

*N. M. BURABAYEVA\**, *V. N. VOLODIN*, *S. A. TREBUKHOV*, *A. V. NITSENKO*,  
*B. B. BOLATBEKOV*

*Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan, \*e-mail: Nuri\_eng@mail.ru*

## THERMODYNAMICS OF FORMATION AND EVAPORATION OF TELLURIUM SULFUR MELTS

**Abstract:** Based on the values of sulfur and tellurium activity in melts, calculated as the ratio of the partial values of the saturated vapor pressure over the solution to the vapor pressure over the pure element, represented by the temperature-concentration dependences, the thermodynamic mixing functions are determined: enthalpy and entropy in the form of concentration dependences. The system is distinguished by an alternating deviation from the law of ideal solutions: negative in the range of alloys rich in tellurium and positive for solutions with a sulfur content of more than 40 at. %. Thermodynamic constants were calculated for two concentration intervals of the system: 0 - 45 at. % S (100 - 55 at.% Te) and 45 - 100 at. % S (55 - 0 at.% Te), the error of determination was 9.69 %. The visualization of changes in the partial thermodynamic functions of formation indicates a complex molecular composition of the melts. The calculated melting constant of the tellurium-sulfur melts, taking into account the a priori information on the molecular composition of sulfur and tellurium, suggested a complex composition of the vapor phase formed by polymers, varying with the concentration of the elements. The thermodynamic constants of formation and evaporation of liquid solutions of tellurium and sulfur obtained by concentration dependences can be used in thermodynamic calculations and supplement the physicochemical data base of these elements.

**Key words:** sulfur, tellurium, activity, concentration, melt, enthalpy, entropy, mixing, evaporation

**Introduction.** In distillation technologies for cleaning chalcogenes: sulfur, selenium and tellurium, there is the problem of isolating one of the elements in pure form in the presence of others, due to their distribution by processing products. The answer to some questions about the causes of technological difficulties can be the thermodynamic constants of formation and evaporation of binary melts of elements. Moreover, if the number of similar studies for the Se-S and Se-Te melting systems is limited by our publications [1, 2] and the paper [3], then information on the mixing and evaporation functions of liquid tellurium-sulfur alloys is absent, relevance of the work.

The purpose of this paper was to determine the thermodynamic functions of the liquid and vapor phases in the selenium-sulfur system on the basis of the partial vapor pressures determined by us.

**Method of calculation. Results and discussion.** The thermodynamic mixing functions are determined based on the activities of the constituent alloys ( $a_i$ ), defined as the ratio of the vapor pressure of the component above the solution ( $p_i$ ) to the vapor pressure over the pure component ( $p_i^o$ ):  $a_i = p_i / p_i^o$ .

For isobaric-isothermal conditions, the thermodynamic activity of each component constituting the

system is related to the partial free Gibbs mixing energy ( $\Delta\bar{G}_i$ ) by the expression:  $\Delta\bar{G}_i^{mix.} = RT \ln a_i$  on the basis of which the partial change in the mixing entropy of the component ( $\Delta\bar{S}_i$ ) was determined by differentiation:

$$\left( \frac{\partial \Delta\bar{G}_i^{mix.}}{\partial T} \right)_p = -\Delta\bar{S}_i^{mix.}, \text{ and further the change in the partial enthalpy of mixing } (\Delta\bar{H}_i^{mix.}):$$

$$\Delta\bar{H}_i^{mix.} = \Delta\bar{G}_i^{mix.} + T\Delta\bar{S}_i^{mix.}.$$

Integral functions ( $\Delta F_{Te-S}^{mix.}$ ) are calculated as the sum of fractions of partial quantities: ( $x \cdot F_i^{mix.}$ ):

$$\Delta F_{Te-S}^{mix.} = \sum (x_i \cdot F_i^{mix.})$$

Thermodynamic evaporation functions are found on the basis of the dependence of the partial free energy of evaporation ( $\Delta\bar{F}_i$ ) of the component on its partial pressure ( $p_i$ ) over alloys:  $\Delta\bar{F}_i = -RT \ln p_i$  [4, 5]. Further, the partial entropy and enthalpy of evaporation are defined similarly to the mixing functions

**Mixing functions.** In connection with the complexity of approximating the entire data set by the partial pressure of the saturated vapor of the elements, the dependences of the latter were found for concentration intervals of 0 - 45 at. % S (100 - 55 at. % Te) and 45 - 100 at. % S (55 - 0 at. % Te).

Correspondingly, the activity ( $a_s$ ) for alloys containing 0 - 45 at. % S and 100 - 55 at.% Te is represented by a dependence:

$$\ln a_s = (-34715x_s^3 + 22063x_s^2 + 23200x_s - 10548) \cdot T^{-1} + 43,632x_s^3 - 25,221x_s^2 - 32,729x_s + 14,318 + \ln x_s.$$

The activity of tellurium ( $a_{Te}$ ) –

$$\ln a_{Te} = (34715x_{Te}^3 - 134155x_{Te}^2 + 200983x_{Te} - 101543 - 36818 \ln x_{Te}) \cdot T^{-1} - 43,632x_{Te}^3 + 171,123x_{Te}^2 - 259,075x_{Te} + 131,584 + 48,725 \ln x_{Te}.$$

Here and below:  $x_s$  and  $x_{Te}$  are atomic fractions of sulfur and tellurium in the alloy; T is the temperature, K.

Above alloys with a concentration of 45 - 100 at. % S and 55 - 0 at. % Te dependencies of the activities of the elements have the form:

$$\ln a_s = (4668x_s^3 - 7336x_s^2 + 748x_s + 1920) \cdot T^{-1} - 7,818x_s^4 + 21,375x_s^3 - 27,349x_s^2 + 20,767x_s - 6,975 + \ln x_s$$

and

$$\ln a_{Te} = (-4668x_{Te}^3 + 13670x_{Te}^2 - 13416x_{Te} + 4414 + 80 \ln x_{Te}) \cdot T^{-1} - 7,818x_{Te}^4 + 20,321x_{Te}^3 - 24,978x_{Te}^2 + 21,342x_{Te} - 8,867 - 0,078 \ln x_{Te}.$$

The total measurement error is defined as the sum of the errors of the independent measurements: temperature - 1 %, weighing - 0.1 %, pressure 0.5 %, approximation of the experimental data - 8.09 %, equal to 9.69 %, which indicates a considerable scatter of the experimental data, characteristic of chalcogenes and chalcogenides [6].

The system is distinguished by an alternating deviation from Raoult's law: a weak negative for alloys with a content of less than ~ 40 at. % sulfur, and a strong positive above the specified concentration. [7]. The temperature dependence of activity (activity coefficient) is not significant.

On the basis of the above dependences, the partial free energy of mixing sulfur and tellurium was calculated for the concentration interval 0 - 45 at. % S (100 - 55 at. % Te), and, accordingly, the partial enthalpy of sulfur mixing:

$$\Delta \bar{H}_S^{mix.} = -288621x_s^3 + 183432x_s^2 + 192885x_s - 87696, \text{ J/mole}$$

partial entropy of sulfur mixing:

$$\Delta \bar{S}_S^{mix.} = -362,756x_s^3 + 209,687x_s^2 + 272,109x_s - 272,109x_s - 119,04 - 8,314 \ln x_s, \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

Similarly, the partial enthalpy of mixing tellurium:

$$\Delta \bar{H}_{Te}^{mix.} = 288621x_{Te}^3 - 1115365x_{Te}^2 + 1670973x_{Te} - 844229 - 306105 \ln x_{Te}, \text{ J/mole}$$

partial entropy of selenium mixing:

$$\Delta \bar{S}_{Te}^{mix.} = 362,756x_{Te}^3 - 1422,717x_{Te}^2 + 2153,95x_{Te} - 1093,989 - 405,1 \ln x_{Te}, \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

For the concentration range 45 - 100 at. % S (55 - 0 at.% Te) the mixing functions have the form:

$$\Delta \bar{H}_S^{mix.} = 38810x_s^3 - 60992x_s^2 + 6219x_s + 15963, \text{ J/mole}$$

$$\Delta \bar{S}_S^{mix.} = 64,999x_s^4 - 177,712x_s^3 + 227,38x_s^2 - 172,657x_s + 57,99 - 8,314 \ln x_s, \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta \bar{H}_{Te}^{mix.} = -38810x_{Te}^3 + 113652x_{Te}^2 - 111540x_{Te} + 36698 + 665 \ln x_{Te}, \text{ J/mole}$$

$$\Delta \bar{S}_{Te}^{mix.} = 64,999x_{Te}^4 - 168,949x_{Te}^3 + 207,667x_{Te}^2 - 177,437x_{Te} + 73,72 + 0,648 \ln x_{Te}, \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

The numerical values of the partial and integral mixing functions are given in Tables 1, 2.

Table 1 - Influence of the alloy composition on enthalpy of mixing in the Te-S system

Composition of alloy, at. fraction		Partial enthalpy of sulfur mixing, kJ/mol	Partial enthalpy of tellurium mixing, kJ/mol	Integral enthalpy of mixing, kJ/mol
sulfur	tellurium			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-66,86±6,48	-1,14±0,11	-7,72±0,75
0,2	0,8	-44,09±4,27	-5,21±0,50	-12,98±1,26
0,3	0,7	-21,11±2,04	-12,90±1,25	-15,36±1,49
0,4	0,6	0,34±0,03	-24,47±2,37	-14,55±1,41
0,5	0,5	8,68±0,84	4,03±0,39	6,35±0,61
0,6	0,4	6,12±0,59	7,17±0,69	6,54±0,63
0,7	0,3	3,74±0,36	11,62±1,12	6,10±0,59
0,8	0,2	1,77±0,17	17,56±1,70	4,93±0,48
0,9	0,1	0,45±0,04	25,11±2,43	2,92±0,28
1	0	0	-	0

The formation of alloys based on tellurium goes with the release of heat - exothermic and accompanied by some ordering - the entropy of mixing is negative. For alloys of the sulfur edge of the state diagram, a positive value of the enthalpy and entropy of formation is characteristic, which indicates some instability of the solutions. The course of the curves with a change in the concentration of the components in the system indicates a complex character of interparticle interactions. The minimum of the functions corresponds to ~ 40 at. % of sulfur in tellurium.

Table 2 - Influence of the alloy composition on the entropy of mixing in the Te-S system

Composition of alloy, at. fraction		Partial entropy of sulfur mixing, J/(mol · K)	Partial entropy of tellurium mixing, J/(mol · K)	Integral entropy of mixing, J/(mol · K)
sulfur	tellurium			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-70,95±6,87	-0,70±0,07	-7,73±0,75
0,2	0,8	-45,75±4,43	-5,24±0,51	-13,34±1,29
0,3	0,7	-18,32±1,77	-14,44±1,40	-15,61±1,51
0,4	0,6	7,75±0,75	-28,51±2,76	-14,01±1,36
0,5	0,5	16,12±1,56	19,41±1,88	17,77±1,72
0,6	0,4	10,54±1,02	26,23±2,54	16,81±1,63
0,7	0,3	6,16±0,60	34,36±3,33	14,62±1,42
0,8	0,2	2,88±0,28	44,25±4,29	11,15±1,08
0,9	0,1	0,75±0,07	56,40±5,46	6,32±0,61
1	0	0	-	0

**Evaporation functions.** The value of the partial pressure of saturated sulfur vapor ( $p_S$ ) for alloys containing 0 - 45 at. % S and 100 - 55 at. % Te, from the work [8] was transformed by us into a dependence:

$$\ln p_S [atm] = (-34715x_S^3 + 22062x_S^2 + 23200x_S - 19354) \cdot T^{-1} + 43,632x_S^3 - 25,221x_S^2 - 32,729x_S + 26,865 + \ln x_S,$$

partial pressure of saturated vapor of tellurium ( $p_{Te}$ ) -

$$\ln p_{Te} [atm] = (34715x_{Te}^3 - 134155x_{Te}^2 + 200983x_{Te} - 115851 - 36818 \ln x_{Te}) \cdot T^{-1} - 43,632x_{Te}^3 + 171,123x_{Te}^2 - 259,075x_{Te} + 142,919 + 48,725 \ln x_{Te}.$$

Above alloys with a concentration of 45 - 100 at. % S and 55 - 0 at. % Te pressure dependences of the saturated vapor of the elements have the form:

$$\ln p_S [atm] = (4668x_S^3 - 7336x_S^2 + 748x_S - 6886) \cdot T^{-1} - 7,818x_S^4 + 21,375x_S^3 - 27,349x_S^2 + 20,767x_S + 5,572 + \ln x_S$$

and

$$\ln p_{Te} [atm] = (-4668x_{Te}^3 + 13670x_{Te}^2 - 13416x_{Te} - 9894 + 80 \ln x_{Te}) \cdot T^{-1} - 7,818x_{Te}^4 + 20,321x_{Te}^3 - 24,978x_{Te}^2 + 21,342x_{Te} + 2,468 - 0,078 \ln x_{Te}.$$

On the basis of the partial values of the saturated vapor pressure, partial values of the free energy of evaporation of chalcogenes are calculated, on the basis of which the partial thermodynamic evaporation functions are determined from known relationships.

For the concentration interval 0 - 45 at. % S and 100 - 55 at. % Te:

$$\Delta \bar{H}_S^{evap.} = 288621x_S^3 - 183432x_S^2 - 192885x_S + 160909, \text{ J/mole}$$

$$\Delta \bar{S}_S^{evap.} = 362,756x_S^3 - 209,687x_S^2 - 272,109x_S + 223,35 + 8,314 \ln x_S, \text{ J/(mol · K)}$$

$$\Delta \bar{H}_{Te}^{evap.} = -288621x_{Te}^3 + 1115365x_{Te}^2 - 1670973x_{Te} + 963185 + 306105 \ln x_{Te}, \text{ J/mole}$$

$$\Delta \bar{S}_{Te}^{evap.} = -362,756x_{Te}^3 + 1422,717x_{Te}^2 - 2153,95x_{Te} + 1188,145 + 405,12 \ln x_{Te}, \text{ J/(mol · K)}$$

For alloys with a concentration of 45 - 100 at. % S and 55 - 0 at. % Te:

$$\Delta \bar{H}_S^{evap.} = -38810x_S^3 + 60992x_S^2 - 6219x_S + 57250, \text{ J/mole}$$

$$\Delta \bar{S}_S^{evap.} = -64,999x_S^4 + 177,712x_S^3 - 227,38x_S^2 + 172,657x_S + 46,326 + 8,314 \ln x_S, \text{ J/(mol · K)}$$

$$\Delta \bar{H}_{Te}^{evap.} = 38810x_{Te}^3 - 113652x_{Te}^2 + 111541x_{Te} + 82259 - 665 \ln x_{Te}, \text{ J/mole}$$

$$\Delta \bar{S}_{Te}^{evap.} = -64,999x_{Te}^4 + 168,949x_{Te}^3 - 207,667x_{Te}^2 + 177,342x_{Te} + 20,519 - 0,648 \ln x_{Te}, \text{ J/(mol · K)}$$

The numerical values of the partial and integral evaporation functions are given in Tables 3, 4.

Table 3 - Influence of the alloy composition on enthalpy of evaporation in the Te-S system

Composition of alloy, at. fraction		Partial enthalpy of sulfur evaporation, kJ/mol	Partial enthalpy of evaporation of tellurium, kJ/mol	Integral enthalpy of evaporation, kJ/mol
sulfur	tellurium			
0	1	-	118,96±11,53	118,96±11,53
0,1	0,9	140,07±13,57	120,10±11,64	122,10±11,83
0,2	0,8	117,30±11,37	124,16±12,03	122,79±11,90
0,3	0,7	94,33±9,14	131,86±12,78	120,60±11,69
0,4	0,6	72,88±7,06	143,42±13,90	115,20±11,16
0,5	0,5	64,54±6,25	114,93±11,14	89,74±8,69
0,6	0,4	67,09±6,50	111,78±10,83	84,96±8,23
0,7	0,3	69,47±6,73	107,34±10,40	80,83±7,83
0,8	0,2	71,44±6,92	101,40±9,82	77,43±7,50
0,9	0,1	72,76±7,05	93,85±9,09	74,87±7,25
1	0	73,21±7,09	-	73,21±7,09

Table 4 - Influence of the alloy composition on entropy of evaporation in the Te-S system

Composition of alloy, at. fraction		Partial entropy of sulfur evaporation, J/(mol · K)	Partial entropy of evaporation of tellurium, J/(mol · K)	Integral entropy of evaporation, J/(mol · K)
sulfur	tellurium			
0	1	-	94,16±9,12	94,16±9,12
0,1	0,9	175,27±16,98	94,86±9,19	102,90±9,97
0,2	0,8	150,07±14,54	99,39±9,63	109,52±10,61
0,3	0,7	122,64±11,88	108,59±10,52	112,80±10,93
0,4	0,6	96,56±9,36	80,58±7,81	86,97±8,43
0,5	0,5	88,20±8,55	74,79±7,25	81,50±7,90
0,6	0,4	93,78±9,09	67,98±6,59	83,46±8,09
0,7	0,3	98,15±9,51	59,86±5,80	86,67±8,40
0,8	0,2	101,44±9,83	49,98±4,84	91,15±8,83
0,9	0,1	103,57±10,04	37,83±3,66	96,99±9,40
1	0	104,32±10,11	-	104,32±10,11

The integral enthalpy of evaporation increases insignificantly for liquid solutions of the tellurium edge of the phase diagram and is expected to decrease sharply with increasing sulfur concentration in the melt. The change in entropy of evaporation has two extremes, which indicates a complex composition of the vapor phase, apparently represented by polymer molecules, as well as the effect of the melt composition on the evaporation process. The latter requires additional investigation.

**Conclusions.** The partial thermodynamic formation functions found on the basis of the activity of sulfur and tellurium in the melt indicate a complex molecular composition of the melts. The calculated melting constants of the tellurium-sulfur system, as well as a priori information on the molecular composition of sulfur and tellurium [8-10], suggest a complex composition of the vapor phase, which varies with the concentration of the elements. The constants obtained and represented by the concentration dependences can be used in thermodynamic calculations and supplement the physicochemical data base of these elements.

#### REFERENCES

- 1 Volodin V. N., Burabaeva N. M., Trebukhov S. A. Ersajynova A. A. *Fazovaya diagramma selen – sera pri davleniyakh  $1 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-1}$  MPa* (The phase diagram of selenium-sulfur at pressures of  $1 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-1}$  MPa). *Zhurnal fizicheskoy khimii = Journal of Physical Chemistry*. **2016**. 90. 11. 1663-1668 (in Russ.).
- 2 Volodin V. N., Trebukhov S. A., Burabaeva N. M., Nitsenko A. V. *Fazovye ravnovesiya rasplav – gaz i diagrammy sostojaniya sistemy selen – tellur* (Phase melt-gas equilibria and state dia-

grams of the selenium-tellurium system). *Zhurnal fizicheskoy khimii = Journal of Physical Chemistry*. **2017**. 91. 5. 754-758 (in Russ.).

3 Jiaxin Cui, Cuiping Guo, Lei Zou, Changrong Li, Zhenmin Du. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Se-Sn-Te system. *Journal of Alloys and Compounds*. **2015**, 645. 153-165. (in Eng.)

4 Morachevskij A. G. *Termodinamika rasplavlennykh metallicheskih i solevykh sistem* (Thermodynamics of molten metal and salt systems). Moscow: Metallurgy **1987**. 240 (in Russ.).

5 Volodin V. N., Isakova R. A. *Distillyatsionnye protsessy razdeleniya sulfidnykh i metallicheskih rasplavov: teoriya i tekhnologiya* (Distillation processes of separation of sulphide and metallic melts: theory and technology). Karaganda. Tengri Ltd, Monograph. **2015**. 261 (in Russ.).

6 Novoselova A.V., Pashinkin A.S. *Davlenie para letuchikh khal'kogenidov metallov* (Vapor pressure of volatile metal chalcogenides). Moscow: Nauka. **1978**. 112 (in Russ.).

7 V. N. Volodin, N. M. Burabayeva, S. A. Trebukhov, A. V. Nitsenko, B. B. Bolatbekov. Saturated vapor pressure of tellurium and sulfur over their melts. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex Use of Mineral Resources*. **2017**. 2. 22-26 (in Eng.).

8 Zhuravleva M. G., Chufarov G. I. *O razdelenii sery i selena* (On the separation of sulfur and selenium). *Zhurnal prikladnoj khimii = Journal of Applied Chemistry*. **1951**. 24. 1. 28-31 (in Russ.).

9 Rao Y. K. Composition of liquid-saturated selenium vapor. *Metallurgical and Materials Transactions*. **1983**. 14. 1-4. 308-311 (in Eng.).

10 Ustjugov G. P., Vigdorovich E. N., Kudryavcev A. A. *Molekulyarnyj sostav para v sisteme tellur – selen* (Molecular composition of vapor in the tellurium-selenium system). *Izv. AN USSR. Neorganicheskie materialy = News of USSR AS. Inorganic materials*. **1968**. 4. 10. 1796-1797 (in Russ.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Володин В. Н., Бурабаева Н. М., Требухов С. А. Ерсайынова А. А. Фазовая диаграмма селен – сера при давлениях  $1 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-1}$  МПа // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 11. – С. 1663-1668.

2 Володин В. Н., Требухов С. А., Бурабаева Н. М., Ниценко А. В. Фазовые равновесия расплав – газ и диаграммы состояния системы селен – теллур // Журнал физической химии. – 2017. – Т.91. – № 5. – С. 754-758.

3. Jiaxin Cui, Cuiping Guo, Lei Zou, Changrong Li, Zhenmin Du. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Se-Sn-Te system // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015, Vol. 645. – P. 153-165.

4 Морачевский А. Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. – М.: Metallurgy, 1987. – 240 с.

5 Володин В. Н., Исакова Р. А. Дистилляционные процессы разделения сульфидных и металлических расплавов: теория и технология. – Караганда: Tengri Ltd, 2015. – 261 с.

6 Новоселова А. В., Пашинкин А. С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. – М.: Наука. – 1978. – 112 с.

7 V. N. Volodin, N. M. Burabayeva, S. A. Trebukhov, A.V. Nitsenko, B. B. Bolatbekov. Saturated vapor pressure of tellurium and sulfur over their melts // Комплексное использование минерального сырья (Complex Use of Mineral Resources). – 2017. – № 2. – С.22-26.

8 Журавлева М.Г., Чуфаров Г.И. О разделении серы и селена // Журнал прикладной химии. – 1951. – Т. 24. – № 1. – С. 28-31.

9 Rao Y.K. Composition of liquid-saturated selenium vapor // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 1983. – V. B14. – № 1-4. – P. 308-311.

10 Устюгов Г.П., Вигдорovich Е.Н., Кудрявцев А.А. Молекулярный состав пара в системе теллур – селен // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1968. – Т. 4. – № 10. – С. 1796-1797.

## ТҮЙІНДЕМЕ

Күкірт және теллур балқымаларындағы белсенді шамалар негізі, қаныққан бу қысымы парциаль шамасы ретінде есептелген, яғни таза элементке байланысты бу қысымының ерітіндісі қарастырылды, олар температура концентрациялы тәуелділіктермен көрсетілген, термодинамикалық араластыру функциялары анықталды: концентрациялы тәуелділік түріндегі энтальпия және энтропия. Жүйені идеал ерітінділер заңынан айналымы таңбалы ауытқулар ерекшелендіреді: теріс теллурмен бай қорытпалар саласында және оң 40 ат. % астам құралған күкірт құрамынан тұратын ерітінділер үшін. Термодинамикалық тұрақтылар екі концентрациялы интервалдар жүйесіне есептелген: 0 – 45 ат. % S(100 – 55 ат. % Te) және 45 – 100 ат. % S( 55 – 0 ат. % Te), анықталған қателігі 9,69 % құрады. Күкірт және теллурдың қаныққан бу порциальды қысым шамасы негізінде ала отырып сұйық қорытпалардың булануы энтальпия және энтропия мағыналары теллур-күкірт балқымалары бойынша есептелген және олар концентрациялы тәуелділік түрінде ұсынылған. Балқыманың күрделі молекулалық құрамы туралы порциальді термодинамикалық функцияның қалыптасуы визуалды өзгерістер куәландырады. Теллур-күкірт жүйелерінің булану балқымаларындағы есептелген тұрақтылар, күкірт және теллур молекулалық құрамы туралы априорлы ақпаратты ескере отырып, концентрациялы элементтер бойынша өзгерді, полимерлерден құралған булы фазаның күрделі құрам болуына болжау берілді. Термодинамикалық тұрақтылардың қалыптасуы алынған концентрациялы тәуелділіктер түрінде және теллур мен күкірттің сұйық ерітінділердің булануы термодинамикалық есептеулерде қолданыс табуы мүмкін, физика-химиялық базада осы элементтермен толықтырулар жасауға болады.

**Түйін сөздер:** күкірт, теллур, белсенділік, балқытпа, энтальпия, энтропия, араласу, булану.

## РЕЗЮМЕ

На основании величин активностей серы и теллура в расплавах, рассчитанных как отношение парциальных величин давления насыщенного пара над раствором к давлению пара над чистым элементом, представленных температурно-концентрационными зависимостями, определены термодинамические функции смешения: энтальпия и энтропия в виде концентрационных зависимостей. Систему отличает знакопеременное отклонение от закона идеальных растворов: отрицательное в области сплавов богатых теллуром и положительное для растворов с содержанием серы более 40 ат. %. Термодинамические константы рассчитаны для двух концентрационных интервалов системы: 0 – 45 ат. % S (100 – 55 ат. % Te) и 45 – 100 ат. % S ( 55 – 0 ат. % Te), погрешность определения составила 9,69 %. Визуализация изменения парциальных термодинамических функций образования свидетельствуют о сложном молекулярном составе расплавов. Рассчитанные константы испарения расплавов системы теллур-сера, с учетом априорной информации о молекулярном составе серы и теллура, позволили предполагать сложный состав паровой фазы, образованный полимерами, изменяющийся с концентрацией элементов. Полученные и представленные концентрационными зависимостями термодинамические константы образования и испарения жидких растворов теллура и серы могут быть использованы в термодинамических расчетах и пополнить базу физико-химических данных этих элементов.

**Ключевые слова:** сера, теллур, активность, концентрация, расплав, энтальпия, энтропия, смешение, испарение

*Received 15.08.2017.*

УДК 667.62 + 546.19

**Комплексное использование  
минерального сырья. № 3. 2017.**

*Н. И. КОПЫЛОВ*

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,  
e-mail: kolyubov@narod.ru*

**ХИМИЗМ ОБЖИГА ШЛАМА ОТВАЛОВ ХОВУ-АКСЫ**

**Резюме:** Наряду с природными явлениями (вулканические извержения, гейзеры, термальные источники и др.), загрязняющими мышьяк содержащими продуктами окружающую среду, по имеющейся в литературе данным антропогенные источники поставляют в литосферу до  $9,4 \cdot 10^4$  т мышьяка в год в виде экологически опасных отвальных отходов [1]. Из них более 90 % составляют мышьяк содержащие отвальные отходы цветной металлургии, включая отходы непосредственно металлургических переделов (до ~30 %) с концентрациями мышьяка в пределах до ~12 %. Особую опасность загрязнения окружающей среды при этом вызывают мышьяк содержащие отвалы старых закрытых производств, практически бесхозных. Контроль состояния отвалов, как правило, снижен или вообще не ведётся. К объектам подобного рода могут быть отнесены отвалы шламов Хову-Аксы бывшего комбината Тувакобальт со средним содержанием мышьяка в пределах 4,5–5,0 %. В связи с этим представляются злободневными вопросы по проблеме ликвидации отвалов и использования их в качестве вторичного сырья. Поэтому, исследования проблемы вывода мышьяка из шламовых отвалов и возможность перевода мышьяка и получаемых продуктов деарсенизации в товарную продукцию представляют как научный, так и практический интерес. В рамках исследований этой проблемы проведенная работа посвящена химизму обжига шлама отвалов Хову-Аксы бывшего комбината Тувакобальт, в частности, термодинамическому аспекту