

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

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Nurilyam_86@mail.ru*

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ – ПАР В СИСТЕМЕ СВИНЕЦ – СЕЛЕНИД СВИНЦА

На основании величины парциального давления насыщенного пара составляющих системы свинец – селенид свинца, определенного методом точек кипения (изотермический вариант), а также косвенным вариантом статического метода рассчитаны температура кипения и соответствующий ей состав паровой фазы. Диаграмма состояния системы свинец – селен дополнена фазовыми переходами жидкость – пар (жидкость + PbSe + пар) при атмосферном давлении и в вакууме 100 и 10 Па с определением границ области сосуществования жидкости и пара, которые свидетельствуют о возможности дистилляционного разделения свинца и селенида свинца. При понижении давления в квазибинарной системе Pb-PbSe поле жидкость+пар (Ж+П) сдвигается на область Ж+PbSe. При температуре ниже линии ликвидуса появляется поле сосуществования жидкости, твердой фазы селенида свинца и пара. Присутствие твердой фазы в сплаве может затруднить дистилляционный процесс очистки свинца при непрерывном осуществлении технологии. Вместе с тем паровая фаза над сплавами этой части диаграммы состояния при низком давлении в значительной мере будет обогащена селеном в виде селенида свинца. При дистилляционном разделении свинца и селенида свинца с переводом последнего в паровую фазу при низком давлении по мере обеднения системы PbSe происходит скачкообразное повышение температуры кипения при достижении поля жидких растворов, вследствие исчезновения кристаллов селенида свинца и соответствующей величины его давления пара. На основании диаграммы состояния установлено, что рафинирование свинца от примеси селена в вакууме будет сопровождаться заметным соиспарением свинца и для разделения системы на свинец и селенид свинца потребуется несколько циклов испарения и конденсации.

Ключевые слова: селенид свинца, свинец, диаграмма состояния, жидкость, пар, давление пара, кипение, кристаллизация, фазовый переход.

Введение. Селен присутствует в черновом свинце в виде селенида свинца. В связи с этим представляет интерес определение границ фазового перехода жидкость – пар в системе Pb-PbSe при атмосферном давлении и вакууме, позволяющее определить поведение компонентов в процессе рафинирования свинца.

Термодинамические исследования системы в большинстве своем посвящены определению давления пара и некоторых констант для твердого селенида свинца. В работе Нозато и Игаки [1] имеются данные по изучению диаграммы состояния системы Pb – Se методом измерения парциального давления селена в сплавах. Измерения проводились по способу "точки росы". Было найдено, что давление пара селена в сплавах для области Pb-PbSe меньше, чем 0,13 Па (10^{-3} мм рт.ст.) вплоть до 930 °С. При

этом наиболее летучим компонентом здесь является не селен, а селенид свинца.

В исследовании [2] торзионным методом Лэнгмюра при 887-948 К и торзионно-эффузионным методом при 936-1106 К определено давление пара селенида свинца и рассчитана энтальпия испарения, составившая величину 232,88 кДж/моль.

Были предприняты исследования методом Кнудсена при 936-1016 К [3] по определению давления пара селенида свинца и рассчитана энтальпия испарения, составившая величину 223 кДж/моль. Исследования по определению величины и состава пара селенида свинца обобщены в [4, 5]. Масс-спектрометрическими исследованиями [5] установлено конгруэнтное испарение PbSe. Присутствие в паровой фазе Se_2 и Pb по аналогии с сульфидом свинца весьма незначительно.

В работах [6, 7] говорится о возможностях метода диаграмм парциальных давлений и метода триангуляции, где проведен комплексно теоретический термодинамический анализ фазовых равновесий на примере системы Pb-S-O.

В монографии [8] фазовое равновесие жидкость - пар в системе свинец – селен рассчитано на основании ряда допущений с соответствующими погрешностями.

К настоящему времени нами экспериментально определено давление пара компонентов в системе Pb-PbSe [9], что позволяет рассчитать температуру кипения и состав паровой фазы над растворами.

Целью настоящего исследования являлось определение границ фазового перехода жидкость - пар в системе свинец - селенид свинца.

Экспериментальная часть. Для приготовления сплавов использованы свинец особой чистоты (99,99 мас. %) и селен с содержанием 99,996 мас. % основного элемента. Приготовлены сплавы с содержанием 5-90 моль. % селенида свинца (остальное - свинец).

Сплавы готовили в вакуированных кварцевых ампулах с нагревом выше температуры плавления и выдержке при этой температуре 24 ч с перемешиванием, встряхиванием и последующим закаливанием в воде. По окончании выдержки во избежание неравномерного распределения компонентов при кристаллизации производили закаливанием в воду.

О качественном составе пара селенида свинца судили по изменению состава конденсата после дистилляции в вакууме (30 Па). Конденсат при испарении селенида свинца при 1100 °С получен без разделения по зонам конденсации. По данным рентгенофазового анализа (Рентгеновский дифрактометр D8 Advance (Bruker-AXS, Germany) он представлен фазой PbSe, что косвенно подтверждает конгруэнтный характер испарения селенида.

Оценена величина давления пара граничных составляющих в системе свинец - селенид свинца. В результате априорно была отмечена относительно небольшая разница в величинах давления пара для составляющих сплавов на основе свинца и значительная разница для сплавов на основе селенида свинца. Это делает предпочтительным использование метода определения давления пара над сплавами, обогащенными PbSe, по точкам кипения. В этом случае происходит испарение одной из составляющих в

квазибинарную систему – селенида свинца.

Давление пара жидкого селенида свинца над сплавами свинцового края диаграммы состояния определяли статическим методом (косвенный вариант).

В связи с тем, что давление пара p_i в координатах $\ln p_i - T^{-1}$, где T - температура, К, представляет собой линейную зависимость, суммарное давление пара определено повторением опытов на границах некоторого температурного интервала, соответствующего полю жидких растворов на диаграмме состояния.

Концентрацию компонентов в газовой фазе при определении состава с использованием косвенного варианта статического метода определения давления пара рассчитывали на основании химического анализа.

Экспериментальные данные для каждого состава сплавов аппроксимировали уравнением Аррениуса: $\ln p_i = B - A \cdot T^{-1}$. Далее, описывая зависимость коэффициентов A и B от концентрации PbSe (x_{PbSe}), получали температурно-концентрационную зависимость давления пара в виде $\ln p_i = f(x_i, T)$. Давление пара свинца определено численным интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.

Полученные таким образом зависимости $\ln p_{PbSe}[\text{Па}] = f(x_{PbSe}, T)$ и $\ln p_{Pb}[\text{Па}] = f(x_{Pb}, T)$ для системы Pb-PbSe, позволили рассчитать границы фазового перехода жидкость - пар: температуру "кипения" и соответствующий ей состав пара в системе свинец - селенид свинца.

Температуру кипения определяли равной температуре, при которой сумма парциальных давлений пара компонентов, составляющих систему, в соответствии с законом Дальтона равна атмосферному (101325 Па) или другому давлению, соответствующему условиям вакуумных технологий.

Состав паровой фазы над раствором определенного состава ($x_1, x_2 = 1 - x_1$) рассчитывали, как:

$$y_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2}, \quad (1)$$

где y_1 – концентрация 1-го компонента в паре.

Обсуждение результатов. Экспериментально определенные величины давления пара селена (p_{Pb}) и селенида свинца (p_{PbSe}) аппроксимированы выражениями:

$$\begin{aligned} \ln p_{Pb}[\text{Па}] = & (-486x_{Pb}^3 + 13707x_{Pb}^2 - \\ & - 39284x_{Pb} + 3069 + 13328 \ln x_{Pb}) \cdot T^{-1} + \\ & + 0,673x_{Pb}^3 - 12,171x_{Pb}^2 + 31,544x_{Pb} + 2,895 - 8,22 \ln x_{Pb} \end{aligned} \quad (2)$$

Таблица 1– Границы фазовых переходов жидкость-пар: температура кипения и состав паровой фазы для сплавов системы Pb-PbSe при давлении 0,1 МПа, 100 и 10 Па.

Содержание PbSe в сплаве, моль. доля	Давление, Па:					
	101325		100		10	
	температура кипения, °C	содержание PbSe в паре, моль. доля	температура кипения, °C	содержание PbSe в паре, моль. доля	температура кипения, °C	содержание PbSe в паре, моль. доля
1	1243	1	807	1	715	1
0,8	1264	0,9985	803	0,9650	712	0,9780
0,6	1306	0,9914	803	0,9650	712	0,9780
0,4	1378	0,9653	803	0,9650	712	0,9780
0,3	–	–	803	0,9650	712	0,9780
			908	0,7968		
0,2	1503	0,8428	803	0,9650	712	0,9780
			929	0,6533	810	0,5691
0,13	–	–	–	–	712	0,9780
0,1	1604	0,6204	953	0,4126	825	0,3459
$5 \cdot 10^{-2}$	1668	0,3858	967	0,2339	833	0,1934
$1 \cdot 10^{-2}$	1727	0,0914	978	0,0517	839	0,0426
0	1741	0	981	0	841	0

$$\ln p_{PbSe}[Па] = (486x_{PbSe}^3 + 11520x_{PbSe}^2 - 11170x_{PbSe} - 24927) \cdot T^{-1} + 0,673x_{PbSe}^3 - 9,143x_{PbSe}^2 + 11,085x_{PbSe} + 26,151 + \ln x_{PbSe} \quad (3)$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар: температура кипения и соответствующий ей состав пара при атмосферном давлении, 100 и 10 Па приведены в таблице 1.

При пересечении температуры кипения жидких растворов и линии ликвидуса диаграммы состояния в состоянии равновесия находились 3 фазы: жидкий раствор, состав которого соответствует точке пересечения, кристаллическая твердая фаза PbSe и пар. Поэтому за температуру кипения принимали температуру, при которой сумма парциальных давлений указанных фаз была равна 100 или 10 Па.

В связи с тем, что селенид свинца был представлен твердой кристаллической фазой, его термодинамическую активность принимали равной 1.

Давление пара кристаллического селенида свинца [10] определено из выражения (пересчитано для давления в Па нами):

$$\ln p_{PbSe\text{ кр}}[Па] = 29,415 - 26795 \cdot T^{-1}, \quad (4)$$

где $p_{PbSe\text{ кр}}$ – давление пара твердого селенида свинца.

Содержание селенида свинца в паровой фазе (y_{PbSe}) в этом случае определено как отношение суммы парциальных давлений селенида свинца над раствором ($p_{PbSeж}$) и кристаллического селенида свинца ($p_{PbSeкр}$) к сумме парциальных давлений всех компонентов паровой фазы:

$$y_{PbSe} = \frac{p_{PbSeж} + p_{PbSeкр}}{p_{Pb} + p_{PbSeж} + p_{PbSeкр}}, \text{ моль. доля.} \quad (5)$$

Температура кипения трехфазной системы при низком давлении примерно на 105 °C и 98 °C (при 100 и 10 Па соответственно) ниже температуры кипения жидких растворов в точке пересечения линии ликвидуса.

Причем для всех сплавов с началом кристаллизации селенида свинца из сплавов, состав которых изменяется (по линии ликвидуса) от точки пересечения кривой температуры кипения жидких растворов с ликвидусом до точки пересечения линии кипения трехфазной системы с ликвидусом, сохраняется практически постоянный состав паровой фазы (показано для давления 100 Па в таблице 2).

Диаграмма состояния системы селен - свинец [10] дополнена фазовыми переходами жидкость - пар (жидкость + PbSe + пар) при атмосферном давлении и в вакууме для концентрационного интервала, соответствующего квазибинарной системе Pb-PbSe, приведена на рисунке.

Таблица 2 – Температура кипения и состав паровой фазы для сплавов с кристаллизацией селенида свинца при 100 Па

Концентрация PbSe в сплаве, моль. доля	0,30	0,25	0,2
Температура кипения, °C	803	802	803
Содержание PbSe в паровой фазе, моль. доля	0,9694	0,9659	0,9624

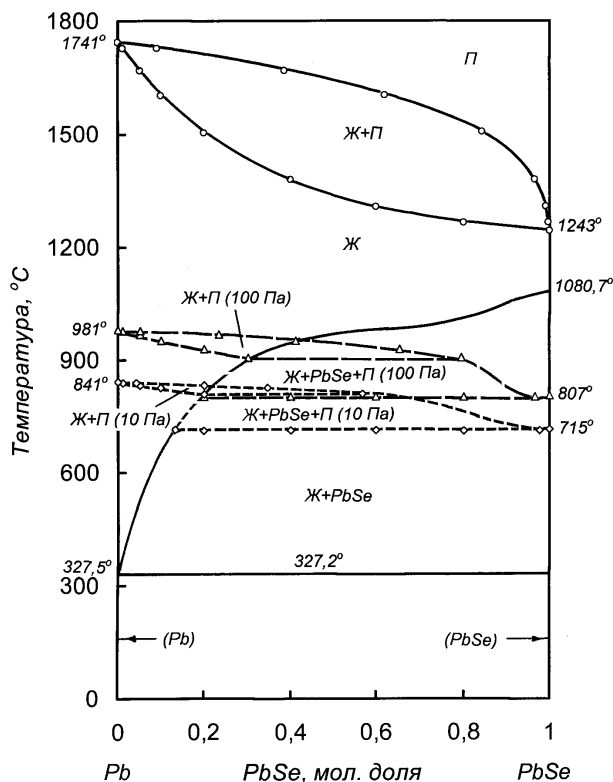


Диаграмма состояния системы свинец - селенид свинца

На диаграмме состояния отображены области сосуществования жидкости и пара при давлении 101325 (атмосферном) и жидкости, кристаллического селенида свинца и пара при 100 и 10 Па.

При понижении давления до 100 и 10 Па поле жидкость+пар (Ж+П) сдвигается на область Ж+PbSe в квазибинарной диаграмме Pb-PbSe. При температуре ниже линии ликвидуса появляется поле сосуществования жидкости, твердой фазы селенида свинца и пара. При дистилляционном разделении свинца и селенида свинца с переводом последнего в паровую фазу при низком давлении по мере обеднения системы PbSe произойдет скачкообразное повышение

температуры кипения при достижении поля жидких растворов. При низком давлении, как и при атмосферном, возможно дистилляционное разделение системы на свинец и селенид свинца повторением процессов испарения и конденсации. Так, при концентрации 20 моль. % PbSe в сплаве содержание селенида свинца в паре составляет при атмосферном давлении 84,28 моль. %, при 100 Па – 65,33 моль. %, при 10 Па – 56,91 моль. %. Присутствие твердой фазы в сплаве может затруднить дистилляционный процесс очистки свинца при непрерывном осуществлении технологии. Вместе с тем паровая фаза над сплавами этой части диаграммы состояния при низком давлении практически будет обогащена селеном в виде селенида свинца.

Выводы. Рассчитаны температура кипения и соответствующий ей состав паровой фазы, на основании которых диаграмма состояния системы Pb-PbSe дополнена фазовым переходом жидкость - пар при атмосферном давлении и в вакууме 100 и 10 Па. Границы поля сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении свидетельствуют о возможности дистилляционного разделения свинца и селенида свинца. Для полного разделения компонентов необходимо проведение нескольких циклов испарения и конденсации. Понижение давления отрицательно влияет на качество разделения сплавов, так как происходит сужение области сосуществования конденсированных фаз и пара по температуре.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Norato R., Igaki K. The equilibrium diagram of the lead-selenium system // Bull. Naniva Univ. – 1955. – A3. – 125 p.
- 2 Hansen E.E., Munir Z.A., Mitchell M.J. Sublimation Pressure and Sublimation Coefficient of Single-Crystal Lead Selenide // J. Amer. Ceram. Soc. – 1969. – V. 52, № 11. – P. 610-612.
- 3 Соколов В.В., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. Давление насыщенного пара твердых теллуридов олова и свинца и селенида свинца // Известия АН СССР. Неорг. материалы. – 1969. – Т. 5, № 1. – С. 15-19.
- 4 Исакова Р.А., Резняков А.А., Спивак М.М. Рафинирование селена. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 107 с.
- 5 Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. – М.: Наука, 1978. – 112 с.
- 6 Пашинкин А.С., Спивак М.М., Малкова А.С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. – М.: Металлургия, 1987. – 160 с.
- 7 Луцкая О.Ф., Чеснокова Д.Б., Максимов А.И. Химические и фазовые равновесия в технологии

материалов электронной техники: учеб. пособие. – СПб.: СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2005. – 84 с.

8 Володин В.Н. Фазовое равновесие жидкость-пар в двойных системах свинца при низком давлении. – Караганда: ТОО "Арко", 2012. – 291 с.

9 Бурабаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Касымжанова А.К. Давление насыщенного пара и термодинамическая активность составляющих в системе свинец – селенид свинца // Комплексное использование минерального сырья. – 2014. – № 4. – С. 55-61.

10 Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение. – 2001. – Т. 3, кн. 1. – 872 с.

REFERENCES

1 Norato R., Igaki K. The equilibrium diagram of the lead-selenium system. *Bull. Naniva Univ.* **1955**. A3, 125 (in Eng).

2 Hansen E.E., Munir Z.A., Mitchell M.J. Sublimation Pressure and Sublimation Coefficient of Single-Crystal Lead Selenide. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1969**. Vol. 52, No 11. pp. 610-612 (in Eng).

3 Sokolov V.V., Pashinkin A.S., Novoselova A.V. *Davlenie насыshchennogo para tverdykh telluridov olova i svintsy i selenida svintsy* (Pressure of saturated vapour of solid tin and lead telluride and lead and lead selenide). *Izvestiya. AN SSSR. Neorg. Materialy=News of USSR Academy of Science. Inorganic materials.* **1969**. 5, 1. 15-19 (in Russ).

4 Isakova R.A., Reznakov A.A., Spivak M.M. *Rafinirovanie selena* (Selenium refining). Alma-Ata:

Nauka. **1975**. 107 (in Russ).

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

6 Pashinkin A.S., Spivak M.M., Malkova A.S. *Primenenie diagramm partial'nykh davlenij v metallurgii*. (Using of partial pressure diagram in metallurgy). Moscow: Metallurgy. **1987**. 160 (in Russ).

7 Lutsкая O.F., Chesnokova D.B., Maksimov A.I. *Khimicheskie i fazovye ravnesija v tekhnologii materialov ehlektronnoj tekhniki. Ucheb. posobie*. (Chemical and phase equilibrium in technology of electronic technique materials: tutorial). St. Petersburg: St. Petersburg GEhTU LEhTI, **2005**. 84 (in Russ).

8 Volodin V.N. *Fazovoe ravnesie zhidkost'-par v dvoynykh sistemakh svintsy pri nizkom davlenii* (Phase equilibrium liquid-vapor in lead double systems at low pressure). Karaganda: Arko. **2012**. 291 (in Russ).

9 Burabaeva N.M., Volodin V.N., Trebukhov S.A., Kasymzhanova A.K. *Davlenie насыshchennogo para i termodinamicheskaya aktivnost' sostavlyayushchikh v sisteme svints - selenid svintsy* (Pressure of saturated vapor and thermodynamic activity of components in lead-lead selenide system) *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya=Complex using of mineral resources*. **2014**. 4. 55-61 (in Russ).

10 *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem*. Pod red. Lyakisheva N.P. (State diagrams of double metallic systems. Under editorship of N.P. Lyakishev). Moscow: Mashinostroenie (Manufacturing). **2001**. 3,1. 872 (in Russ).

ТҮЙІНДЕМЕ

Қайнау нүктелері әдісімен анықталған (изотермиялық нұсқа), қорғасын - қорғасын селениді жүйесін құрайтын қаныққан будың парциалды қысымының өсіміне негізінде, сонымен қатар статикалық әдістің жанама нұсқасымен, қайнау температурасы және оған сәйкес келетін булы фазаның құрамы есептелді. Сұйық және будың қатар жүру аумағының шектерін анықтаумен қоса, 100 және 10 Па вакуумда және атмосфералық қысымда сұйық-бу (сұйық + PbSe + бу) фазалық ауысымының күй диаграммасы толықтырылды, бұлар қорғасын және қорғасын селенидінің дистилляциялық бөлінуінің мүмкіндігіне куәлік етеді. Күй диаграммасына негізделі отырып, вакуумда қорғасынды селен қоспаларынан тазалағанда қорғасынның булануы қатар жүретіндігі және қорғасын және қорғасын селениді жүйелерін бөліп алу үшін булану мен конденсациялау кезеңдерін бірнеше рет қайталау қажет екендігі анықталған.

Түйінді сөздер: қорғасын селениді, қорғасын, күй диаграммасы, мұйықтық, бу, бу қысымы, қайнау, кристалдану.

SUMMARY

Based on the magnitude of the partial saturated vapor pressure of components of the system lead - lead selenide, determined by boiling points (isothermal variant) and an indirect variant of the static method, boiling temperature and corresponding to it vapor phase composition were calculated. The phase diagram of the system lead-selenium is supplemented with phase transitions of liquid-vapor (liquid + PbSe + vapor) at atmospheric pressure and in a vacuum of 100 and 10 Pa with the determination of the boundaries of the region for coexistence of liquid and vapor, which indicate the possibility of distillation separation of lead and lead selenide. By lowering the pressure in the quasi-binary system Pb-PbSe field liquid+vapor (L+V) is moved to the area L+PbSe. At temperatures below the liquidus field of liquid, lead selenide solid and vapor phases coexistence appears. The presence of solid phase in the alloy can complicate lead distillation purification

process in continuous technology realization. However, the vapor phase above alloys of this part of state diagram at low pressure will be substantially enriched by selenium in the form of lead selenide. At distillation separation of lead from lead selenide and the last one transfers into the vapor phase at low pressure by way of the system depletion of PbSe, an abrupt increase of the boiling point occurs at reaching of liquid solution field, due to the disappearance of lead selenide crystals and its vapor pressure conformable value. On the basis of the state diagram is established that the refining of lead from the selenium impurity in a vacuum will be accompanied by a noticeable evaporation of lead. So to separation of system into lead and lead selenide takes several cycles of evaporation and condensation.

Key words: lead selenide, lead, state diagram, liquid, vapor, vapor pressure, boiling, crystallization, phase transition.

Поступила 06.02.2015

