

УДК 669.778'775.048.2

В.Е. ХРАПУНОВ, В.Н. ВОЛОДИН, Р.А. ИСАКОВА

## РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ КОНДЕНСАЦИИ СУЛЬФИДА МЫШЬЯКА

Приведены результаты экспериментального исследования процесса жидкофазной конденсации диморфита ( $\text{As}_4\text{S}_3$ ). Отмечено значительное понижение температуры конденсации в жидкую фазу по сравнению с температурой плавления компактного сульфида. Данное явление рассмотрено с позиции размерного фактора или так называемого термофлуктуационного плавления частиц малого размера. По уравнению Томпсона рассчитаны размеры частиц сульфида мышьяка, находящихся в квазижидком состоянии в температурном интервале исследования. Показано, что жидкофазная конденсация частиц, размером менее  $1 \cdot 10^{-7}$  м, может служить основой для эффективного решения проблемы непрерывного вывода сульфидных возгонов мышьяка из вакуумных аппаратов.

При вакуумтермической переработке пирит-арсенопиритного сырья мышьяк из паровой фазы конденсируется преимущественно в виде сульфидов. Образующиеся возгоны представляют собой тонкодисперсный порошок, сравнительно легко отделяющийся от конденсационной поверхности при механическом воздействии на нее.

Установлено, что основная масса их представлена зернами диморфита  $\text{As}_4\text{S}_3$  двух разновидностей [1]. Одна из них имеет зерна неправильной формы с сильным плеохроизмом и отнесена нами к б- $\text{As}_4\text{S}_3$ , другая – представлена кристаллами игольчатой формы толщиной 1-2 и длиной до 8 мк и отнесена к в- $\text{As}_4\text{S}_3$ . Кроме того, рентгенофазовым анализом в пробе зафиксировано незначительное количество реальгара  $\text{As}_4\text{S}_4$  в-модификации.

Исследованиями на дериватографе Q-1500D фирмы «МОМ» (Венгрия) температура плавления конденсата, запаянного в эвакуированную кварцевцовую ампулу, определена равной  $218^\circ\text{C}$ , что соответствует точке конгруэнтного плавления диморфита, сопровождающегося полимеризацией.

Химический состав возгонов мышьяка, определенный с помощью микронализатора JCXA - 733 "Superprobe" фирмы "Джейл" (Япония) при точности определения 1-2 отн. %, показал, что основная масса возгонов представлена фазой, которая отвечает химическому соединению  $\text{As}_{3,84}\text{S}_3$ , и небольшая доля – в виде металлического мышьяка. В отличие от диморфита стехиометрического состава  $\text{As}_4\text{S}_3$  в полученном соеди-

нении, составляющем основную массу возгонов, наблюдается дефицит по мышьяку.

Установленная температура фазового превращения конденсата сульфидных возгонов мышьяка послужила основой для разработки способа жидкофазной конденсации, что влечет за собой повышение плотности конденсата от  $900\text{-}1200 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$  до  $3500\text{-}3700 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ . Последнее позволяет упростить вывод конденсата из непрерывно действующего аппарата и процесс его захоронения. В этой связи для определения оптимальных условий выполнено исследование процесса жидкофазной конденсации сульфидов мышьяка при вакуумтермической переработке золотомышьяковых концентратов, результаты которого приведены в настоящей статье.

### Методика эксперимента

Исследование по изучению жидкофазной конденсации сульфидов мышьяка при переработке гравитационного золотомышьякового концентрата, содержащего, мас. %: 20,85 As; 32,6 S; 38,2 Fe; 2,6  $\text{SiO}_2$ ; 0,1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,86 CaO; 0,21 MgO; 276 Au и 17,3 г/т Ag, проведено в кварцевой вакуумной реторте, имеющей горизонтальный и направленный вертикально вниз участки, имеющие автономные нагреватели. Навеску концентрата в тигле помещали в горизонтальную возгоночную зону, а вертикальной участок реторты служил конденсатором, оканчиваясь конусом, под которым устанавливался тигель, служащий сборником жидкого конденсата. Процессы сублимации и конденсации в течение опыта протекали в изотермичес-

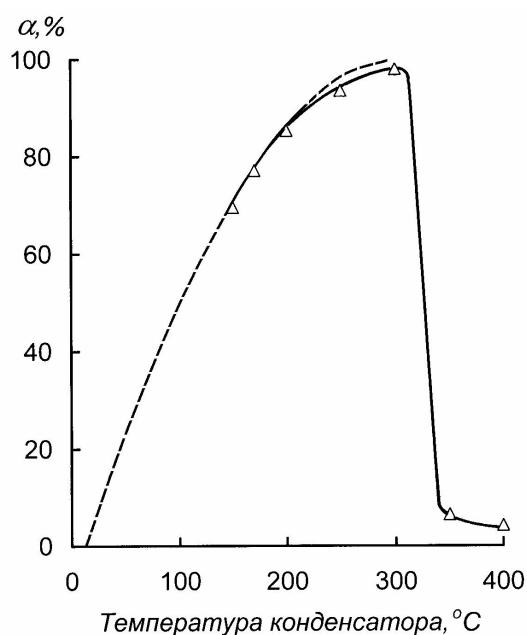


Рис. 1. Зависимость степени жидкоконденсации от температуры конденсатора

ких условиях. Контроль и регулирование температуры в возгоночной и конденсационной зонах осуществляли с точностью  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Давление измеряли барометром-анероидом М110 с точностью  $\pm 1 \cdot 10^2$  Па. Поверхность конденсации составила  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$ .

Температуру в возгоночной зоне поддерживали постоянной –  $750^\circ\text{C}$ , поверхности конденсационной зоны и тигля-сборника конденсата изменяли в пределах  $150$ - $450^\circ\text{C}$ , но в течение одного эксперимента поддерживали постоянной, давление  $0,4$  кПа, продолжительность –  $20$  минут. По завершении опыта продукты переработки выгружали, взвешивали и анализировали. Степень жидкоконденсации ( $\alpha$ ) определяли как отношение массы плавленого конденсата, собранного в тигле-сборнике к количеству испарившегося сульфида мышьяка.

### Результаты и их обсуждение

Зависимость степени жидкоконденсации от температуры конденсации приведена на рис. 1.

Видно, что зависимость  $\alpha$  с изменением температуры конденсационной поверхности носит сложный характер. Максимальная степень жидкоконденсации (97,83 %) получена при

$300^\circ\text{C}$ . Повышение температуры до  $350^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$  сопровождается резким снижением  $\alpha$  до 6,50 % и 4,27 % соответственно.

Понижение температуры ниже  $300^\circ\text{C}$  также ведет к понижению степени жидкоконденсации, однако не столь резкому, как при возрастании ее выше указанной температуры. Степень жидкоконденсации при  $250^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $170^\circ\text{C}$  и  $150^\circ\text{C}$  составила 93,42 %, 85,23 %, 77,04 % и 69,5 % соответственно.

Удельная производительность конденсатора при оптимальных параметрах жидкоконденсации ( $300^\circ\text{C}$  и  $0,4$ - $13,3$  кПа) составила  $0,47$ – $0,54 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ . Основной фазой в охлажденных плавленых возгонах определен диморфит  $\text{As}_4\text{S}_3$ , представленный тонкокристаллическими образованиями и правильными кристаллами, в незначительных количествах присутствуют сульфиды мышьяка состава  $\text{As}_4\text{S}_4$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Вместе с тем, обращает на себя внимание присутствие большой части конденсата около 70 % при температуре, на  $68^\circ\text{C}$  ниже температуры плавления диморфита –  $218^\circ\text{C}$ . Присутствующие в весьма незначительных количествах  $\text{As}_4\text{S}_4$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$  имеют температуру фазового перехода  $318$ - $321^\circ\text{C}$  и  $310^\circ\text{C}$  [2] и их малое количество едва ли сделает вероятным такое понижение температуры вследствие образования растворов.

На основании изложенного мы склонны считать, что подобное снижение температуры фазового перехода жидкость-твердое обусловлено термофлуктуационным плавлением вследствие малого размера первичных частиц при конденсации паровой фазы сульфида мышьяка.

Известные к настоящему времени исследования по влиянию размерного эффекта на температуру плавления металлов и сплавов относятся в большинстве своем к процессам конденсации металла из паровой фазы с образованием островковых пленок, включающих процесс зародышеобразования как неотъемлемую часть суммарного процесса. Это предполагает некоторый минимальный критический размер зародыша фазы, менее которого кристаллизации не наблюдается. С другой стороны – с позиции представлений о термофлуктуационном плавлении – существование малой частицы в жидком виде ограничено некоторым максимальным размером, более ко-

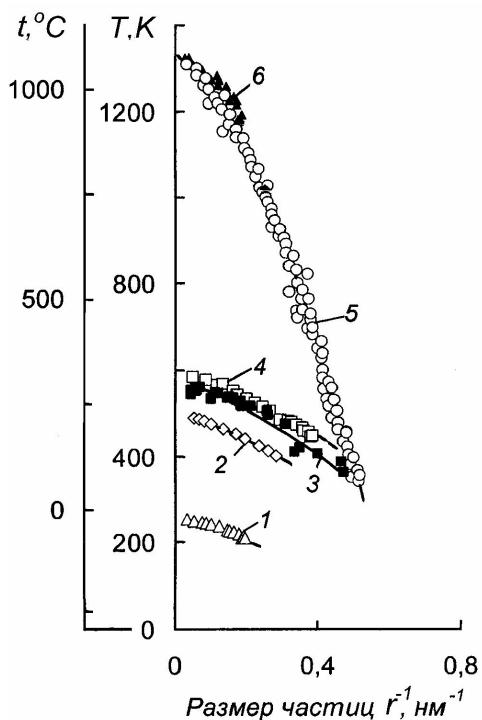


Рис.2. Зависимость температуры плавления металлов от их характерного размера – радиуса частиц: – галлия [4]; 2 – олова [6]; 3 – висмута [5]; 4 – свинца [3]; 5 – золота [8]; 6 – золота [7]

торого протекает кристаллизация фазы. Рост размеров частиц, осажденных на поверхности конденсации в этих условиях, будет определяться коалесценцией и ростом малых частиц до критического размера вследствие конденсации из паровой фазы на зародышах. Увеличение размера частицы до критического приведет к кристаллизации и образованию твердой фазы.

Применительно к металлическим системам и сплавам количество исследований, посвященных так называемому термофлуктуационному плавлению, достаточно велико [3-10] и не ограничивается указанными работами. Данные некоторых из них приведены на рис. 2.

Видно, что с уменьшением размера ниже определенных значений наблюдается весьма значительное понижение температуры фазового перехода жидкость-кристалл для свинца [3], галлия [4], висмута [5], олова [6] и золота [7,8]. Аналогичное понижение температуры эвтектического превращения отмечено для сплавов алюминий-медь [9], эвтектического и перитектического – системы свинец-висмут [10]. Причем, во всех

случаях сохраняется гиперболическая зависимость температуры плавления частиц от их размера.

В работе [11] было установлено, что конденсация в системах As – S, Cu–S, Cd–S, Zn–S, In–S, Pb–S, Sn–S, Ge–S, Bi–S, полученных методом напыления при  $(2-5)\cdot 10^{-3}$  Па, проходит через жидкое (стеклообразное) состояние или метастабильную переохлажденную фазу.

Авторами [12, 13] изучено влияние различных факторов на конденсацию в вакууме сульфида мышьяка, полученного сублимацией природного аурипигмента ( $As_2S_3$ ), содержащего 59,5% мышьяка и 36,5% серы. Было отмечено, что конденсация  $As_2S$  протекает через жидкую фазу, образование которой наблюдается при значительно меньшей температуре, чем температура плавления компактного конденсата.

В этой связи предпринята попытка оценить критические размеры частиц сульфидного конденсата диморфита, исходя из понижения температуры плавления. При этом мы исходили из следующего допущения – при отсутствии жидкокфазной конденсации все частицы конденсата достигали критического размера. При этом в качестве критической принята величина, равная  $1\cdot 10^{-8}$  м – минимальный размер кристаллитов, уверенно фиксируемый рентгеновской дифрактометрией (по формуле Дебая-Шерера) и ограничивающий искомый размер частиц конденсата сверху. При этом предполагали также, что конденсация пара сульфида мышьяка протекала одновременно в твердую и жидкую фазы при разном соотношении последних при понижении температуры. Подтверждением этому служит наличие частиц глобулярной формы в дисперсном конденсате, полученном на охлаждаемой поверхности [1]. Путем аппроксимации экспериментальных данных по степени жидкокфазной конденсации в зависимости от температуры (рис.1, пунктирная кривая) и экстраполяции этой зависимости на ноль, найдена температура, равная примерно 13 °C (286 K), соответствующая  $\alpha=0$ . Полагая критическим размером радиус частиц ( $r$ )  $5\cdot 10^{-9}$  м, понижение температуры плавления ( $\Delta T$ ) представлено выражением:

$$\Delta T = T_o - T_r = 2,05 \cdot 10^{-6} \frac{1}{2r}, \text{К} \quad (1)$$

здесь и далее:  $T_o$  – температура плавления массивного образца, К;  $T_r$  – температура плавления малых частиц радиусом  $r$ , К.

Исходя из (1), размеры частиц (радиусы) в зависимости от температуры жидкофазной конденсации определены следующими (табл. 1):

Таблица 1. Размер частиц конденсата при понижении температуры жидкофазной конденсации

$T_r$ , К	491	473	443	423
$t_r$ , °С	218	200	170	150
$\Delta T$ , К	0	18	48	68
$r \cdot 10^9$ , м	$\infty$	56,9	21,3	15,0

Графическая зависимость температуры плавления от радиуса частиц диморфита с погрешностью 50 % определения размера в меньшую сторону и точностью замера температуры ( $\pm 10$  °С, К) приведена на рис. 3.

Ход зависимости, рассчитанный размер и понижение температуры плавления частиц конденсата, аналогичны таковым для легкоплавких металлов свинца, олова, висмута и свидетельствуют о корректности наших допущений. Так, Стоуэл [14] при электронно-микроскопическом исследовании малых жидких частиц свинца в интервале 10–300 нм установил понижение температуры плавления  $\sim 90$  °С. Нижний предел межфазной свободной энергии вычислен как  $\sim 6,9 \cdot 10^{-2}$  Дж/м<sup>2</sup>.

В этой связи на основании полученных расчетных данных представилась возможность оценки величины поверхностного натяжения на границе кристалл-расплав для диморфита As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. Для этого использована формула Томсона без учета поправки Лапласа на изменение давления в жидкой капле ( $\Delta p = 2\sigma/r$ ) вследствие малой ее величины:

$$\Delta T = T_o - T_r = \frac{2\sigma T_o}{\Delta H \rho_s r}, \quad (2)$$

где:  $\Delta H$  – теплота плавления на единицу массы, Дж/кг;  $\rho_s$  – плотность кристаллической частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе кристалл-расплав, Дж/м<sup>2</sup>;  $\sigma_l$  – тоже жидкой фазы на границе с паром.

Откуда:

$$\sigma = \frac{\Delta H \Delta T \rho_s r}{2 T_o}, \text{ Дж/м}^2 \quad (3)$$

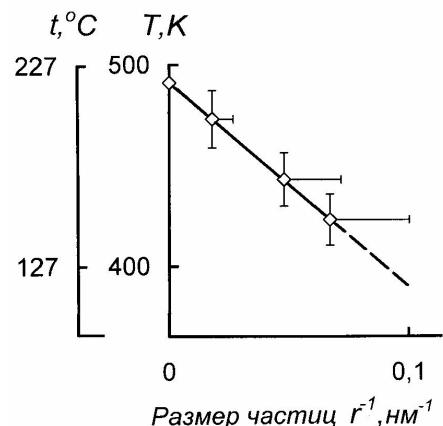


Рис. 3. Зависимость температуры плавления от размера частиц диморфита

Для расчета использованы величины  $\Delta H = 46,28$  кДж/кг [2],  $\rho_s = 3600$  кг/м<sup>3</sup>. В результате величина поверхностного натяжения на границе твердо-жидкое для диморфита с учетом ошибки определения размера частиц равна  $[(8,75-17,5) \pm 0,1] \cdot 10^{-2}$  Дж/м<sup>2</sup>. Последнее достаточно близко к величине, полученной для свинца [14].

### Заключение

В результате экспериментального исследования процесса жидкофазной конденсации диморфита установлено значительное понижение температуры (около 70 °С) фазового перехода жидкость-кристалл. При рассмотрении процесса конденсации сульфида мышьяка As<sub>4</sub>S<sub>3</sub> с позиции представления о размерном эффекте установлено, что причиной значительного понижения температуры плавления конденсата является так называемое термофлуктуационное плавление частиц конденсата малых размеров. Присутствие конденсирующихся малых частиц сульфида мышьяка в квазижидком состоянии при температурах значительно ниже температуры плавления массивных образований является одним из немногих случаев эффективного технологического использования процесса кристаллизации частиц размером менее  $1 \cdot 10^{-7}$  м, т.е. может служить основой для разработки конструктивного решения непрерывного вывода жидких сульфидных возгонов мышьяка из вакуумных аппаратов.

### ЛИТЕРАТУРА

- Храпунов В.Е., Исакова Р.А. Переработка упорных золотомышьяковых концентратов с применением вакуума. Алматы, Фылым, 2002, 252 с.

2. Исабаев С.М., Пашинкин А.С., Мильке Э.Г., Жамбеков М.И. Физико-химические основы сульфидирования мышьякосодержащих соединений. Алма-Ата, Наука, 1986, 184 с.
3. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.232с.
4. Скоков В.Н., Коверда В.П., Скрипов В.П. Фазовый переход жидкость-кристалл в островковых пленках галлия // ФТТ.-1982.Т.24, №2. С.562-567.
5. Peppiatt S.J. The melting of particles. II. Bismuth // Proc. Roy. Soc. London.-1975.V.A345, № 1642.P.401-412.
6. Коверда В.П., Скоков В.Н., Скрипов В.П. Влияние флуктуаций и неравновесной огранки на плавление маленьких металлических кристаллов // ФММ.1981.Т.51, № 6.С.1238-1244.
7. Sambles J.R. An electron microscope study of evaporating gold particles: the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles // Proc. Roy. Soc. London.1971.V.A324, № 2. P.339-351.
8. Buffat Ph., Borel J-P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A.1976.V.13, № 6.P.2287-2298.
9. Палатник Л.С., Бойко Б.Т. О диаграмме состояния сплавов Al-Cu в тонких пленках // ФММ.1961.Т.11, № 1. С.123-127.
10. Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И. и др. Исследование структуры двойных сплавов в конденсированных пленках // Изв. АН СССР. Металлы. 1987.№1.С.176-184.
11. Палатник Л.С., Ковалев Г.И. Рентгенографическое исследование некоторых металлов с серой // Ученые записки Харьковского государственного университета, 1961.Т.17. С. 60.
12. Исакова Р.А., Стивак М.М., Челохсаев Л.С. О конденсации сульфида мышьяка в вакууме // Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР.Т.XXVI. 1967. С.68-76.
13. Исакова Р.А., Стивак М.М., Челохсаев Л.С. О конденсации сульфидов металлов в среднем вакууме // Журнал прикладной химии АН, 1974. Т.XXXVII. Вып. 5.С.959-963.
14. Stowell M.J. The Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Lead from Supercooling Data // Phil. Mag.1970. V.22, №176. P.1-6.

**Резюме**

Диморфиттің ( $As_3S_3$ ) сұйықфазалық конденсациялану үрдісі тәжірибелік зерттеудердің нәтижелері келтірілген. Жинақы сульфидтің еру температурасымен салыстырғанда, сұйық фазада конденсациялану температурасының айтарлықтай төмендеуі көрсетілген. Берілген жағдай өлшемдік шарт немесе кіші өлшемдері бөлшектердің термофлуктуациялық еру деп аталатын құбылыс тұрғысынан қарастырылған. Зерттеу температура аралығында квазисұйық жағдайдағы бөлшектердің өлшемі Томпсон тендеуі жәрдемінде есептеп шығарылды. Өлшемдері  $1 \cdot 10^{-7}$  м кіші болған бөлшектердің сұйықфазалық конденсациялануы, вакуумдық аппараттан сульфидтік айдандаштарды үздіксіз шығарудың кон-структуривтік шешудің негізі болуы мүмкін екендігі көрсетілген.

**Summary**

Experimental data on dimorphite ( $As_3S_3$ ) liquid-phase condensation are given in this paper. Substantially decreased temperature of condensation into liquid-phase was noted as compared with temperatures of compact sulfide smelting. This phenomenon was analyzed considering size factor or so said thermofluctuation process of small-sized particles smelting. Sizes of arsenic sulfide particles at quasi-liquid conditions were defined referred to Thompson equation within considered temperature range. It was found that the liquid-phase condensation of particles less than  $1 \cdot 10^{-7}$  m may be used to efficiently overcoming problems of continuous recovery of arsenic sulfide sublimes from vacuum sublimating systems.

*Лаборатория вакуумных процессов  
АО «Центр наук о земле,  
металлургии и обогащения»,  
г. Алматы*

*Поступила 3.03.2009 г.*