

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
О Р Д Е Н А Л Е Н И Н А И Н С Т И Т У Т О Б Щ Е Й И Н Е О Р Г А Н И Ч Е С К О Й Х И М И И
и м . Н . С . К У Р Н А К О В А

На правах рукописи
Для служебного пользования
Экз. № _____
УДК 541.1 : 546.19 : 66.011

МУРАТОВА ВИКТОРИЯ АНАТОЛЬЕВНА

ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРСЕНОПИРИТА И АРСЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА

Специальность 02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 1989

Работа выполнена в Московском Ордена Трудового Красного Знамени институте электронной техники и в Ордена Ленина институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители : доктор химических наук, профессор
Пашинкин А.С.,
доктор технических наук, профессор
Федоров В.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Дробот Д.В.
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник Гринберг Я.Х.

Ведущая организация – Московский Государственный Университет им.
М.В. Ломоносова.

Защита состоится 14 декабря 1989 г.
в 10 часов на заседании специализированного совета К 002.37.04
по присуждению ученой степени кандидата наук в ордена Ленина Инсти-
туте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР
по адресу: 117907, ГСП – I, Москва В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря специ-
ализированного совета.

Автореферат разослан 9 ноября 1989 г.

Ученый секретарь
специализированного совета  Э.Г. Жуков
кандидат химических наук

Актуальность. Арсенипитрит ($Fe-As-S$) является природным источником мышьяка, который, после соответствующей очистки, используется для синтеза соединений $A^{III}B^V$ и твердых растворов на их основе, важнейших материалов электронной техники. Высокочистый мышьяк применяется также для получения халькогенидных мышьяковых стекол, прозрачных в ИК области. Известно, что качество изделий полупроводниковой техники существенно зависит от чистоты исходных материалов. В этой связи, разработка физико-химических основ методов получения высокочистого мышьяка приобретает важное значение.

Извлечение мышьяка из арсенипитрита производится, в основном, двумя методами: прямой термической диссоциацией и окислительным обжигом арсенипитритной руды. Отсутствие надежных термохимических констант арсенипитрита, а также ряда промежуточных фаз системы $Fe-As-S$, является существенным препятствием для оптимизации технологического процесса получения элементарного мышьяка. Оптимизация рассматриваемого процесса может быть осуществлена путем построения и анализа Р-Т-х-у диаграммы системы железо-мышьяк-сера и диаграмм парциальных давлений систем $Fe-As-S$ и $Fe-As-S-O$.

Работа выполнена в соответствии с координационным планом научно-исследовательских работ на 1986 - 1990 г.г. по направлению: "Физико - химические основы полупроводникового материаловедения", шифры 2.21.2.3; 2.21.3.1.

Цель работы. Целью данной работы является :

- определение низкотемпературных теплоемкостей моно- и диарсенидов железа ($FeAs$, $FeAs_2$) и арсенипитрита в интервале температур 5 - 620 К, расчет термодинамических функций этих соединений, а также выбор и обоснование значения стандартной теплоты образования арсенипитрита стехиометрического состава;

- построение P-T проекции P-T-x-y диаграммы системы Fe-As-S
вблизи области существования арсенопирита по тензиметрическим
данным;

- построение диаграмм парциальных давлений систем Fe-As-S
и Fe-As-O;

- оптимизация технологических режимов процесса получения мышьяка из арсенопирита.

Методы исследования. Измерения теплоемкости арсенопирита, моно- и диарсенида железа в интервале температур 5 - 300 К проводили методом адиабатической калориметрии. В интервалах температур 198 - 620 К теплоемкость арсенопирита исследована методами динамической калориметрии на приборах ИТ - с-400 и ДСМ - 2М. Исследование равновесий твердая фаза - пар осуществляли методами Кнудсена и мембранного нуль-манометра. Химический состав исследуемых соединений устанавливали методом РФА и химико-спектральным анализом.

Научная новизна. Методом адиабатической калориметрии измерены теплоемкость моно- и диарсенида железа, а также арсенопирита состава $FeAs_{1,08}S_{0,92}$ в интервале температур 5 - 300 К. Теплоемкость арсенопирита указанного состава измерена также в интервале температур 198 - 620 К методами динамической калориметрии. Рассчитаны термодинамические функции перечисленных соединений, а также арсенопирита стехиометрического состава. Рекомендовано значение стандартной теплоты образования арсенопирита.

На основании экспериментальных, расчетных и литературных данных построена P-T проекция диаграммы системы Fe-As-S вблизи области существования арсенопирита.

Построена диаграмма парциальных давлений системы Fe-As-O (1200 К) в координатах $\lg P_{O_2} - \lg P_{As_4O_6}$ и уточнена диаграмма парциальных давлений системы Fe-As-S (923 К).

Практическая значимость. Полученные данные по термическим константам арсенопирита, моно- и диарсенида железа могут быть использованы для оптимизации технологических процессов диссоциирующего и окислительного обжига арсенопирита, а также при подготовке справочных изданий по термическим константам индивидуальных соединений.

Анализ диаграмм парциальных давлений системы $Fe-As-S$ и расчет состава пара показал, что в процессе прямой термической диссоциации арсенопирита удаление примеси серы из получаемого мышьяка затруднительно. Характер диаграммы парциальных давлений системы $Fe-As-O$ позволяет рекомендовать оптимальный технологический режим процесса окислительного обжига арсенопиритной руды.

Практическое использование результатов диссертационной работы подтверждено соответствующими актами.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы изложены на III Всесоюзном совещании по химии и технологии халькогенов и халькогенидов (Караганда, 1986 г.), на XII Всесоюзной конференции по химической термодинамике и калориметрии (Горький, 1988 г.), на VII Всесоюзной конференции по химии, физике и техническому применению халькогенидов (Ужгород, 1988 г.) и на IV Всесоюзной конференции по термодинамике и материаловедению полупроводников (Москва, 1989 г.).

Публикации. По основным результатам проведенных исследований опубликовано 3 статьи и 4 тезиса докладов на Всесоюзных конференциях.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В первой главе содержится обзор литературы по характеру фазовых равновесий в системе железо - сера - мышьяк, анализ физико-химических и термохимических свойств арсенопирита, а также методов

его переработки с целью извлечения мышьяка.

Вторая глава посвящена описанию использованных в работе методик и применяемой аппаратуры.

В третьей главе приведены основные результаты исследования теплоемкости промежуточных фаз системы $Fe-As-S$, рассчитаны их термодинамические функции и рекомендовано значение теплоты образования арсенипирита.

Четвертая глава содержит описание построения P-T проекции P-T-x-y диаграммы системы $Fe-As-S$ в области существования арсенипирита по экспериментальным, расчетным и литературным данным.

Содержание пятой главы включает построение и анализ диаграмм парциальных давлений систем $Fe-As-S$ и $Fe-As-O$, моделирующих технологические процессы получения мышьяка. Общий объем диссертации составляет 195 страниц машинописного текста, включая список литературы (102 наименования), 33 рисунка и 34 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Термодинамические характеристики промежуточных фаз системы
железо - сера - мышьяк

Анализ имеющихся в литературе термодинамических свойств ряда промежуточных соединений системы $Fe-As-S$ показал, что термодинамические характеристики (C_p^{298} , S_{298}^0) моно- и диарсенида железа, а также арсенипирита экспериментально не изучены. Для них известны только оценочные результаты, полученные Бэртоном (1969г.), на основании данных об активности газообразной серы в ряде равновесий с участием указанных соединений. Поэтому одной из задач работы явилось экспериментальное изучение перечисленных свойств соединений системы $Fe-As-S$.

Для исследований использованы образцы моно- и диарсенида железа, синтезированные из особо чистого карбонильного железа

(ТУ-6 -06-3000-78), восстановленного в токе водорода, и мышьяка, марки " ОСЧ-19-4", очищенного отгонкой в вакууме от примеси As_4O_6 . Диарсенид железа был получен путем ступенчатого нагрева смеси компонентов до температуры 1325 К ($T_{пл.} = 1296$ К). Моноарсенид железа получен направленной кристаллизацией под давлением мышьяка. По результатам химико-спектрального анализа образцы $FeAs$ и $FeAs_2$ в пределах ошибки метода ($\pm 0,5$ масс.%) соответствовали своим стехиометрическим формулам; вычислено и найдено, масс. %: Fe 42,7 и 43,3 , 43,0; As 57,3 и 57,3, 58,0 для моноарсенида железа; и Fe 27,15 и 27,2 , 27,1; As 72,85 и 73,0 , 72,9 - для диарсенида железа.

В качестве образца арсенида железа использован поликристаллический минерал Цанского месторождения. Состав образца определен рентгенометрически по положению на рентгенограмме дифракционной линии /131/. Измерения проведены на приборе ДРОН - 3 с кобальтовым и железным анодами. Для увеличения точности к образцу добавляли фторид кальция, который выполнял роль внутреннего стандарта. Точность определения мышьяка в арсениде железа по описанной методике составляет $\pm 0,45$ ат.%. По данным химико-спектрального анализа суммарное содержание примесей Bi , Sb , Cr , F , Mg , Na , Cu , Zn , Ni , Co , Cd , Mn , Pb и P , а также SiO_2 , CaO , Al_2O_3 в образце не превышает 0,6 масс. %.

Измерения теплоемкости моно- и диарсенида железа в интервале температур от жидкого гелия до комнатной проводились в вакуумном адиабатическом калориметре с периодическим вводом тепла. Погрешность полученных результатов определялась, в основном, точностью измерения температуры образца и составляла 0,5 - 2 % в зависимости от интервала температур.

По экспериментальным значениям теплоемкости путем усреднения по методу наименьших квадратов получены "сглаженные" значения теплоемкостей. Методом численного интегрирования кривых $C_p = \int (T)$ и $C_p / T = \int (T)$ рассчитаны значения стандартных энтропии S_{298}° и изменения энтальпии ($H_{298}^\circ - H_0^\circ$) исследуемых соединений.

Теплоемкость арсенопирита состава $FeAs_{1,08}S_{0,92}$ измерена также в интервале температур 198 - 523 К и 350 - 620 К методами динамической калориметрии на приборах ИТ - С - 400 и ДСМ - 2М, соответственно. Относительная погрешность измерений при этом составляет, соответственно, 3 - 5% и 3%. "Сшивка" данных низко- и высокотемпературных областей теплоемкости арсенопирита проводилась с учетом большего статистического веса точек низкотемпературной теплоемкости. Температурная зависимость теплоемкости $FeAs_{1,08}S_{0,92}$ в интервале температур 298,15 - 620 К аппроксимирована уравнением Майера-Келли:

$$C_p = a + bT - c/T^2 \quad (I)$$

Теплоемкости моно- и диарсенида железа в интервале температур от 298,15 до температур плавления оценены также уравнением вида (I) по трем точкам: двум экспериментальным значениям теплоемкости при температурах 270 и 298,15 К, третье значение теплоемкости было получено согласно эмпирическому правилу Келли "7,25 п" для температур плавления. В табл. I приведены коэффициенты рекомендуемых уравнений температурной зависимости теплоемкости исследуемых соединений.

В данной работе рассчитаны термодинамические функции моно- и диарсенида железа, а также арсенопирита стехиометрического состава в интервале температур от 298,15 до температур плавления.

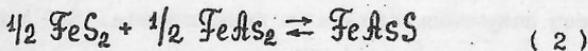
Предварительно потребовалось оценить величину стандартной

Уравнения температурной зависимости теплоемкости некоторых промежуточных соединений системы $Fe-As-S$

Соединения	$C_p = A + BT - C / T^2$ [Дж / моль К]			Интервал температур, К
	A	$B \cdot 10^{-3}$	$C \cdot 10^5$	
$FeAsS$	50,87	7,57	2,194	298 - 1305
$FeAs_2$	68,93	18,2	3,038	298 - 1296
$FeAs_{1,08}S_{0,92}$	75,51	4,78	7,543	298 - 620

энтропии стехиометрического арсенопирита. Для этого было принято, что энтропия реакции образования арсенопирита из пирита (FeS_2) и леллингита ($FeAs_2$) не зависит от состава арсенопирита. Такой прием использован в работе Линча (1982 г.) для оценки стандартной энтропии соединения $NiAsS$, аналога арсенопирита, который также имеет область гомогенности.

По экспериментальным данным для арсенопирита состава $FeAs_{1,08}S_{0,92}$ получена величина энтропии реакции его образования из FeS_2 и $FeAs_2$, равная 1,1 Дж / моль·К. Используя эту величину, мы рассчитали стандартную энтропию стехиометрического арсенопирита, по реакции:



Полученное значение S_{298}^0 для $FeAsS$, равное 67,7 Дж / моль·К, было использовано для расчета термодинамических функций арсенопирита состава $FeAsS$ (см. табл. 2). При этом теплоемкость стехиометрического арсенопирита при 298,15 К принимали равной теплоемкости нестехиометрического арсенопирита при той же температуре.

Таблица 2

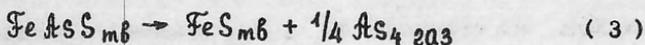
Термодинамические функции арсенопирита $FeAsS$

T, K	C_p Дж / моль К	$H_T^0 - H_{298}^0$ Дж/моль	S_T^0 Дж/моль К	Φ_T^{XX} Дж/моль К
298,15	68,51	0	67,70	67,70
400	72,77	7227	88,53	70,46
500	74,90	14616	105,0	75,79
600	76,24	22178	118,8	81,86
700	(77,20)*	(29860)	(130,6)	(87,96)
800	(77,96)	(37612)	(141,3)	(94,01)
900	(78,61)	(45442)	(150,2)	(99,70)
975	(79,04)	(51354)	(156,5)	(103,8)

*) В скобках указаны экстраполированные значения термодинамических функций.

Анализ состава газовой фазы в системе арсенопирит - пар и расчет теплоты образования арсенопирита

Полученные термодинамические константы ряда промежуточных фаз были использованы при построении диаграмм парциальных давлений систем $Fe-As-S$ и $Fe-As-O$, моделирующих технологические процессы получения мышьяка из арсенопирита. Для построения указанных диаграмм потребовалось уточнить и теплоту образования арсенопирита, поскольку имеющиеся в литературе данные противоречивы. Величина теплоты образования $FeAsS$ была рассчитана нами по литературным данным давления его диссоциации. Обычно процесс термической диссоциации арсенопирита представляют в виде реакции :



Однако, согласно работе Исаковой с сотрудниками (1967 г.), в составе возгонов арсенопирита были обнаружены также сульфиды мышьяка. Таким образом, встал вопрос о количественном определении состава этих возгонов.

Брутто-составы возгонов арсенопирита получены при температурах 759, 853 и 913 К. При температурах 759 и 853 К конденсаты собирали в вакуумированных и запаенных ампулах, помещенных в горизонтальную безградиентную печь. По истечении 48 часов, ампулу резко выдвигали из печи, а зону конденсации ампулы закаливали. При температуре 913 К конденсат получен в ампуле, открытый конец которой был соединен с вакуумной системой. Предварительно ампула с веществом откачивалась до остаточного давления $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ атм, после чего ее помещали в безградиентную часть вертикальной печи. Конденсат собирали (при непрерывной работе вакуумного насоса) путем закаливания зоны конденсации жидким азотом. Зоны возгона и конденсации разделялись заглушкой. Образующийся при этом узкий кольцевой зазор играл роль диафрагмы, препятствующей выбросу частичек порошка арсенопирита в зону конденсации. Брутто-состав конденсатов определяли химико-спектральным методом на содержание в них серы и мышьяка (см. табл. 3).

Таблица 3

Брутто-составы возгонов арсенопирита $\text{FeAs}_{1,08}\text{S}_{0,92}$

Температура, К	Число молей в конденсате	
	серы (n_S)	мышьяка (n_{As})
759	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$5,61 \cdot 10^{-5}$
853	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$6,14 \cdot 10^{-4}$
913	$6,24 \cdot 10^{-5}$	$4,08 \cdot 10^{-3}$

Показано, что отношение n_S к n_{As} изменяется с температурой в координатах $\lg(n_S/n_{As}) - 1/T$ по линейному закону. Этот факт представляет определенный интерес для технологии извлечения мышьяка из арсенопирита методом термической диссоциации. При температурах ниже 740 К в составе конденсата преобладает сера, то есть в газовой фазе, равновесной с твердым арсенопиритом, содержатся, в основном, сульфиды мышьяка. В дальнейшем эти результаты учитывались нами при выборе наиболее достоверных данных по давлению диссоциации арсенопирита.

Расчет теплоты образования арсенопирита проводили на основе результатов по давлению пара арсенопирита, полученных Исаковой (1965 г.) методом потока в интервале температур 903 - 923 К и Рихиладзе (1964 г.) методом точек кипения в интервале температур 899 - 958 К.

Выбор перечисленных данных, как наиболее достоверных, для расчета теплоты образования $FeAsS$ объясняется тем, что в рассматриваемом диапазоне температур преобладает диссоциативный распад арсенопирита по схеме (3).

Кроме того, теплоту образования арсенопирита рассчитывали на основании ряда равновесий с участием $FeAsS$, полученных в работе Бертон (1969 г.).

Как указано выше, равновесия с участием арсенопирита являются достаточно сложными, поэтому их расчет проводили по III закону термодинамики:

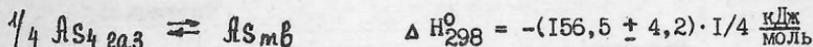
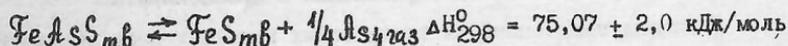
$$\Delta H_{298}^0 = T (\Delta \Phi_T^{XX} - 19,144 \lg K_p) \quad [\text{Дж / моль}] \quad (4)$$

В этом случае стандартная теплота процесса определяется, в основном, вкладом приведенных термодинамических потенциалов $\Delta \Phi_T^{XX}$, которые определены с высокой точностью. Величина второго члена $19,144 \lg K_p$ мала по сравнению с $\Delta \Phi_T^{XX}$ и практически не оказывает влияния на величину ΔH_{298}^0 .

При наличии стандартной теплоты реакции (3), стандартных

теплот образования участников этой реакции FeS_{TB} и As_4 газ, мы рассчитали стандартные теплоты образования арсенопирита.

Схема подобного расчета приведена ниже :



Результаты расчетов стандартной теплоты образования арсенопирита по данным различных равновесий приведены в таблице 4.

Таблица 4

Стандартные теплоты образования арсенопирита, рассчитанные по различным реакциям.

Реакция	$-\Delta H_{298}^0$, кДж / моль	Авторы
$FeAsS_{mb} \rightleftharpoons FeS_{mb} + \frac{1}{4} As_4$	136,4 ± 2,6 137,7 ± 1,9	Исакова (1965г.) Рцхиладзе (1964г.)
$2FeAs_2 + 2FeS + S_2 газ \rightleftharpoons 4 FeAsS$	137,2 ± 2,4	Бэртон (1969 г.)
$2FeAsS + S_2 газ \rightleftharpoons 2FeS + \frac{1}{4} As_4 ж$	134,8 ± 3,0	- " -

Полученная как среднее арифметическое из четырех результатов (см. табл. 4) величина теплоты образования арсенопирита, принята равной - 136,5 ± 2,5 кДж / моль.

Аналогично, по данным Бэртона (1969 г.) по III закону термодинамики оценена теплота образования моноарсенида железа. Полученная

величина, равная - 49,4 кДж/моль, близка данным Столяровой (1977 г.) (см. табл. 5), что косвенно подтверждает правильность выбора стандартной теплоты образования и арсенопирита.

Рекомендуемые значения термических констант ряда промежуточных соединений системы железо - сера - мышьяк приведены в табл. 5.

Таблица 5

Рекомендуемые значения термических констант ряда промежуточных соединений системы $Fe-As-S$

Соединение	C_p 298 Дж / моль · К	S_{298}° Дж / моль · К	$-\Delta H_{298}^{\circ}, f$ кДж / моль
$FeAs_{mb}$	$50,57 \pm 0,30$	$68,7 \pm 0,6$	$43,51 \pm 1,26$ * ^ж
$FeAs_2mb$	$70,86 \pm 0,35$	$80,28 \pm 0,5$	$85,77 \pm 2,93$ * ^ж
$FeAs_{1,08}S_{0,92}mb$	$68,51 \pm 0,32$	$68,80 \pm 1,2$	$136,5 \pm 2,5$
$FeAsSmb$	- " -	$67,70 \pm 1,0$	- " -

*^ж) Получено калориметрически в работе Столяровой (1977 г.).

Соотношения давление - температура - состав в системе
железо - сера - мышьяк

Известно, что арсенопирит является соединением с достаточно протяженной областью гомогенности (при комнатной температуре она расположена между составами $FeAs_{1,04}S_{0,99}$ и $FeAs_{0,87}S_{1,13}$). Подробно изучены границы этой области в Т-х координатах. Для обоснования процесса извлечения мышьяка из арсенопирита наибольший интерес представляет Р - Т диаграмма исследуемой системы.

В данной работе построена Р - Т проекция Р-Т-х-у диаграммы системы $Fe-As-S$ вблизи области существования арсенопирита. В основу построений была положена схематическая Р-Т диаграмма исследуемой системы, известная из работы Кларка (1960 г.), ко-

торый согласно теоремы Мори (1922 г.) установил порядок расположения P-T кривых моновариантных равновесий, исходящих из инвариантных точек системы железо - сера - мышьяк. В работах Мори (1918, 1922, 1957г.г.) на основании фундаментального уравнения Гиббса доказано, что последовательность чередования P-T кривых моновариантных равновесий вокруг инвариантной точки определяется только составом сосуществующих в данном равновесии фаз. Но полученные таким образом построения имеют смысл лишь в небольшом интервале температур и давлений вокруг инвариантных точек, и не позволяют получить полную P-T диаграмму путем экстраполяции имеющихся отрезков P-T кривых.

Для построения P-T диаграммы системы Fe-As-S вблизи области гомогенности арсенопирита нами измерено давление пара двух четырехфазных моновариантных равновесий с участием арсенопирита: 1) арсенопирит (Asp) + пирротин (Po) + жидкость (L) + пар (V) и 2) арсенопирит (Asp) + пирротин (Po) + леллингит (Lo) + пар (V). В качестве методов исследования давления пара были выбраны: для высоких давлений - метод мембранно-го нульманометра, для низких давлений - метод Кнудсена.

В интервале температур 740 - 955 К давление пара в смесях измерено статическим компенсационным методом с помощью кварцевого манометра Бурдона ложечного типа. Температура печи поддерживалась стабилизатором напряжения с точностью ± 1 К. Точность измерения температуры манометра ± 2 К.

Исходные соотношения фаз в исследуемых равновесиях определяли по результатам исследований фазовых равновесий, полученных Кларком (1961 г.). В качестве исходных были выбраны смеси, принадлежащие частным треугольникам Гиббса: арсенопирит-пирротин-леллингит и арсенопирит-пирротин-жидкость. При составлении этих смесей использованы арсенопирит состава $FeAs_{1,08}S_{0,92}$, леллингит

$FeAs_2$, пирротин состава Fe_7S_8 и сульфид мышьяка As_4S_4 *.

Результаты получены на ряде манометров с различными соотношениями объема манометра и навески. Измерения проводили при нагревании и охлаждении образцов, а совпадение этих данных указывало на достижение состояния равновесия. Результаты измерений представлены в координатах $\lg P - 1/T$ на рис. I.

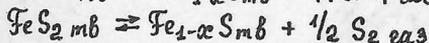
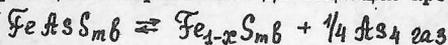
Давление пара в системе арсенопирит+пирротин+леллингит+пар в интервале температур 742 - 799 К исследовано методом Кнудсена. Метод Кнудсена был реализован на базе установки *MF-НI* (фирмы *Stanton Instr. Ltd*), которая представляет собой весы с автоматической регистрацией потери веса и времени испарения. Температуру эффузионной камеры стабилизировали регулятором ВРТ - I с точностью не хуже $\pm 0,5$ К. Точность регистрации температуры измерительной ячейки с учетом возможных погрешностей составляла ± 2 К. Предварительные результаты общего давления пара в исследуемой системе были получены при условии, что в указанном интервале температур равновесный состав пара определяется газообразным As_4 . Уточненное значение молекулярной массы пара найдено по формуле:

$M_{ср} = (\sum X_i M_i / X_i \sqrt{M_i})^2$, где X_i - число молей i -ой молекулы с молекулярной массой M_i . Необходимые для расчета равновесные концентрации X_i различных молекулярных форм, сосуществующих в насыщенном паре арсенопирита были рассчитаны методом минимизации энергии Гиббса по программе Глазова, Павловой и Плотникова (1986 г.) на основании предварительных данных по общему давлению и брутто-составу конденсата (см. стр. II). Конечные результаты по общему давлению пара в рассматриваемой системе приведены на рис. I, где изображен участок P-T диаграммы системы $Fe-As-S$

*) Соединения Fe_7S_8 и As_4S_4 синтезированы прямым сплавлением стехиометрических количеств высокочистых мышьяка, серы и железа

вблизи области существования арсенипирита.

Часть моновариантных равновесий диаграммы (см. рис. I) построены расчетным путем. Для этого каждое равновесие было представлено в виде двух независимых реакций с участием соответствующих конденсированных фаз и газовой фазы. Равновесие арсенипирит (Asp) + пирит ($P\gamma$) + пирротин (Po) + пар (V) представлено двумя независимыми реакциями термической диссоциации арсенипирита и пирита:



Данные по давлению пара серы и мышьяка позволили рассчитать по константам равновесия парциальные давления остальных газообразных молекулярных форм, а затем и общее давление пара в системе. Результаты расчета парциальных давлений сульфидов мышьяка и общего давления пара в системе приведены в таблице 6.

Таблица 6

Расчет парциальных давлений сульфидов мышьяка и общего давления пара в системе $Asp + P\gamma + Po + V$ по константам равновесия

Молекулярная форма	Давление в атм		Равновесия
	T = 650 К	T = 700 К	
S_2	$1,35 \cdot 10^{-8}$	$7,24 \cdot 10^{-7}$	-
As_4	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$8,60 \cdot 10^{-5}$	-
AsS	$2,29 \cdot 10^{-10}$	$7,40 \cdot 10^{-9}$	$4AsS \rightleftharpoons As_4 + 2S_2$
As_2S_3	$2,77 \cdot 10^{-7}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$2As_2S_3 \rightleftharpoons As_4 + 3S_2$
As_2S_4	$7,16 \cdot 10^{-10}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$	$2As_2S_4 \rightleftharpoons As_4 + 4S_2$
As_4S_4	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$As_4S_4 \rightleftharpoons As_4 + 2S_2$
As_4S_3	$2,83 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$2As_4S_3 \rightleftharpoons 2As_4 + 3S_2$
As_4S_5	$3,80 \cdot 10^{-9}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$2As_4S_5 \rightleftharpoons 2As_4 + 5S_2$
$P_{\text{общ}}, \text{ атм}$	$6,48 \cdot 10^{-5}$	$2,96 \cdot 10^{-3}$	-

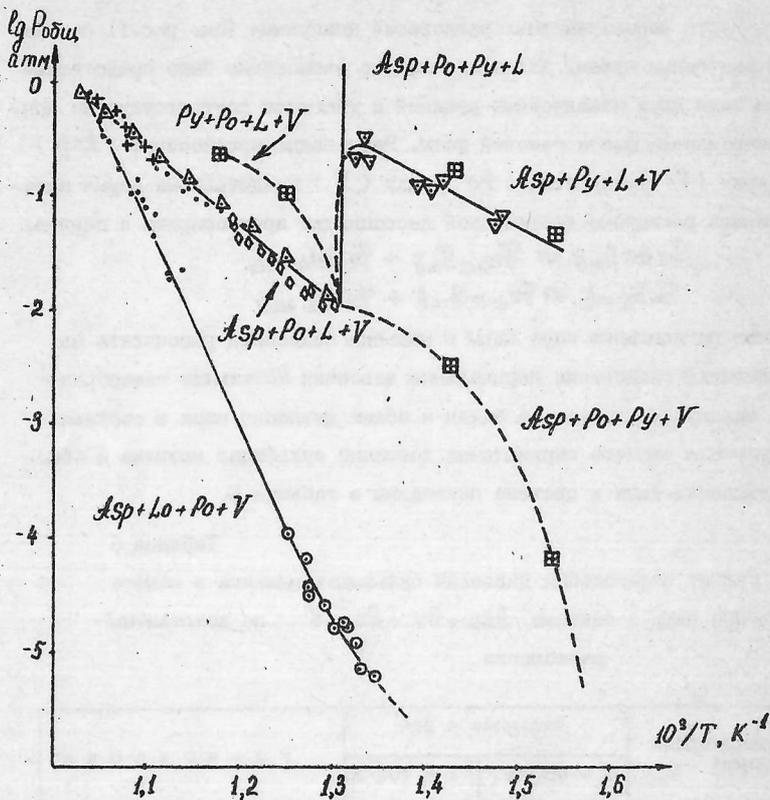


Рис. 1. P-T диаграмма системы Fe-As-S вблизи области существования арсенопирита.

- - наши нульманометрические данные; \square - наши расчетные данные;
- \circ - наши данные по методу Кнудсена;
- Δ - результаты по давлению мышька над арсенопиритом согласно Стрэди и Пиджену (1961 г.);
- +
- \diamond - данные Шигематсу (1986 г.) по методу Кнудсена;
- ∇ - данные Стрэди и Пиджена по общему давлению пара над арсенопиритом, содержащим примеси пирита.

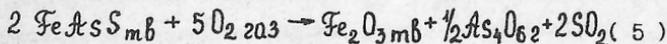
Аналогично были получены значения $P_{\text{общ}}$ для равновесия арсенопирит (AsP)+пирит (Pu)+жидкость (L)+пар (V). Как следует из рис. 1, эти данные совпали с экспериментальными значениями общего давления пара над арсенопиритом, содержащим примеси пирита, полученными в работе Стрэди и Пиджена (1961 г.).

Построенный нами фрагмент P-T диаграммы системы $Fe-As-S$ позволяет проанализировать имеющиеся в литературе данные по давлению диссоциации арсенопирита. Экспериментальные результаты, полученные в работах Стрэди и Пиджена (1961 г.) методом мембранного нуля-манометра, Рихладзе (1964 г.) методом точек кипения и Шигематсу (1986 г.) методом Кнудсена, совпадают с нашими данными по давлению пара в системе $Asp + P_0 + L + V$ (см. рис. 1). Результаты работ Исаковой с сотрудниками (1965г., 1968 г.); Угая, Прокина и Анохина (1974 г.), а также Пашинкина, Федорова и др. (1979г.) принадлежат дивариантным равновесиям, однозначная трактовка которых без знания состава твердой фазы невозможна.

Построение и анализ диаграмм парциальных давлений систем
железо-сера-мышьяк и железо-кислород-мышьяк

Переработка арсенопирита, природного сырья для получения мышьяка, осуществляется двумя способами:

1) окислительным обжигом в интервале температур 970 -1170 К :



с последующим восстановлением триоксида мышьяка As_4O_6 и

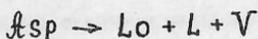
2) прямой термической диссоциацией арсенопирита в указанном интервале температур по реакции (3).

Для нагрева арсенопиритной руды применяются как обычный резистивный нагрев, так и токи высокой частоты. В последнем случае для расчета режимов нагрева руды необходимы данные о тепло- и электропроводности арсенопирита. Электропроводность $FeAsS$ из-

мерена в интервале температур 300 - 423 К четырехзондовым методом, а его теплопроводность исследована на приборе ИТ - λ - 400 в интервале 298 - 573 К. Ошибка измерений не превышала 10%.

Диаграммы парциальных давлений систем $Fe-As-S$ и $Fe-As-O$ моделируют технологические процессы получения мышьяка из арсенопирита указанными методами. Ранее, в работе Пашинкина, Федорова и др. (1979г.) была построена диаграмма парциальных давлений системы $Fe-As-S$ (923 К) в координатах $\lg P_{As_4} - \lg P_{S_2}$ на основе оценочных данных. Нами уточнен вид этой диаграммы вблизи области существования арсенопирита с использованием новых данных, полученных в данной работе (см. стр.14). Поскольку при температуре 923 К равновесный состав арсенопирита, согласно Кретчмару и Скотту (1976 г.), соответствует формуле $FeAs_{1,445}S_{0,875}$, потребовалось оценить его стандартную энтропию. Значение стандартной энтропии арсенопирита указанного состава было получено в соответствии с принятым ранее предположением о постоянстве стандартной энтропии образования арсенопирита внутри его области гомогенности. Расчеты равновесий выполнены в первом приближении Улиха (при $\Delta C_p = const$). Диаграмма парциальных давлений системы $Fe-As-S$ приведена на рис. 2. Линии равновесий с участием расплавов построены согласно данным Пашинкина, Федорова и др. (1979 г.). Как показано выше, в составе газовой фазы, наряду с As_4 и S_2 преобладают молекулы As_4S_3 и As_4S_4 , парциальные давления которых на диаграмме отражены по методу изобар. На рис.2 указаны также линии насыщения этих сульфидов мышьяка при $T = 923$ К.

Окислительный обжиг арсенопирита проводят при температурах 970 - 1170 К, однако известно, что при $T \geq 975$ К арсенопирит разлагается по реакции :



(6)

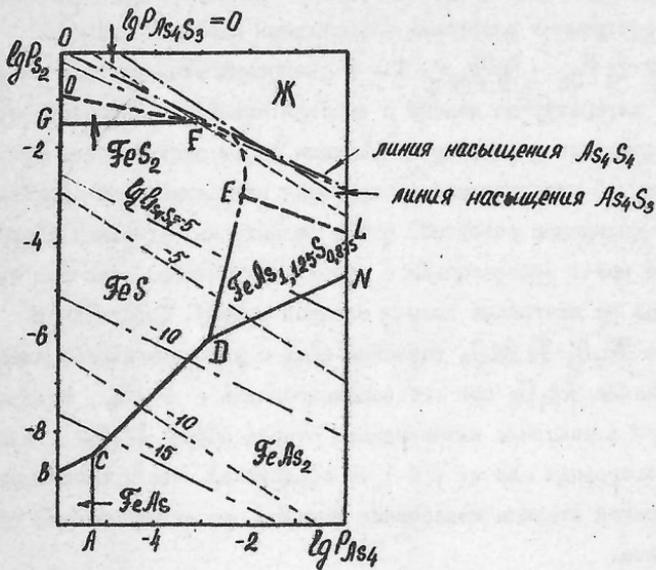


Рис. 2. Диаграмма парциальных давлений системы Fe-As-S вблизи области существования арсенопирита при $T = 923 \text{ K}$.

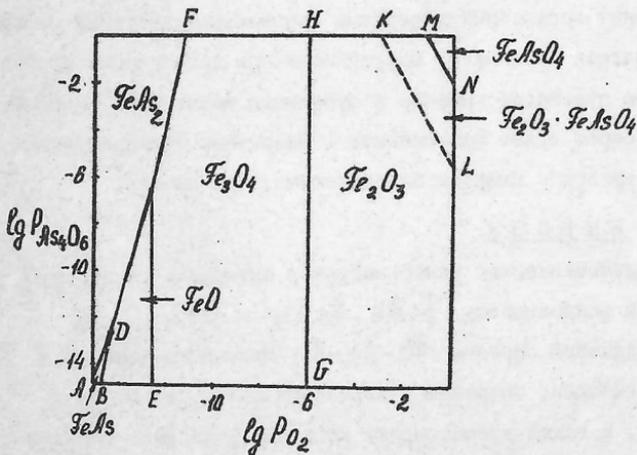


Рис. 3. Диаграмма парциальных давлений системы Fe-As-O при 1200 K .

Таким образом, для анализа процесса окислительного обжига наиболее существенно построение диаграммы парциальных давлений системы в координатах $\lg P_{O_2} - \lg P_{As_4O_6}$. Т-х-у диаграмма этой системы не изучена, однако литературные данные с высокой степенью достоверности позволили установить состав промежуточных фаз в этой системе при 1200 К. На рис. 3 представлена построенная нами диаграмма парциальных давлений. Из диаграммы очевидно, что в равновесных условиях диарсенид железа не может превратиться в оксоарсенат железа, так как их поля разделены на диаграмме полями оксидов железа. Образование $FeAsO_4$ или $Fe_2O_3 \cdot FeAsO_4$ возможно лишь с участием парообразного триоксида мышьяка As_4O_6 при его взаимодействии с Fe_2O_3 . Очевидно, что при обжиге в условиях интенсивного отвода паров As_4O_6 , оксоарсенат и ортоарсенат железа (III) не образуются, что хорошо соответствует высокой степени извлечения мышьяка при окислительном обжиге арсенопирита.

Содержащаяся в арсенопиритной руде сера переходит в расплав или паровую фазу и полностью окисляется до SO_2 . При диссоциативном обжиге, наоборот, количественное удаление серы невозможно, что очевидно из проведенных построений диаграммы парциальных давлений системы $Fe-As-S$ и анализа сублимата, полученного при диссоциации арсенопирита. Содержание сульфидов мышьяка в сублимате может быть снижено, если конденсация паров будет происходить в различных температурных зонах, поскольку сульфиды мышьяка более летучи, чем мышьяк.

В В В О Д Ы

I. Методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5 - 300 К измерена теплоемкость $FeAs$, $FeAs_2$ и $FeAs_{1,08}S_{0,92}$ - промежуточных соединений системы $Fe-As-S$. Рассчитаны значения стандартной теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии моно- и диарсенида железа, а также арсенопирита стехиометрического состава :

	$C_p, 298$ [Дж / моль · К]	S_{298}° [Дж / моль · К]	$(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$ [Дж / моль]
$FeAs_2 mb$	$50,57 \pm 0,30$	$61,7 \pm 0,6$	9692 ± 70
$FeAs_2 mb$	$70,86 \pm 0,35$	$80,28 \pm 0,5$	12980 ± 70
$FeAs_{1,08}S_{0,92} mb$	$68,51 \pm 0,32$	$68,80 \pm 1,2$	11720 ± 220

2. Методами динамической калориметрии исследована теплоемкость арсенопирита состава $FeAs_{1,08}S_{0,92}$ в интервале температур 198 - 523 К и 350 - 620 К на калориметрах ИТ-с-400 и ДСМ - 2М, соответственно. Получено уравнение температурной зависимости теплоемкости арсенопирита в интервале температур от 298,15 К до 620 К вида :

$C_p (T) = 75,51 + 4,78 \cdot 10^{-3} T - 7,543 \cdot 10^{-5} T^{-2}$ Дж/моль · К
и рассчитаны термодинамические функции арсенопирита данного состава.

3. Оценены температурные зависимости теплоемкости моно- и диарсенида железа в интервале температур от 298,15 К до температур плавления и рассчитаны термодинамические функции указанных соединений. Полученные результаты позволили рекомендовать значение теплоты образования $FeAs_2S$, равное $-(136,5 \pm 2,5)$ кДж / моль.

4. На основании тензиметрических измерений, проведенных методами Кнудсена и мембранного нуль-манометра, а также расчетных данных, построена P - T проекция P-T-x-у диаграммы системы Fe-As-S вблизи области существования арсенопирита. Полученная диаграмма позволила обсудить и оценить достоверность имеющихся в литературе данных по давлению диссоциации арсенопирита.

5. Проведен анализ диаграммы парциальных давлений системы Fe-As-S (923 К) в координатах $\lg P_{As_4} - \lg P_{S_2} - \lg P_{As_2}$. Показано, что в процессе прямой термической диссоциации арсенопирита удаление примесей серы из получаемого мышьяка затруднено.

6. Анализ диаграммы парциальных давлений системы Fe-As-O в координатах $\lg P_{As_4O_6} - \lg P_{O_2}$ (1200 К) показал, что высокий выход целевого продукта As_4O_6 обусловлен тем, что при обжиге не обра-

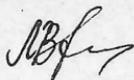
зуются орто- и оксоарсенаты железа, что хорошо согласуется с последовательностью превращений при обжиге диарсенида железа (продукта инконгруэнтного плавления арсенопирита).

7. Комплекс выполненных термохимических и физико-химических исследований позволил провести анализ технологических процессов "диссоциирующего" и окислительного обжигов арсенопирита, что дает основание для использования полученных данных при оптимизации процессов переработки арсенопирита с целью извлечения мышьяка.

Основное содержание диссертации изложено в работах :

1. Пашинкин А.С., Муратова В.А. Теплоемкость и термодинамические функции арсенопирита. // Тезисы докл. III Всесоюзного Собрания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Караганда, 1986. С.44.
2. Муратова В.А., Пашинкин А.С. Исследование электрофизических свойств арсенопирита. // В сб. Полупроводниковые материалы и процессы микроэлектроники. М. МИЭТ, 1987. С. 137 - 141.
3. Пашинкин А.С., Муратова В.А., Моисеев Н.В., Антохов А.М. Теплоемкость и термодинамические функции диарсенида железа. // Комплексное использование минерального сырья. 1988, №10. С.92-93.
4. Пашинкин А.С., Муратова В.А. Низкотемпературные теплоемкости и стандартные энтропии арсенопирита и леллингита. // Тезисы докл. XII Всесоюзной конференции по химической термодинамике и калориметрии. Горький, 1988. С.33.
5. Пашинкин А.С., Муратова В.А. Термодинамические характеристики арсенопирита. // Тезисы докл. VII Всесоюзной конференции по химии, физике и техническому применению халькогенидов. Ужгород, 1988. С.133.
6. Пашинкин А.С., Муратова В.А., Антохов А.М., Моисеев Н.В. Теплоемкость и термодинамические функции арсенопирита. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы. 1989, Т.25, №2. С.221 - 224.
7. Муратова В.А., Пашинкин А.С., Жуков Э.Г., Федоров В.А. Р-Т диаграмма области стабильности арсенопирита. // Тезисы докл. IV Всесоюзной

конференции по термодинамике и материаловедению полупроводников.
Москва, 1989. С.185.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Л. В. С.', is located to the right of the main text block.

Зак. 74, тираж 100, Объем 1.0 уч.изд-л, 3-н № 287/ДСП.Бесплатно.
Отпечатано на множительном участке 25 (МИЭТ).