

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 669.1'64.017.3

Комплексное использование  
минерального сырья. № 2. 2016.

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

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

## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД РАСПЛАВ – ПАР В КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЕ МОНОСУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА И ОЛОВА

Рассчитаны температура кипения и соответствующий ей состав пара во всем интервале концентраций жидкой системы FeS-SnS при атмосферном давлении и в вакууме 700 Па, имеющем место при вакуум-термической переработке штейнов. Температура кипения рассчитана на основании заимствованной зависимости парциального давления насыщенного пара моносulfида олова, определенного методом потока над расплавами с моносulfидом железа, и давления насыщенного пара моносulfида железа, найденного интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема. Понижение давления до 700 Па сопровождается значительным снижением температуры кипения растворов и повышением коэффициента разделения составляющих штейнового расплава. С учетом температуры процессов переработки полиметаллических штейнов и положения кривой состава пара SnS – края диаграммы состояния в вакууме следует ожидать практически полного разделения сульфидов в одну стадию. На основании величин давления пара в соответствии с известными зависимостями определены термодинамические функции образования и испарения жидких сплавов FeS-SnS. Образование жидких растворов моносulfидов олова и железа идет с поглощением тепла. Максимум изменения интегральной энтальпии смешения составляет 1,38 кДж/моль, энтропии – 5,6 Дж/(моль·К) и соответствует эквимольному раствору. Сульфиды образуют стабильные во всем интервале концентраций жидкие сплавы. Определенные термодинамические функции образования и испарения расплавов квазибинарной системы FeS-SnS дополняют базу данных термодинамических констант этих соединений.

**Ключевые слова:** моносulfид олова, моносulfид железа, давление пара, энтропия, энтальпия, парциальные функции, интегральные функции, смешение, испарение.

**Введение.** Исследования по определению состава и давления пара над моносulfидами и в квазибинарных системах полусulfида меди с галенитом [1-3] и сульфидом цинка [4-6], галенита с трисульфидом сурьмы [7] выполнены достаточно давно и объединены в работах [8, 9]. Термодинамическим исследованиям системы железо – сера и двойных систем моносulfида железа с сульфидными свинца, цинка, сурьмы посвящены работы [10-18]. Построению же полных диаграмм состояния, включающих поля сосуществования сульфидных расплавов и пара, имеющих определяющее значение для дистилляционного разделения штейновых систем, посвящено ограниченное количество публикаций [19, 20]. В работах, выполненных нами ранее, приведены данные по распределению лишь некоторых редких и малых металлов по продуктам вакуум-дистилляционного разделения полиметаллических штейнов. Однако

в связи с вовлечением в переработку все более сложного сульфидного полиметаллического сырья, возможно получение сульфидных расплавов весьма разнообразных по элементному и фазовому составу, в том числе, содержащих моносulfид олова.

**Расчетно-экспериментальная часть и обсуждение результатов.** В этой связи, учитывая тот факт, что моносulfид железа является одним из основных составляющих штейнов, на основании данных исследования [21] рассчитаны границы полей сосуществования расплавов (Ж) и паровой фазы (П) системы FeS-SnS при атмосферном давлении и в вакууме, позволяющие судить о возможности дистилляционного разделения расплава на компоненты или отсутствия таковой. Определены также термодинамические характеристики образования и испарения сплавов.

Авторами [21] методом потока определены давления насыщенного пара SnS над жид-

ким сульфидом олова ( $p_{SnS}^o$ ) и Sn-Fe-штейнами ( $p_{SnS}$ ), представленные выражениями:

$$\lg p_{SnS}^o[амм] = -8877/T + 5,81$$

и

$$\lg p_{SnS}[амм] = 5,81 - 8877/T + \lg N_{SnS} + (283/T) \cdot N_{SnS}^2$$

преобразованные нами к виду:

$$\ln p_{SnS}[Па] = (657x_{SnS}^2 - 1309x_{SnS} - 8225) \cdot T^{-1} + 15,072x_{SnS}^4 - 36,185x_{SnS}^3 + 29,868x_{SnS}^2 - 9,756x_{SnS} + 18,337 + \ln x_{SnS}$$

здесь и далее  $N_{SnS}$  и  $x_{SnS}$  – мольные доли сульфида олова в сплаве,  $T$  – температура, К.

Давление пара сульфида железа ( $p_{FeS}$ ) найдено интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема и соответствует уравнению:

$$\ln p_{FeS}[Па] = (657x_{FeS}^2 - 1319x_{FeS} - 35478 - 5 \ln x_{FeS}) \cdot T^{-1} + 15,072x_{FeS}^4 - 44,199x_{FeS}^3 + 47,9x_{FeS}^2 - 25,203x_{FeS} + 30,596 + 2,713 \ln x_{FeS}$$

здесь и далее  $x_{FeS}$  – мольная доля сульфида железа в расплаве.

Давление пара над моносulfидом железа заимствовано из работы [15], рекомендованное авторами монографии [9] как наиболее достоверное.

При расчете границ сосуществования расплавов и пара, учитывая невозможность кипения жидких сульфидных растворов из-за высокой плотности образующих их компонентов, температуру кипения принимали равной температуре, при которой сумма парциальных давлений пара

составляющих ( $p_{SnS} + p_{FeS}$ ) равна атмосферному (0,1 МПа) или 700 Па. При давлении 700 Па осуществляют, как правило, дистилляционный вакуум-термический процесс переработки полиметаллических штейнов.

Содержание сульфидов олова и железа в паровой фазе ( $y_{SnS}, y_{FeS}$ ) определено как часть парциального давления в суммарном давлении пара при температуре кипения:  $y_{SnS}(y_{FeS})[мол.доля] = p_{SnS}(p_{FeS})/(p_{SnS} + p_{FeS})$ .

Расчитанные границы фазовых переходов нанесены на диаграмму температура-состав (рисунок 1), не имеющую (из-за отсутствия опу-

бликованных данных) линии ликвидуса. Там же нанесены температуры плавления FeS – 1187 °С и SnS – 875 °С [22]. В связи с отсутствием температуры плавления конденсированной фазы, температура кипения расплавов моносulfидов олова и железа для FeS – края диаграммы состояния рассчитана для температур выше точки плавления FeS (1187 °С).

Анализируя положение границ двухфазных полей Ж+П на диаграмме состояния, можно видеть, что дистилляционное разделение системы FeS-SnS на отдельные сульфиды принципиально возможно даже при атмосферном давлении, однако трудноосуществимо с точки зрения технологического оборудования. Так, при содержании 5,0 ат. % (8,27 мас. %) сульфида олова в штейне, паровая фаза над ним в условиях равновесия на 92,31 ат. % (95,37 мас. %) представлена SnS, но температура осуществления процесса при этом весьма высока (2110 °С).

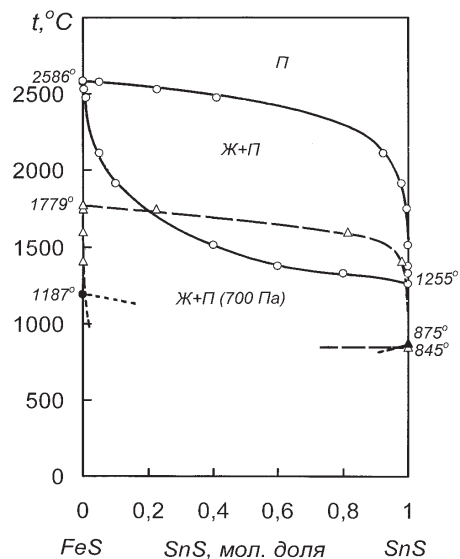


Рисунок 1 – Фазовый переход расплав-пар в системе FeS – SnS

Понижение давления до 700 Па сопровождается значительным снижением температуры кипения растворов и повышением коэффициента разделения составляющих штейнового расплава. Так, при содержании 0,1 ат. % (1,71 мас. %) SnS в расплаве и температуре кипения 1409 °С концентрация моносulfида олова в паровой фазе достигает 97,92 ат. % (98,78 мас. %). С учетом температуры процессов переработки полиметаллических штейнов, которая колеблется около 1200 °С, и положения кривой состава пара SnS –

края диаграммы состояния (рисунок 1) в вакууме следует ожидать практически полного разделения сульфидов в одну стадию. При указанном понижении давления температура кипения расплавов (845 °С) становится ниже температуры плавления SnS (875 °С) и рассчитана на основании давления пара над кристаллическим моносульфидом олова из выражения [21]:  $\lg p_{SnS}^o[амм] = -10963/T + 7,64$ .

При расчете термодинамических функций свободной энергии образования ( $\Delta G_{FeS-SnS}$ ) и испарения ( $\Delta F_{FeS-SnS}$ ) расплавов системы FeS-SnS исходили из известных парциальных зависимостей:  $\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i$  и  $\Delta \bar{F}_i = -RT \ln p_i[амм]$  с последующим суммированием долей парциальных функций:  $\Delta G_{FeS-SnS}(\Delta F_{FeS-SnS}) = \sum x_i \cdot \Delta \bar{G}_i(\Delta \bar{F}_i)$

где  $a_i$  – активность компонента, рассчитанная как отношение давления пара над раствором к давлению пара над чистым сульфидом в жидком состоянии.

Парциальные энтропии и энтальпии образования (смешения) и испарения  $[(\Delta \bar{S}_i^{смеш}, \Delta \bar{S}_i^{исп})$  и  $(\Delta \bar{H}_i^{смеш}, \Delta \bar{H}_i^{исп})]$  расплавов найдены, исходя из определения функций,  $[\partial \Delta \bar{G}_i(\partial \Delta \bar{F}_i) / \partial T]_p = -\Delta \bar{S}_i^{смеш}(\Delta \bar{S}_i^{исп})$  и далее –  $\Delta \bar{H}_i^{смеш}(\Delta \bar{H}_i^{исп}) = \Delta \bar{G}_i(\Delta \bar{F}_i) + T \cdot \Delta \bar{S}_i^{смеш}(\Delta \bar{S}_i^{исп})$ .

Численные значения парциальных и интегральных энтальпий и энтропий смешения приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Изменение энтальпии смешения в системе FeS-SnS

Состав сплава, мол. доля		Парциальная энтальпия смешения SnS, кДж/моль	Парциальная энтальпия смешения FeS, кДж/моль	Интегральная энтальпия смешения, кДж/моль
SnS	FeS			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	4,39	0,06	0,50
0,2	0,8	3,46	0,24	0,88
0,3	0,7	2,65	0,52	1,16
0,4	0,6	1,94	0,91	1,32
0,5	0,5	1,35	1,42	1,38
0,6	0,4	0,86	2,03	1,33
0,7	0,3	0,48	2,76	1,16
0,8	0,2	0,21	3,60	0,89
0,9	0,1	0,05	4,56	0,50
1	0	0	-	0

Таблица 2 – Изменение энтропии смешения в системе FeS-SnS

Состав сплава, мол. доля		Парциальная энтропия смешения SnS, Дж/(моль·К)	Парциальная энтропия смешения FeS, Дж/(моль·К)	Интегральная энтропия смешения, Дж/(моль·К)
SnS	FeS			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	16,7	0,6	2,2
0,2	0,8	13,6	1,1	3,6
0,3	0,7	10,8	2,1	4,7
0,4	0,6	8,0	3,6	5,4
0,5	0,5	5,7	5,5	5,6
0,6	0,4	3,9	7,6	5,4
0,7	0,3	2,8	9,6	4,8
0,8	0,2	2,2	11,2	4,0
0,9	0,1	1,5	15,8	2,9
1	0	0	-	0

Парциальные и интегральные изменения энтальпии смешения положительны во всем интервале концентраций, то есть образование жидких растворов моносульфидов олова и железа идет с поглощением тепла. Максимум изменения интегральной энтальпии смешения 1,38 кДж/моль соответствует эквимольному расплаву. Эндотермичность образования сульфидных расплавов подтверждается и положительным изменением энтропии, что, по-видимому, связано с разупорядочением ассоциатов. Предположение обусловлено недостатком сведений о структуре жидких штейновых расплавов. Изменение энтропии незначительно по величине, максимум соответствует 5,6 Дж/(моль·К) для той же, что и для энтальпии концентрации.

Величины интегральной энтальпии смешения системы FeS-SnS соответствуют зависимости:  $\Delta H_{FeS-SnS}^{смеш} = -5,516x_{SnS}^2 + 5,516x_{SnS}$ , кДж/моль, интегральной энтропии смешения системы:  $\Delta S_{FeS-SnS}^{смеш} = -26,829x_{SnS}^4 + 50,259x_{SnS}^3 - 50,135x_{SnS}^2 + 26,705x_{SnS}$ , Дж/(моль·К).

Численные значения парциальных и интегральных энтальпий и энтропий испарения приведены в таблицах 3 и 4.

Интегральные термодинамические функции – энтальпия и энтропия монотонно уменьшаются во всем интервале концентраций квазидвойной системы от FeS к SnS и соответствуют зависимостям:  $\Delta H_{FeS-SnS}^{исп} = -226,67x_{SnS} + 300,48$  (кДж/моль) и  $\Delta S_{FeS-SnS}^{исп} = 22,384x_{SnS}^2 - 79,164x_{SnS} + 105,09$ , Дж/(моль·К).

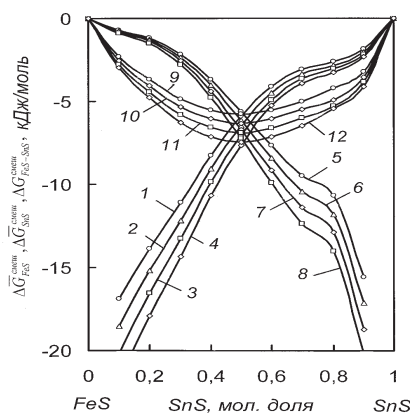
Таблица 3 – Изменение энтальпии испарения в системе FeS-SnS

Состав сплава, мол. доля		Парциальная энтальпия испарения SnS, кДж/моль	Парциальная энтальпия испарения FeS, кДж/моль	Интегральная энтальпия испарения, кДж/моль
SnS	FeS			
0	1	-	300,48	300,48
0,1	0,9	69,42	300,42	277,32
0,2	0,8	70,34	300,24	254,26
0,3	0,7	71,16	299,96	231,32
0,4	0,6	71,86	299,57	208,49
0,5	0,5	72,46	299,06	185,76
0,6	0,4	72,95	298,45	163,15
0,7	0,3	73,33	297,72	140,65
0,8	0,2	73,60	296,88	118,25
0,9	0,1	73,76	295,92	95,97
1	0	73,81	-	73,81

Таблица 4 – Изменение энтропии испарения в системе FeS-SnS

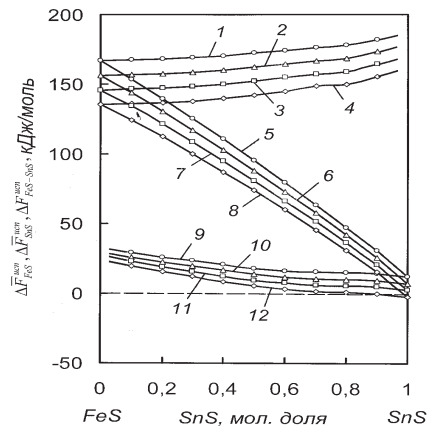
Состав сплава, мол. доля		Парциальная энтропия испарения SnS, Дж/(моль·К)	Парциальная энтропия испарения FeS, Дж/(моль·К)	Интегральная энтропия испарения, Дж/(моль·К)
SnS	FeS			
0	1	-	105,09	105,09
0,1	0,9	31,57	104,50	97,21
0,2	0,8	34,75	103,94	90,10
0,3	0,7	37,53	103,01	83,37
0,4	0,6	40,25	101,54	77,02
0,5	0,5	42,62	99,61	71,11
0,6	0,4	44,37	97,48	65,61
0,7	0,3	45,46	95,47	60,46
0,8	0,2	46,11	93,53	55,60
0,9	0,1	46,79	89,29	51,04
1	0	48,31	-	48,31

Графические зависимости свободных энергий смешения и испарения расплавов системы моносulfид железа – моносulfид олова при температурах 1273 – 1573 К (1000 – 1300 °С), имеющих место при переработке штейновых расплавов, отображены на рисунке 2, 3.



1-4 – изменение парциальной свободной энергии смешения SnS; 5-8 – то же FeS; 9-12 – то же интегральной; при температуре К (°С): 1,5,9 – 1273 (1000); 2,6,10 – 1373 (1100); 3,7,11 – 1473 (1200); 4,8,12 – 1573 (1300).

Рисунок 2 – Изменения парциальных и интегральной свободных энергий смешения расплавов системы FeS-SnS



1-4 – изменение парциальной свободной энергии испарения FeS; 5-8 – то же интегральной; 9-12 – то же SnS; при температуре, К (°С): 1,5,9 – 1273 (1000); 2,6,10 – 1373 (1100); 3,7,11 – 1473 (1200); 4,8,12 – 1573 (1300).

Рисунок 3 – Изменения парциальных и интегральной свободных энергий испарения расплавов системы FeS-SnS

Из рисунков 2, 3 видно, что FeS и SnS образуют стабильные жидкие растворы – свободная энергия Гиббса отрицательна во всем интервале концентраций при температурах пирометаллургической переработки. Энергетические затраты на испарение расплавов снижаются по мере увеличения концентрации моносulfид олова в оловянно-железистых штейнах – свободная энергия испарения почти линейно уменьшается от sulfид железа к sulfиду олова. Следует отметить, что при 1300 °С  $\Delta F_{FeS-SnS}$  меняет знак на отрицательный, что, в свою очередь, свидетельствует о возможности дистилляционного разделения жидких, бедных по содержанию FeS расплавов при атмосферном давлении.

**Выводы.** В результате исследования определены термодинамические функции образования и испарения жидких сплавов FeS-SnS. Образование жидких растворов моносulfидов олова и железа идет с поглощением тепла. Максимум изменения интегральной энтальпии смешения составляет 1,38 кДж/моль, энтропии – 5,6 Дж/(моль·К) и соответствует эквимолярному раствору. Sulfиды образуют стабильные во всем интервале концентраций жидкие сплавы.

Определенные таким образом термодинамические функции образования и испарения расплавов квазибинарной системы FeS-SnS дополняют базу данных термодинамических констант этих соединений и позволяют судить о поведении компонентов при дистилляции в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

1 Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Шендягин А.С. Давление пара sulfидов свинца и индия// ЖНХ. – 1963. – Т. 8, № 1. – С. 18-23.

2 Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Шендяпин А.С. Давление пара сульфида свинца в системе PbS-Cu<sub>2</sub>S //Тр. ИМиО АН Каз ССР. – 1964. – Т. 9 – С. 28-31.

3 Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Шендяпин А.С. Давление пара и диссоциация сульфидов меди и висмута // Тр. ИМиО АН Каз ССР. – 1963. – Т. 6 – С. 156-159.

4 Нестеров В.Н., Пономарев В.Д. Давление пара сульфида цинка над сплавами ZnS-Cu<sub>2</sub>S и ZnS-FeS при 1000-1200 °С // Изв. АН Каз ССР. Сер. металлургии, обогащения и огнеупоров. – 1958. – № 3. – С. 33-44.

5 Исакова Р.А., Нестеров В.Н. Давление и диссоциация сульфидов цинка и кадмия //ЖНХ. –1966. – Т. XI, № 5. – С. 964-970.

6 Сплицын В.А., Исакова Р.А., Кожахметов С. М. Состав и давление пара над сульфидами цинка и кадмия //ЖПХ. – 1976. – Т. 49, № 5. – С. 1051-1060.

7 Пономарев В.Д., Исакова Р.А. Давление пара трехсернистой сурьмы над расплавом Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS // Изв. АН Каз ССР. Сер. горн. дела, стройматериалов и металлургии. – 1956. – № 6. – С. 48-52.

8 Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Челохсаев Л.С. Основы вакуумной пиротермии полиметаллического сырья. – Алма-Ата: Наука, 1973. – 255 с.

9 Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 272 с.

10 Исакова Р.А., Шендяпин А.С., Нестеров В.Н. Давление пара сульфида свинца в системе PbS-FeS / В кн. Комплексная переработка рудного сырья. Тр. ИМиО АН Каз ССР. – 1965. – Т. 11 – С. 160-162.

11 Шендяпин А.С., Исакова Р.А., Нестеров В.Н. Давление пара сульфида свинца в системе PbS-FeS-Cu<sub>2</sub>S/ В кн. Новые пирометаллургические способы переработки полиметаллического сырья. Тр. ИМиО АН Каз ССР. – 1965. – Т. 13 – С. 25-31.

12 Блатов И.А., Лопатин С.И., Павлинова Л.А. Определение активности компонентов в системах FeS, NiS и Fe-Ni-S методом высокотемпературной масс-спектрометрии / Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов. – Челябинск: ЮУрГУ. – 1998. – С. 119-120.

13 Лопатин С.И., Блатов И.А., Харланов А.С. Исследование активности компонентов в системе Fe-S методом высокотемпературной масс-спектрометрии// Металлы. – 1999. – № 5. – С. 33-35.

14 Морачевский А.Г., Рябко А.Г. Цемехман Л.Ш. Термодинамика системы железо-сера/Термодинамика систем и процессов в металлургии никеля и меди. – Санкт-Петербург: Политех. Универ. – 2005. – 155 с.

15 Cordier J. A., Chipman J. Activity of sulfur in liquid Fe-Ni alloys // J. Metals. – 1955. – V.7, № 8. – P. 905-907.

16 Нестеров В.Н., Пономарев В.Д. Давление пара и активность сернистого цинка в системе ZnS-FeS при 1200-1400 °С // Изв. АН Каз ССР. Сер. металлург. обогащения и огнеупоров. – 1960. – № 3 (9). – С. 18-25.

17 Лата В.А., Польшанский И.Р., Ивакина Л.П. Изучение системы Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS / ИМиО АН Каз ССР. – Алма-Ата – 1972. Деп. в ВИНТИ. 22.06.72 № 4470-72.

18 Шендяпин А.С., Ибрагимов Е.Т., Исакова Р.А., Нестеров В.Н. Давление пара трехсернистой сурьмы в системе Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS // ИМиО АН Каз ССР – Алма-Ата – 1975. Деп. в ВИНТИ 15.04.1975. 1335-75.

19 Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А. Равновесие конденсированной и паровой фаз в квазибинарных системах халькозина с галенитом и сфалеритом // Доклады НАН РК – 2010. – № 3. – С. 70-75.

20 Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А. и др. Равновесие жидкость-пар в системе халькозин-антимонит при

низких давлениях // Вестник НАН РК – 2010. – № 3. – С. 45-51.

21 Davey T.R. A., Joffe J.E. Vapour pressures and activities of SnS in tiniron mattes // Trans. Inst. Mining and Met.– 1972. – V. 82 C. – P. 145-150.

22 Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение – 2000. – Т. 3. Кн. 2. – 448 с.

## REFERENCES

1 Isakova R.A., Nesterov V.N., Shendyapin A.S. *Davlenie para sul'fidov svintsa i indiya* (The vapor pressure of lead and indium sulfide). *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **1963**. 8, 1, 18-23 (in Russ.).

2 Isakova R.A., Nesterov V.N., Shendyapin A.S. *Davlenie para sul'fida svintsa v sisteme PbS-Cu<sub>2</sub>S* (The pressure of steam in the lead sulphide PbS-Cu<sub>2</sub>S system) *Tr. IMiO AN Kaz SSR = Proceedings of Institute of Metallurgy and ore beneficiation*. **1964**. 9. 28-31 (in Russ.).

3 Isakova R.A., Nesterov V.N., Shendyapin A.S. *Davlenie para i dissotsiatsiya sul'fidov medi i vismuta* (Vapor pressure and dissociation of the bismuth and copper sulfides) *Tr. IMiO AN Kaz SSR = Proceedings of Institute of Metallurgy and ore beneficiation*. **1963**. 6, 156-159 (in Russ.).

4 Nesterov V.N., Ponomarev V.D. *Davlenie para sul'fida tsinka nad splavami ZnS-Cu<sub>2</sub>S i ZnS-FeS pri 1000-1200 °C* (Pressure zinc sulfide vapor above alloys ZnS-Cu<sub>2</sub>S and ZnS-FeS at 1000-1200 °S) *Izv. AN Kaz SSR. Ser. metallurg., obogasheniya i ogneuporov = A series of metallurgy, enrichment and refractories*. **1958**, 3. 33-44 (in Russ.).

5 Isakova R.A., Nesterov V.N. *Davlenie i dissotsiatsiya sul'fidov tsinka i kadmiya* (The pressure and the dissociation of zinc sulfide and cadmium) *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **1966**. XI, 5. 964-970 (in Russ.).

6 Spitsyn V.A., Isakova R.A., Kozhakhmetov S.M. *Sostav i davlenie para nad sul'fidami tsinka i kadmiya* (The composition and the vapor pressure of zinc and cadmium sulfate). *Zhurnal Prikladnoy Khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **1976**. 49,5. 1051-1060 (in Russ.).

7 Ponomarev V.D., Isakova R.A. *Davlenie para trekhsernistoy sur'my nad rasplavom Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS* (The vapor pressure of three sulfur antimony above the melt Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS). *Izv. AN Kaz SSR. Ser. gorn. dela, strojmaterialov i metallurgii = IMiO AN Kaz SSR. A series of mining, building materials and metallurgy*. **1956**. 6.48-52 (in Russ.).

8 Isakova R.A., Nesterov V.N., Chelokhsaev L.S. *Osnovy vakuumnoy piroselektii polimetallicheskogo syr'ya* (Fundamentals of vacuum piroselektii polymetallic raw materials). Alma-Ata: Nauka. **1973**. 255. (in Russ.).

9 Vanyukov A.V., Isakova R.A., Bystrov V.P. *Termicheskaya dissotsiatsiya sul'fidov metallov* (Thermal dissociation of metal sulfides). Alma-Ata, Nauka. **1978**. 272 (in Russ.).

10 Isakova R.A., Shendyapin A.S., Nesterov V.N. *Davlenie para sul'fida svintsa v sis-teme PbS-FeS* (The pressure of steam in the lead sulphide PbS-FeS system). *V kn. Kompleksnaya pererabotka rudnogo syr'ya. Tr. IMiO AN Kaz SSR = Proceedings of Institute of Metallurgy and ore beneficiation*. **1965**. 11. 160-162 (in Russ.).

11 Shendyapin A.S., Isakova R.A., Nesterov V.N. *Davlenie para sul'fida svintsa v sisteme PbS-FeS-Cu<sub>2</sub>S* (The pressure of lead sulfide vapor in the system PbS-FeS-Cu<sub>2</sub>S). *V kn. Novye pirometallurgicheskie sposoby pererabotki polimetallicheskogo syr'ya. Tr. IMiO AN Kaz SSR = Proceedings of Institute of Metallurgy and ore beneficiation*. **1965**. 13. 25-31 (in Russ.).

- 12 Blatov I.A., Lopatin S.I., Pavlinova L.A. *Opređenje aktivnosti komponentov v sistemah FeS, NiS i Fe-Ni-S metodom vysokotemperaturnoj mass-spektrometrii* (Determination of activity in the FeS component systems, Ni and Fe-Ni-S by high mass spectrometry). *Stroenie i svoystva metallicheskih i shlakovykh rasplavov*. (Structure and properties of metal and slag melts) Chelyabinsk: JuUrGU. **1998**. 119-120 (in Russ.).
- 13 Lopatin S.I., Blatov I.A., Harlanov A.S. *Issledovanie aktivnosti komponentov v sisteme Fe-S metodom vysokotemperaturnoj mass-spektrometrii* (Investigation of activity of components in the Fe-C system by high-temperature mass spectrometry). *Metally = Metals* **1999**. 5. 33-35 (in Russ.).
- 14 Morachevskij A.G., Ryabko A.G. Tsemekhman L.Sh. *Termodinamika sistemy zhelezo-sera* (Thermodynamics of the iron-sulfur). *Termodinamika sistem i processov v metallurgii nikelya i medi*. (Thermodynamics of systems and processes in metallurgy of nickel and copper) Saint-Petersburg: Politekh. Univer. (Polytech. Univer.) **2005**. 155 (in Russ.).
- 15 Cordier J.A., Chipman J. Activity of sulfur in liquid Fe-Ni alloys. *J. Metals*. 1955. 7. 8. 905-907. (in Eng.)
- 16 Nesterov V.N., Ponomarev V.D. *Davlenie para i aktivnost' sernistogo tsinka v sisteme ZnS-FeS pri 1200-1400 °C*. (The pressure of lead sulfide vapor in the system ZnS-FeS at 1200-1400 °C). *Izv. AN Kaz SSR. Ser. metallurg., obogashheniya i ogneporov = A series of metal enrichment and refractories*. **1960**. 3(9). 18-25. (in Russ.)
- 17 Lata V.A., Polyvyannyj I.R., Ivakina L.P. *Izuchenie sistemy Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS* (Study of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS system) IMiO AN Kaz SSR. Alma-Ata. **1972**. Dep. v VINITI. Deposited manuscripts 22.06.72. 4470-72. (in Russ.)
- 18 Shendyapin A.S., Ibragimov E.T., Isakova R.A., Nesterov V.N. *Davlenie para trehsernistoj sur'my v sisteme Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS* (The vapor pressure of three sulfur antimony Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS systems). IMiO AN Kaz SSR. Alma-Ata. **1975**. Dep. v VINITI. = Deposited manuscripts. 15.04.1975. 1335-75 (in Russ.).
- 19 Volodin V.N., Khrapunov V.E., Isakova. *Ravnovesie kondensirovannoj i parovoj faz v kvazibinarykh sistemah hal'kozina s galenitom i sfaleritom* (The balance of condensed and vapor phases in the quasi-binary systems chalcocite with galena and sphalerite). *Doklady NAN RK = Reports of RK NAS*. **2010**. 3. 70-75 (in Russ.).
- 20 Volodin V.N., Khrapunov V.E., Isakova R.A. *Ravnovesie zhidkost'-par v sisteme hal'kozina-antimonit pri nizkikh davleniyakh* (The balance of the liquid-vapor in the chalcocite-antimony system at low pressures). *Vestnik NAN RK = Herald of RK NAS*. **2010**. 3, 45-51 (in Russ.).
- 21 Davey T.R.A., Joffe J.E. Vapour pressures and activities of SnS in tiniron mattes. *Trans. Inst. Mining and Met.* **1972**. 82. 145-150 (in Eng.).
- 22 *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik* (The diagrams of binary metallic systems: hand book). Pod red. Lyakisheva N.P. Moscow: Mashinostroenie. **2000**. 3, 2, 448. (in Russ.)

## ТҮЙІНДЕМЕ

Темір моносұльфиді балқымалардың үстіндегі ағынды әдіспен анықталған қалайы моносұльфидінің қаныққан буының парциалды қысымының тәуелділігі және Гиббс-Дюгемнің теңдеуін интегралдау арқылы табылған және темір моносұльфидінің қаныққан бу қысымына негізделген, 700 Па вакуумда және атмосфералық қысымда FeS-SnS сұйық жүйесінің концентрацияларының барлық аралықтарына сәйкес келетін бу қысымдары және қайнау температурасы есептелген, бұл штейнді вакуум-термиялық өңдеуде орын алады. Қысымды 700 Па-ға дейін төмендету ерітінділердің қайнау температурасының айтарлықтай төмендеуімен және штейнді балқымаларды құраушылардың бөліну коэффициентінің көтерілуімен бірге жүреді. Полиметалды штейндерді қайта өңдеу үрдістерінің температурасын және SnS бу құрамының қысық қалпында вакуумдағы күй диаграммасының шетін игере отырғанның арқасында сульфидтердің толық бөлінуі бір сатыда өтеді деп күтуге болады. FeS-SnS сұйық балқымаларының булануы мен пайда болуының термодинамикалық функцияларының белгілі тәуелділіктеріне сәйкес бу қысымының шамасына негізделеміз. Темір мен қалайы моносұльфидтерінің сұйық ерітінділерінің пайда болуы эндотермиялы және жылуды жұту арқылы жүреді. Энтальпия интегралды өзгеру максимумының ығысуы 1,38 кДж/моль, энтропия - 5,6 Дж/(моль·К) құрайды және эквимоллярлы ерітінділерге сәйкес келеді. Сульфидтер барлық аралықта тұрақты концентрациялы сұйық балқыманы құрайды. FeS-SnS квазибинарлы жүйелеріндегі балқымалардың булануы мен пайда болуының анықталған термодинамикалық функциялары осы қосылыстардың термодинамикалық константаларының мәліметтер базасын толықтырады.

**Керекті сөздер:** қалайы моносұльфиді, темір моносұльфиді, бу қысымы, энтропия, энтальпия, парциалды функциялар, интегралды функциялар, араласу, булану.

## SUMMARY

Boiling point and corresponding to it composition of the vapor in all interval of liquid system FeS-SnS concentrations at atmospheric pressure and at the vacuum of 700 Pa were calculated, which takes place in a vacuum-thermal mattes processing. The boiling point is calculated on the basis of borrowed dependence of the partial pressure of tin monosulfide saturated vapor, determined by the flow method above melts with iron monosulfide, and the pressure of iron monosulfide saturated vapor, found by integrating the Gibbs-Duhem equation. Reducing the pressure up to 700 Pa is accompanied by a significant decrease of the boiling point of solutions and increase of matte melt components separation factor. Subject to polymetallic mattes processing temperature and position of curve of composition of SnS vapor - edge of state diagram in vacuum to expect almost complete separation of the sulfides in one step. Based on the vapor pressure values in accordance with the known dependencies thermodynamic functions of formation and evaporation of liquid alloys of FeS-SnS were determined. Tin and iron monosulfides liquid solutions formation is endothermic and flows with heat absorption. The maximum of integral mixing enthalpy change is 1.38 kJ/mol, entropy - 5.6 J/(mol·K) and corresponds to an equimolar solution. Sulphides form stable throughout the range of concentrations liquid alloys. Determined thermodynamic functions of formation and evaporation of molten FeS-SnS quasi-binary systems complement the base of thermodynamic constants of these compounds.

**Keywords:** tin monosulfide, iron monosulfide, vapor pressure, entropy, enthalpy, partial functions, integrated functions, mixing, evaporation.

Поступила 30.03.2016