

*Н. М. БУРАБАЕВА**, *В. Н. ВОЛОДИН*, *С. А. ТРЕБУХОВ*,
Ф. Х. ТУЛЕУТАЙ, *А. А. ЕРСАЙЫНОВА*

*АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, *nuri_eng@mail.ru*

ДАВЛЕНИЕ ПАРА СОСТАВЛЯЮЩИХ НАД РАСПЛАВАМИ СИСТЕМЫ СЕЛЕН - ТЕЛЛУР

На основании анализа существующих физико-химических исследований системы селен – теллур выбран метод точек кипения для определения суммарного давления пара над расплавами с последующим учетом доли элемента в паровой фазе, определенной анализом конденсата, полученного статическим методом при температуре кипения раствора. Температура кипения рассчитана исходя из равенства суммарного давления пара и атмосферного давления (101325 Па). Определено парциальное давление пара селена над расплавами его с теллуrom, представленное в виде температурно-концентрационной зависимости, а также парциальное давление пара теллура, представленное аналогичной зависимостью, полученной интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема. Отображение парциальных и суммарных зависимостей для температур 550 °С (823 К) и 650 °С (923 К) показало, что суммарное давление пара компонентов сплавов на основе селена практически равно его парциальному давлению, а также наличие минимума на кривых суммарного давления пара компонентов вблизи теллуrowого края составов. Экстремум свидетельствует о наличии нераздельно кипящей жидкости – азеотропной смеси, при испарении которой состав расплава идентичен составу паровой фазы. То есть дистилляционное разделение селена и теллура возможно на селен и азеотропную смесь или теллур и азеотропную смесь. Последнее является причиной трудностей разделения системы на элементы дистилляционными способами.

Ключевые слова: селен, теллур, двойная система, расплав, давление пара, метод точек кипения, нераздельно кипящая жидкость, азеотроп.

Введение. Одной из главных характеристик любого равновесия конденсированная фаза - пар и наличия азеотропных смесей является изменение состава равновесных жидкой и паровой фаз в процессе испарения.

В системе селен-теллур установлены образование непрерывного ряда твердых растворов во всем интервале концентраций и неограниченная растворимость компонентов в жидком состоянии [1, 2].

Физико-химическим исследованиям твердых и жидких растворов посвящено значительное количество работ.

Рентгенографическому исследованию твердых растворов системы селен-теллур, обусловленному аномальным изменением электрических свойств сплавов, содержащих до 2 ат. % Se, посвящена работа [3]. Автором, помимо изменения параметров решетки внутри концентрационного интервала 0,1-75 ат. % Se, отмечены экстремумы на кривых, причина появления которых неясна, и отсутствие дальнего порядка расположения атомов, а также констатировано, что сплав не простой раствор замещения или внедрения; процесс его образования носит сложный характер.

Дифрактометрическое исследование структуры жидких сплавов селен-теллур, влияющей на

характеристики паровой фазы, выполнено в работах [4, 5].

В [4] установлено, что при температурах 250, 300 и 460 °С каждый атом имеет по два соседних на расстоянии 0,24 нм, а расплав строится из винтовых цепей. На основании измерений при 420 – 670 °С [5] предложена модель расплавов, в которой атомные цепи в некоторых узлах соединены перемычками с определенной структурой, число атомов в которых увеличивается с ростом температуры. Это и является причиной аномалий температурной зависимости электронных и термодинамических свойств.

Изучением молекулярной динамики жидких селена и теллура, а также их сплавов с использованием метода TDPAC (time differential perturbed angular correlation) занимались авторы [6].

Вопросами гидродинамики, массопередачи и диффузионных процессов занимались исследователи [7-9]. Авторами [7] в процессе исследования ректификации расплавов селен-теллур установлено, что при очистке селена от теллура массопередача контролируется жидкой фазой, а коэффициент молекулярной диффузии в паровой фазе на шесть порядков выше, чем в конденсированной фазе. Одним из свойств, чувствительных к особенностям структуры растворов и форме существования компонентов в них, является диф-

фузия. В работе [8] при исследовании расплавов селен-теллур капиллярным методом авторы предположили, что примесь селена в жидком теллуре присутствует в виде «квазимолекул» Te_nSe_2 , которые могут вращаться вокруг своей оси и передавать атомы селена другим атомам теллура. Позднее, этими же авторами [9] установлено, что эффективная теплота переноса селена дважды меняет знак при 600 и 630 °С, а ее величина достигает приблизительно 48,4 кДж/г-ат. Необычное поведение теплоты переноса объяснено наличием нескольких форм существования селена в расплаве. Предположено, что одна из форм, имеющая отрицательную теплоту переноса, устойчива только в узком интервале температур (600-630 °С), чем и обуславливается двойная инверсия.

В связи с тем, что электрические свойства тесным образом связаны со структурой ближнего порядка расположения атомов, что имеет место в жидкостях – расплавах, а структура жидкости влияет на состав паровой фазы, представляют интерес исследования электрофизических свойств жидкой системы селен-теллур. Одним из первых исследований, посвященных изучению электропроводности и вязкости расплавов Se-Te, была работа [10], где показано соответствие между зависимостью удельного сопротивления и вязкости от состава, которое объясняется с точки зрения динамики изменения структуры ближнего порядка в системе (диссоциация цепей и плотность упаковки). Вызываемое малыми добавками (около 2 %) селена увеличение электропроводности и уменьшение вязкости теллура объяснены соотношением между связями атомов вдоль цепочки и между соседними цепочками.

Авторами [11] показано, что с ростом концентрации теллура в жидкой системе Se-Te происходит постепенный переход от типичного жидкого полупроводника к жидкому «плохому» металлу. В работе [12] в процессе исследования электронных свойств, богатых селеном жидких растворов селен-теллур, установлено фазовое расслоение сплавов с концентрацией менее 4 ат. % Te при температурах ниже 610 °С.

Изучению парожидкостного равновесия над расплавами системы селен-теллур посвящено значительное количество публикаций, что обусловлено трудностью дистилляционного разделения элементов.

Исследование равновесия жидкость – пар в системе селен-теллур выполнено авторами работы [13] с целью выяснения возможности разделения их методом ректификации при атмосферном и низких давлениях. Эксперименты проведены в

интервале концентраций 2-99 мас. % теллура при давлениях 6.7, 12, 20, 33.3, 60 и 101.3 кПа. Отбор проб для определения состава паровой фазы вели при температурах кипения в виде твердого конденсата, предполагая при этом, что состав жидкой фазы не меняется. Содержание селена и теллура в конденсате определяли весовым методом. В результате для каждого давления построен фазовый переход жидкость – пар и установлено отсутствие азеотропной смеси, на присутствие которой (при 2 % Te в сплаве) указано японскими исследователями Sato T. и Kaneko H. [14]. Определены коэффициенты относительной летучести для селена как отношение концентрации в паре к концентрации в жидкой фазе, для теллура – как отношение концентрации в жидкой фазе к концентрации в паре. Низкие значения коэффициентов относительной летучести объяснены образованием химических соединений между селеном и теллуrom в жидкой и паровой фазах.

Автором работы [15] на специально разработанной установке, позволяющей получать непрерывную зависимость давления пара от температуры, с использованием радиоактивного изотопа ^{75}Se определено давление пара селена для твердых сплавов с содержанием 22.0, 49.0, 69.7, 85.2 и 94.5 ат. % Se, а также получены предположительные данные о составе парообразного селена масс-спектрометрическим методом с радиоактивной индикацией. В паре обнаружены ионы Se , Se_2 , Se_4 , Se_6 и Se_8 . По соотношению количества ионов различных молекул определен средний молекулярный состав парообразного селена, оказавшийся равным 443, что согласуется с молекулярной массой для шести атомов. Констатировано аномально сильное отрицательное отклонение от закона идеальных растворов. Предположено образование молекул селена с теллуrom и выяснена невозможность очистки теллура от селена вакуумной дистилляцией.

Результаты изучения парожидкостного равновесия для расплавов селен - примесь приведены в исследовании [16], где циркуляционным методом исследованы системы селен-теллур, селен-сера, селен-ртуть, селен-мышьяк и определены коэффициенты относительной летучести примесного элемента. Для расплавов селена с содержанием $(1,1-2,0) \cdot 10^{-2}$ мас. % теллура средняя величина коэффициента найдена равной 2,62, на основании чего перспективным признано использование ректификационного процесса. Последнее подтверждено авторами [17, 18] при получении особо чистых элементов.

Автором [19] эбулиометрическим методом изучено фазовое равновесие жидкость - пар в системе теллур-селен в области малых концентраций селена и установлено, что коэффициент разделения уменьшается с понижением давления. Систему отличает отрицательное отклонение от закона Рауля, что, по предположению исследователя, связано с образованием смешанных молекул селена и теллура.

В более позднем исследовании [20] определение термодинамических свойств сплавов селен-теллур выполнено методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей в расплавах с содержанием 15 – 78 ат. % Те в интервале температур 723 – 880 К. Авторами найдены парциальные и интегральные термодинамические константы элементов и системы в целом. При этом концентрационные зависимости активности теллура в сплавах показали положительное отклонение от идеальности, а для селена – изменение знака отклонения от идеальности в области 60 ат. % теллура.

Определение термодинамических констант системы селен-теллур на основании величин давления пара затруднен необходимостью учета молекулярной массы, отличающейся разнообразием состава и набора ассоциатов. В паре могут присутствовать молекулы Se_2 , Se_4 , Se_6 , Se_8 , Te , Te_2 , Te_4 , $TeSe$, набор которых варьируется с изменением температуры и состава сплава [21, 22]. В этой связи появились работы, имеющие целью разработку метода расчета термодинамической активности в расплавах, равновесных с паровой фазой сложного состава [23] и термодинамическую оценку системы на основе оптимизированного множества данных о системе Se – Te [24], позволяющие согласовать термодинамические функции и диаграмму состояния с экспериментальными данными.

Позднее авторами работы [25] в качестве вклада в моделирование термодинамических свойств жидких растворов селен-теллур представлен вывод уравнения свободной энергии Гиббса смешения двух изоморфных чистых элементов, образующих неупорядоченный раствор замещения с поправкой на учет избыточного объема применительно к рассматриваемой системе. Показано, что учет вкладов избыточных объемов значительно улучшает согласие расчетных термодинамических функций смешения и экспериментальных значений расплавов селен-теллур.

Анализируя выполненные исследования и результаты, изложенные в них, можно сделать вывод о некоторой противоречивости и интер-

претации данных, касающихся величин давления пара, термодинамической активности, о сложном молекулярном составе конденсированной и паровой фаз, о сложности испарительного разделения системы на составляющие.

Целью настоящего исследования являлось уточнение величин давления пара селена и теллура с использованием методики, не учитывающей состав паровой фазы.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. В связи со сложностью молекулярного состава паровой фазы расплавами селен-теллур, использование методов определения парциальных давлений элементов, в которых необходима молекулярная масса для расчетов последних, представляется весьма затруднительным. Это подтверждается разноречивостью данных в приведенных выше исследованиях.

Для определения температуры кипения сплавов системы селен-сера представляется предпочтительным использование метода точек кипения для определения суммы парциальных давлений элементов с последующим определением соотношения массовых количеств селена и серы в паре анализом конденсата паровой фазы, полученного статическим методом, при температурах кипения растворов.

В этом случае парциальное давление элементов найдено произведением величины суммарного давления на его в конденсате, определенную химическим анализом. Это устраняет необходимость учета молекулярного состава пара при расчете величины парциального давления.

Для проведения экспериментов приготовлены сплавы с содержанием 10, 30, 45, 50, 55 и 70 ат. % селена. При этом использованы теллур, марки «ХЧ» и высокочистый селен марки СВЧ -1, содержащий 99,992 мас. % основного элемента.

Сплавы указанных составов готовили в вакуированных кварцевых ампулах с нагревом выше температуры плавления на 50 °С, выдержке при этой температуре 12 ч с перемешиванием встряхиванием и последующей закалкой в воде.

В связи с тем, что давление пара в координатах $\ln p - T^{-1}$ представляет собой линейную зависимость, суммарное давление пара определено при двух температурах (в поле жидких растворов) с трех-четырёх кратным повторением опытов при каждой температуре. Величины суммарного давления пара над растворами системы селен-теллур, а также над элементами (для учета систематической ошибки), коэффициенты уравнения Аррениуса приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Величина суммарного давления пара над расплавами Se-Te

Содержание Se*, ат. доля	Температура, опыта, °С	Суммарное давление пара, кПа					Коэффициенты уравнения $\ln p_{\text{сум}} [\text{Па}] = A/T + B$	
							A	B
0	600	0,66	0,83	0,59	0,54	-	-14308	22,861
	800	13,73	14,85	12,91	13,44	-		
0,10	700	0,57	0,65	0,50	-	-	-17787	24,627
	900	12,12	13,48	13,05	-	-		
0,30	700	4,52	5,31	4,83	4,97	-	-16764	25,727
	800	22,32	28,41	25,37	24,82	21,69		
0,45	700	11,32	14,15	13,41	13,12	-	-15705	25,610
	800	54,81	60,32	56,77	61,63	-		
0,5	600	16,28	17,82	17,33	16,47	-	-15275	25,438
	800	73,33	76,82	69,83	-	-		
0,55	600	3,42	3,77	3,84	4,05	-	-14873	25,270
	750	42,88	48,12	44,15	48,11	-		
0,70	600	8,31	7,98	8,17	8,74	-	-13736	24,757
	750	83,35	79,32	85,67	85,08	-		
1	450	1,42	1,59	2,05	1,91	-	-12540	24,797
	600	37,00	34,33	32,41	32,34	-		

Примечание: * - остальное теллур

При рассмотрении экспериментальных данных обращает на себя внимание большой разброс экспериментально определенных величин давления пара. Это, по-видимому, свойственно для всех халькогенов и халькогенидов, что отмечено авторами [26].

В работе [13] определен состав насыщенного пара над растворами системы селен-теллур при различном давлении, в том числе при атмосферном – 101325 Па (760 мм.рт.ст.), при температуре кипения.

Нами косвенным методом определено содержание селена в паре при температуре кипения над сплавами в интервале концентраций 10-70 ат. % селена (таблица 2). Температура кипения для соответствующих составов растворов определена из уравнений зависимости суммарного давления пара в таблице 1 и поддерживалась с точностью ± 5 °С.

Таблица 2 – Составы сплавов и паровой фазы при температуре кипения

Состав сплава, ат. доля		Температура кипения, °С	Состав пара, ат. доля	
селен	теллур		селен	теллур
0	1	989±5	0	1
0,10	0,90	1084±5	0,380	0,620
0,30	0,70	907±5	0,653	0,347
0,45	0,55	943±5	0,785	0,215
0,50	0,50	823±5	0,761	0,239
0,55	0,45	809±5	0,810	0,190
0,70	0,30	765±5	0,880	0,120
1	0	672±5	1	0

При совмещении наших данных и полученных в работе [13] на рисунке 1 видно хорошее согласование результатов определения.

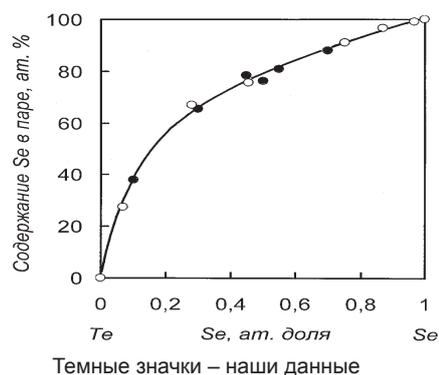


Рисунок 1 – Зависимость содержания селена в паре от концентрации его в растворе с теллуром при температуре кипения

Полученные данные по составу пара, выраженные через концентрацию селена, в зависимости от состава раствора и результаты исследования [13] аппроксимированы выражением:

$$y_{Se} [at. \%) = -542,52x_{Se}^4 + 1333,4x_{Se}^3 - 1162,9x_{Se}^2 + 472,02x_{Se} \quad (1)$$

здесь и далее y_{Se} - концентрация селена в паре; x_{Se} - концентрация селена в растворе, ат. доля.

При наличии состава пара, выраженного через атомные доли, парциальное давление каждого из элементов: теллура (p_{Te}) и селена (p_{Se}) найдено как:

$$p_{Te} = P_{\text{общ}} \cdot y_{Te} \text{ и при условии } p_{Se} = P_{\text{общ}} \cdot y_{Se} \\ y_{Te} + y_{Se} = 1, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{или } \ln p_{Se} &= \ln p_{\text{общ}} + \ln y_{Se} \text{ и} \\ \ln p_{Te} &= \ln p_{\text{общ}} + \ln y_{Te} \end{aligned} \quad (3)$$

здесь и далее y_{Te} - мольная доля теллура в паре.

Парциальное давление селена над растворами селен-теллур, представленное уравнениями Аррениуса, приведено в таблице 3.

Таблица 3 – Парциальное давление пара селена над растворами системы селен-теллур

Содержание Se* в сплаве, ат. доля	Содержание Se* в паре, ат. доля	$\ln p_{Se} [Па] = A \cdot T^{-1} + B$	
		A	B
0,10	0,3685	-17787	23,6287
0,30	0,6855	-16764	25,3494
0,45	0,7618	-15705	25,3379
0,50	0,7805	-15275	25,1902
0,55	0,8003	-14873	25,0472
0,70	0,8769	-13736	24,6256
1	1	-12540	24,797

Примечание: * - остальное теллур

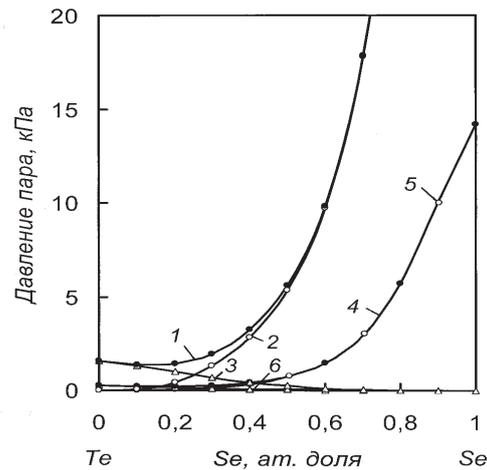
Описанием коэффициентов уравнений, приведенных в таблице 3, и значений концентрации селена в паре, рассчитанных по уравнению (2), в зависимости от состава сплава получена температурно-концентрационная зависимость парциального давления селена над растворами селен-теллур во всем интервале концентраций элементов:

$$\begin{aligned} \ln p_{Se} [Па] &= (-10775x_{Se}^3 + 16384x_{Se}^2 - 228x_{Se} - \\ &- 17921) \cdot T^{-1} - 20,013x_{Se}^4 + 60,172x_{Se}^3 - 60,185x_{Se}^2 + \\ &+ 20,424x_{Se} + 24,399 + \ln x_{Se} \end{aligned} \quad (4)$$

Далее численным интегрированием определена температурно-концентрационная зависимость парциального давления пара теллура над растворами селен-теллур:

$$\begin{aligned} \ln p_{Te} [Па] &= (10775x_{Te}^3 - 32104x_{Te}^2 + 31667x_{Te} - \\ &- 24646 + 215 \ln x_{Te}) \cdot T^{-1} - 20,013x_{Te}^4 + 46,564x_{Te}^3 - \\ &- 29,567x_{Te}^2 - 1,024x_{Te} + 26,901 + 1,518 \ln x_{Te} \end{aligned} \quad (5)$$

Отображение парциальных и суммарных зависимостей для температур 550 °С (823 К) и 650 °С (923 К) показало (рисунок 2), что суммарное давление пара компонентов сплавов на основе селена практически равно его парциальному давлению, а также наличие минимума на кривых суммарного давления пара компонентов вблизи теллурического состава.



1,4 – суммарного; 2,5 – парциального селена; 3,6 – парциального теллура; 1-3 – при температуре 923 К (650 °С); 4-6 – то же при 823 К (550 °С)

Рисунок 2 – Зависимость давления пара от состава над расплавами селен-теллур

Экстремум на подобных зависимостях свидетельствует о наличии нераздельно кипящей жидкости – азеотропной смеси, на что указывали авторы [14], при испарении которой состав расплава идентичен составу паровой фазы [27]. То есть дистилляционное разделение селена и теллура возможно на селен и азеотропную смесь или теллур и азеотропную смесь.

Выводы. На основании анализа существующих физико-химических исследований системы селен-теллур выбрана методика определения давления пара составляющих, включающая определение методом точек кипения суммарного давления пара над расплавами с последующим учетом доли элемента в паровой фазе, определенной анализом конденсата, полученного статическим методом при температуре кипения раствора.

Определено парциальное давление пара селена над расплавами его с теллуридом, представленное в виде температурно-концентрационной зависимости, а также парциальное давление пара теллура, представленное аналогичной зависимостью, полученной интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.

На зависимости суммарного давления пара селена и теллура от состава в поле существования жидких растворов отмечен минимум, что свидетельствует о наличии нераздельно кипящей жидкости – азеотропной смеси, при испарении которой состав расплава идентичен составу паровой фазы. Последнее является причиной трудностей разделения системы на элементы дистилляционными способами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Lanyon H.P.D., Hockings E. F. The selenium-tellurium system // *Phys. status solid.* – 1966. – V.17. – № 2. – P. 185-186.
- 2 Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П.- М.: Машиностроение, 2000. - Т.3. - Кн.2. - С.277-278.
- 3 Смородина Т.П. Рентгенографическое исследование системы теллур-селен // *Физика твердого тела.* – 1960. – Т.2. - № 5. – С.883-886.
- 4 Hoyer W., Wobst M. X-ray diffraction investigation on molten $Se_{87}-Te_{13}$ alloys // *Amorphous Semiconductors'74: Tagungsbericht Conf. Proceedings – Reinhardtsbrunn, German.* – 1974. – Т. 1. - P. 192-200.
- 5 Takeda Shin'ichi, Tamaki Shigeru, Waseda Yoshio. Change of local atomic structure in liquid Se – Te alloys on gradual metal-nonmetal transition // *J. phys. Chem. (BRD).* – 1988. – Bd.56. - № 1. - P.247-251.
- 6 Gaskill. L.K., Gardner John A., Krane K.S., Rasera R.L. TDPAC study of liquid and amorphous $Se_{1-x}Te_x$ alloys // *J. Non-Crist. Solids.* – 1984. – V.61-62. - № 1. – P.457-462.
- 7 Титов А.А., Устюгов Г.П., Тараскин В.В. Исследование процесса высокотемпературной ректификации на примере селена / В сб. Тепло и массоперенос. – 1968. - Т.4. – С.76-87.
- 8 Конопелько Ф.Л., Белащенко Д.К. Диффузия в расплавах системы теллур-селен // *Физика твердого тела.* – 1970. – Т.12. - № 1. – С.283-284.
- 9 Конопелько Ф.Л., Белащенко Д.К. Термодиффузия в расплавах системы Te-Se // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1974. – Т.10. - № 4. – С.737-738.
- 10 Блум А.И., Регель А.Р. Исследование электропроводности и вязкости в расплавах Te-Se // *Журнал технической физики.* – 1953. – Т.23. - № 6. – С.964-975.
- 11 Абдинов Д.Ш., Намадов В.Р., Алиев Г.М. Электропроводность и термо-э.д.с. системы Se-Te в жидком состоянии // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* – 1974. – Т.10. - № 11. – С.1960-1963.
- 12 Kao Shaw Shya, Cutler M. Electronic behavior of selenium-rich selenium-tellurium liquid alloys // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V.38. - № 14. – P.9457-9468.
- 13 Рябова Р.И., Устюгов Г.П., Кудрявцев А.А. Исследование равновесия жидкость – пар в системе селен-теллур. Исследования в области физической химии и электрохимии // *Тр. Московского Химико-технологического института.* – 1965. – Т.44. – С.47-51.
- 14 Sato T., Kaneko H. Studies on Selenium and Its Alloys. III. Vapor Pressure and Electric Conductivity of Molten Selenium Alloys // *Techn. Reports Tohoku Univ.* – 1952. – V.16. - № 2. – P.18-33.
- 15 Шахтактинский М.Г. Исследование упругости насыщенных паров некоторых полупроводников с применением радиоизотопов // *Тр. Института физики АН Аз ССР.* – 1963. – Т.11. – С.52-107.
- 16 Устюгов Г.П., Ванюков А.В., Герасимов А.Д. Исследование равновесия жидкость – пар в системах селен – примесь // *Электронная техника. Сер. материалы.* – 1967. - № 8. – С.111-114.
- 17 Черняев В.Н., Кожитов Л.В. Исследование процесса получения особо чистого теллура вакуумной ректификацией // *Электронная техника. Сер. материалы.* – 1968. - № 1. – С.101-109.
- 18 Нисельсон Л.А., Устюгов Г.П., Тараскин В.В. Очистка селена и теллура методами, основанными на их летучести // *Цветные металлы.* – 1971. - № 2. – С.40-44.
- 19 Кожитов Л.В. Очистка теллура от селена методами перегонки // *Электронная техника. Сер. материалы.* – 1968. - № 4. – С.17-28.
- 20 Mouloudj N., Petot-Ervas G., Petot C., Legendre B. *Study of selenium-tellurium liquid alloy thermodynamical properties. Determination of thermodynamical properties using cell electromotive force. Thermochemica acta.* **1988.** 136. С.87-102.
- 21 Rao Y.K. Composition of liquid-saturated selenium vapor // *Met. Trans.* - 1983. – V.B14. - № 1-4. – P.308-311.
- 22 Устюгов Г.П., Вигдорович Е.Н., Кудрявцев А.А. Молекулярный состав пара в системе теллур-селен // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1968. – Т.4. - №10. – С.1796-1797.
- 23 Конопелько Ф.Л., Свешников Ю.Н., Белащенко Д.К. Термодинамическая активность компонентов в расплавах системы Te – Se // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1973. – Т.9. - №6. – С.935-937.
- 24 Ghosh G., Lukas H.L., Delaey L. Thermodynamic assessment of the Se – Te system // *Calphad:Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* – 1988. – V.12. - № 3. – P. 295-299.
- 25 Clavaguera-Mora M.T., Comas C., Clavaguera N. Contributions to the modeling of the thermodynamic behaviour of Se – Te liquid solutions // *J. Alloys and Compounds* – 1995. – V.220. - № 1-2. – P. 39-47.
- 26 Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов.- М.: Наука, 1978.- 112 с.
- 27 Володин В.Н., Исакова Р.А. Дистилляционные процессы разделения сульфидных и металлических расплавов: теория и технология. – Караганда: Tengri Ltd., 2015. – 260 с.

REFERENCES

- 1 Lanyon H.P.D., Hockings E. F. The selenium-tellurium system. *Phys. status solid.* **1966.** 17. 2. 185-186 (in Eng.).
- 2 *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem.* (The diagrams of binary metallic systems). Pod red. Lyakisheva N.P. Moscow: Mashinostroenie, **2000.** 3. 2. 277-278 (in Russ.).
- 3 Smorodina T.P. *Rentgenograficheskoe issledovanie sistemy tellur-selen (X-ray study of the tellurium-selenium system).* *Fizika tverdogo tela = Solid state physics.* **1960.** 2, 5. 883-886 (in Russ.).
- 4 Hoyer W., Wobst M. X-ray diffraction investigation on molten $Se_{87}-Te_{13}$ alloys. *Amorphous Semiconductors '74: Tagungsbericht. Conf Proceedings., Reinhardtsbrunn, German.* **1974.** 1. 192-200 (in Eng.).
- 5 Takeda Shin'ichi, Tamaki Shigeru, Waseda Yoshio. Change of local atomic structure in liquid Se – Te alloys on gradual metal-nonmetal transition. *J. phys. Chem. (BRD).* **1988.** 56, 1. 247-251 (in Eng.).
- 6 Gaskill. L.K., Gardner John A., Krane K.S., Rasera R.L. TDPAC study of liquid and amorphous $Se_{1-x}Te_x$ alloys. *J. Non-Crist. Solids.* **1984.** 61-62, 1. 457-462 (in Eng.).
- 7 Titov A.A., Ustyugov G.P., Taraskin V.V. *Issledovanie protsessa vysokotemperaturnoj rektifikatsii na primere sselena (A study of low-temperature rectification process by the example of selenium).* *Sbornik. teplo - i massopereenos* (Collection of heat and mass transfer). **1968.** 4. 76-87 (in Russ.).
- 8 Konopel'ko F.L., Belashhenko D.K. *Diffuziya v rasplavakh sistemy tellur-selen (Diffusion in alloys of tellurium-selenium system).* *Fizika tverdogo tela = Solid state physics.* **1970.** 12, 1. 283-284 (in Russ.).
- 9 Konopel'ko F.L., Belashhenko D.K. *Termodiffuzina v rasplavakh sistemy Te-Se (Thermal diffusion in the Te-Se alloy system).* *Izv. AN SSSR. Neorgan. Materialy = Inorganic materials* **1974.** 10. 4. 737-738 (in Russ.).
- 10 Blum A.I., Regel' A.R. *Issledovanie ehlektroprovodnosti i vjazkosti v rasplavah Te-Se (Investigation of electrical conductivity and viscosity in molten Te-Se).* *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki = Technical physics.* **1953.** 23, 6. 964-975. (in Russ.).

- 11 Abdinov D.Sh., Namadov V.R., Aliev G.M. *Ehlektrprovodnost' i termo-je.d.s. sistemy Se-Te v zhidkom sostojanii* (The electrical conductivity and thermal emf. se-te system liquid). *Izv. AN SSSR. Neorgan. Materialy = Inorganic materials*. **1974**. 10, 11. 1960-1963 (in Russ.).
- 12 Kao Shaw Shya, Cutler M. Electronic behavior of selenium-rich selenium-tellurium liquid alloys. *Phys. Rev. B*. **1988**. 38, 14. 9457-9468 (in Eng.).
- 13 Rjabova R.I., Ustjugov G.P., Kudrjavcev A.A. *Issledovanie ravnovesiya zhidkost' – par v sisteme selen – tellur* (The study of equilibrium liquid - vapor system selenium - tellurium). *Issledovaniya v oblasti fizicheskoy khimii i ehlektrokhimii. Tr. MHTI = Research in the field of physical chemistry and electrochemistry. Proceedings of the Moscow chemical - technological institute*. **1965**. 44. 47-51 (in Russ.).
- 14 Sato T., Kaneko H. Studies on Selenium and Its Alloys. III. Vapor Pressure and Electric Conductivity of Molten Selenium Alloys. *Techn. Reports Tôhoku Univ.* **1952**. 16. 2. 18-33 (in Eng.).
- 15 Shakhtakhtinskij M.G. *Issledovanie uprugosti nasyshchennykh parov nekotorykh poluprovodnikov s primeneniem radioizotopov* (Research saturated vapor pressure of some semiconductors using radioisotopes). *Trudy Instituta fiziki AN Az SSR = Proceedings of the institute of physics*. **1963**. 11. 52-107 (in Russ.).
- 16 Ustyugov G.P., Vanyukov A.V., Gerasimov A.D. *Issledovanie ravnovesiya zhidkost' – par v sistemah selen – primes'* (The study of equilibrium liquid - vapor systems in selenium - an admixture). *Ehlektronnaya tekhnika. Ser. Materialy = Electronic equipment. Series. Materials*. **1967**. 8. 111-114 (in Russ.).
- 17 Chernyaev V.N., Kozhitov L.V. *Issledovanie protsessa polucheniya osobo chistogo tellura vakuumnoj rektifikatsiej* (Investigation process of producing high-purity tellurium vacuum distillation). *Ehlektronnaya tekhnika. Ser. Materialy = Electronic equipment. Series. Materials*. **1968**. 1. 101-109 (in Russ.).
- 18 Nisel'son L.A., Ustjugov G.P., Taraskin V.V. *Ochistka selena i tellura metodami, osnovannymi na ih letuchesti* (Purification of selenium and tellurium methods based on their volatility). *Tsvetnye metally = Nonferrous metals*. **1971**. 2. 40-44 (in Russ.).
- 19 Kozhitov L.V. *Ochistka tellura ot selena metodami peregonki* (Cleaning of tellurium from the selenium distillation methods). *Ehlektronnaya tekhnika. Ser. Materialy = Electronic equipment. Series. Materials*. **1968**. 4. 17-28 (in Russ.).
- 20 Mouloudj N., Petot-Ervas G., Petot C., Legendre B. *Study of selenium-tellurium liquid alloy thermodynamical properties*. Determination of thermodynamical properties using cell electromotive force. *Thermochimica acta*. **1988**. 136. C.87-102 (in Eng.).
- 21 Rao Y.K. Composition of liquid-saturated selenium vapor. *Met. Trans*. **1983**. 14, 1-4. 308-311 (in Eng.).
- 22 Ustyugov G.P., Vigdorovich E.N., Kudrjavcev A.A. *Molekulyarnyj sostav para v sisteme tellur – selen*. (Molecular composition of vapour in system tellurium-selenium) *Izv. AN SSSR. Neorgan. Materialy = Proceedings of the USSR Academy of Sciences Inorganic materials*. **1968**. 4, 10. 1796-1797 (in Russ.).
- 23 Konopel'ko F.L., Sveshnikov Ju.N., Belashhenko D.K. *Termodinamicheskaya aktivnost' komponentov v rasplavah sistemy Te – Se* (Thermodynamics activity of components in melt system Te – Se). *Izv. AN SSSR. Neorgan. Materialy = Inorganic materials*. **1973**. 9. 6. 935-937 (in Russ.).
- 24 Ghosh G., Lukas H.L., Delaey L. Thermodynamic assessment of the Se – Te system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. **1988**. 12, 3. 295-299 (in Eng.).
- 25 Clavaguera-Mora M.T., Comas C., Clavaguera N. Contributions to the modeling of the thermodynamic behaviour of Se – Te liquid solutions. *J Alloys and Compounds*. **1995**. 220. 1-2. 39-47. (in Eng.).
- 26 Novoselova A.V., Pashinkin A.S. *Davlenie para letuchih khal'kogenidov metallov* (The vapor pressure of the volatile metal chalcogenides). Moscow: Nauka. 1978.112 (in Russ.).
- 27 Volodin V.N., Isakova R.A. *Distillyacionnye processy razdeleniya sulfidnykh i metallicheskih rasplavov* (Distillation separation processes sulfide and metal melts). *Teoriya i tekhnologiya* (Theory and technology). Karaganda: Tengri Ltd., 2015. 260 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Селен – теллур жүйесінің физика-химиялық зерттеулердің барлығын саралаудың негізінде құраушылардың бу қысымын анықтау әдістемесі таңдалды, ол балқымалардың үстіндегі жиынтық бу қысымының қайнау нүктелері анықтап кейін булы фазадағы элементтердің үлесі есептейді, бұл ерітіндінің қайнау температурасында статикалық әдіспен алынған конденсаттың сараптамасы арқылы анықталған. Қайнау температурасы жиынтық бу қысымы мен атмосфералық қысымның (101325 Па) тең шығуынан есептелді. Температура-концентрациялы тәуелділік түрінде ұсынылған селен мен теллур ерітінділерінің үстіндегі селеннің парциалды бу қысымы, сонымен қатар Гиббс-Дюгем теңдеуін интегралдау арқылы алынған аналогты тәуелділік түрінде ұсынылған теллурдың парциалды бу қысымы анықталды. 550 °C (823 K) және 650 °C (923 K) температуралары үшін парциалдық және жиынтықтық тәуелділіктерді бейнелеу селен негізіндегі балқымалар компоненттерінің жиынтықтық бу қысымы практикалық түрде оның парциалды қысымына тең екенін, сонымен қоса компоненттердің жиынтықтық бу қысымының қисықтағы минимумы бары теллурлы құрамның шеттерінің қасында екенін көрсетті. Экстремумының куәлік еткендей азеотроптық қоспа – қайнаған сұйықтықтың бөлінбегендігін көрсетеді, ол балқыманың буланғандағы құрамы булы фазадағы құрамға ұқсас. Демек селен мен теллурды селен мен азеотроптық қоспа немесе теллур мен азеотроптық қоспа болып дистилляциялық бөлінуі мүмкін. Соңғысы жүйенің элементтерге дистилляциялық әдістермен бөлінуді қиындататын себеп болып табылады.

Түйінді сөздер: селен, теллур, екілік жүйе, балқыма, бу қысымы, қайнау нүктесі әдісі, бөлінбейтін қайнаған сұйықтық, азеотроп.

SUMMARY

The method of boiling points was chosen on the basis of analysis of existing physical and chemical researches of the system selenium – tellurium for determination of total vapor pressure above melts with the subsequent accounting of a share of an element in the vapor phase determined by the analysis of the condensate obtained by a static method at a solution boiling temperature. Boiling point temperature was calculated on the basis of equality of the total vapor pressure and atmospheric pressure (101325 Pa). The partial pressure of selenium vapor over its melts with tellurium presented in the form of temperature and concentration dependence, as well

as the partial pressure of tellurium vapor represented by similar dependence obtained by integrating the equations of Gibbs-Duhem were determined. Displaying partial and total dependences for temperatures of 550 °C (823 K) and 650 °C (923 K) showed that the total vapor pressure of the components of the alloys based on Se is almost equal to its partial pressure, as well as showed the presence of a minimum on the curves of components' vapor total pressure near the tellurium edge of compositions. Extremum indicates the presence of inseparably boiling liquid - azeotrope at which evaporation melt composition is identical to that of the vapor phase. So, distillation separation of selenium and tellurium is possible to selenium and an azeotrope or tellurium and azeotrope. This is the reason of the difficulties in the separation elements of system by distillation methods.

Keywords: selenium, tellurium, binary system, melt, vapor pressure, boiling points method, inseparably boiling liquid, azeotrope.

Поступила 11.04.2016

УДК 669.05.015.5+669.2/.8

Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2016.

*А. Н. ЗАГОРОДНЯЯ**, *К. А. ЛИННИК*, *А. С. ШАРИПОВА*, *З. С. АБИШЕВА*

*АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, * alinazag39@mail.ru*

ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПЕРЕНАСЫЩЕНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ПЕРРЕНАТА АММОНИЯ

В статье представлены результаты исследований поведения элементов-примесей при получении чистого перрената аммония (ЧПА) из технического перрената аммония (ТПА) перекристаллизацией. Изучено влияние коэффициента перенасыщения (α) в диапазоне 1,2–4,4 с шагом 0,4, который рассчитывали с учетом растворимости NH_4ReO_4 при 95 °C и 20 °C. Традиционная установка проведения экспериментов по перекристаллизации была усовершенствована. В работе использовали производственный ТПА, полученный по экстракционной технологии состава, мас. % : 65,0 Re; 0,088 K; 0,0009 Fe; 0,022 Na; 0,031 Zn; 0,063 Cd; 0,008 Pb; 0,0002 Ni; влажность – 9,8. Другие нормируемые элементы (Al, Ca, Mg, Mn, Mo, Cu) не обнаружены. Цвет соли бледно-желтый, имеются вкрапления черного цвета. По данным рентгенофазового анализа соль представлена в основном NH_4ReO_4 . Установлено, что при охлаждении перенасыщенных горячих растворов ТПА ($\alpha=1,2\text{--}4,4$) возрастают температура осадкообразования (19–51 °C), выход осадка (16,29 – 73,0 %) и извлечение из него следующих элементов, %: K 72,9–99,9; Re 14–75,7; Na 72,9–84,4; Zn 45–60,3; Cd 30–44,6. Основной фазой осадка является NH_4ReO_4 . Рассчитанные коэффициенты кристаллизации значительно > 1 , коэффициенты распределения увеличиваются в пределах 16,15–400. По мере увеличения α , равновесная концентрация элементов в маточном растворе изменяется по-разному: Re 44–46 г/дм³; остальных элементов, мг/дм³: K 19,51–0,2; Na 4,08–8,5; Zn 13,5–36,2; Cd 4,2–13,2; Fe 0,72–2,7; Ni 0,3–0,4. Из маточных растворов сочетанием процессов выпаривания и кристаллизации получены соли ЧПА. От исходного раствора зависят чистота NH_4ReO_4 и её выход: $\alpha = 1,2$ (AP-1, 64,36 %), $\alpha = 2,0$; 2,4 (AP-0, 54,81; 42,28 %), $\alpha = 2,8\text{--}4,4$ (AP-00, 34,41–18,33 %). Выданы рекомендации по учету параметров растворения для получения соли необходимой марки.

Ключевые слова: перренат аммония технический, чистый перренат аммония, перекристаллизация, коэффициент перенасыщения.

Введение. Развитие приборо-, самолето-, ракетостроения, электроники, энергетики, военной техники дало толчок для создания материалов с уникальными свойствами. Чему способствовали и редкие металлы, в частности рений, который в настоящее время широко применяется в суперсплавах. Из них делают основные детали для авиадвигателей и энергетических турбин. На суперсплавы расходуется от 70 до 80 % рения от его мирового производства [1].

Сырьем для металлического рения является ЧПА, от качества которого зависят свойства рения (Re) [2]. В странах, производящих перренат аммо-

ния (NH_4ReO_4), существуют достаточно жесткие технические условия. Причем они значительно различаются по номенклатуре элементов, их содержанию и маркировке товарной продукции. Например, в Польше нормируется 9 элементов, в России и Казахстане – 13 [2, 3].

Чистую соль NH_4ReO_4 получают из ТПА, произведенного из техногенных растворов заводов цветной металлургии, предприятий уранодобывающей отрасли и растворов от вскрытия вторичных ренийсодержащих материалов, по сорбционной или экстракционной технологиям [2, 4].