , Дж/моль·К	(S_T^0) , Дж/моль·К	Φ^{xx} , Дж/моль·К	$H_T^0 - H_{298}^0$, Дж/моль
Ортотиоарсенит меди (Cu_3AsS_3)	298,15	168,07	249,80	249,80	-
	300	168,36	250,89	249,98	336,40
	350	176,34	277,49	251,91	8953,90
	400	184,32	301,56	256,63	17970,40
	450	192,30	323,75	262,89	27385,90
	500	200,28	334,40	270,00	37200,40
	550	208,26	363,80	277,63	47413,90
ортотиоарсенат меди (Cu_3AsS_4)	298,15	190	277	277	-
	300	190	277	277	380
	325	193	293	278	5175
	350	196	308	280	10043
	375	199	322	282	14982
	400	202	335	285	19994
	425	205	347	288	25077
	450	208	359	292	30231
	475	211	370	296	35457
	500	213	381	300	40752
	525	216	392	304	46118
сульфоарсенид меди (CuAsS)	298,15	77	96	95	-
	300	77	96	95	155
	350	77	108	96	4000
	400	79	118	99	7900
	450	82	128	101	12000
	500	86	140	104	16100

1.2 Псевдобинарная система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$

Авторами [2, 3] приводится двойная диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ (рисунок 5), которая была построена на основании данных, приведенных в работе итальянских ученых [23]. Из рисунка видно, что в описываемой системе образуется два соединения: теннантит ($3,25\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$) и синнерит ($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$). Также авторы отмечают наличие в данной системе энаргита (Cu_3AsS_4) и лаутита (CuAsS).

В [16] приводится полная система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ (рисунок 6), основанная на работах [18, 20, 30]. Установлено, что соединения с содержанием Cu_2S менее, чем 20 мол. %, затвердевают в виде стекла [30]. Синнерит (τ_3) образуется при 530 °C [30] (или 489 °C [20]) по реакции между жидкой фазой и $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_6$ (τ_5). Посредством высокотемпературной рентгенографии было идентифицировано фазовое равновесие между 60 и 66 мол. % Cu_2S [30]. Так при 597 °C

наблюдается перитектическое разложение $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_6$ (по данным ДТА–594°C). Область гомогенности $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_6$ находится при 3 моль. % Cu_2S и температуре 527 °C. Эта область распространяется в тройную область, включающую в себя соединение $\text{Cu}_{24}\text{As}_{12}\text{S}_{13}$, которое по данным [20] плавится при 578 °C. У As_2S_3 наблюдается лимитированная растворимость в Cu_2S , которая возрастает до максимального объема в 3 мол. % при 650 °C.

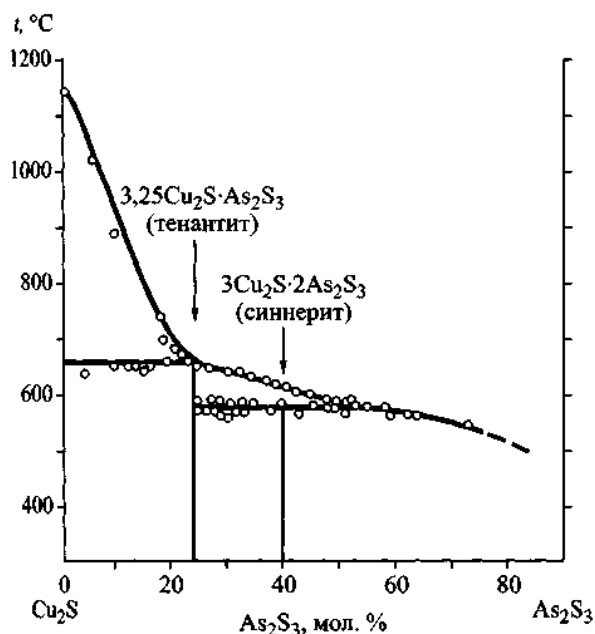


Рисунок 5 – Диаграмма состояния системы Cu_2S - As_2S_3 [2]

С другими сечениями тройной диаграммы Cu - As - S (As - Cu_2S , As - Cu_3AsS_3 , Cu_2S - Cu_3AsS_3) можно ознакомиться в работе [16], где приведены обобщенные данные более 50 работ, затрагивающих вопрос тройной системы Cu - As - S .

Авторами [31] были исследованы термическая устойчивость теоарсенитов (сульфоарсенидов) меди ($\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$, Cu_3AsS_8), взаимодействие сульфидов мышьяка и меди в нейтральной атмосфере, а также представлена суммарная схема пиролиза теоарсенитов меди в нейтральной атмосфере при атмосферном давлении [32]. Коллективом лаборатории вакуумных процессов АО «ИМиО» [33] было установлено, что степень и скорость разложения теннантита в вакууме мало зависит от крупности зерен, с увеличением массы материала понижается степень и увеличивается скорость разложения теннантита. Степень разложения увеличивается с повышением температуры, особенно в интервале 650-675 °C, и понижением давления, особенно в интервале 0,67-3,33 кПа. Определено давление диссоциации теннантита методом точек кипения и косвенным вариантом статистического метода [34], которые дали довольно близкие значения.

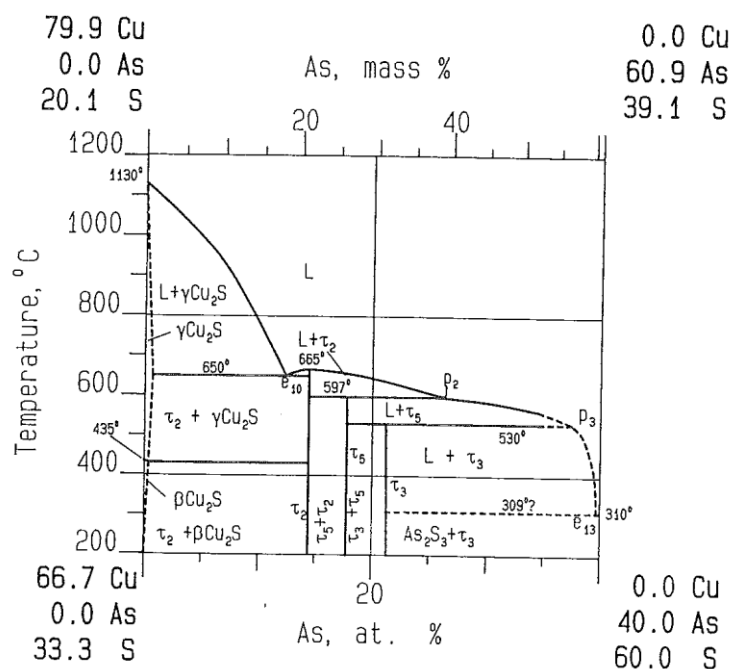


Рисунок 6 – Диаграмма псевдобинарного состояния системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ [16]

1.3 Трёхкомпонентная система Ni-As-S

Герсдорфит является единственным тройным соединением в системе Ni-As-S, для которого принята формула NiAsS (рисунок 7) [35]. Указанная фаза имеет широкие вариации отношения As/S. Она гомогенна от $\text{NiAs}_{1,77}\text{S}_{0,23}$ до $\text{NiAs}_{0,77}\text{S}_{1,23}$ при температуре 700 °C. При увеличении отношения M/As+S существует непрерывный ряд твердых растворов между $\text{Ni}_{1\pm x}\text{As}$ и Ni_{1-x}S (700 °C) с общей формулой $\text{Ni}(\text{As},\text{S})$. Установлена температура распада этого твердого раствора на $\text{Ni}_{1\pm x}\text{As}$ и Ni_{1-x}S при различных соотношениях As/S. NiAsS имеет кристаллическую структуру как у пирита.

На рисунках 8-10 приведены изотермические сечения трехкомпонентной фазовой диаграммы Ni-As-S при температурах 450, 600 и 700 °C. В изотермическом сечении при 450 °C, приведенном на рисунке 8, устойчивые группы, например, $\text{NiAs}_2\text{-NiAs}_{2-x}\text{S}_x\text{-As}$ -пар, соответствуют природным скоплениям сульфидов и арсенидов никеля.

Как показано на рисунках 9 и 10 при температурах 700 и 600 °C и давлении 1 атм основные превращения происходят в соединении $\text{Ni}(\text{As},\text{S})$ в скоплении $\text{Ni}(\text{As},\text{S})\text{-Ni}_{11}\text{As}_8\text{-Ni}_{3\pm x}\text{S}_2$ -пар. Так при 700 °C соединение $\text{Ni}(\text{As},\text{S})$ соответствует формуле $\text{NiAs}_{0,56}\text{S}_{0,44}$, а при 660 °C – $\text{NiAs}_{0,22}\text{S}_{0,78}$. При дальнейшем понижении температуры продолжает уменьшаться количество мышьяка, а соединение $\text{Ni}(\text{As},\text{S})$ стремится к соединению NiS , поэтому при температуре 600 °C NiS является основной фазой в равновесном состоянии с $\text{Ni}_{3\pm x}\text{S}_2$ и паром.

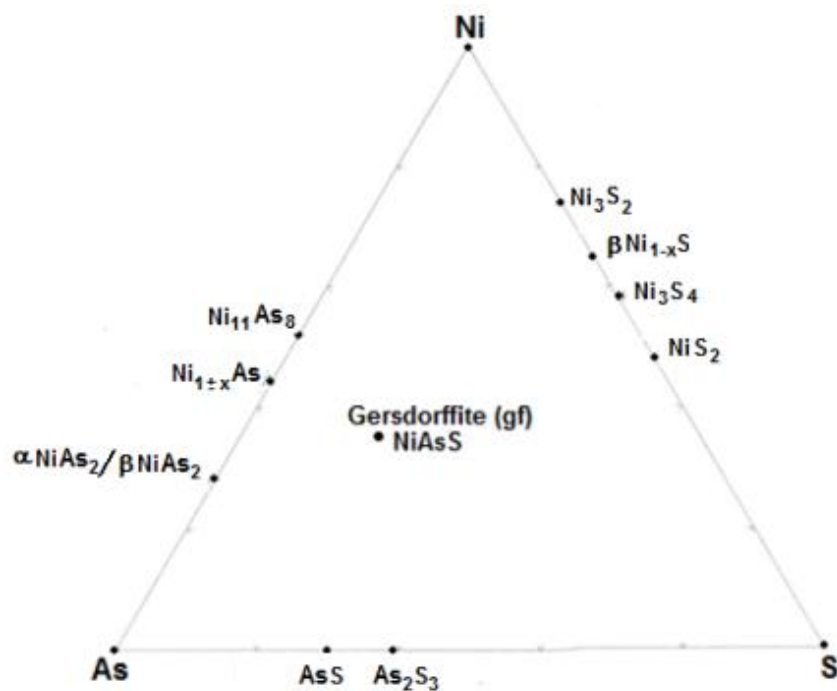


Рисунок 7 – Проекция поверхности ликвидус системы Ni-As-S [35]

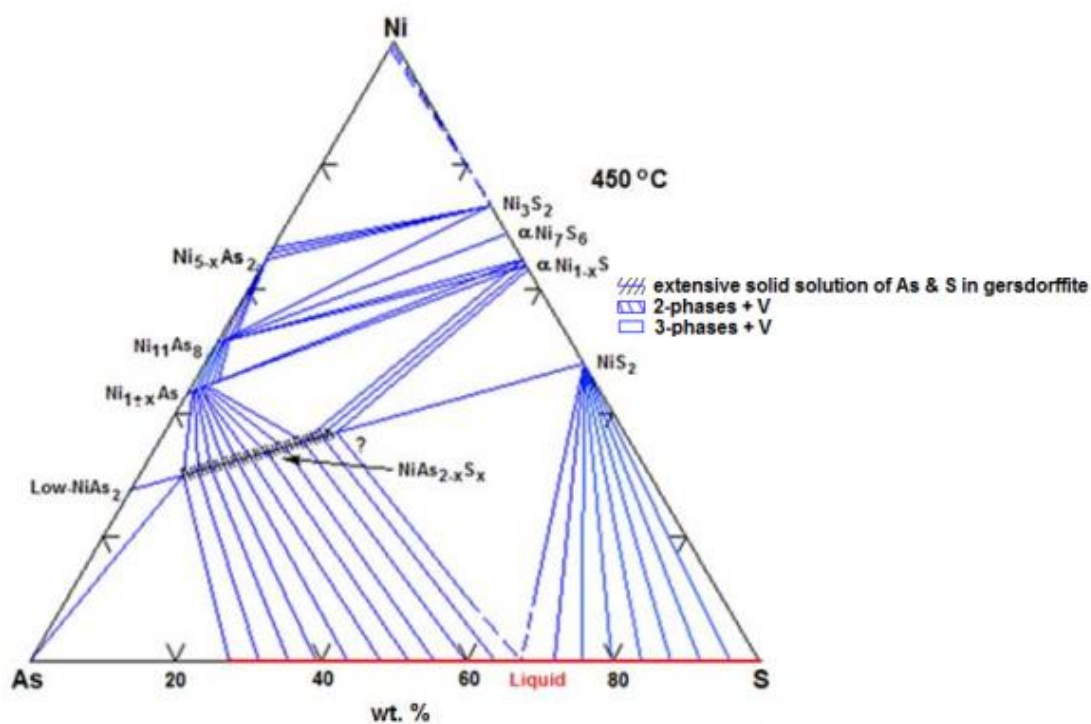


Рисунок 8 – Изотермическое сечение тройной диаграммы состояния системы Ni-As-S при 450 °C [35]

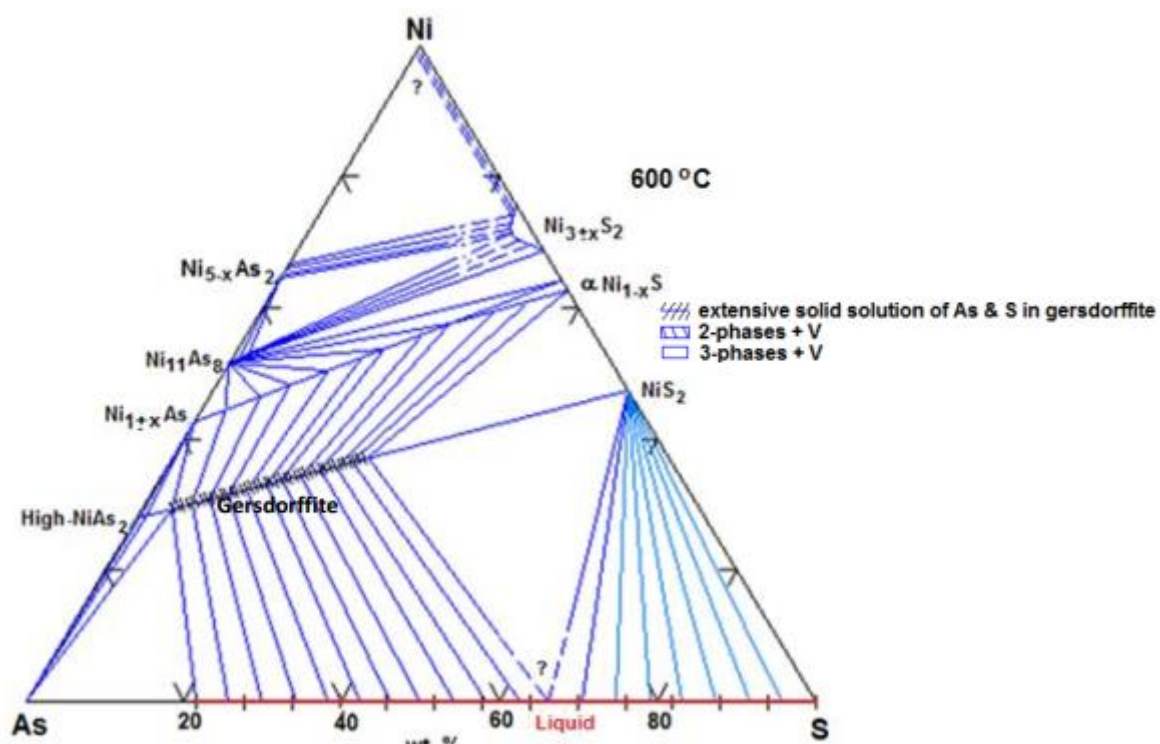


Рисунок 9 – Изотермическое сечение тройной диаграммы состояния системы Ni-As-S при 600 °C [35]

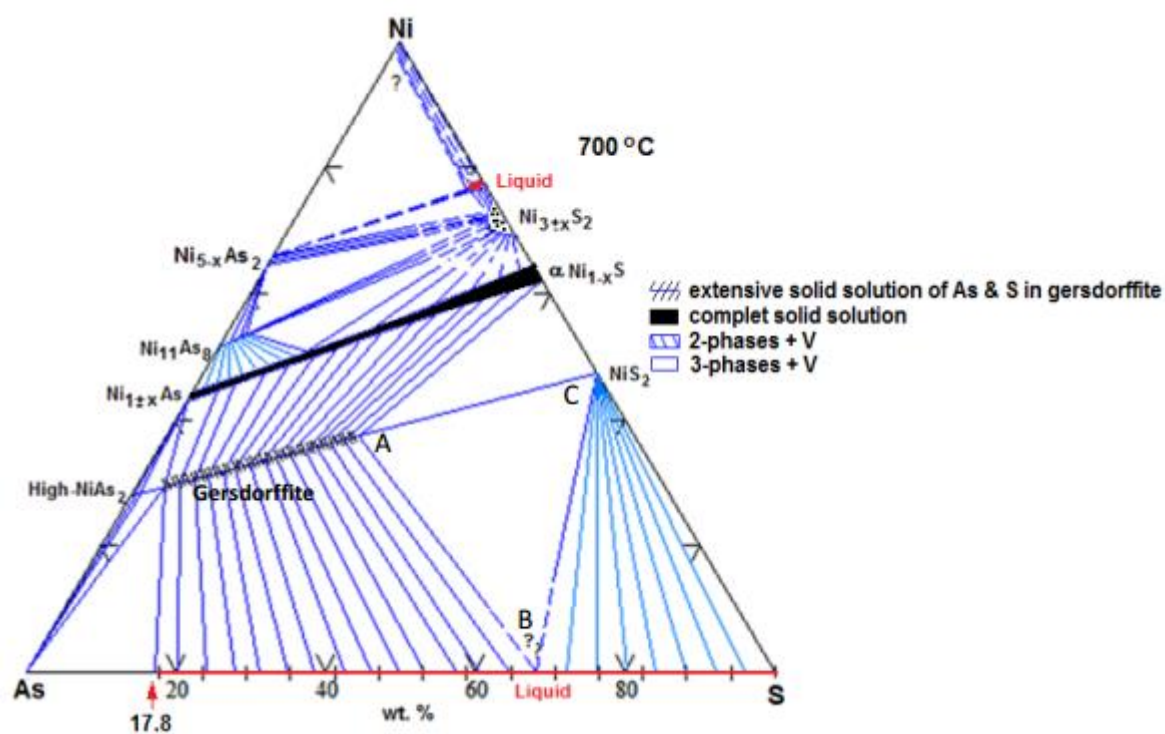


Рисунок 10 – Изотермическое сечение тройной диаграммы состояния системы Ni-As-S при 700 °C [35]

Ниже 560 °С твердый раствор $\text{Ni}_{1\pm x}\text{As}-\alpha\text{NiS}_{1-x}$ несовершенен, поэтому одновариантные скопления никелин-герсдорфит- $\alpha\text{Ni}_{1-x}(\text{S},\text{As})$ -пар и никелин-миллерит- $\alpha\text{Ni}_{1-x}(\text{S},\text{As})$ -пар становятся устойчивыми. Причиной понижения количества серы в твердом растворе никелина и миллерита, мышьяка в $\text{Ni}_{1-x}(\text{S},\text{As})$ являются дополнительные фазовые превращения в указанных скоплениях при пониженной температуре. Ниже 573 °С фаза $\alpha\text{Ni}_7\text{S}_8$ является устойчивой. Это способствует увеличению количества инвариантных скоплений, состоящих из $\text{Ni}_{3\pm x}\text{S}_2$ - Ni_{11}S_9 - $\alpha\text{Ni}_7\text{S}_8$ -пар и αNiS -миллерит- $\alpha\text{Ni}_7\text{S}_8$ -пар, как показано на рисунке 2. При 556 °С происходит полиморфное превращение низкотемпературной фазы Ni_3S_2 в высокотемпературную. При 500-450 °С происходит превращение αNiAs_2 в $\beta(\text{NiAs}_2)$ при условии, что они находятся в равновесии с герсдорфитом и мышьяком. При 450 °С βNiAs_2 является устойчивой фазой, однако количества серы в нем не достаточно для того, чтобы отметить данную фазу на диаграмме.

На рисунке 10 показаны 13 бивариантных трехфазовых скоплений (2 фазы + пар), расположенных на близком расстоянии друг от друга (заштрихованные области). Закрашенная область и жирные пунктирные линии указывают на то, что в этих областях находится большое количество $\text{Ni}_{1\pm x}\text{As}-\alpha\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ и $\text{As}-\text{S}$ в герсдорфите, соответственно. 9 инвариантных, где основными фазами являются $\text{Ni}(\text{As},\text{S})$ и NiS (масс.% NiS : 8,49-91,08), четырехфазовых скоплений (3 фазы + пар) отмечены белой областью. Пунктирная линия – предполагаемая граница.

При 700 °С и максимальном содержании мышьяка герсдорфит соответствует формуле $\text{NiAs}_{1,77}\text{S}_{0,23}$, серы – $\text{NiAs}_{0,77}\text{S}_{1,23}$. Твердый раствор герсдорфита простирается вдоль линии αNiAs_2 до NiS_2 , с наибольшим количеством твердого раствора со стороны NiAs_2 , тут герсдорфит соответствует стехиометрическому NiAsS . Изменение количества мышьяка между двумя концами этого твердого раствора составляет около 30 мас. %.

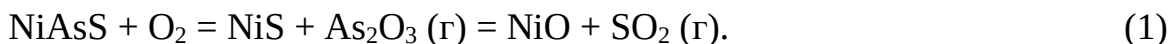
Замещение мышьяка и серы друг другом возможно только в герсдорфите, когда соотношение $\text{Ni}/(\text{As}+\text{S})$ постоянно и равно 0,5. Несмотря на это, соотношение As/S имеет большие вариации. Так при 700 °С герсдорфит гомогенен от $\text{NiAs}_{1,77}\text{S}_{0,33}$ до $\text{NiAs}_{0,77}\text{S}_{1,23}$, в равновесии с NiAs_2 он имеет формулу $\text{NiAs}_{1,8}\text{S}_{0,2}$ при 660 °С и $\text{NiAs}_{1,72}\text{S}_{0,28}$ при 450 °С.

Российскими учеными [36, 37] методами РЭМ и РСМа изучена последовательность фазовых превращений сульфоарсенида никеля (герсдорфита) при температуре 525-700 °С в нейтральной и окислительной средах. Было показано что герсдорфит в нейтральной атмосфере разлагается на низший сульфоарсенид никеля и сульфид мышьяка, а в окислительной – на низший сульфоарсенид никеля, который в свою очередь распадается на арсенат и сульфид никеля. Сульфид никеля при взаимодействии с кислородом образует сульфат, а затем оксид.

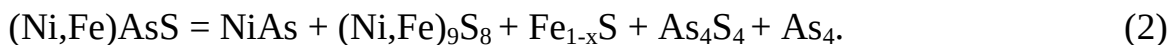
В работе [38] приведены кривые ДТА, полученные на воздухе, для никелина и герсдорфита. Скорость нагрева 500 град·ч⁻¹, крупность материала – 300 мкм. Установлено, что экзотермические эффекты при окислении

герсдорфита имеют место в интервале 350-650 °С и представлены строенным экзотермическим пиком, где второй неявно выражен. Авторы объясняют появление нескольких пиков существованием последовательных этапов превращений (тогда еще неизвестных).

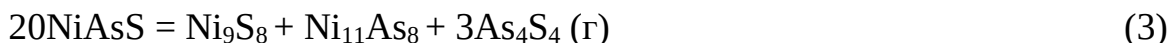
Более подробное исследование поведения арсенидов, сульфидов и сульфоарсенидов при термическом анализе на воздухе представлено в работе [39]. Установлено, что при взаимодействии герсдорфита с кислородом происходит полное окисление и удаление мышьяка, сера же остается в остатке – сульфиде (400-450 °С):



При нагреве в инертной среде герсдорфита российские авторы [40-42] отмечают эндотермический эффект при температуре 800-860 °С и приводят следующую схему превращений герсдорфита:

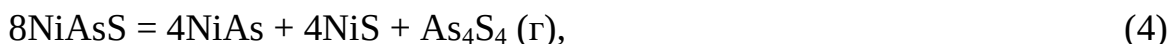


В работе [43] предложена примерная схема разложения синтетического герсдорфита в инертной атмосфере при 830 °С:

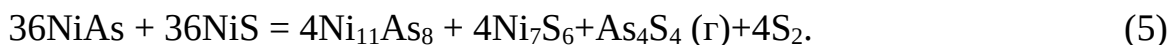


и высказано мнение, что для более полного удаления мышьяка требуется повышение температуры, использование вакуума или добавление сульфидизатора.

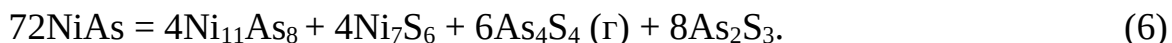
В работе [44] рассмотрена стадийность разложения герсдорфита. Так при температуре 750-770 °С герсдорфит разлагается по схеме:



далее образовавшиеся сульфид и арсенид никеля реагируют между собой:



При этом $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ авторы считают расплавленным. Суммарная реакция при 800 °С выглядит следующим образом:



На взгляд авторов [45], при температуре 750-770 °С присутствие в продуктах NiAs и NiS связано в первую очередь с распадом твердого раствора $\text{M}(\text{As,S})$ [35], образование $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ объясняется разложением никелина [39, 46], а превращение NiS в Ni_7S_6 связано с частичным удалением

серы. Таким образом, взаимодействие продуктов диссоциации герсдорфита по суммарной реакции представленной в [44] представляется проблематичным, так как итоговый состав определяется последовательным превращением продуктов первой стадии разложения.

2 Разработка методики синтеза и наработка материала для проведения исследований

В работе [47] синтез мышьяковистых тиосолей меди осуществлен спеканием смесей Cu_2S и CuS с As_2S_3 и As_4S_4 в эвакуированных кварцевых ампулах. Исходные смеси выдерживались при 100-400 °С в течение 150 ч.

Дифференциально-термическим методом с рентгенофазовым и химическим анализами огарков показано, что в результате взаимодействия Cu_2S и As_2S_3 независимо от молярного соотношения исходных веществ при нагревании до 300 °С образуется синнерит ($\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$), затем при 400 °С он переходит в пиротиоарсенат меди ($\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$), при 460 °С образуется ортотиоарсенит (Cu_3AsS_3).

При спекании ковеллина с тетрасульфидом мышьяка (As_4S_4) независимо от мольного соотношения образуется люцонит (Cu_3AsS_4), который при нагревании переходит в энаргит (Cu_3AsS_4) и затем в ортотиоарсенит, который в дальнейшем плавится при 670 °С.

При спекании халькозина с трисульфидом мышьяка при соотношении $\text{Cu}_2\text{S}:\text{As}_2\text{S}_3 = (3:1, 2:1, 3:2)$ в токе аргона вначале при 300 °С появляется синнерит, а затем при 410 и 460 °С образуются пиро- и ортотиоарсениты меди.

В [24] посредством ДТА и рентгенофазовым анализом в интервале температур 25-810 °С (скорость нагрева 10 К/мин) были изучены различные смеси исходных компонентов во время синтеза лаутита.

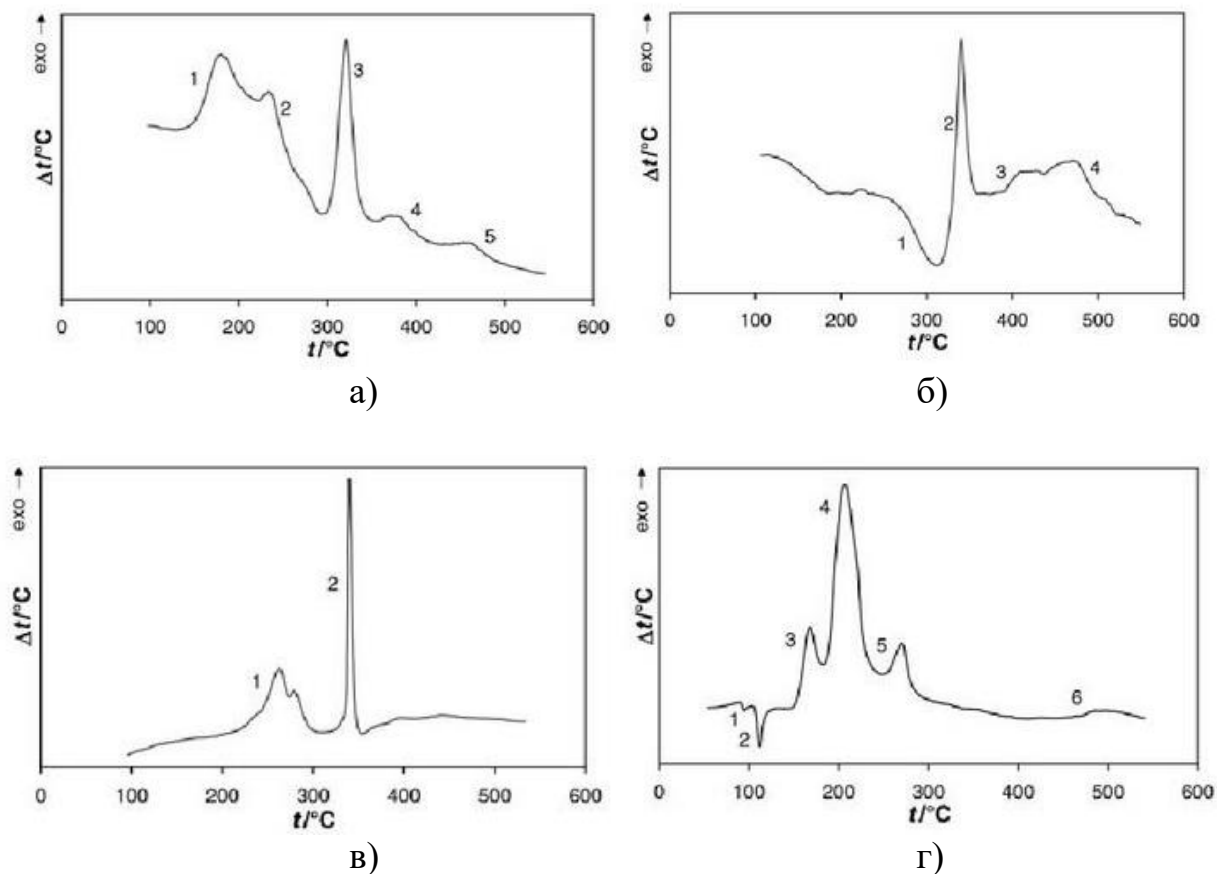
На рисунке 11 представлены термограммы некоторых смесей исходных компонентов для синтеза CuAsS , которые, согласно [24], можно разделить на 4 группы:

1. Основные компоненты – арсениды меди и сульфиды мышьяка. Как видно из термограммы смеси $\text{Cu}_{3-x}\text{As} + \text{As}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ (рисунок 11а), кривая ДТА характеризуется экзотермическим пиком (1) с выступом (2), резким экзотермическим пиком (3) и двумя слабыми эффектами (4, 5).

2. Основные компоненты – мышьяк и сульфиды меди. На термограмме смеси $\text{CuS} + \text{As}$ (рисунок 11б) при температурах ниже 300 °С рефлекс отсутствуют. Рентгенофазовый анализ, проведенный для данной смеси показал, что при ее спекании промежуточные сульфиды мышьяка отсутствуют. Однако на их наличие указывают рефлекс соединения Cu_{2-x}S , которое образуется при замещении серы мышьяком в CuS . Экзотермический эффект, возможно, связан с расходом CuS и образованием синнерита ($\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$). Небольшое количество теннантита было обнаружено при температуре примерно 300 °С. Эффекты (3) и (4), возможно, связаны с образованием лаутита и его разложением до теннантита, который при температурах выше 500 °С является монофазой в спеке.

3. Основные компоненты – сульфиды мышьяка и медь. Термограмма смеси $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{Cu}$ (рисунок 11в) характеризуется двумя экзотермическими эффектами: около 220 °С (широкий) и 327 °С (острый). В связи с отсутствием

на термограмме пиков, указывающих на плавление сульфидов мышьяка, авторы [48] предполагают, что их плавление происходит в пределах первого пика. После полного расхода меди наступает небольшой интервал аморфности материала (240-260 °C). Затем почти одновременно обнаруживаются мышьяк, лаутит и теннантит. $\text{Cu}_{12+x}\text{As}_{4+y}\text{S}_{13}$ присутствует в небольшом количестве и при температуре 360 °C реагирует с мышьяком с образованием CuAsS (2). Перитектическое разложение лаутита приводит к образованию $\text{Cu}_{12+x}\text{As}_{4+y}\text{S}_{13}$, который при дальнейшем повышении температуры разлагается на расплав из Cu_{2-x}S .



а) $\text{Cu}_{3-x} + \text{As}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$; б) $\text{CuS} + \text{As}$; в) $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{Cu}$; г) $\text{As} + \text{Cu} + \text{S}$

Рисунок 11 – Термограммы смесей, которые возможно использовать для синтеза лаутита [24]

4. Основные компоненты – элементные медь, мышьяк, сера. Первый термический эффект при 101 °C на термограмме смеси, содержащей элементные медь, серу и мышьяк (рисунок 11г), связан с α - β переходами, второй (118 °C) – с плавлением серы. При температуре 159 °C (3) происходит образование небольшого количества CuS . Наибольший термический эффект (4) при 192 °C включает в себя три реакции: образование CuS , который реагирует с мышьяком и серой до образования $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ и со свободной

медью с образованием Cu_{2-x}S . При $262\text{ }^{\circ}\text{C}$ непрореагировавший мышьяк вступает в реакцию с серой до образования сульфидов мышьяка. Хотя на термограмме отсутствует эффект, показывающий образование CuAsS , предполагается, что все соединения (CuS , Cu_{2-x}S , $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ и $\text{Cu}_{12+x}\text{As}_{4+y}\text{S}_{13}$) являются промежуточными. Теннантит разлагается с образованием лаутита, но потом опять образуется в результате перитектического разложения CuAsS .

В работе [24] представлены результаты изучения поведения исходных компонентов в процессе синтеза энаргита, выполненных рядом авторов. Исследования проведены посредством термического и рентгенофазового анализов в интервале температур $25\text{--}810\text{ }^{\circ}\text{C}$ (скорость нагрева 10 K/мин).

Согласно [49] вариации смеси исходных компонентов можно разделить на три группы.

На ДТА-кривой смеси $\text{CuS}+\text{As}_4\text{S}_4$ (рисунок 12а) зафиксировано 7 эффектов. Первый термический эффект (пик I1) относится к фазовому переходу $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ в $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ при температуре $262 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующим плавлением $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ при $301 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пик I2). Рентгенофазовым анализом в остатках от спекания при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ обнаружен сульфоарсенид $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$. При температуре $331 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пик I3) образуется элементная сера в результате разложения As_4S_4 . Длинное плечо при $380 \pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (плечо I4) связано с уменьшением количества сульфида мышьяка и соответственно с замедлением процесса его разложения. Образование энаргита наблюдается при температуре $459 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в результате взаимодействия CuS с $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (пик I5). После перитектического разложения CuS до Cu_{2-x}S и серы при $511 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пик I6) образование Cu_3AsS_4 заканчивается экзотермическим эффектом при $514 \pm 8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пик I7). Выше указанного пика следы исходных компонентов в образцах не обнаружены.

На рисунке 12б приведены термограммы взаимодействия Cu_{3-x}S с элементными медью и серой. Авторы [49] отмечают, что уже при смешивании исходных компонентов в ступке происходит взаимодействие Cu_{3-x}As с серой с образованием Cu_2S и CuS . На кривой ДТА эта реакция отображена маленьким эффектом при $70 \pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пик II1). Первые эндотермические пики при $103 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $117 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пики II2 и II3) относятся к $\alpha\text{-}\beta$ -переходу и плавлению элементной серы. Пик II4 ($161 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) показывает взаимодействие расплавленной серы с Cu_2As до образования CuS и As . Эта реакция сопровождается экзотермическим пиком взаимодействия серы и мышьяка с образованием As_4S_4 при $275 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пик II5). Вслед за II5 при $297 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пик II6) установлено частичное плавление As_4S_4 . Свежеобразованный As_4S_4 сразу взаимодействует с CuS до образования $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ при $306 \pm 12\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пик II7). Образование Cu_3AsS_4 начинается при $434 \pm 11\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пик II8) в результате реакции между CuS и $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$. При $480 \pm 13\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пик II9) помимо Cu_3AsS_4 установлено образование небольшого количества Cu_4AsS_5 .

ДТА-кривые взаимодействия элементных меди, мышьяка и серы приведены на рисунке 12в. При температуре $81 \pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пик III1) зафиксирован экзотермический эффект, относящийся к образованию CuS .

Следующие термические эффекты при 103 ± 1 °С (пик III2) и 119 ± 2 °С (пик III3) относятся к α - β переходу серы и её плавлению, соответственно. Пик при 165 ± 3 °С (пик III4) относится к реакции образования CuS, а пик при 195 ± 2 °С (пик III5) включает в себя несколько различных реакций: образование CuS; взаимодействие CuS с серой и мышьяком до образования $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, взаимодействие CuS с медью до образования Cu_{2-x}S . При 260 ± 4 °С (пик III6) установлена реакция элементарного мышьяка с серой, в результате которой образуется As_4S_4 , при его взаимодействии с CuS образуется синнерит $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (пик III6). Пик III7 (304 ± 1 °С) относится к плавлению сульфида мышьяка. Продолжительное плечо III8 относится к взаимодействию As_4S_4 с серой с образованием аморфного As_2S_3 . На основании рентгенограмм образцов, спечённых при температурах в диапазоне пиков III6 и III9, было установлено, что здесь происходит взаимодействие Cu_{2-x}S с сульфидами мышьяка, а затем Cu_{2-x}S реагирует с $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ с образованием Cu_3AsS_4 и небольшого количества $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$. Перитектическое разложение CuS при 505 ± 5 °С (пик III9) сопровождается завершением реакции образования Cu_3AsS_4 (III10) при 524 ± 1 °С.

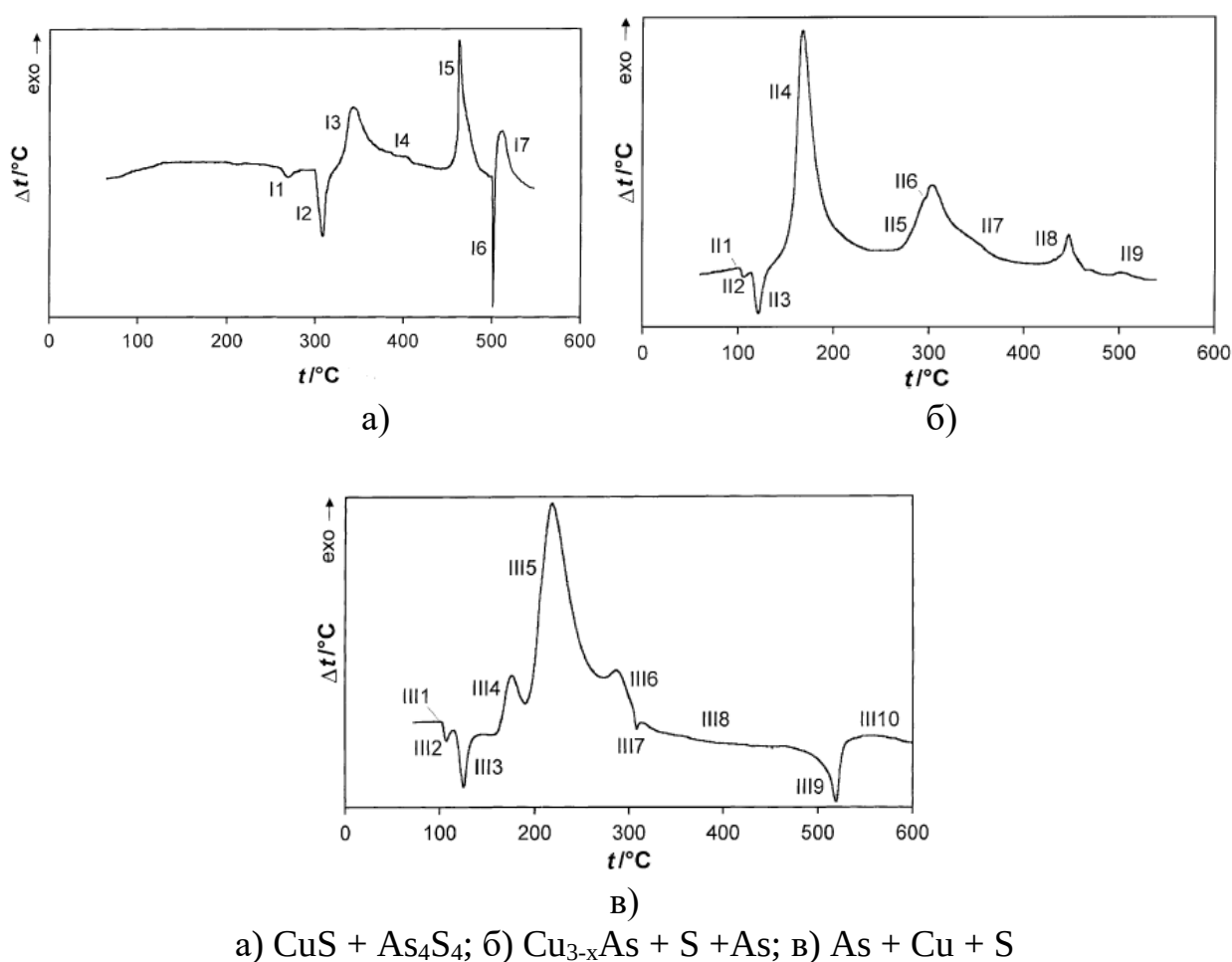


Рисунок 12 – Термограммы смесей, которые возможно использовать для синтеза энаргита [49]

В периодических изданиях ближнего и дальнего зарубежья нами было найдено только одно упоминание о синтезе герсдорфита [10 2017].

По данной методике синтетический NiAsS был получен трёх- и четырёхстадийным сплавлением стехиометрической смеси элементных исходных компонентов в эвакуированных кварцевых ампулах. После каждой стадии, длившейся около трёх месяцев, полученный образец измельчался и заново помещался в ампулу для дальнейшего спекания. По истечению времени последней стадии ампула с материалом закалялась в холодной воде.

Температура, при которой проводилось спекание не указывается.

2.1 Исходные материалы

Для получения синтетических сульфоарсенидов использовались элементные мышьяк, медь, никель сульфиды меди (Cu_2S) и мышьяка (As_4S_4).

Металлический мышьяк был получен двойной вакуумной возгонкой из арсенопиритового флотоконцентрата, содержащего, %: As – 18,5; Fe – 13,6; Co – 0,54; Cu – 0,05; S – 8,4; Zn – 0,1; Al – 8; Ca – 10; SiO_2 – 52, десятые и сотые доли Ni, Bi, Zn, Sn, Na. Спектральным анализом определено, что суммарное содержание примесей в конечной пробе мышьяка от вторичной перегонки, составляет 0,3 %, т.е. содержание мышьяка в пробе 99,7 %. Для синтеза использовался мышьяк, полученный непосредственно перед проведением синтеза сульфоарсенидов.

Элементная медь представляет собой стружку металла, которую напиливали непосредственно при подготовке пробы для спекания. Чистота металла составляет 99,985 %.

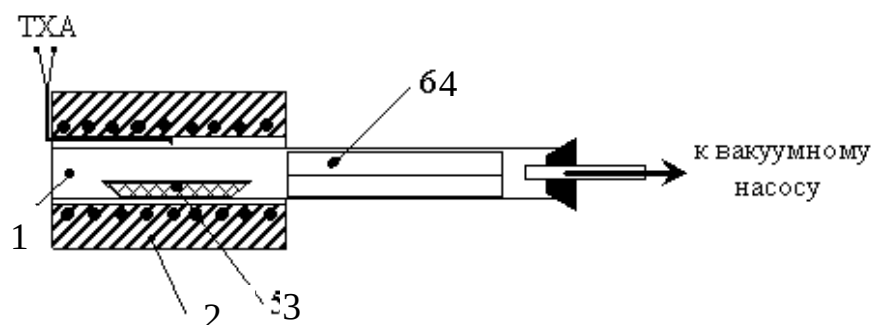
Элементная сера представляет собой заводской препарат. Степень её чистоты соответствует марке «осч».

В качестве сульфида мышьяка использовали заводской препарат, однако рентгенофазовый анализ показал, что в его составе находится небольшое количество окисленного мышьяка. Для очистки сульфидного мышьяка от оксида был применен метод вакуумной возгонки. Температура возгонки составляла 350 °C, продолжительность 30 минут, давление 0,06 кПа. Рентгенофазовым анализом установлено, что материал после вакуумтермической возгонки является монофазой.

Сульфид меди (Cu_2S) содержал 79,4 % меди, 20,6 % серы и около 0,01 % суммы примесей (Si, Pb, Ca) при теоретическом содержании 79,9 Cu и 20,1 % S. Рентгенофазовым анализом найдено, что основу пробы составляет дегенит ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$), так же в ней присутствует немного дюрлита ($\text{Cu}_{1,98}\text{S}$).

2.2 Оборудование и методика получения элементного мышьяка и очистки сульфида мышьяка

Получение элементного мышьяка и очистку осуществляли на вакуумной установке (рисунок 13) с горизонтальным расположением реактора. Данная установка состоит из электропечи Nabertherm с контроллером В-180 (2), вакуумного насоса 2НВ3-5ДМ УХЛ4 и кварцевого реакционного сосуда (1), в котором располагается лодочка (3) с навеской исходного концентрата или окисленного сульфида мышьяка. Кроме того, на лодочку надвинут разъемный фарфоровый конденсатор, необходимый для сбора возгонов мышьяка по температурным зонам. Для контроля температуры в реакционной зоне используется хромель-алюмелевая термопара (термоэлектрический преобразователь ДТПК021-1,2/0,7) с одноканальным микропроцессорным измерителем-регулятором ТРМ1. Давление измеряется манометром Мак-Леода с точностью ± 10 Па и барометром-анероидом М110 с точностью $\pm 0,13$ кПа. Взвешивание осуществляли на аналитических весах РА214С (Ohaus-Pioneer) с точностью $\pm 0,1$ мг.



1 – кварцевый реактор; 2 – электропечь; 3 – лодочка; 4 – разъемный фарфоровый конденсатор.

Рисунок 13 – Установка для получения элементного мышьяка

Методика получения очищенного мышьяка состоит в следующем. В реактор помещается кварцевая лодочка с навеской концентрата, содержащего мышьяк. Система герметизируется и несколько раз промывается аргоном. Необходимое давление в системе создается при помощи вакуумного насоса и регистрируется барометром-анероидом и манометром Мак-Леода. При достижении в реакторе заданного давления реторта с навеской помещается в нагретую до необходимой температуры электропечь таким образом, чтобы навеска находилась в изотермической зоне печи. После окончания процесса возгонки мышьяка реактор изымается из печи и под вакуумом остывает. Затем система разбирается, а мышьяк, собранный со стенок конденсатора в трёх температурных зонах, направляется на повторную возгонку с целью

удаления легколетучих примесей, возогнавшихся вместе с мышьяком во время первого обжига. Температура возгонки мышьяка из концентрата составляет 700 °С, при повторной очистке полученного мышьяка от примесей – 450 °С, давление в системе составляет 0,04 кПа.

2.3 Оборудование и методика синтеза сульфоарсенидов

Для получения сульфоарсенидов меди и никеля был выбран ампульный метод синтеза. По данному методу смесь исходных компонентов тщательно перемешивается и загружается в прокаленную кварцевую ампулу. Ампула несколько раз промывается аргонem и при минимальном значении в ней давления запаивается. Запаиваемая ампула, предварительно помещенная в стальной кожух, ставится в изотермическую зону печи. Включается медленный нагрев печи. После истечения заданного времени спекания печь выключается. Ампула охлаждается вместе с печью и затем вскрывается.

Для синтеза использовали горизонтальную трубчатую электропечь Nabertherm с контроллером В-180.

2.4 Синтез CuAsS

Как следует из [25] лаутит можно получить из различных исходных компонентов. В [31] отмечено, что сульфоарсениды меди были синтезированы из смеси сульфидов меди и мышьяка в вакуированных кварцевых ампулах при постепенном повышении температуры со 100 до 450°С в течение 150 ч. Авторы работ [48] также проводили синтез сульфоарсенидов меди в запаиваемых кварцевых ампулах. Для синтеза они использовали смеси сульфидов меди и мышьяка с добавлением элементных компонентов. Авторы не указывают условия синтеза, но отмечают, что с целью гомогенизации образцы подвергались длительному (800-1000 ч) термическому отжигу сначала при температурах на 20-30 К ниже солидуса, а затем при 370 К (500 ч).

В данной работе спекание образцов проводилось в периодическом (пробы 1-9) и непрерывном (пробы 10-11) режиме. За время выдержки считалось то время, в течение которого ампула находилась в печи при заданной температуре. Результаты синтеза представлены в таблице 2.

В качестве исходных компонентов для синтеза лаутита использовали как смесь сульфидов меди и мышьяка (проба 2), так и смесь элементных меди, мышьяка и серы (пробы 1, 3-11_3).

Таблица 2 – Результаты опытов по синтезу CuAsS

№ оп	Условия				Фазовый состав материала, %								
	время, ч	темп-ра, °С	режим спекания	масса навеск и, г	CuAsS	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₂	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	As	As ₂ O ₃	As ₄ S ₃	AsS	S	Cu ₃ As
1	32	500	периодический	5	72,8	19,5		4,8	2,9				
2	63	450		5	77,8		8,5	7,1	6,6				
3	88	400		5	66,4		13,5	3,7	5			2,4	8,8
4	29	400		5	56,9		34,5	8,6					
5	28	350		5	40,8		44,4	14,8					
6	28	380		5	68,2	17		9,6	5,2				
7	22	380		5	61,5		28,4	10					
8	15	380		5	58,6	23,1		11	7,2				
9	10	380	непрерыв ный	5	76,7			5		6,8	8		
10	11	380		5	87,5		3,6	8,9					
11	11	380		25	61,2	25,5		13,3	1,8				
11_1	5	380		24	71,6	22,6		2,3	3,5				
11_2	5	380		23	81,5	9,3		1,2					
11_3	5	380		22	98,2	1,8							

сульфидов меди и мышьяка, содержит 77,8 % лаутита. При этом проба 1 спекалась 32 часа, а проба 2 – 63 часа. Наличие As_2O_3 , вероятно связано с тем, что во время подготовки компонентов к спеканию произошло окисление мышьяка. Теннантит, либо образуется при разложении лаутита, что согласуется с данными [24], где отмечено, что лаутит разлагается на теннантит, мышьяк и расплав, либо является промежуточной фазой.

Предварительные опыты по изучению термического поведения сульфоарсенидов меди при пониженном давлении (до 0,02 кПа), результаты которых будут более подробно приведены в разделе 3, показали, что лаутит начинает разлагаться в сплаве (проба 1) при температуре 400-420 °С. Поэтому нами было решено снизить температуру до 400 °С, но с целью гомогенизации навески выдержать более длительное время (проба 3). Однако, содержание лаутита в материале понизилось до 62,1 %. Кроме того, в навеске присутствуют не обнаруженные ранее Cu_3As и S.

В связи с тем, что повышение времени синтеза не дало положительных результатов, то было решено вернуться к меньшему времени спекания, и с целью исключения процесса разложения лаутита понизить температуру синтеза (пробы 4-6). Наилучший результат был получен при спекании навесок в течение 28 часов при температуре 380 °С: CuAsS – 68,2 %, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{12}$ – 17 %, $\text{As}+\text{As}_2\text{O}_3$ – 14,8 % (проба 6). Полученные данные довольно близки к первым результатам (проба 1-2), которые получены при больших времени и температуре синтеза.

Как видно из серии опытов по синтезу CuAsS при различных температурах (таблица 3, пробы 1, 3-6), в полученных материалах не наблюдается линейной зависимости по количественному составу. Так, вначале содержание лаутита повышается, затем понижается, потом опять повышается, у теннантита: понижение-повышение-понижение. Основываясь на описании термограмм, представленных в [24], можно предположить, что при 350 °С наличие теннантита и мышьяка свидетельствует о неполном их взаимодействии с образованием лаутита. Повышение количества теннантита в интервале 380-400 °С связано с разложением образовавшегося лаутита. Т.к. процесс происходит в замкнутом пространстве, то мышьяк взаимодействует с вновь образовавшимся теннантитом с получением лаутита, о чем свидетельствует очередное повышение содержания лаутита при 500 °С.

Чтобы исключить такой замкнутый цикл была проведена серия опытов по спеканию стехиометрической смеси при различном времени выдержки (пробы 7-9). Температура синтеза – 380 °С. Результаты рентгенофазового анализа показали, что наилучший спек получен при 10-часовом синтезе (76,7 % CuAsS , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ отсутствует), с увеличением времени выдержки (15 и 22 ч) наблюдается поочередное разложение и образование лаутита.

Проведение спекания в непрерывном режиме при температуре 380 °С в течение 11 часов (проба 10) повышает содержание CuAsS до 87,5 %, также в материале присутствуют $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ и As.

Таким образом, для наработки партии синтетического лаутита (CuAsS) в количестве, необходимом для проведения последующих исследований, были выбраны следующие условия: время – 11 часов, температура – 380°C , режим – непрерывный. Однако, при спекании укрупненной навески (25 г) в данных условиях был получен спек, содержащий 60,2 % CuAsS , 24,7 % $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{12}$, 15,1 % мышьяка (проба 11).

С целью гомогенизации проба 11 была подвергнута трем дополнительным пятичасовым стадиям спекания при температуре 380°C . Рентгенофазовым анализом было установлено, что после каждой стадии количество лаутита в навеске увеличивается, а теннантита и мышьяка – уменьшается, что подтверждает предположение об образовании лаутита в результате взаимодействия теннантита с мышьяком. В результате дополнительных стадий спеканий был получен материал с содержанием CuAsS до 98,2 % (проба 11_3).

Для изучения термического поведения сплава сульфоарсенидов меди и определения давления диссоциации летучих компонентов над сплавом был использован синтезированный лаутит (проба 11_3).

2.5 Синтез Cu_3AsS_4

Как следует из [43] энаргит можно получить из различных исходных компонентов. В [48] отмечено, что сульфоарсениды меди были синтезированы из смеси сульфидов меди и мышьяка в вакуированных кварцевых ампулах при постепенном повышении температуры со 100 до 450°C в течение 150 ч. Авторы работ [31] также проводили синтез сульфоарсенидов меди в запаянных кварцевых ампулах. Для синтеза они использовали смеси сульфидов меди и мышьяка с добавлением элементных компонентов. Авторы не указывают условия синтеза, но отмечают, что с целью гомогенизации образцы подвергались длительному (800-1000 ч) термическому отжигу сначала при температурах на 20-30 К ниже солидуса, а затем при 370 К (500 ч).

В [50] синтетический энаргит был приготовлен спеканием в вакуированных кварцевых ампулах в несколько этапов. Вначале хорошо перемешанная смесь исходных компонентов (элементные медь и сера, As_2S_3) спекались при повышении температур от 23 до 800°C . Затем ампула извлекалась из печи, охлаждалась до комнатной температуры и вкрывалась. Образец измельчался под слоем ацетона в керамических ступках, высушивался и снова загружался в кварцевую ампулу. Второй этап спекания проходил при температуре $773 \pm 10\text{ K}$ в течение 14 дней. По истечении заданного времени ампула заново вскрывалась, образец измельчался под слоем ацетона и снова помещался в ампулу. Условиями третьей стадии являются: температура $773 \pm 10\text{ K}$, продолжительность 14 дней.

Рентгенограммы готовой пробы показали, что основой образца является энаргит (99 %), кроме того присутствуют CuS , $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, Cu_2S .

В данной работе для синтеза энаргита был выбран непрерывный режим. За время выдержки считалось то время, в течение которого ампула находилась в печи при заданной температуре. Спекание проводилось при температуре 500 °С в течение 30 ч. Для синтеза использовались элементные компоненты в соотношении: $\text{Cu} - 48,3 \%$, $\text{As} - 19,1 \%$, $\text{S} - 32,6 \%$.

Результаты рентгенофазового анализа готового вещества показали, что материал представлен монофазой Cu_3AsS_4 .

2.6 Синтез NiAsS

Для подбора условий спекания было подготовлено 4 образца массой по 15 г, которые спекались при различных условиях. Образец № 1 спекался в течение 100 ч в три стадии (30+30+40 ч) при температуре 550 °С. В результате получен материал содержащий 92 % герсдорфита, арсениды и сульфиды никеля. Образец № 2 спекался в течение 100 ч в две стадии (60+40 ч) при температуре 550 °С. Полученный материал содержит 95 % NiAsS , а также арсениды и сульфиды никеля. При спекании образца № 3 при температуре 600 °С в течение 60 часов получен материал содержащий 80 % NiAsS , при увеличении продолжительности выдержки до 100 ч (два периода по 50 ч) содержание герсдорфита в материале повысилось до 98 %. Для синтеза использовались элементные компоненты в соотношении: $\text{Ni} - 35,4 \%$, $\text{As} - 45,2 \%$, $\text{S} - 19,4 \%$.

Укрупненная партия синтетического NiAsS (50 г) была получена двухстадийным спеканием при температуре 600 °С. Рентгенофазовым анализом установлено, что основу материала (98,3 %) составляет герсдорфит, также в пробе присутствуют NiAs_2 и NiS .

3 Исследование термического поведения сульфоарсенидов меди и никеля при пониженном давлении

3.1 Методика и оборудование для снятия кинетических зависимостей процесса разложения сульфоарсенидов и математическое описание зависимости скорости разложения от температуры

Существующие методы измерения давления насыщенного пара можно классифицировать следующим образом:

- статические методы (прямые и косвенные);
- метод точек кипения;
- метод переноса пара потоком инертного газа (метод струи);
- метод испарения с открытой поверхности в вакууме (метод Лэнгмюра);
- метод эффузии Кнудсена;
- метод изотопного обмена.

В статических методах измерение давления пара производится в замкнутом сосуде. Температура сосуда длительное время поддерживается постоянной так, чтобы в нем установилось равновесие между конденсированной фазой и паром. С целью ускорения установления равновесия (для малых давлений пара) и устранения методических трудностей (для больших давлений) сосуд перед нагреванием эвакуируют. Равновесное давление определяют непосредственно с помощью измерительного устройства – ртутного, ионизационного, спирального, мембранного или другого рода манометра (прямые методы); или путем измерения количества вещества, находящегося в определенном объеме (косвенные методы).

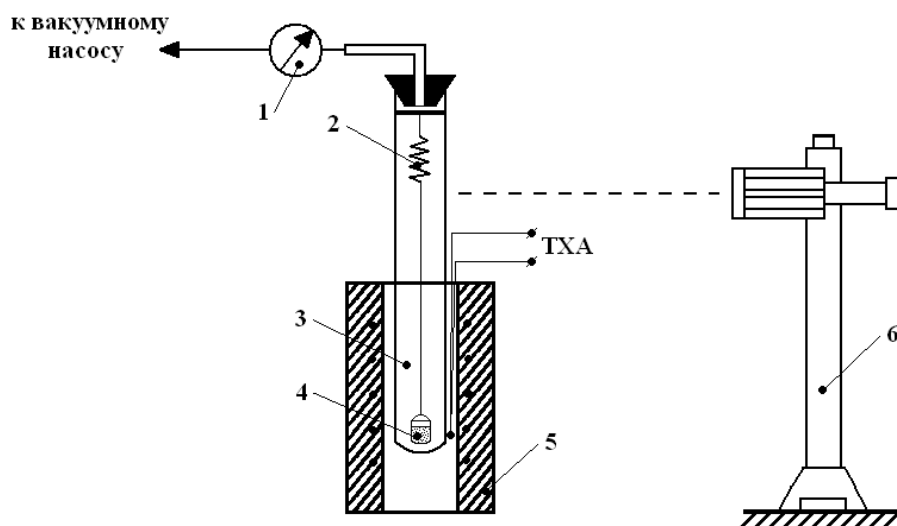
Метод точек кипения основан на том, что скорость испарения вещества резко увеличивается, когда давление его насыщенных паров равно давлению в реакторе. Существует два варианта этого метода: изотермический и изобарический. В обоих случаях фиксируется момент резкого изменения скорости процесса. Метод точек кипения, при условии правильного определения температуры кипения, является одним из наиболее надёжных методов определения высоких давлений пара, не требующих знания молекулярной массы пара.

В данной работе для определения давления диссоциации сульфоарсенидов был использован метод точек кипения.

Все необходимые экспериментальные данные были получены термогравиметрическим методом в политермическом и изотермическом режимах на вакуумной установке с непрерывным взвешиванием навески.

Установка состоит из трубчатой вертикальной электропечи Nabertherm с контроллером В-180, кварцевого реактора, катетометра КМ-8, вакуумного

насоса 2НВЗ-5ДМ УХЛ4 (рисунок 14). Для контроля температуры в реакционной зоне используется хромель-алюмелевая термопара (термоэлектрический преобразователь ДТЭК021-1,2/0,7) с одноканальным микропроцессорным измерителем-регулятором ТРМ1. Давление измеряется манометром Мак-Леода с точностью ± 10 Па и барометром-анероидом М110 с точностью $\pm 0,13$ кПа, взвешивание осуществляется на аналитических весах РА214С (Ohaus-Pioneer) с точностью $\pm 0,1$ мг.



1 – вакуумметры; 2 – пружина с нитью; 3 – кварцевый реакционный сосуд; 4 – кварцевый тигель с навеской; 5 – электропечь; 6 – катетометр КМ8.

Рисунок 14 – Схема вертикальной вакуумной установки с непрерывным взвешиванием образца

Опыты в политермическом режиме проводятся по следующей методике. Навеска материала засыпается в кварцевый тигель (4) цилиндрической формы (площадь сечения – $0,5 \text{ см}^2$), который подвешивается к пружинным весам (2). Кварцевая реторта (3) с размещёнными в ней пружиной и тиглем промывается трижды аргоном и при достижении необходимого давления помещается в вертикальную электропечь (5) таким образом, чтобы навеска находилась в изотермической зоне печи. Затем включается электропечь и при равномерном подъёме температуры (скорость – $\approx 5-6$ град/мин) с помощью катетометра (6) регистрируется изменение длины пружины (2) (массы навески) за определённый интервал времени. После окончания опыта реторта вынимается из печи и охлаждается под вакуумом. Система разбирается, а остаток навески взвешивается.

В изотермическом режиме собранный реактор под атмосферным давлением в среде аргона помещается в нагретую до заданной температуры электропечь. После этого начинается медленное откачивание аргона до

необходимого давления в системе. За начало опыта считается время, когда температура, отображающаяся на измерителе-регуляторе ТРМ1, и остаточное давление в системе достигнут заданных значений.

За степень разложения (%) принято отношение потери массы образца к массе исходной навески, за скорость процесса (г/см²·с) – потеря массы образца в единицу времени с единицы габаритной поверхности образца. Под скоростью процесса разложения понимается скорость возгонки летучих продуктов, образовавшихся при разложении.

Математическую обработку полученных данных проводили на основе уравнений неизотермической формальной кинетики, где в качестве исходного уравнения использован закон Аррениуса, позволяющий определить константу скорости реакции (k_n), порядок реакции (n) и кажущуюся энергию активации ($E_{\text{каж}}$).

В предположении пропорциональности скорости разложения количеству непрореагировавшего вещества в некоторой степени n процесс разложения описывается дифференциальным уравнением:

$$dm/d\tau = k_n (m_0 - m_p)^n \exp(-E_{\text{каж}}/RT), \quad (7)$$

где $dm/d\tau = V$ – скорость разложения, измеренная в любых единицах; m_0 – начальная масса вещества, мг; m_p – масса вещества, вступившая в реакцию, мг; R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К.

При испарении (возгонке) летучих компонентов масса вещества, вступившая в реакцию, связана с начальной массой выражением:

$$m_p = m_0 m_{\text{и}} / m_{\text{макс}}, \quad (8)$$

где $m_{\text{и}}$ и $m_{\text{макс}}$ – текущая и максимально возможная массы испарившегося вещества, мг, соответственно.

Для определения кинетических параметров необходимы значения m_0 , $m_{\text{и}}$ и $m_{\text{макс}}$ для каждого этапа разложения, что усложняет расчёты. Применение степени разложения α , отнесённой ко всему начальному количеству вещества m_0 , упрощает расчёт, тогда уравнение (7) принимает вид:

$$V = k_n (\alpha_{\text{макс}} - \alpha)^n \exp(-E_{\text{каж}}/RT), \quad (9)$$

где $\alpha_{\text{макс}}$ – максимально возможная степень разложения, %; α – фактическая степень разложения, %.

После преобразования уравнение (9) принимает удобную форму для расчёта кинетических параметров:

$$\ln[V/(\alpha_{\text{макс}} - \alpha)^n] = -E_{\text{каж}}/RT + \ln k_n = -A/T + B. \quad (10)$$

Как известно, скорость реакции при выделении летучих компонентов определяется различными факторами, основными из которых являются условия подвода тепла и диффузия через слой. При этом площадь подвода тепла меняется не более, чем прямо пропорционально оставшейся массе, а нарастание слоя инертного компонента ухудшает как диффузионный процесс, так и подвод тепла через образующийся слой.

Поэтому наиболее вероятным значением порядка реакции термического разложения при пониженном давлении должна быть величина, близкая или менее единицы. В пользу такого предположения свидетельствуют следующие предпосылки: скорость испарения в вакууме зависит лишь от мало меняющейся геометрической поверхности испарения, т.е. порядок реакции близок к нулю; при термическом разложении вещества реакция должна быть первого порядка ($n = 1$); реакции второго и более порядков, требующая участия двух и более молекул вещества, маловероятны.

Не соответствие значений линейной зависимости при обработке экспериментальных данных по скорости уравнением первого порядка или близким к нему, или значительная величина n для «выпрямления» кривой, свидетельствуют об изменении характера процесса, например, о влиянии диффузионных факторов в этой области, или об образовании промежуточных соединений, разлагающихся с другой скоростью.

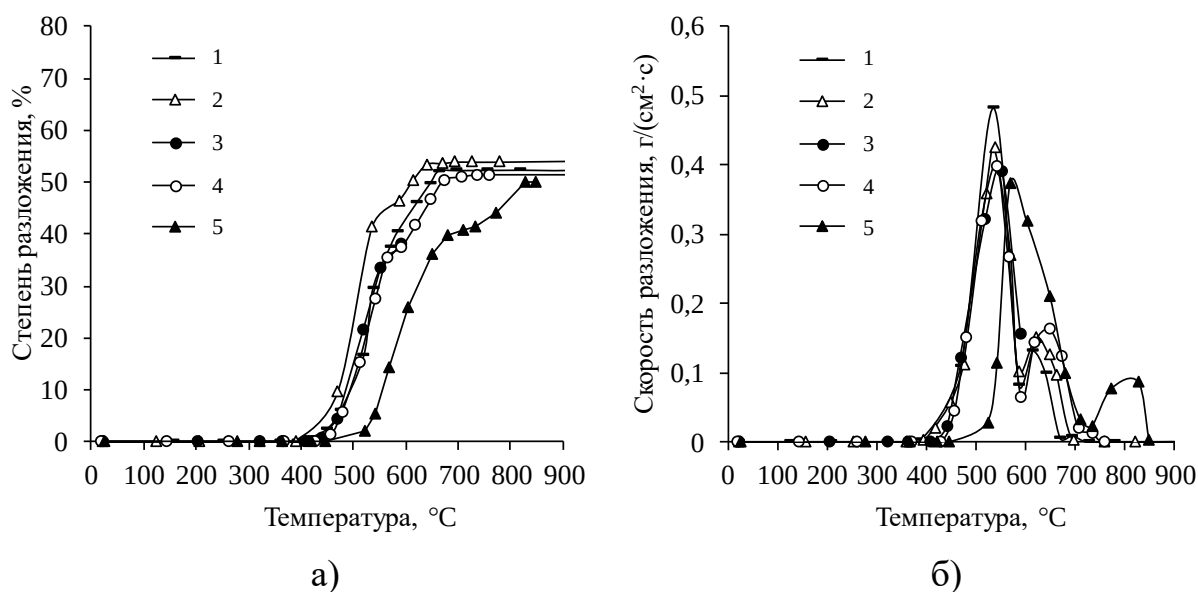
Максимально возможная степень разложения может быть определена как расчётным путем, так и экспериментально. В работе за величину максимально достижимой степени разложения принято значение, при котором все летучие компоненты полностью переходят в газовую фазу.

3.2 Снятие кинетических зависимостей и математическое описание зависимости скорости разложения сульфоарсенидов от температуры и давления

3.2.1 Лаутит

Условия проведения исследований: давление – 0,02-0,0266, 0,065, 0,133, 0,665, 1,33 и 91,77 кПа, интервал температур – 24-1000 °С, масса навески – 0,5 г, крупность зерна – -0,063 +0,05 мм.

Результаты измерений приведены на рисунке 15.



Давление, кПа: 1 – 0,0266; 2 – 0,133; 3 – 0,665; 4 – 1,33; 5 – 91,77.

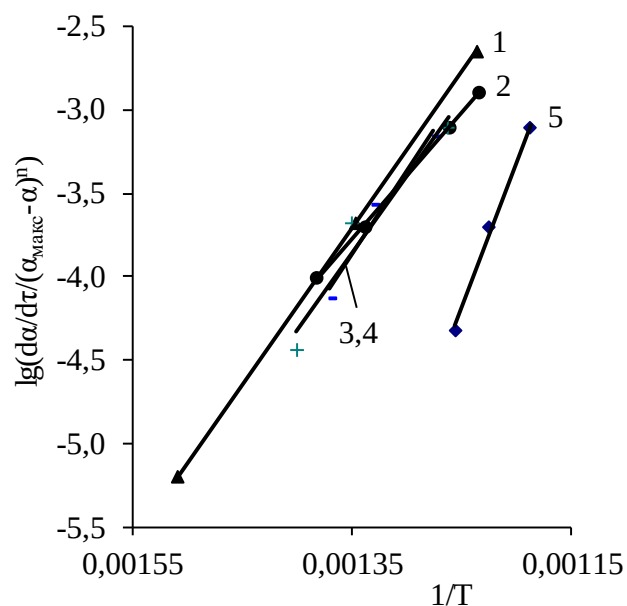
Рисунок 15 – Зависимость степени (а) и скорости (б) разложения CuAsS от непрерывно повышающейся температуры при различном остаточном давлении в системе

При анализе кривых (рисунок 15), относящихся к разложению монофазы лаутита, установлено, что материал разлагается в две стадии: разложение лаутита (390-440 °C при давлении 0,0266-1,33 кПа) и теннантита (580-590 °C при давлении 0,0266-1,33 кПа). При атмосферном давлении (91,77 кПа) начало разложения указанных соединений смещается на 120-130 °C в область более высоких температур.

Рассчитанные данные приведенной скорости разложения лаутита, с учетом доли прореагировавшего вещества к моменту замера, приведены на рисунке 16. Для расчетов взяты данные, относящиеся к температурам разложения CuAsS.

Видно, что для изучаемого образца в интервале температур разложения лаутита экспериментальные данные в координатах $\lg V - 1/T$ неплохо укладываются на прямые линии, которые можно описать уравнением Аррениуса.

Найденные значения A и B для уравнения Аррениуса и рассчитанные на основании них величины кажущейся энергии активации процесса разложения лаутита приведены в таблице 3. Установлено, что с повышением давления в системе кажущаяся энергия активации при давлении 0,0266-91,77 кПа увеличивается в диапазоне 144,4-335,1 кДж/моль.



Давление, кПа: 1 – 0,0266; 2 – 0,133; 3 – 0,665; 4 – 1,33; 5 – 91,77.

Рисунок 16 – Зависимость логарифма скорости разложения лаутита от температуры

Таблица 3 – Кинетические параметры разложения лаутита до теннантита при различном остаточном давлении в системе

Р, кПа	Т, К	α, %	Коэфф-ты ур-я $\lg[d\alpha/d\tau/(\alpha_{\max}-\alpha)^n] = -A/T+B$		Е _{каж} , кДж/моль	А·10 ⁻⁹ , с ⁻¹	k ₀ ·10 ⁻¹² , с ⁻¹	r ²
			А	В				
0,026	663-809	0,29-41,40	-21558	22,851	179,147	8,517	3,023	1
0,133	667-803	0,11-29,41	-21142	22,074	175,690	3,914	0,842	0,99
0,666	714-825	0,81-33,53	-19599	19,770	162,868	0,390	0,016	0,95
1,33	730-815	1,35-27,45	-19369	19,483	160,956	0,293	0,005	0,97
91,77	753-842	2,1-14,47	-19613	18,348	162,984	0,094	0,001	0,99

Зависимость степени и скорости разложения лаутита от давления (таблица 4) определялась путем изотермических сечений температурных кривых, полученных при различных давлениях и непрерывно повышающейся температуре.

Видно, что степень и скорость разложения сплава сульфидов с понижением давления увеличивается, особенно ниже 0,133 кПа.

Таблица 4 – Зависимость степени и скорости разложения лаутита от остаточного давления при различных температурах

Р, кПа	α, %			V·10 ³ , г/(см ² ·с)		
	Температура, °С					
	450	500	530	450	500	530
0,0266	2,5	22,8	39,3	0,068	0,29	0,474
0,133	5,8	11,1	24	0,059	0,248	0,412
0,665	1,6	15,1	26,1	0,047	0,25	0,36
1,33	0,7	11,8	22,7	0,027	0,267	0,388
91,77	0,1	1,3	2,6	0,001	0,014	0,041

Уравнения зависимости скорости разложения (V) CuAsS от давления (Р, кПа) имеют вид:

$$\text{при } 450 \text{ }^{\circ}\text{C: } V \cdot 10^3 = 0,0192 \cdot P^{-0,54}, \quad (11)$$

$$\text{при } 500 \text{ }^{\circ}\text{C: } V \cdot 10^3 = 0,1332 \cdot P^{-0,378}, \quad (12)$$

$$\text{при } 530 \text{ }^{\circ}\text{C: } V \cdot 10^3 = 0,238 \cdot P^{-0,306}. \quad (13)$$

Зависимость степени убыли массы (α) при разложении лаутита от давления описываются следующими уравнениями:

$$\text{при } 450 \text{ }^{\circ}\text{C: } \alpha = 15,738 \cdot P^{-0,327}, \quad (14)$$

$$\text{при } 500 \text{ }^{\circ}\text{C: } \alpha = 8,2616 \cdot P^{-0,337}, \quad (15)$$

$$\text{при } 530 \text{ }^{\circ}\text{C: } \alpha = 0,9813 \cdot P^{-0,464}. \quad (16)$$

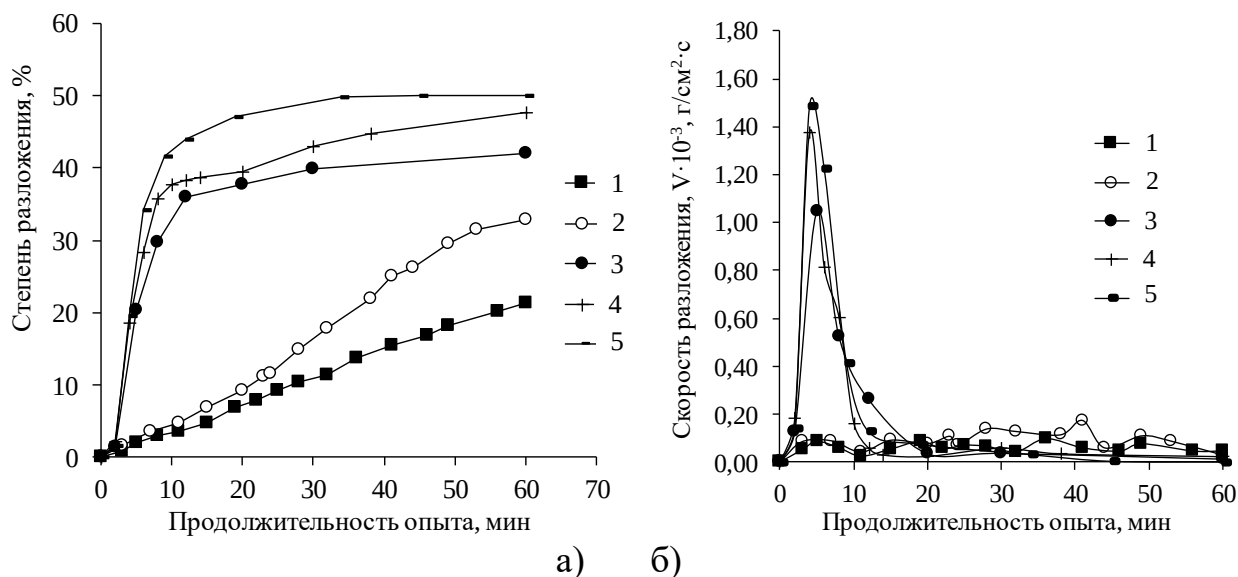
Влияние продолжительности обработки в изотермических условиях при непрерывном взвешивании определяли при давлении 0,133 кПа и температурах 400, 450, 500, 550, 600 °С в течение 60 минут (рисунок 17).

Видно, что при температуре выше 450 °С скорость и степень разложения резко возрастает в первые 5 минут, а затем по мере обеднения материала летучим компонентом и увеличения сопротивления диффузии паров через слой продуктов реакции процесс замедляется.

Кроме того, было определено влияние температуры на максимальную скорость разложения лаутита при давлении 0,133 кПа. Результаты представлены на рисунке 18.

Уравнение температурной зависимости максимальной скорости разложения лаутита при давлении 0,133 кПа имеет вид:

$$\lg V = -3905,5/T + 4,8065. \quad (17)$$



Температура, °С: 1 – 400, 2 – 450, 3 – 500, 4 – 550, 5 – 600.

Рисунок 17 – Влияние продолжительности обработки на степень (а) и скорость разложения(б) материала, содержащего CuAsS, при давлении 0,133 кПа

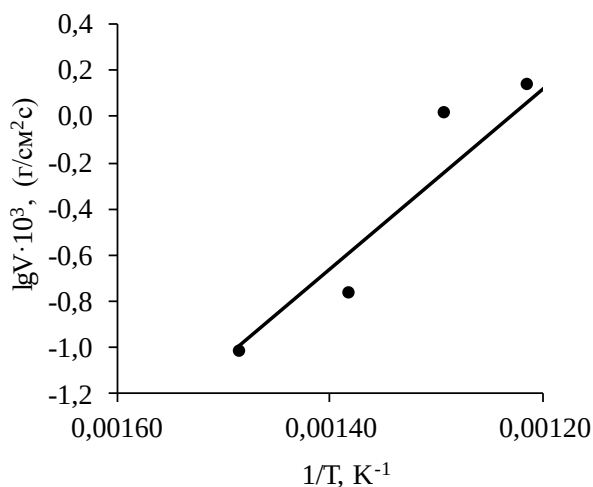
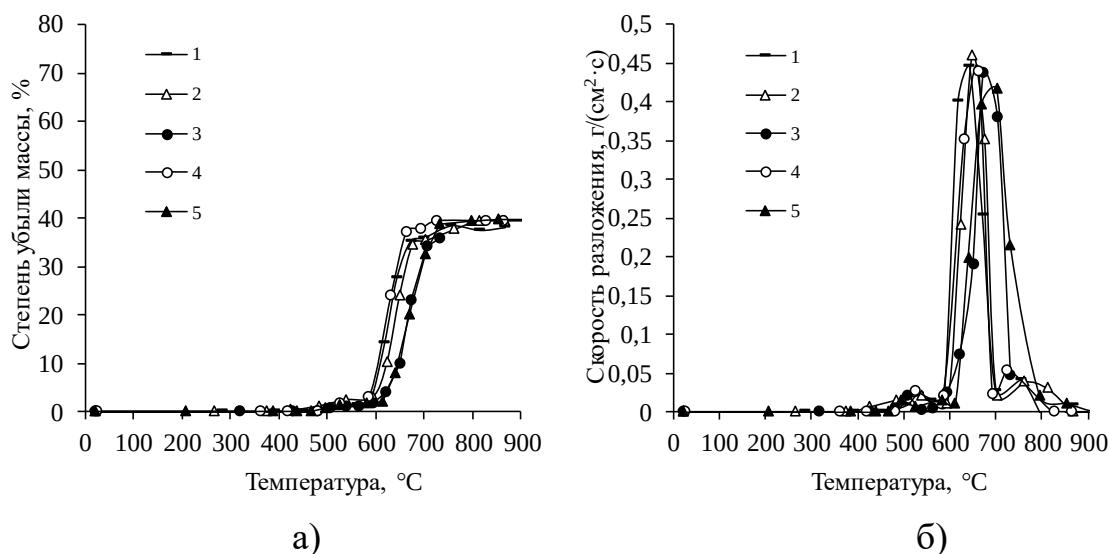


Рисунок 18 – Зависимость максимальной скорости разложения смеси сульфоарсенидов от температуры в изотермических условиях при давлении 1,33 кПа

3.2.2 Энаргит

Условия проведения исследований: давление 0,0266, 0,065, 0,133, 0,665 и 1,33 кПа; интервал температур – 24-1000 °С, масса навески – 0,5 г, крупность – $-0,063+0,05$ мм.

Результаты измерений приведены на рисунке 19.



Давление, кПа: 1 – 0,0266; 2 – 0,065; 3 – 0,133; 4 – 0,665; 5 – и 1,33.

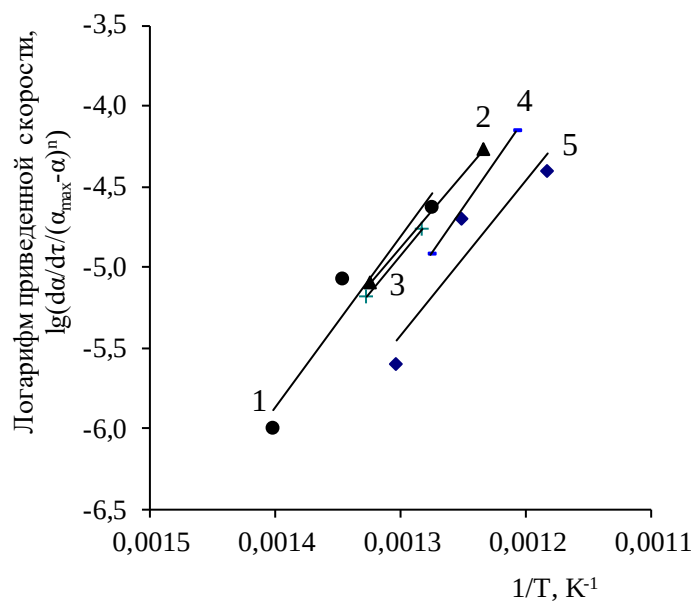
Рисунок 19 – Зависимость степени (а) убыли массы и скорости (б) разложения Cu_3AsS_4 от непрерывно повышающейся температуры опыта при различном остаточном давлении в системе

Характер кривых, полученных в политермическом режиме при различном постоянном давлении, показал, что мышьяк возгоняется из сплава в три стадии: вначале (450-550 °C) в результате разложения энаргита, затем при разложении теннантита (550-700 °C) и арсенидов меди (700-900 °C). Такая схема разложения синтетического энаргита подтверждена литературными данными, а также результатами рентгенофазового анализа.

В результате исследований установлено, что энаргит (Cu_3AsS_4) при пониженном давлении (0,0266-1,33 кПа) начинает разлагаться при температуре 370-400 °C. При этом максимальная скорость его разложения наступает при температуре 650-700 °C. При достижении температуры около 900 °C потеря массы из навески прекращается. Кажущаяся энергия активации в изучаемом диапазоне давлений составляет 173,7-208,7 кДж/моль.

Рассчитанные данные приведённой скорости разложения энаргита, с учётом доли прореагировавшего вещества к моменту замера, приведены на рисунке 20. Для расчётов взяты данные, относящиеся к температурам разложения Cu_3AsS_4 .

Видно, что в интервале температур разложения энаргита экспериментальные данные в координатах $\lg V - 1/T$ неплохо укладываются на прямые линии, которые можно описать уравнением Аррениуса.



Давление, кПа: 1 – 0,0266; 2 – 0,065; 3 – 0,133; 4 – 0,665; 5 – и 1,33.

Рисунок 20 – Зависимость логарифма скорости разложения энаргита от температуры

Найденные значения A и B для уравнения Аррениуса и рассчитанные на основании них величины кажущейся энергии активации процесса разложения лаутита приведены в таблице 5. Установлено, что в интервале давлений 0,02-1,33 кПа кажущаяся энергия разложения энаргита составляет 173,7-208,7 кДж/моль.

Таблица 5 – Кинетические параметры разложения энаргита до теннантита при различном остаточном давлении в системе

Р, кПа	t, °C	Потеря массы, %	Степень разложения, %	Порядок реакции n	Коэфф-ты ур-я $\lg[da/dt/(a_{\max}-a)^n] = -A/T+B$		Каж-ся энергия активации, кДж/моль
					A	B	
0,02	440-511	0,01-1,18	0,02-2,81	1	10582	8,9587	202,6
0,065	482-538	1,00-2,54	2,38-6,05	1	9074,5	6,9226	173,7
0,133	480-507	0,28-0,91	0,67-2,17	1	9306,4	7,1707	178,2
0,665	510-555	0-1,65	0-3,93	1	10901	9,0031	208,7
1,33	494-572	0,92-1,87	2,19-4,45	1	9683,3	7,1666	185,4

3.2.3 Герсдорфит

Эксперименты проведены в политермических условиях в интервале температур 23-1000 °С при давлении 0,026, 0,066, 0,133, 0,66 и 1,33 кПа. Масса навески составляла 0,5 г при крупности зерна $-0,063+0,05$ мм.

Результаты измерений приведены на рисунке 21.

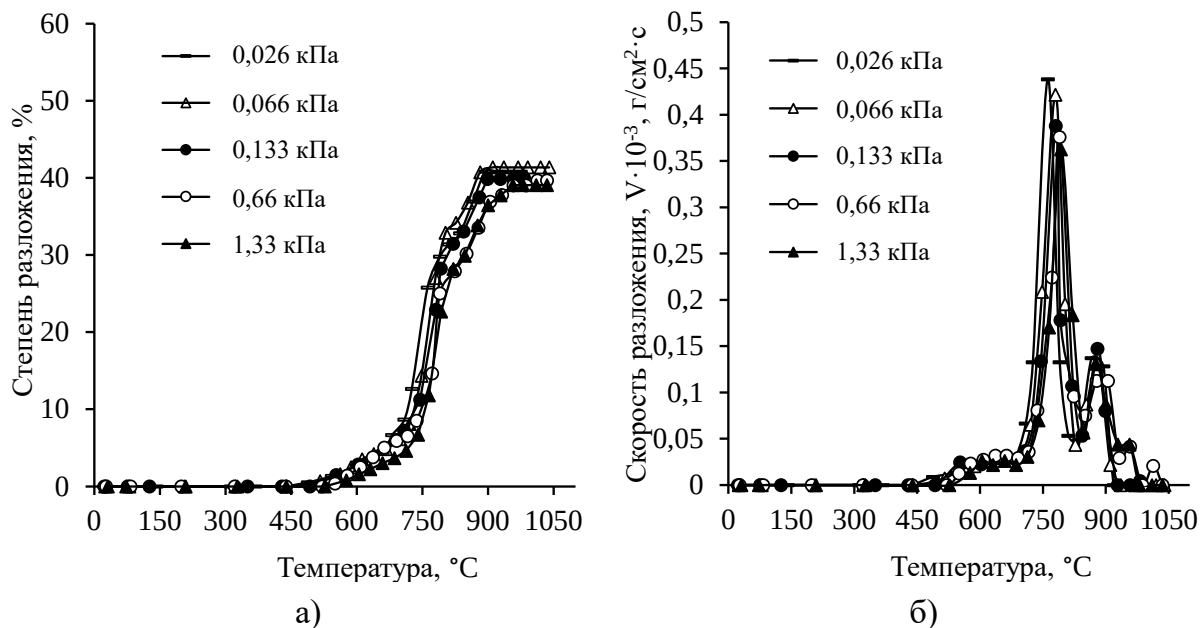


Рисунок 21 – Зависимость степени (а) и скорости (б) разложения NiAsS от непрерывно повышающейся температуры опыта при различном остаточном давлении в системе

Характер кривых (рисунок 22), полученных в политермическом режиме при различном постоянном давлении, показал, что в интервале давлений 0,026-1,33 кПа мышьяк возгоняется из сплава в три стадии: вероятно вначале (450-520 °С) происходит разложение небольшого количества NiAs₂, имеющегося в материале, затем разлагается NiAsS (720-750 °С) с образованием моноарсенида никеля (NiAs), который в свою очередь реагируя с серой образует сульфид никеля. Возгоны представлены смесью сульфидов мышьяка.

В результате исследований установлено, что синтетический герсдорфит (NiAsS) при пониженном давлении (0,026-1,33 кПа) начинает разлагаться при температуре 720-750 °С. При этом максимальная скорость его разложения наступает при температуре 760-790 °С. При достижении температуры ≈ 1000 °С потеря массы из навески прекращается.

Найденные значения A и B для уравнения Аррениуса и рассчитанные на основании них величины кажущейся энергии активации процесса разложения герсдорфита приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Кинетические параметры разложения NiAsS при $n = 1$

Р, кПа	Т, К		Степень разложения, %		Коэфф-ты ур-я $\ln[d\alpha/dt/(\alpha_{\max}-\alpha)^n] = -A/T+B$		$E_{\text{каж}},$ кДж/моль	$A \cdot 10^{-12},$ $с^{-1}$	$k \cdot 10^{-15},$ $с^{-1}$
	нач	кон	нач	кон	-E/R	lnA			
0,026	954	1035	6,64	25,78	-39269	33,385	326,325	322,168	8,0911
0,066	971	1053	6,13	27,01	-38221	31,837	317,617	68,449	1,4704
0,133	981	1054	7,22	22,88	-37862	31,231	314,633	37,327	0,5416
0,66	989	1063	6,51	25,02	-37992	31,033	315,714	30,618	0,4447
1,33	986	1066	4,59	22,68	-37549	30,441	312,032	16,932	0,2956

3.3 Определение давления диссоциации сульфоарсенидов

Из данных по зависимости скорости разложения сульфоарсенидов от температуры при разных давлениях методом точек кипения определено давление диссоциации лаутита, энаргита и герсдорфита (таблица 7, рисунок 21).

Таблица 7 – Зависимость давления диссоциации сульфоарсенидов меди и никеля от температуры

Температура			Давление (Р)	
Лаутит				
К	t, °C	1/Т	Р, кПа	lgP
653	380	0,00153	0,0266	-1,5751
665	392	0,00150	0,133	-0,8761
703	430	0,00142	0,665	-0,1772
713	440	0,00140	1,33	0,12385
793	520	0,00126	91,77	1,9627
Энаргит				
713	440	0,00140	0,0266	-1,5751
733	460	0,00136	0,065	-1,1871
748	475	0,00134	0,133	-0,8761
758	485	0,00132	0,665	-0,1772
768	495	0,00130	1,33	0,1239
Герсдорфит				
993	720	0,00101	0,02	-1,699
998	725	0,00100	0,065	-1,187
1002	729	0,00100	0,133	-0,876
1013	740	0,00099	0,665	-0,177
1023	750	0,00098	1,33	0,124

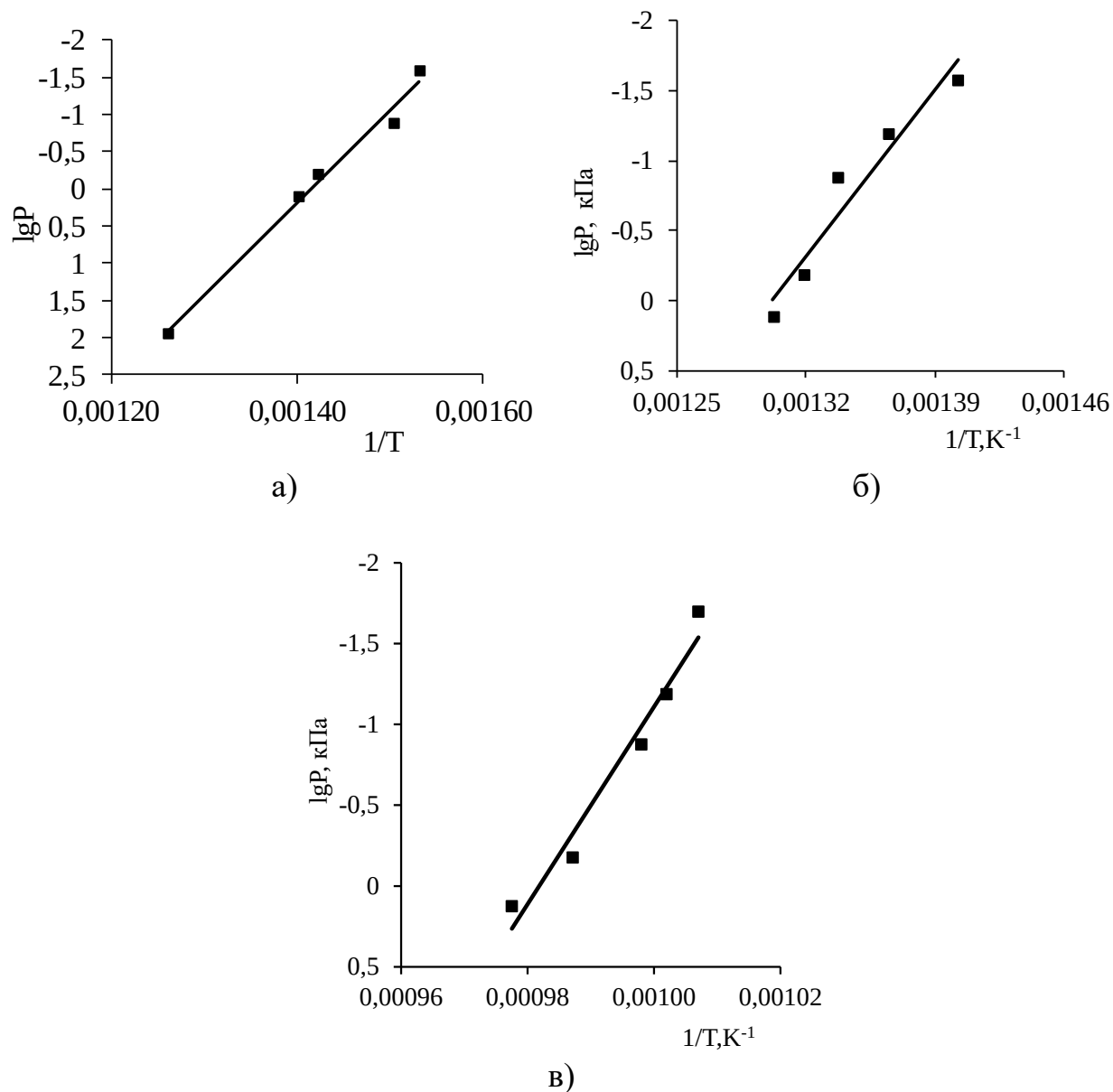


Рисунок 22 – Зависимость давления диссоциации сульфоарсенидов меди и никеля от температуры: а) лаутит; б) энаргит; в) герсдорфит

Математической обработкой данных выведены уравнения температурной зависимости давления диссоциации, которые имеют вид:

$$\text{для CuAsS: } \lg P \text{ (кПа)} = -12493/T + 17,685; \quad (17)$$

$$\text{для Cu}_3\text{AsS}_3: \lg P \text{ (кПа)} = -17137/T + 22,312; \quad (18)$$

$$\text{для NiAsS: } \lg P \text{ (кПа)} = -61043/T + 59,935; \quad (20)$$

где P – давление, кПа, T – температура, К.

4 Влияние основных параметров на возгонку мышьяка из синтетического сульфоарсенидов при пониженном давлении

4.1 Оборудование, методика и математическая модель для определения влияния основных параметров на деарсенацию

Влияние основных параметров на возгонку мышьяка из синтетического сульфоарсенидов при пониженном давлении

Экспериментальная часть выполнена термогравиметрическим способом на горизонтальной вакуумной установке. Установка состоит из электропечи Nabertherm с контроллером В-180, кварцевого реактора с фарфоровым разъёмным конденсатором для сбора возгонов, вакуумного насоса 2НВР-5ДМ. Для измерения температуры в реакционной зоне использована хромель-алюмелевая термопара (термоэлектрический преобразователь ДТПК021-1,2/0,7) с одноканальным микропроцессорным измерителем-регулятором ТРМ1. Давление измеряли манометром Мак-Леода и барометром-анероидом М110, взвешивание осуществляли на аналитических весах РА214С (Ohaus-Pioneer).

Методика проведения экспериментальной части состоит в следующем. Необходимое количество синтетического материала помещается в лодочку, которая располагается в конденсаторе для сбора возгонов. Конденсатор с навеской в лодочке помещается в кварцевый реактор. Система герметизируется, несколько раз промывается аргоном и при давлении 100 мм рт.ст. помещается в изотермическую зону предварительно нагретой до заданной температуры электропечь. После размещения реактора в изотермической зоне печи производится медленная откачка инертного газа с целью создания необходимого давления в системе. За начало опыта считается момент достижения необходимой температуры, показания которой отображаются на контроллере для контрольной термопары ХА. За продолжительность опыта считается период времени, в течение которого материал находился в печи при постоянных температуре и давлении. По истечении времени опыта реактор изымается из печи и разбирается. Лодочка с навеской материала изымается из конденсатора и взвешивается. Конденсатор разбирается и с его поверхности собирается сконденсировавшиеся возгоны по температурным зонам. Пробы изучаемого материала и возгонов направляются на рентгенофазовый и химический анализы.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия).

Математическую обработку полученных данных проводили по наиболее распространенной методике планирования экспериментов, предложенной Протодьяконовым М. М. [51] и далее развитой Малышевым В. П. [52]. При этом каждый опыт необходимо проводить при различном сочетании уровней действующих факторов, т.е. сочетания не должны повторяться. Методом

усреднения при постоянных уровнях одного фактора определяют частную зависимость от этого фактора, полученные частные зависимости обобщают в одно многофакторное уравнение. Предполагается, что характер действия каждого фактора одинаков при любых значениях других факторов. При дальнейшем развитии данной методики [52] было предложено при получении всех частных зависимостей использовать одно уравнение вида:

$$\alpha_i = \exp(k_i x_i^{n_i}), \quad (21)$$

где: α_i – искомая величина, x_i – влияющий фактор, k_i и n_i – коэффициенты.

Предполагая, что характер действия каждого фактора одинаков при любых значениях других факторов, обобщенную зависимость искомой величины от всех действующих факторов можно получить по следующей схеме:

- выбор «опорных уровней» действующих факторов примерно в середине исследуемого диапазона их изменения;
- получение частной зависимости искомой величины от какого-либо фактора при постоянных опорных значениях всех остальных факторов;
- получение частных зависимостей от других факторов;
- обобщение полученных зависимостей в одно многофакторное уравнение.

При этом имеется «опорная точка», через которую проходят все полученные зависимости. Общее количество опытов при этом сокращается. Преимуществом подобной схемы является то, что «выпадение» какой-либо точки удастся обнаружить сразу же после обработки небольшой серии опытов и можно тут же повторить эксперимент, уточнив данные.

Нами для обработки данных было использовано уравнение вида (22), позволяющего без дополнительных расчетов сделать предположение о лимитирующих стадиях процесса.

$$\alpha_i = 1 - \exp(-k_i \tau_i^{n_i}). \quad (22)$$

Представив (22) в виде (23) и дважды прологарифмировав, получаем уравнение (24), откуда по экспериментальным значениям α_i и x_i определяли коэффициенты $\ln k_i$ и n_i :

$$1 - \alpha_i = \exp(-k_i x_i^{n_i}), \quad (23)$$

$$\ln(-\ln(1 - \alpha_i)) = \ln k_i + n_i \ln x_i. \quad (24)$$

Обобщенное уравнение вида $y = \ln(-\ln(1 - \alpha))$ выглядит, как сумма частных зависимостей, уменьшенное на некоторую величину. В данном случае за вычитаемую величину принимается значение $(m-1)y_{0cp}$, где y_{0cp} – среднее значение величины y в опорной точке. С целью лучшей корреляции

экспериментальных и расчетных данных за среднее значение y берется среднее из величин, вычисленных в опорной точке по каждому частному уравнению вида (4).

Учитывая, что $y_{0cp} = (1/m)\sum y_{0i}$, обобщенное уравнение принимает вид:

$$y = \sum \ln k_i - ((m-1)/m)\sum y_{0i} + \sum n_i \ln x_i = A + \sum n_i \ln x_i, \quad (25)$$

где: $A = \sum \ln k_i - ((m-1)/m)\sum y_{0i}$, y_{0i} – значения величины y в опорной точке, вычисленные по уравнениям вида (4).

4.2 Влияние основных параметров на возгонку мышьяка из сульфоарсенидов меди и никеля

4.2.1 Лаутит

Эксперименты проведены в изотермических условиях в интервале температур 400-600 °С, давления 91,77-0,04 кПа, времени 5-40 минут. Масса навески составляла 2 г при крупности материала 0,05-0,063 мм.

В таблице 8 приведены результаты проведенных исследований по изучению влияния температуры, давления и продолжительности обработки на возгонку мышьяка из синтетического сульфоарсенида никеля (CuAsS).

Как видно, степень и скорость разложения лаутита возрастают при повышении температуры с 400 до 600 °С (5,32-50,95 % и $0,0131-0,1213 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с, соответственно). При этом степень возгонки мышьяка (α_{As}) также увеличивается, причём, при температуре 600 °С мышьяк удаляется почти нацело (98,5 %).

Рентгенофазовый анализ остатков показал, что при температуре 400-450°С материал представляет собой смесь сульфоарсенидов меди (CuAsS, Cu₁₂As₄S₁₃). При 500 °С в смеси присутствуют фазы CuAsS и теннантита (Cu₁₂As₄S₁₃), а также появляется продукт разложения теннантита – сульфид меди (Cu₂S), при этом с увеличением температуры содержание лаутита в материале понижается. В интервале температур 550-600 °С основу остатка составляют сульфиды меди (Cu₉S₅, Cu₂S), также присутствуют следы теннантита (около 1,5 %).

Понижение давления также положительно сказывается на степени и скорости разложения лаутита, а также на степень извлечения мышьяка, особенно при давлении ниже 1,33 кПа. Как видно из таблицы 8, степень возгонки мышьяка увеличивается с 10,1 до 41,2 %.

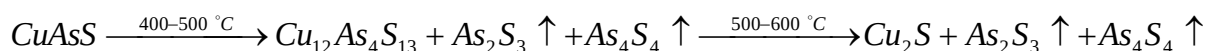
При увеличении продолжительности обработки с 5 до 40 минут степень возгонки мышьяка возрастает с 20,41 до 81,02 %, степень разложения – с 5,25 до 43,95 %, скорость разложения – с 0,0500 до $0,0682 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с.

Таблица 8 – Влияние основных параметров на возгонку мышьяка из CuAsS

Условия			Степень разложения лаутита, %	Скорость разложения, $V \cdot 10^{-3}$, г/см ² ·с	Содержание As в остатке, %	Степень возгонки мышьяка из лаутита, %
t, °C	P, кПа	τ, мин				
Влияние температуры						
400	0,133	20	5,32	0,0131	40,4	13,03
450			15,80	0,0376	36,6	29,83
500			28,65	0,0682	21,2	65,57
550			41,30	0,0983	10,5	85,97
600			50,95	0,1213	1,3	98,50
Влияние давления						
500	91,77	20	10,10	0,0241	29,3	40,04
	13,3		15,60	0,0371	26,1	49,86
	1,33		20,95	0,0419	25,8	53,57
	0,133		28,65	0,0682	21,2	65,57
	0,066		38,05	0,0906	18,7	73,63
	0,04		41,20	0,0981	15,3	79,52
Влияние продолжительности обработки						
500	0,133	5	5,25	0,0500	36,9	20,41
		10	11,70	0,0557	28,9	41,91
		20	28,65	0,0682	21,2	65,57
		30	43,95	0,0539	19,3	70,98
		40	40,00	0,0476	19,3	81,02

Суммарные возгоны от каждой серии опытов представляют собой смесь сульфидов мышьяка, оксида мышьяка (As₂O₃) обнаружено не было.

По результатам рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что лаутит при давлении 0,133 кПа и времени выдержки 20 минут разлагается в две стадии по схеме:



Математической обработкой полученных экспериментальных данных были определены коэффициенты соответствующих частных уравнений зависимости степени возгонки мышьяка из лаутита от основных факторов (таблица 9), которые были получены на основании графиков зависимости комплекса $\ln(-\ln(1-\alpha))$ от логарифма действующего фактора (рисунок 23).

Таблица 9 – Коэффициенты уравнений (25) зависимости степени возгонки мышьяка из сульфоарсенида меди (CuAsS) от различных факторов

Изменяемый фактор	Обозначение	Коэффициенты в уравнении (4)		Примечание
		$\ln k_i$	n_i	
Температура, °С	t	5,7653	8,434	$\ln x_t = \ln(t/1000)$
Давление, кПа	P	-0,0911	-0,1349	
Время, мин	τ	-2,9302	0,9574	

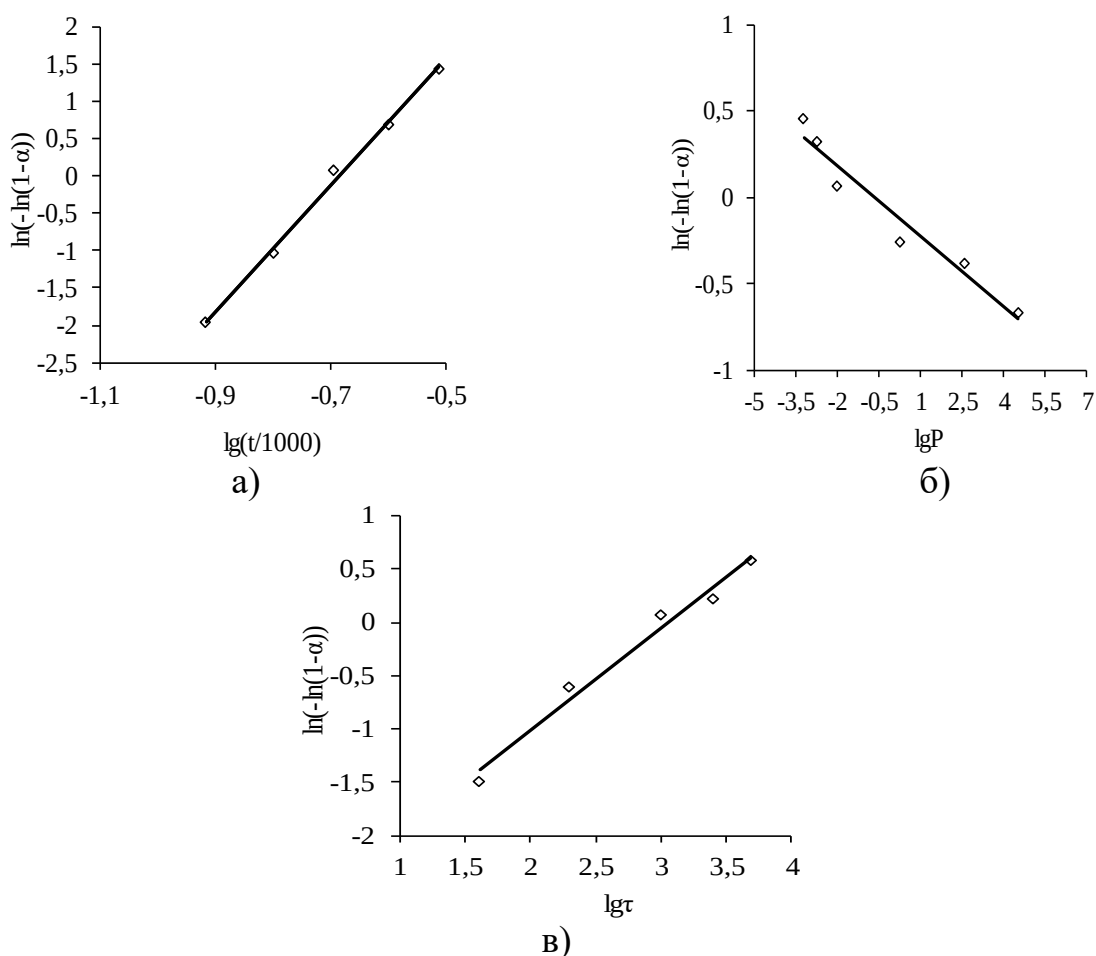


Рисунок 23 – Обработка экспериментальных данных по влиянию температуры (а), давления (б), продолжительности обработки (в) на степень возгонки мышьяка из CuAsS

За опорную точку использовано значение α при 20 мин, 0,133 кПа и 500°С.

Обобщенное многофакторное уравнение зависимости степени возгонки мышьяка от основных параметров имеет вид:

$$\ln(-\ln(1-\alpha_{As})) = 2,75 + 8,4341\ln(t/1000) - 0,1349\ln P + 0,9574\ln \tau. \quad (26)$$

В явном виде уравнение (26) имеет вид:

$$\alpha_{As} = 1 - \exp(-e^{2,75} \cdot (t/1000)^{8,4341} \cdot P^{-0,1349} \cdot \tau^{0,9574}). \quad (27)$$

Статистическая обработка свидетельствует, что величина коэффициента корреляции между вычисленными и экспериментальными значениями для степени извлечения мышьяка составляет 0,959.

4.2.2 Энаргит

Исследования проводили с синтетическим материалом, полученным спеканием стехиометрической смеси элементных компонентов.

Опыты по определению степени и скорости возгонки мышьяка из энаргита в зависимости от температуры и остаточного давления в системе в течение тридцатиминутной обработки проводились в интервале давлений 1,33-0,04 кПа и интервале температур 500-700 °С с навесками исходного материала по 2 г, крупностью зерна -0,063 +0,05 мм.

Установлено (таблица 10, рисунок 24), что при повышении температуры с 500 до 700 °С степень и скорость возгонки мышьяка возрастают (6,7-99,87 % и 0,0000121-0,0000788 г/см²·с). При этом резкое увеличение изучаемых параметров наблюдается в интервале 500-600 °С (10,7-97,91 % и 0,0000121-0,0000783 г/см²·с), затем температура не оказывает значительного влияния ввиду почти полной возгонки мышьяка. Рентгенофазовый анализ остатков показал, что энаргит разлагается с образованием теннантита (Cu₁₂As₄S₁₃), который в свою очередь разлагается до сульфидов меди. При 700 °С образец представлен только сульфидами меди.

Понижение давления также положительно сказывается на степени и скорости извлечения мышьяка из материала, особенно в интервале давлений 1,33-0,133 кПа (57,6-97,91 % и 0,000052-0,0000783 г/см²·с). При давлении ниже 0,133 кПа значительного изменения значений степени и скорости возгонки не установлено (97,12-97,3 и 0,0000783-0,000079 г/см²·с). Результаты рентгенофазового анализа остатков образцов после термической обработки показал подобную схему разложения энаргита, как при изучении влияния температуры. При этом при давлении ниже 0,133 кПа в образцах наблюдалось отсутствие мышьяксодержащих соединений.

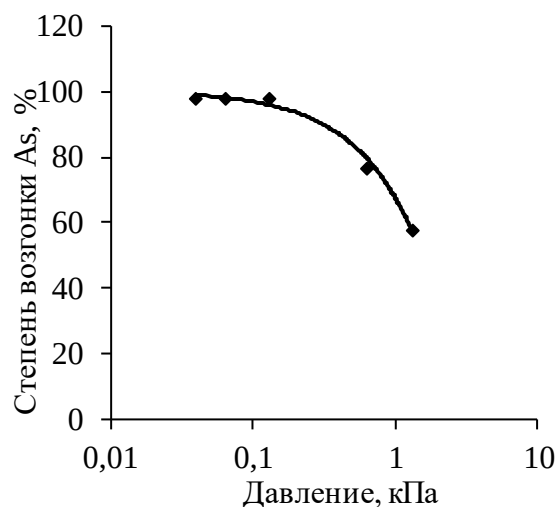
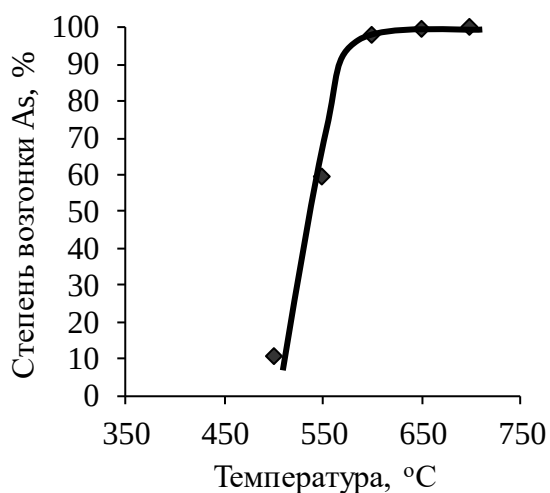
Как видно, при температуре 600 °С, давлении 0,133 кПа и времени выдержки 5 минут степень и скорость возгонки мышьяка составляют 50,85 % и 0,000036 г/см²·с, соответственно. При увеличении продолжительности выдержки до 20 минут изучаемые величины повышаются до 97,38 % и 0,000059 г/см²·с. Незначительное увеличение

степени и скорости разложения наблюдается при времени выдержки 30 минут. В огарках рентгенофазовым анализом обнаружены фазы теннантита, энаргита и сульфидов меди в разных количествах.

Таблица 10 – Кинетические параметры возгонки мышьяка из Cu_3AsS_4 в зависимости от температуры и давления

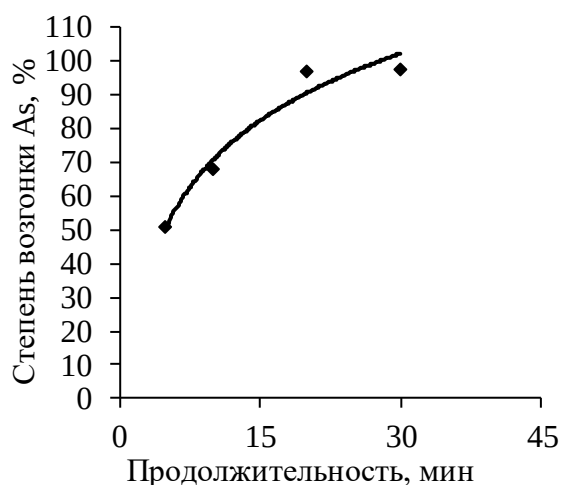
Условия			Содержание As в остатке, %	Степень возгонки As, %	Скорость возгонки As, г/см ² ·с	Фазовый состав остатка
t, °C	P, кПа	τ, мин				
Влияние температуры						
500	0,133	30	14,8	10,7	0,0000121	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃ , Cu ₃ AsS ₄ , Cu ₂ S
550			10,2	59,2	0,0000632	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃ , Cu ₃ AsS ₄ , Cu ₂ S, Cu ₇ S ₄
600			0,92	97,91	0,0000783	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃ , Cu ₃ AsS ₄ , Cu ₂ S, Cu ₇ S ₄
650			0,056	99,82	0,0000788	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃ , Cu ₂ S
700			0,048	99,84	0,0000788	Cu ₂ S
Влияние давления						
600	0,04	30	0,94	98,1	0,000079	Cu ₂ S
	0,067		0,94	98,1	0,000079	Cu ₂ S
	0,133		0,92	97,91	0,0000783	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃ , Cu ₃ AsS ₄ , Cu ₂ S, Cu ₇ S ₄
	0,665		0,78	77,0	0,000073	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃ , Cu ₃ AsS ₄ , Cu ₂ S, Cu ₇ S ₄
	1,33		10,75	57,6	0,000052	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃ , Cu ₃ AsS ₄ , Cu ₂ S, Cu ₉ S ₅
Влияние продолжительности						
600	0,133	5	10,88	50,85	0,000036	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃ , Cu ₃ AsS ₄ , Cu ₂ S, Cu ₇ S ₄
		10	6,99	68,12	0,000045	
		20	0,88	97,38	0,000059	

		30	0,92	97,91	0,000078	
--	--	----	------	-------	----------	--



а)

б)



в)

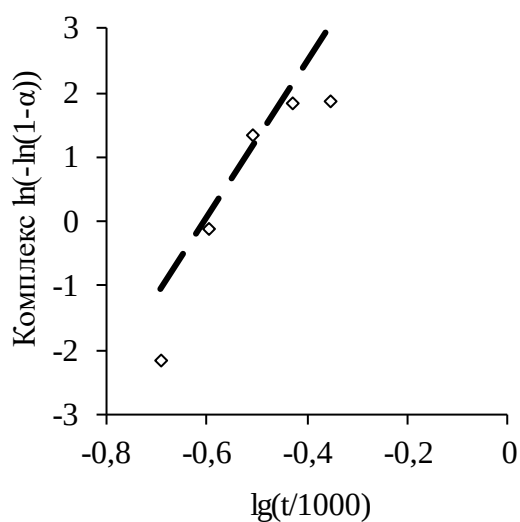
Рисунок 24 – Зависимость степени возгонки мышьяка из энаргита от температуры (а), давления (б) в системе и продолжительности процесса (в)

Суммарные возгоны от каждой серии опытов осаждались в трёх температурных зонах: в горячей и средней зонах наблюдался налёт тёмно-жёлтого цвета, в холодной зоне – светло-жёлтого цвета. Рентгенофазовый анализ показал, что сублимат представлен фазами сульфида мышьяка (As_4S_5) и элементарной серы. Белого мышьяка (As_2O_3) обнаружено не было.

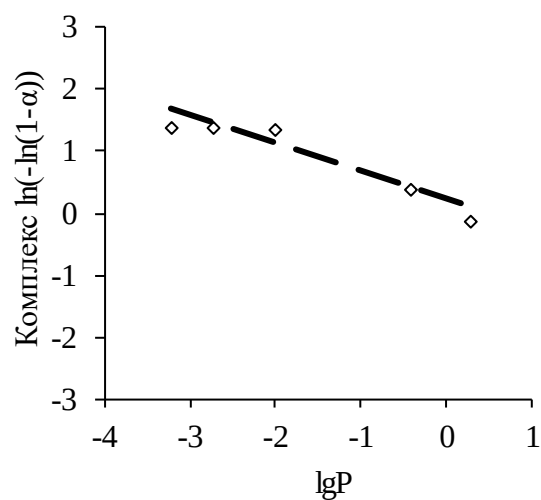
В таблице 11 приведены коэффициенты соответствующих частных уравнений зависимости степени возгонки мышьяка из лаутита от основных факторов, которые были получены на основании графиков зависимости комплекса $\ln(-\ln(1-\alpha))$ от логарифма действующего фактора (рисунок 25). За опорную точку используется значение у при 20 мин, 0,133 кПа и 600 °C.

Таблица 11 – Коэффициенты уравнений (25) зависимости степени возгонки мышьяка из энэргита от различных факторов

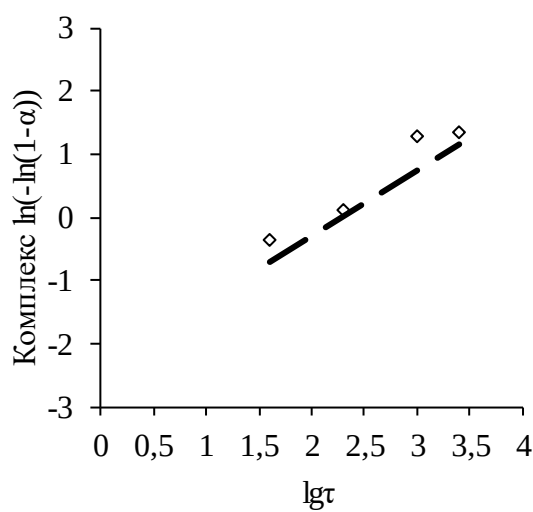
Изменяемый фактор	Обозначение	Коэффициенты в уравнении (4)		Примечание
		$\ln k_i$	n_i	
Температура, °С	t	6,8569	12,171	$\ln x_t = \ln(t/1000)$
Давление, кПа	P	0,1295	-0,4549	
Время, мин	τ	-2,0836	1,0449	



а)



б)



в)

Рисунок 25 – Обработка экспериментальных данных по влиянию температуры (а), давления (б), продолжительности обработки (в) на степень возгонки мышьяка из Cu_3AsS_4

Обобщённое многофакторное уравнение зависимости степени возгонки мышьяка от основных параметров будет иметь вид:

$$\ln(-\ln(1-\alpha_{\text{As}})) = 2,9 + 12,171\ln(t/1000) + 0,1295\ln P - 2,0836\ln \tau. \quad (28)$$

В явном виде уравнение (6) имеет вид:

$$\alpha_{\text{As}} = 1 - \exp(-e^{2,9} \cdot (t/1000)^{12,171} \cdot P^{0,1295} \cdot \tau^{-2,0836}). \quad (29)$$

Статистическая обработка свидетельствует, что величина коэффициента корреляции между вычисленными и экспериментальными значениями для степени извлечения мышьяка составляет 0,9.

4.2.3 Герсдорфит

Опыты по определению степени и скорости возгонки мышьяка из герсдорфита в зависимости от температуры и остаточного давления в системе в течение тридцатиминутной обработки проводились в интервале давлений 1,33-0,04 кПа и интервале температур 500-900 °С с навесками исходного материала по 2 г, крупностью зерна $-0,063+0,05$ мм.

Установлено (таблица 12, рисунок 26), что при повышении температуры с 500 до 900 °С степень и скорость возгонки мышьяка возрастают (10,395-67,787 % и 0,0000138-0,0000827 г/см²·с). При этом резкое увеличение изучаемых параметров наблюдается в интервале 500-800 °С (10,395-66,584 % и 0,0000138-0,0000782 г/см²·с), затем температура не оказывает значительного влияния ввиду образования арсенидов никеля ($\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ и Ni_5As_2), для разложения которых необходимы более высокие температуры либо добавление сульфидизатора. Рентгенофазовый анализ остатков показал, что герсдорфит разлагается с образованием моноарсенида никеля (NiAs), который в свою очередь при температурах выше 700 °С разлагается до арсенидов $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ и Ni_5As_2 .

Понижение давления также положительно сказывается на степени и скорости извлечения мышьяка, особенно при давлении ниже 0,133 кПа.

Увеличение продолжительности выдержки навески (с 5 до 40 °С) и снижение толщины слоя (массы) навески (с 8 до 1 г) способствует повышению степени и скорости возгонки мышьяка.

В огарках рентгенофазовым анализом обнаружены фазы NiAsS и NiAs в разных количествах.

Суммарные возгоны от каждой серии опытов осаждались в трёх температурных зонах. Рентгенофазовый анализ показал, что сублимат представлен фазами сульфидов мышьяка и элементной серы. Белого мышьяка (As_2O_3) обнаружено не было.

Таблица 12 – Кинетические параметры возгонки мышьяка из NiAsS в зависимости от температуры и давления

Условия				Содержание As в остатке, %	Степень возгонки As, %	Скорость возгонки As, г/см ² ·с
t, °C	P, кПа	τ, мин	m, г			
Влияние температуры						
500	0,133	30	2	43,48	10,395	0,0000138
600				39,77	18,832	0,0000156
700				33,94	46,124	0,0000568
750				28,21	56,905	0,0000622
800				24,72	66,584	0,0000782
850				23,91	68,552	0,0000815
900				24,72	67,787	0,0000827
Влияние давления						
600	0,0399	30	2	38,42	22,353	0,0000174
	0,0665			39,23	20,325	0,0000165
	0,133			39,77	18,832	0,0000156
	0,665			40,84	13,351	0,0000082
	1,33			41,38	11,427	0,0000065
Влияние продолжительности обработки						
600	0,13	5	2	39,77	14,169	0,0000296
		10		39,33	15,293	0,0000160
		20		39,10	16,653	0,0000110
		30		39,77	18,832	0,0000156
		40		39,90	19,229	0,0000128
Влияние массы навески						
600	0,13	30	1	39,77	20,108	0,0000093
			2	39,77	18,832	0,0000156
			4	39,92	15,832	0,0000189
			6	39,87	13,865	0,0000142
			8	39,83	13,015	0,0000069

В таблице 13 приведены коэффициенты соответствующих частных уравнений зависимости степени возгонки мышьяка из герсдорфита от основных факторов, которые были получены на основании графиков зависимости комплекса $\ln(-\ln(1-\alpha))$ от логарифма действующего фактора (рисунок 27).

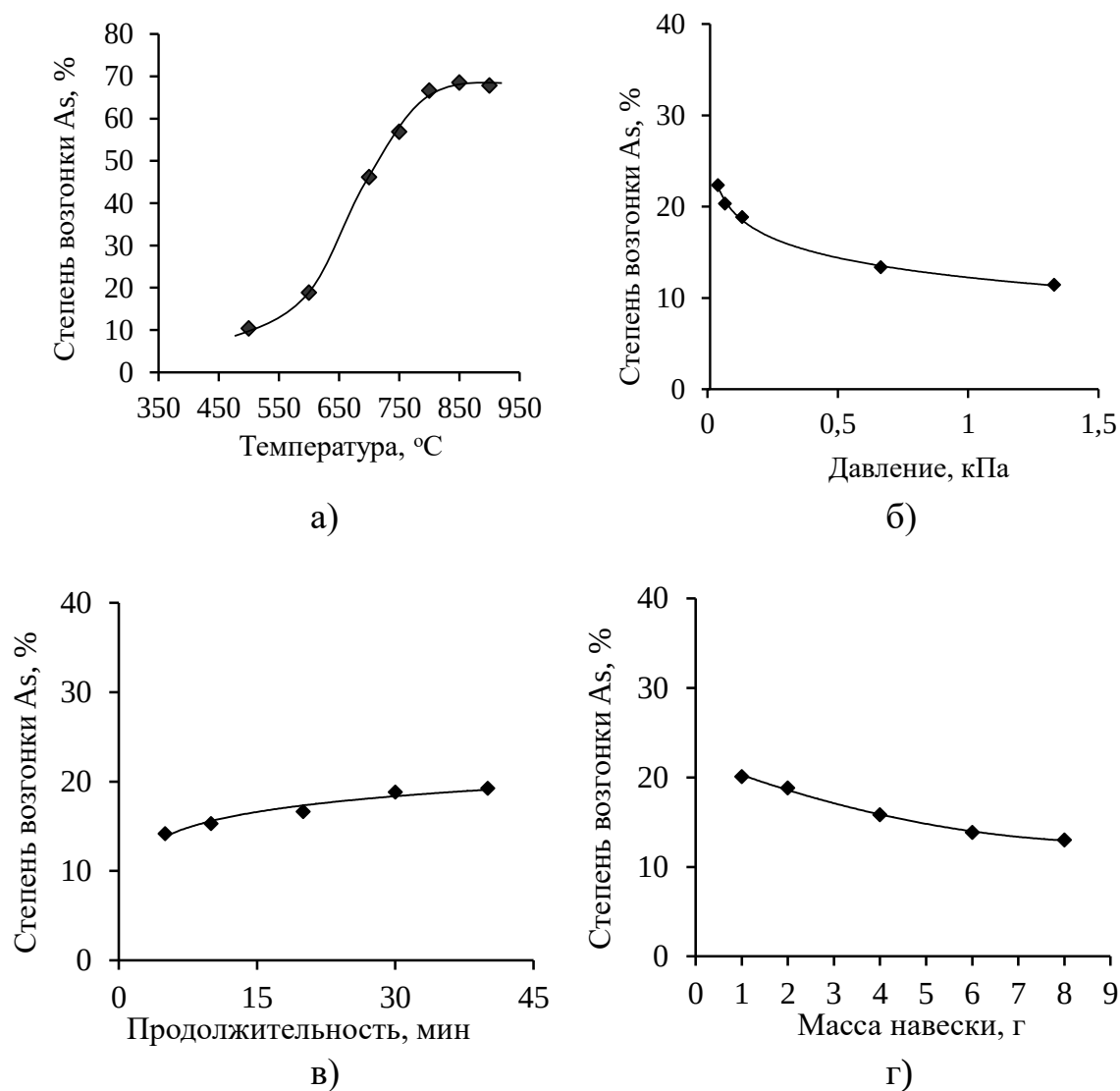


Рисунок 26 – Зависимость степени возгонки мышьяка из NiAsS от температуры (а), давления (б), продолжительности опыта (в) и массы навески (г)

Таблица 13 – Коэффициенты уравнений зависимости степени возгонки мышьяка из герсдорфита от различных факторов

Изменяемый фактор	Обозначение	Коэффициенты		Примечание
		$\ln k_i$	n_i	
Температура, °C	t	0,8974	4,4239	$\ln x_t = \ln(t/1000)$
Давление, кПа	P	-2,0330	-0,2093	
Время, мин	τ	-2,1671	0,1677	
Масса, г	m	-1,4529	-0,2398	

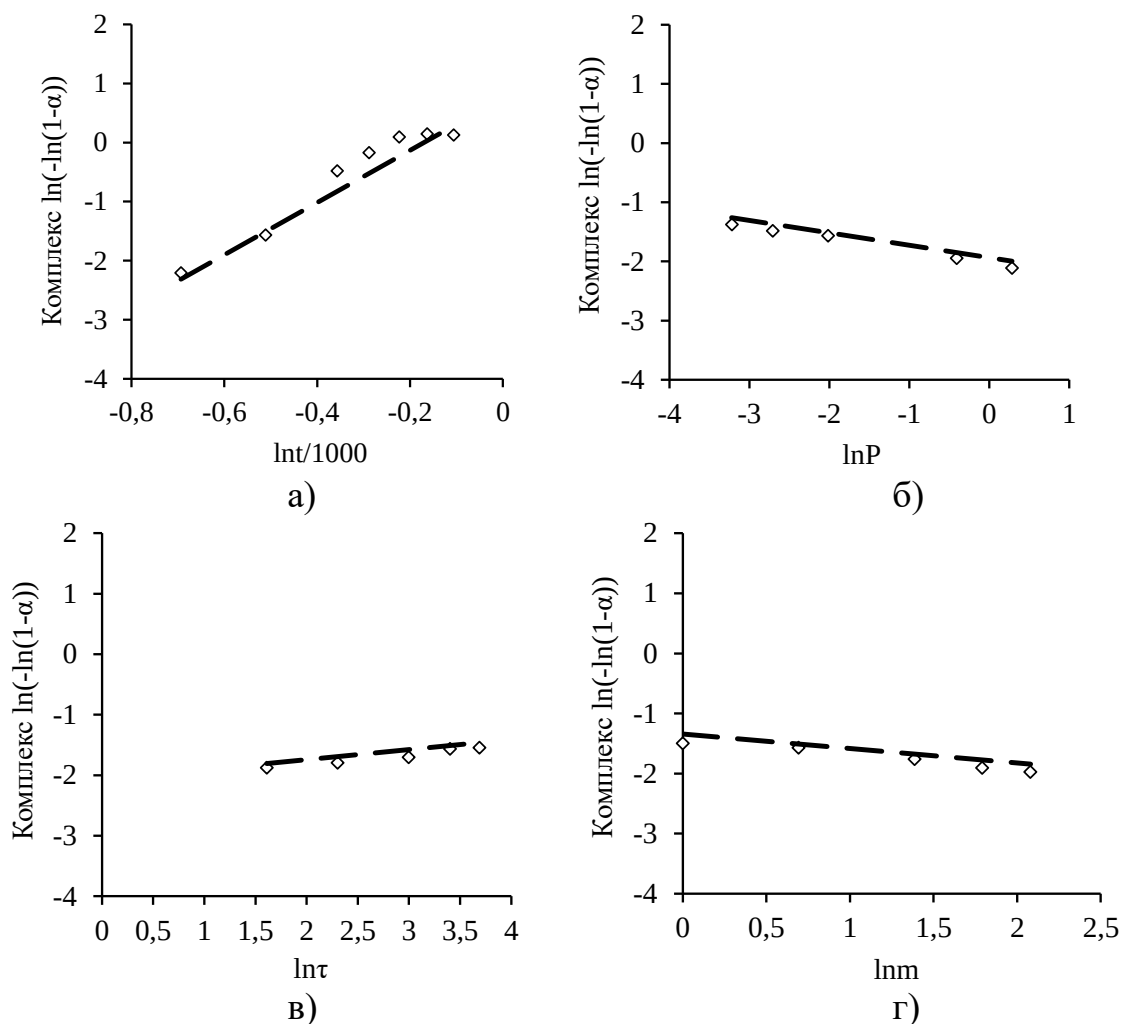


Рисунок 27 – Обработка экспериментальных данных по влиянию температуры (а), давления (б), продолжительности обработки (в) и массы навески (г) на степень возгонки мышьяка из NiAsS

За опорную точку используется значение α при продолжительности 30 мин, давлении 0,133 кПа, температуре 600 °С и массе 2 г.

Таким образом, обобщённое многофакторное уравнение зависимости степени возгонки мышьяка от основных параметров имеет вид:

$$\ln(-\ln(1-\alpha_{As})) = 0,08 + 4,421\ln(t/1000) - 2,09\ln P - 1,59\ln \tau - 2,27\ln m \quad (30)$$

или явном виде:

$$\alpha_{As} = 1 - \exp(-e^{0,08} \cdot (t/1000)^{4,421} \cdot P^{-2,09} \cdot \tau^{-1,59} \cdot m^{-2,27}). \quad (31)$$

Статистическая обработка свидетельствует, что величина коэффициента корреляции между вычисленными и экспериментальными значениями для степени извлечения мышьяка составляет 0,96.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы. С целью создания теоретических основ экологически безопасных вакуумных технологий переработки мышьяк-содержащих промпродуктов исследовано термическое поведение синтетических сульфоарсенидов меди (CuAsS , Cu_3AsS_4) и никеля (NiAsS), полученных спеканием стехиометрических смесей элементных компонентов в эвакуированных кварцевых ампулах, при пониженном давлении. Рентгенофазовым анализом было определено, что фаза лаутита, энаргита или герсдорфита является основой синтезированного материала.

Методом точек кипения определено давления диссоциации CuAsS , Cu_3AsS_4 , NiAsS в зависимости от температуры, описываемое уравнениями: $\lg P \text{ (кПа)} = -12493/T + 17,685$, $\lg P \text{ (кПа)} = -17137/T + 22,312$ и $\lg P \text{ (кПа)} = -61043/T + 59,935$, соответственно.

Термогравиметрическим методом с использованием модифицированного уравнения неизотермической кинетики рассчитаны кинетические параметры процессов разложения сульфоарсенидов меди и никеля. Так, кажущаяся энергия активации в зависимости от давления (0,026-1,33 кПа) изменяется в диапазоне: для CuAsS – 144,4-335,1 кДж/моль; для Cu_3AsS_4 – 173,7-208,7 кДж/моль, для NiAsS – 326,33-312,03 кДж/моль. Начало разложения изучаемых соединений при давлении 0,266 кПа отмечено при температурах, °С: 380, 370 и 720; для лаутита, энаргита и герсдорфита, соответственно.

В изотермических условиях определено влияние основных факторов на степень возгонки мышьяка, составлены частные и на их основе обобщенные многофакторные уравнения, позволяющие определить оптимальные параметры процесса:

- для CuAsS $\alpha_{\text{As}} = 1 - \exp(-e^{2,75 \cdot (t/1000)^{8,4341} \cdot P^{-0,1349} \cdot \tau^{0,9574}})$;
- для Cu_3AsS_4 $\alpha_{\text{As}} = 1 - \exp(-e^{2,9 \cdot (t/1000)^{12,171} \cdot P^{0,1295} \cdot \tau^{-2,0836}})$;
- для NiAsS $\alpha_{\text{As}} = 1 - \exp(-e^{0,08 \cdot (t/1000)^{4,421} \cdot P^{-2,09} \cdot \tau^{-1,59} \cdot m^{-2,27}})$.

Рентгенофазовым анализом определено, что процесс разложения лаутита и энаргита сопровождается образованием теннантита, который в свою очередь разрушается до сульфидов меди. Продуктом реакции разложения герсдорфита же является моноарсенид никеля (NiAs), который разрушается до низших арсенидов ($\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ и Ni_5As_2). Для наиболее полного извлечения мышьяка из NiAsS необходимо использовать более высокие температуры или сульфидирование.

Возгоны представляют собой смесь малотоксичных сульфидов мышьяка, которые в дальнейшем возможно использовать с целью получения элементного мышьяка или захоранивать в земляных котлованах без организации спецзахоронений.

Оценка полноты решения поставленных задач. Запланированный объём работ выполнен полностью в соответствии с календарным планом.

Разработка рекомендаций по конкретному использованию результатов НИР. Полученные данные могут быть использованы для совершенствования вакуумных технологий переработки шпейз свинцового производства и медно-мышьяковых шламов, получающихся при очистке электролита при рафинировании меди.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Полученные данные носят справочный характер и позволяют составить рекомендации для разработки и оптимизации экологически безопасных вакуумных технологий извлечения мышьяка из промпродуктов медного производства в виде его малотоксичных соединений, подлежащих дальнейшей переработке на получение товарного мышьяка или захоронению в земляных котлованах без организации спецзахоронений.

Оценка научно-технического уровня выполненной НИР в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Выполненная работа соответствует современному научно-техническому уровню. Полученные данные вносят определённый вклад в теорию и практику производства тяжёлых цветных металлов при переработке мышьяксодержащего минерального и техногенного сырья.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Медиханов Д. Г., Алипбергенов М. К., Исабаев С. М., Кузгибекова Х. М. Теория и практика удаления мышьяка при производстве меди. – Караганда: Карагандинская полиграфия, 2003. – 240 с.
- 2 Копылов В. К., Каминский Ю. Д. Мышьяк. – Новосибирск: Сиб. унив., 2004. – 367 с.
- 3 Исабаев С. М., Кузгибекова Х. М., Мильке Э. Г. Вывод мышьяка в нетоксичной форме из медно-мышьяковистого шлама // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. – № 7. – С. 74-76.
- 4 Нестеров В. Н., Исакова Р. А. Переработка шпейзы методом возгонки под вакуумом // Известия АН КазССР. Сер. металлургия и обогащение. – 1958. – Вып. 3. – С. 53-60.
- 5 Исакова Р. А., Нестеров В. Н., Челохсаев Л. С. Основы вакуумной пиротермии полиметаллического сырья. – Алма-Ата: Наука, 1973. – 255 с.
- 6 Храпунов В. Е., Исакова Р. А. Переработка упорных золотомышьяковых концентратов с применением вакуума. – Алматы: Гылым, 2002. – 266 с.
- 7 Рцхиладзе В. Г. Мышьяк. – М.: Металлургия, 1969. – 189 с.
- 8 Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Кобальт и никель. – М.: Наука, 1975. – 215 с.
- 9 Копылов В.К., Каминский Ю.Д. Мышьяк. – Новосибирск: Сиб.унив., 2004. – 367 с.
- 10 Полювянный И.Р., Демченко Р.С. Электроплавка медных шликеров. Алма-Ата: Наука КазССР, 1967. – 181 с.
- 11 Исабаев С.М. О выводе мышьяка из технологических процессов в сульфидной форме //Тезисы докл. II Всес. совещ. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. – Караганда, 1982. – С. 283.
- 12 <http://www.mindat.org/gm/2348>
- 13 <http://www.mindat.org/min-2348.html>
- 14 Савчук.С.В. Типоморфные признаки и условия формирования платиноидоносной малосульфидной минерализации геранского массива автономных анортозитов (Дальний Восток). //Труды 9 Междунар. симпозиума «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск (Россия), 2005. – С. 111-113.
- 15 Минералы Казахстана: (Сложные сульфиды, селениды, теллуриды) / гл. редактор Х. А. Беспяев. – Алма-Ата: Гылым, 1990. – 224 с.
- 16 Rikel M., Harmelin M., Prince A. Arsenic-Copper-Sulfur // Ternary Alloys. – 1994. – Vol. 11 – P. 109-127.
- 17 Raghavan V. As-Cu-Fe-S (Arsenic-Copper-Iron-Sulfur) // Journal of phase equilibria and diffusion. – 2004. – Vol. 25, № 5. – P. 455-457.

- 18 Cambi L., Elli, M. Processi idrotermali, sintesi di solfosali da ossidi di metalli e metalloidi, nota II – cuprosolfoantimoniti // *La Chimica E L'Industria*. – 1965. – Vol. 47, № 2. – P. 136- 147.
- 19 F. Tesfaye Firdu, P. Taskinen. Thermodynamics and phase equilibria in the (Ni, Cu, Zn)-(As, Sb, Bi)-S systems at elevated temperatures (300-900 °C). – Aalto: Multiprint Oy, 2010. – 60 p.
- 20 Maske S., Skinner B.J. Studies of the sulsosalts of copper I. Phase and phase relations in the system Cu-As-S // *Economic Geology*. – 1971. – V. 66. – P. 901-918.
- 21 Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. – М.: Сов. Радио, 1968. – 267 с.
- 22 Wernick J.N., Benson E.E. New semiconducting ternary compounds // *J. phys. chem. solids*. – 1957. – V.8, № 3. – P.157-159.
- 23 Weil R., Hocart R. The crystal structure of lautite // *C. R. séances acad. Sci.* – 1939. – Vol. 209. – P. 444-448.
- 24 Müller A., Blachnik R. Reactivity in the system copper/arsenic/sSulfur II. The formation of CuAsS, (Lautite) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2003. – Vol. 629. – P. 1833 – 1838.
- 25 Kulpe S. Die Kristallstruktur des Lautit // *Fortschr. Mineral.* – 1961. – Vol. 39. – 332-337.
- 26 Marumo F., Nowaski W. The crystal structure of lautite and of sinnerite, a new mineral from the lengenbach Quarry // *Schweiz. mineral. petrog. mitt.* –1964. – Vol. 44. – P. 439-454.
- 27 Hietanen, P. Epäpuhtaussulfidisysteemien tasapainot ja termodynamiikka sekä Ag-Te-systeemin tutkiminen emf-tekniikalla. Diplomityö. – Aalto: Multiprint Oy, 2010. – 66 p.
- 28 Ronald Frost B. Partial melting of sulfide ore deposits during medium and high-grade metamorphism // *The canadian mineralogist*. – 2002. – Vol. 40. – P. 1-18.
- 29 Akberdin A., Kuzgibekova Kh., Konuzov U., Kim A., Medikhanov D. Pirometallurgical elimination of arsenic from copper with a calcium flux. //The Herman Schwarze Symposium on Copper Pyrometallurgy Santiago. – Chile. – P. 141-148.
- 30 Kurz G., Blachnic R. New aspects of the sysem Cu-As-S // *J. less-common met.* – 1989. – Vol. 155. – P. 1-8.
- 31 Кузгибекова Х., Мильке Э.Г., Исабаев С.М., Полукаров А.Н. Термо-аналитическое исследование тиарсенитов меди //Комплексное использование минерального сырья. – 1987. – № 8. – С. 57-61.
- 32 Исабаев С.М., Пашинкин А.С., Мильке Э.Г., Жамбеков М.И. Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1986. – 184 с.
- 33 Абрамов А.С., Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Молдабаев М., Требухов С.А. Скорость разложения теннантита в вакууме //Химический журнал Казахстана. – 2005. – № 2. – С. 29-37.

- 34 Исакова Р.А., Храпунов В.Е., Абрамов А.С., Шендяпин А.С., Требухов С.А. Давление диссоциации теннантита // Комплексное использование минерального сырья. – 2005. – № 2. – С. 47-50.
- 35 Yund R. A. The system Ni-As-S: Phase relations and mineralogical significance // American Journal of Science. – 1962. – Vol. 260. – P. 761-782.
- 36 Ермаков И.Г. Исследование, разработка и внедрение технологии электроплавки техногенного никельсодержащего сырья: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.16.02) / Ермаков Игорь Геннадьевич. – Санкт-Петербург, 2002. – 28 с.
- 37 Цымбулов Л.Б. Совершенствование существующих и разработка новых пирометаллургических технологий переработки никельсодержащего сырья: автореф. дис. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук (05.16.02) / Цымбулов Леонид Борисович. – Санкт-Петербург, 2004. – 48 с.
- 38 Asensio J., Sabatier G. Analyse thermique différentielle de quelques minéraux sulfurés et arséniés de fer, nickel et cobalt // Bull. Soc. franc. Miner. Crist. – 1958. – Vol. 81, № 1. – P. 12-15.
- 39 Maurel C. Mechanism of transformation of alloclasite into cobaltite // Bull. Soc. franc. Miner. Crist. – 1964. – Vol. 87, № 3. – P. 377-385.
- 40 Шляпкина Е. Н., Берг Л. Г. Термоаналитические характеристики некоторых сульфидов и сульфидных минералов // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1970. – Т. 13, № 6. – С. 831-836.
- 41 Шляпкина Е. Н. Термографическая характеристика сульфидных минералов: Автореф. ... к. т. н.: 05.16.02. – Казань, 1972. – 23 с.
- 42 Berg L. G., Shlyapkina E. N. Characteristic features of sulphide mineral DTA // Thermal. Anal. – 1975. – V. 8. – P. 417-426.
- 43 Чунаева В. Д., Мулдагалиева Ф. А., Исабаев С. М. и др. Термическая устойчивость сульфоарсенидов Fe, Ni и Co // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. – Караганда: 1986. – С. 212.
- 44 Чунаева В. Д., Мулдагалиева Ф. А., Исабаев С. М. и др. Термическая устойчивость и кинетика разложения сульфоарсенида никеля // Комплекс. использ. минер. сырья. – 1990. – № 1. – С. 76-79.
- 45 Ерцева Л. Н., Цымбулов Л. Б. О превращениях арсенидов и сульфоарсенидов железа, никеля, кобальта при термическом воздействии в различных средах (обзор) // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, Вып. 10 – С 1585-1592.
- 46 Caillere S., Avias J. Falgueirettes J. Sur un nouvel, arseniure de nickel (Ni_2As). L'arcelite // Bull. Soc. franc. Miner. Crist. – 1961. – V. 84, № 1. – P. 9-12.
- 47 Исабаев С.М., Кузгибекова Х.М., Полукаров А.Н Термическая устойчивость тиоарсенидов меди и взаимодействие халькозина с трисульфидом мышьяка. – Караганда, 1980. – Деп. в ВИНТИ 8.12.80, № 5161-80 Деп.

48 Гасанова З.Т. Алиев З.С., Юсипов Ю.А., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе Cu-Cu₂S-As // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 8. – С. 1238-1242.

49 Müller A., Blachnik R. Reactivity in the system copper/arsenic/sulfur I. The formation of Cu₃AsS₄, enargite // *Thermochimica Acta*. – 2002. – Vol. 387. – P. 153-171.

50 Robert R. Seal. Heat capacity and entropy at the temperatures 5 K to 720 K and thermal expansion from the temperatures 298 K to 573 K of synthetic enargite (Cu₃AsS₄) // *J. Chem. Thermodynamics*. – 1996. – № 28. – P. 405-412.

51 Протоdjяконов М.М., Тедер Р.И. Методика рационального планирования экспериментов. М.: Наука, 1970. – 76 с.

52 Малышев В.П. Вероятностно-детерменированное планирование эксперимента. Алма-Ата: Наука, 1981. – 118 с.

Приложение А

УДК 669.775'778'3'24.046-984

А. В. Ниценко, Н. М. Бурабаева, С. А. Требухов, Б. Б. Болатбеков*

Институт металлургии и обогащения, Satbayev University,

Республика Казахстан, 050010, Алматы, ул. Шевченко, 29/133

*e-mail: alina.nitsenko@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ВОЗГОНКУ МЫШЬЯКА ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО СУЛЬФОАРСЕНИДА МЕДИ (CuAsS) ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Резюме. Одним из эффективных способов извлечения мышьяка является термическая обработка в вакууме. Для создания и совершенствования экологически безопасных технологий переработки мышьякосодержащего сырья необходимо получение данных о термическом поведении характерных для данного материала мышьякосодержащих соединений. В работе приведены результаты экспериментального изучения влияния основных параметров на возгонку мышьяка из синтетического лаутита, являющегося аналогом одного из распространенных сульфидов меди в природе. Экспериментальная часть выполнена термогравиметрическим способом в изотермических условиях. На основании полученных данных с использованием методики планирования экспериментов, предложенной Протодяконовым М. М. и далее развитой Малышевым В. П. Установлено, что на степень возгонки мышьяка положительно сказывается, кроме повышения температуры и понижения давления, увеличение продолжительности выдержки. На основании результатов рентгенофазового анализа установлено, что синтетический аналог природного соединения CuAsS (лаутит) при давлении 0,133 кПа и времени выдержки 20 минут разлагается в две стадии. При температуре 345–445 °C в результате разложения лаутита образуется теннантит, который далее при температуре 595–725 °C разлагается до сульфида меди, при этом возгоны представляют собой сплав сульфидов мышьяка. На основании полученных частных уравнений зависимости степени возгонки мышьяка от основных параметров было составлено многофакторное уравнение, позволяющее определить оптимальные параметры для высокой степени извлечения мышьяка из CuAsS с разрушением до сульфидов меди и мышьяковистых возгонов.

Ключевые слова: лаутит, мышьяк, температура, пониженное давление, деарсенация.

Введение. Значительную часть мировых запасов сырья представляют мышьяково-полиметаллические месторождения [1–4], в рудах которых мышьяк содержится, как правило,

в виде сульфоарсенидов, которые в процессе обогащения переходят в концентрат и при отсутствии предварительной стадии деарсенации далее распределяются по всем продуктам металлургического передела, что ухудшает качество продукции и условия труда работников предприятий. Но, несмотря на большое количество разработанных технологий, исследования в области создания новых и совершенствования существующих технологий переработки мышьяк-содержащего сырья являются актуальными и в настоящее время [5-9].

Одним из эффективных и экологически безопасных способов извлечения мышьяка является предварительная вакуумная пиротермическая селекция, основанная на высокой летучести паров мышьяка и его сульфидов [10, 11]. Следует отметить, что осуществление возгонки в вакууме позволяет снизить температуру процесса, уменьшить затраты на утилизацию и захоронение отходов, улучшить условия труда персонала предприятия и экологическую обстановку в регионе [12, 13].

Поэтому создание физико-химических основ, в целом, и изучение механизмов и закономерностей разложения характерных для сырья соединений, в частности, представляет научный интерес как для разработки и совершенствования технологий, так и для пополнения справочных данных.

Лаутит (CuAsS) наряду с теннантитом ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) и энаргитом (Cu_3AsS_4) является одним из распространенных соединений в составе медных мышьяковых руд и концентратов.

Анализ доступной научно-технической литературы показал, что довольно неплохо изучена термическая устойчивость таких мышьяковистых соединений меди, как $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$, Cu_3AsS_8 , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ в нейтральной атмосфере и при пониженном давлении [14-16], также имеются сведения о термическом поведении арсенидов меди [17]. Сведений же о термическом поведении CuAsS в условиях как атмосферного, так и пониженного давления, нами не обнаружено. Работы, в которых объектом исследований является лаутит, посвящены, в основном, определению его кристаллохимических параметров [18-20].

Целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование влияния основных факторов на степень возгонки мышьяка из синтетического лаутита при пониженном давлении.

Экспериментальная часть. Синтетический сульфоарсенид меди получен методом спекания в эвакуированных кварцевых ампулах стехиометрической смеси элементарных компонентов (медь, мышьяк, сера). Результаты рентгенофазового анализа показали, что полученный материал содержит монофазу лаутита (98,2 %).

Экспериментальная часть выполнена термогравиметрическим способом на горизонтальной вакуумной установке. Установка состоит из электропечи Nabertherm с контроллером В-180, кварцевого реактора с фарфоровым разъемным конденсатором для сбора возгонов, вакуумного насоса 2НВР-5ДМ. Для измерения температуры в реакционной зоне

использована хромель-алюмелевая термопара (термоэлектрический преобразователь ДТПК021-1,2/0,7) с одноканальным микропроцессорным измерителем-регулятором ТРМ1. Давление измеряли манометром Мак-Леода и барометром-анероидом М110, взвешивание осуществляли на аналитических весах РА214С (Ohaus-Pioneer).

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия).

Эксперименты проведены в изотермических условиях в интервале температур 400-600 °С, давления 91,77-0,04 кПа, времени 5-40 минут. Масса навески составляла 2 г при крупности материала 0,05-0,063 мм.

Математическую обработку полученных данных проводили по наиболее распространенной методике планирования экспериментов, предложенной Протодяконовым М. М. [21] и далее развитой Малышевым В. П. [22]. При этом каждый опыт необходимо проводить при различном сочетании уровней действующих факторов, т.е. сочетания не должны повторяться. Методом усреднения при постоянных уровнях одного фактора определяют частную зависимость от этого фактора, полученные частные зависимости обобщают в одно многофакторное уравнение. Предполагается, что характер действия каждого фактора одинаков при любых значениях других факторов. При дальнейшем развитии данной методики [23] было предложено при получении всех частных зависимостей использовать одно уравнение вида:

$$a_i = \exp(k_i x_i^{n_i}), \quad (1)$$

где: a_i – искомая величина, x_i – влияющий фактор, k_i и n_i – коэффициенты.

Предполагая, что характер действия каждого фактора одинаков при любых значениях других факторов, обобщенную зависимость искомой величины от всех действующих факторов можно получить по следующей схеме:

- выбор «опорных уровней» действующих факторов примерно в середине исследуемого диапазона их изменения;
- получение частной зависимости искомой величины от какого-либо фактора при постоянных опорных значениях всех остальных факторов;
- получение частных зависимостей от других факторов;
- обобщение полученных зависимостей в одно многофакторное уравнение.

При этом имеется «опорная точка», через которую проходят все полученные зависимости. Общее количество опытов при этом сокращается. Преимуществом подобной схемы является то, что «выпадение» какой-либо точки удастся обнаружить сразу же после обработки небольшой серии опытов и можно тут же повторить эксперимент, уточнив данные.

Нами для обработки данных было использовано уравнение вида (2), позволяющего без дополнительных расчетов сделать предположение о лимитирующих стадиях процесса.

$$\alpha_i = 1 - \exp(-k_i \tau_i^{n_i}). \quad (2)$$

Представив (2) в виде (3) и дважды прологарифмировав, получаем уравнение (4), откуда по экспериментальным значениям α_i и x_i определяли коэффициенты $\ln k_i$ и n_i

$$1 - \alpha_i = \exp(-k_i x_i^{n_i}), \quad (3)$$

$$\ln(-\ln(1 - \alpha_i)) = \ln k_i + n_i \ln x_i, \quad (4)$$

Обобщенное уравнение вида $y = \ln(-\ln(1 - \alpha))$ выглядит, как сумма частных зависимостей, уменьшенное на некоторую величину. В данном случае за вычитаемую величину принимается значение $(m-1)y_{0cp}$, где y_{0cp} – среднее значение величины y в опорной точке. С целью лучшей корреляции экспериментальных и расчетных данных за среднее значение y берется среднее из величин, вычисленных в опорной точке по каждому частному уравнению вида (4).

Учитывая, что $y_{0cp} = (1/m) \sum y_{0i}$, обобщенное уравнение принимает вид:

$$y = \sum \ln k_i - ((m-1)/m) \sum y_{0i} + \sum n_i \ln x_i = A + \sum n_i \ln x_i, \quad (5)$$

где: $A = \sum \ln k_i - ((m-1)/m) \sum y_{0i}$, y_{0i} – значения величины y в опорной точке, вычисленные по уравнениям вида (4).

Результаты и их обсуждение. В таблице 1 приведены результаты проведенных исследований по изучению влияния температуры, давления и продолжительности обработки на возгонку мышьяка из синтетического сульфоарсенида никеля (CuAsS).

Таблица 1 – Влияние основных параметров на возгонку мышьяка из CuAsS

Условия			Степень разложения лаутита, %	Скорость разложения, $V \cdot 10^{-3}$, г/см ² ·с	Содержание As в остатке, %	Степень возгонки мышьяка из лаутита, %
t, °C	P, кПа	τ, мин				
Влияние температуры						
400	0,133	20	5,32	0,0131	40,4	13,03
450			15,80	0,0376	36,6	29,83
500			28,65	0,0682	21,2	65,57
550			41,30	0,0983	10,5	85,97
600			50,95	0,1213	1,3	98,50
Влияние давления						
500	91,77	20	10,10	0,0241	29,3	40,04
	13,3		15,60	0,0371	26,1	49,86
	1,33		20,95	0,0419	25,8	53,57
	0,133		28,65	0,0682	21,2	65,57
	0,066		38,05	0,0906	18,7	73,63
	0,04		41,20	0,0981	15,3	79,52
Влияние продолжительности обработки						
500	0,133	5	5,25	0,0500	36,9	20,41

	10	11,70	0,0557	28,9	41,91
	20	28,65	0,0682	21,2	65,57
	30	43,95	0,0539	19,3	70,98
	40	40,00	0,0476	19,3	81,02

Как видно, степень и скорость разложения лаутита возрастают при повышении температуры с 400 до 600 °С (5,32-50,95 % и $0,0131-0,1213 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с, соответственно). При этом степень возгонки мышьяка (α_{As}) также увеличивается, причём, при температуре 600 °С мышьяк удаляется почти нацело (98,5 %).

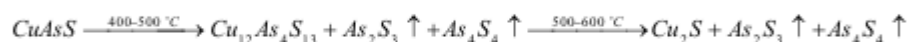
Рентгенофазовый анализ остатков показал, что при температуре 400–450 °С материал представляет собой смесь сульфоарсенидов меди ($CuAsS$, $Cu_{12}As_4S_{13}$). При 500 °С в смеси присутствуют фазы $CuAsS$ и теннантита ($Cu_{12}As_4S_{13}$), а также появляется продукт разложения теннантита – сульфид меди (Cu_2S), при этом с увеличением температуры содержание лаутита в материале понижается. В интервале температур 550–600 °С основу остатка составляют сульфиды меди (Cu_9S_5 , Cu_2S), также присутствуют следы теннантита (около 1,5 %).

Понижение давления также положительно сказывается на степени и скорости разложения лаутита, а также на степень извлечения мышьяка, особенно при давлении ниже 1,33 кПа. Как видно из таблицы 1, степень возгонки мышьяка увеличивается с 10,1 до 41,2 %.

При увеличении продолжительности обработки с 5 до 40 минут степень возгонки мышьяка возрастает с 20,41 до 81,02 %, степень разложения – с 5,25 до 43,95 %, скорость разложения – с $0,0500$ до $0,0682 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с.

Суммарные возгоны от каждой серии опытов представляют собой смесь сульфидов мышьяка, оксида мышьяка (As_2O_3) обнаружено не было.

По результатам рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что лаутит при давлении 0,133 кПа и времени выдержки 20 минут разлагается в две стадии по схеме:

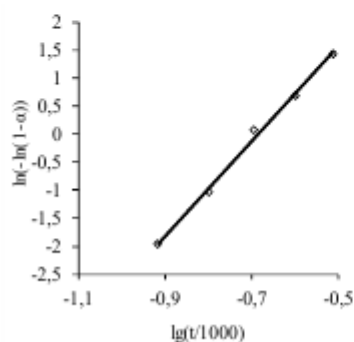


Таким образом, установлено что увеличение температуры и времени обработки, а также понижение давления положительно сказываются на возгонку мышьяка из синтетического $CuAsS$. Дальнейшее увеличение температуры и времени обработки будут способствовать разрушению теннантита до образования сульфидов меди в остатке и мышьяковистых соединений в возгонах.

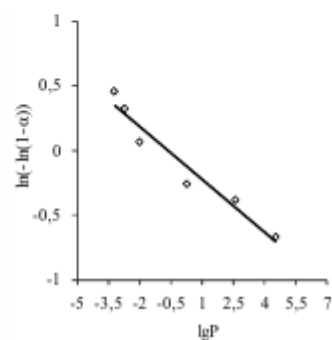
Математической обработкой полученных экспериментальных данных были определены коэффициенты соответствующих частных уравнений зависимости степени возгонки мышьяка из лаутита от основных факторов (таблица 2), которые были получены на основании графиков зависимости комплекса $\ln(-\ln(1-\alpha))$ от логарифма действующего фактора (рисунки).

Таблица 2 – Коэффициенты уравнений (4) зависимости степени возгонки мышьяка из сульфоарсенида меди (CuAsS) от различных факторов

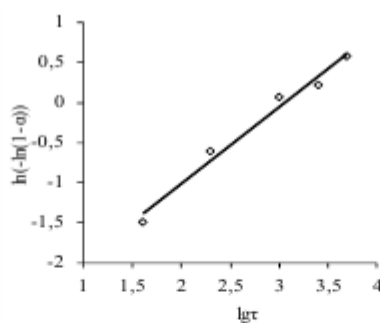
Изменяемый фактор	Обозначение	Коэффициенты в уравнении (4)		Примечание
		$\ln k_i$	n_i	
Температура, °C	t	5,7653	8,434	$\ln x_i = \ln(t/1000)$
Давление, кПа	P	-0,0911	-0,1349	
Время, мин	τ	-2,9302	0,9574	



а)



б)



в)

Рисунок – Обработка экспериментальных данных по влиянию температуры (а), давления (б), продолжительности обработки (в) на степень возгонки мышьяка из CuAsS

За опорную точку использовано значение y при 20 мин, 0,133 кПа и 500 °C.

Подставив необходимые вычисленные значения в уравнение (5), было найдено значение постоянной A , в уравнении зависимости степени извлечения мышьяка от основных факторов равной 2,75. Таким образом, обобщенное многофакторное уравнение зависимости степени возгонки мышьяка от основных параметров имеет вид:

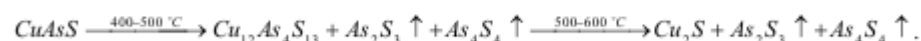
$$\ln(-\ln(1-\alpha_{As})) = 2,75 + 8,4341\ln(t/1000) - 0,1349\ln P + 0,9574\ln \tau. \quad (6)$$

В явном виде уравнение (15) имеет вид:

$$\alpha_{As} = 1 - \exp(-e^{2,75} \cdot (t/1000)^{8,4341} \cdot P^{-0,1349} \cdot \tau^{0,9574}). \quad (7)$$

Статистическая обработка свидетельствует, что величина коэффициента корреляции между вычисленными и экспериментальными значениями для степени извлечения мышьяка составляет 0,959.

Выводы. Установлено, что на степень возгонки мышьяка положительно сказывается, кроме повышения температуры и понижения давления, увеличение продолжительности выдержки. На основании результатов рентгенофазового анализа установлено, что синтетический аналог природного соединения CuAsS (лаутит) при давлении 0,133 кПа и времени выдержки 20 минут разлагается в две стадии по схеме:



В ходе исследований были получены частные уравнения зависимости степени возгонки мышьяка из лаутита от температуры, давления и продолжительности обработки, на основании которых было составлено многофакторное уравнение, позволяющее определить оптимальные параметры для высокой степени извлечения мышьяка из CuAsS с разрушением до сульфидов меди и мышьяковистых возгонов ($t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,133\text{ кПа}$, $\tau = 30\text{ мин}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК, проект № 1293/ГФ4

ЛИТЕРАТУРА

1. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. Энцикл., 1963. – Т. 2. – С. 995.
2. Горная энциклопедия / Гл. ред. Е.А. Козловский. М.: Сов. Энцикл, 1984-1991. – Т. 1-5.
3. Рцхиладзе В.Г. Мышьяк. М.: Metallurgy, 1969. – 189 с.
4. Охота Д.М. Основы металлургии. М.: Metallurgy, 1968. –Т. 5. – С. 520.
5. Передерий О.Г., Набойченко С.С. Расчет реактора для извлечения трехвалентного мышьяка по сульфидной технологии // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2017. – № 3. – С. 31-36.
6. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Молдурушкун Р.О. Удаление мышьяка из отвальных кеков комбината «ТУВАКОБАЛЪТ» // Химическая технология. – 2009. – № 11, Т. 10. – С. 669-673.

7. Турыгин В.В., Смирнов М.К., Сметанин А.В., Жуков Э.Г., Федоров В.А., Томилов А.П. Получение мышьяка из промышленных отходов цветных металлов электрохимическим методом // Неорганические материалы. – 2008. – № 9, Т. 44. – С. 1065-1073.
8. Сметанин А.В., Пышкин А.С., Осипов Г.Н., Сохадзе Л.А., Смирнов М.К., Турыгин В.В., Жуков Э.Г., Потолоков В.Н., Томилов А.П., Федоров В.А. Извлечение мышьяка из промышленных отходов цветных металлов // Неорганические материалы. – 2017. – № 10, Т. 43. – С. 1219-1229.
9. Бобоев И.Р., Стрижко Л.С., Бобозода Ш., Горбунов Е.П. Кинетические исследования процесса сульфидирующего обжига скородита при переработке упорных окисленных золосодержащих руд // Металлы. – 2016. – № 5. – С. 3-6.
10. Исабаев С.М., Кузгибекова Х.М., Мильке Э.Г. Вывод мышьяка в нетоксичной форме из медно-мышьяковистого шлама // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. – № 7. – С. 74-76.
11. Нестеров В.Н., Исакова Р.А. Переработка шпейзы методом возгонки под вакуумом // Известия АН КазССР. Сер. металлургия и обогащение. – 1958. – № 3. – С. 53-60.
12. Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Челохсаев Л.С. Основы вакуумной пиротермической переработки полиметаллического сырья. Алма-Ата: Наука, 1973. – 255 с.
13. Храпунов В.Е., Исакова Р.А. Переработка упорных золотомышьяковых концентратов с применением вакуума. Алматы: Гылым, 2002. – 266 с.
14. Кузгибекова Х., Мильке Э.Г., Исабаев С.М., Полукаров А.Н. Термоаналитическое исследование тиноарсенитов меди // Комплексное использование минерального сырья. – 1987. – № 8. – С. 57-61.
15. Абрамов А.С., Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Молдабаев М., Требухов С.А. Скорость разложения теннантита в вакууме // Химический журнал Казахстана. – 2005. – № 2. – С. 29-37.
16. Исакова Р.А., Храпунов В.Е., Абрамов А.С., Шендяпин А.С., Требухов С.А. Давление диссоциации теннантита // Комплексное использование минерального сырья. – 2005. – № 2. – С. 47-50.
17. Ниценко А.В., Абрамов А.С., Храпунов В.Е., Молдабаев М., Исакова Р.А. Термическое разложение арсенида меди в вакууме // Вестник НАН РК. – 2010. – № 3. – С. 52-55.
18. Weil R., Hocart R. The Crystal Structure of Lautite // C. R. Séances Acad. Sci. – 1939. – № 209. – P. 444-448.
19. Marumo F., Nowacki W. The Crystal Structure of Lautite and of Sinnerite, a New Mineral from the Lenggenbach Quarry // Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt. – 1964. – № 44. – P. 439-454.

20. Bindi L., Catelani T., Chelazzi L., Bonazzi P. Reinvestigation of the crystal structure of lautite, CuAsS // *Acta Crystallographica Section E*. – 2008. – E64. Part 3. – P. 22-26.
21. Протоdjаконов М.М., Тедер Р.И. Методика рационального планирования экспериментов. М.: Наука, 1970. – 76 с.
22. Малышев В.П. Вероятностно-детерменированное планирование эксперимента. Алма-Ата: Наука, 1981. – 118 с.
23. Беляев С.В., Оспанов Е.А., Каргина Н.А., Малышев В.П. Математическая обработка результатов исследований обжига молибденсодержащего материала // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2007. – № 2. – С. 27-32.

ТҮЙІНДЕМЕ

Күшәнді табудың қолайлы тәсілдерінің бірі болып вакуумдағы термиялық өңдеу болып табылады. Күшәндағы шикізатты өңдеу үшін экологиялық қауіпсіз технологияларды құру және жетілдіру үшін осы материалға тән күшәндағы қосылыстардың термиялық сипаттамаларына деректер алу қажет. Жұмыста негізгі параметрлердің күшән синтетикалық лутитадан сублимациясына эксперименттік зерттеу нәтижелері келтірілген, ол табиғатта кең таралған мыс сульфоарсенділердің бірі болып табылады. Эксперимент бөлімі изотермиялық жағдайлар кезінде термогравиметриялық түрде жасалады. Протоdjаконов М.М. ұсынған және одан әрі әзірлеген Малышев В.П. эксперименттерді жоспарлау әдістемесі негізінде алынған мәліметтер болып табылады. Күшән сублимациясының дәрежесі температураны көтеруге және қысымды төмендетуге, сондай-ақ, ылғалдың ұзақтығын арттыруға ықпал ететіндігі анықталды. Рентгендік фаза талдауларының негізінде, 0,133 кПа қысымда және 20 минуттан кейінгі қысым кезінде CuAsS (lautite) табиғи қосылыстарының синтетикалық аналогы екі кезеңге бөлінеді, сонымен қатар бұл сублималар күшән сульфид қорытпасы болып табылады. Лауриттің ыдырауы нәтижесінде 345-445C кезінде, ары қарай температураны 595-725C жоғарылатқанда мыс сульфидіне дейін ыдырай отырып, олардың айналулары күшән сульфидінің балкымасы түріндегі теннантит түзіледі. Күшәннің сублимация дәрежесін негізгі параметрлерден тәуелділігі үшін алынатын жартылай теңдеулер негізінде CuAsS-тан мыс пен күшән сублиматтардың сульфидтерін жою арқылы жоғары деңгейде алудың оңтайлы параметрлерін анықтауға мүмкіндік беретін көп факторлы теңдеу жасалды.

Түйінді сөздер: лутит, күшән, температура, төмен қысым, деарсенация.

ABSTRACT

One of the effective ways of extracting arsenic is heat treatment in a vacuum. To create and improve ecologically safe technologies for processing arsenic-containing raw materials, it is necessary to obtain data on the thermal behavior of arsenic-containing compounds characteristic for this material. The paper presents the results of an experimental study of the influence of the main parameters on the sublimation of arsenic from synthetic lautite, which is an analog of one of the widespread copper sulphoarsenides in nature. The experimental part is made thermogravimetrically under isothermal conditions. On the basis of the obtained data using the methodology of experimental planning proposed by Protodiakonov MM and further developed by Malyshev VP It is established that the degree of sublimation of arsenic is positively affected, besides increasing the temperature and lowering the pressure, increasing the duration of soaking. Based on the results of X-ray phase analysis, it is established that the synthetic analogue of the natural compound CuAsS (lautite) at a pressure of 0.133 kPa and a residence time of 20 minutes decomposes into two stages. At a temperature of 345-445 °C, as a result of the decomposition of lautite, tennantite is formed, which then decomposes to 59 ° C to 595 ° C to copper sulphide, while the sublimates are an arsenic sulfide alloy. On the basis of the partial equations obtained for the dependence of the degree of sublimation of arsenic from the main parameters, a multifactorial equation was constructed that allows determining the optimal parameters for a high degree of extraction of arsenic from CuAsS with destruction to sulfides of copper and arsenic sublimates.

Key words: lautite, arsenic, temperature, low pressure, dearsenation.