

В. Н. ВОЛОДИН, С. А. ТРЕБУХОВ, Н. М. БУРАБАЕВА,
А. В. НИЦЕНКО, А. К. КАСЫМЖАНОВА*

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

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ЖЕЛЕЗО – СЕЛЕН ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ

На основании величин давления пара элементарного селена и моноселенида железа построена равновесная диаграмма состояния железо – селен при давлении 100 Па, с определением границ поля сосуществования конденсированных жидкой, кристаллической и паровой фаз. Границы полей сосуществования конденсированных и паровой фаз рассчитаны при допущении существования предельно разбавленных растворов моноселенида железа в железе и селена в железе. Температура кипения растворов определена фрагментарно из-за отсутствия термодинамических констант для концентрационных интервалов, соответствующих составам $\text{FeSe} - \text{FeSe}_2$ и раствору (γFe). При расчете границ сосуществования расплавов и пара температура кипения принимали равной температуре, при которой сумма парциальных давлений пара составляющих равна 100 Па, а состав паровой фазы определяли как отношение парциального давления компонента к суммарному давлению. Размещение полей сосуществования фаз и расположение их границ на диаграмме свидетельствует, что состав паровой фазы практически полностью, вплоть до температуры кипения железа, состоит из элементарного селена. При вакуум-термической переработке селенсодержащего сырья с примесями железа, следует ожидать концентрации последнего в остатке от дистилляции преимущественно в виде диселенида железа. Рассматривая взаимодействие селена с конструкционными сталями применительно к дистилляционному процессу, сделан вывод о целесообразности осуществления процесса дистилляционного разделения селенсодержащих материалов и рафинирования селена в периодическом режиме во избежание сдвига равновесия в сторону образования селенидов железа.

Ключевые слова: селен, моноселенид железа, диселенид железа, давление пара, диаграмма состояния, кипение, состав пара, дистилляция, давление.

Введение. В связи с вовлечением в переработку низкосортных селенсодержащих продуктов с большим содержанием примесных элементов, лимитированием содержания железа в техническом селене [1], а также использованием стали в качестве конструкционного материала при дистилляционном извлечении и рафинировании селена, представляет теоретический и практический интерес фазовое равновесие в системе Fe – Se при низком давлении. Поскольку вакуум-термические процессы осуществляют, как правило, при давлении около 100 Па, когда наблюдается интенсивное парообразование селена и значительное по сравнению с атмосферным давлением снижение температуры кипения расплавов, нами на основании имеющихся данных предпринята попытка построения полной, с учетом существования паровой фазы, диаграммы состояния в вакууме.

Важной в этом случае является оценка влияния понижения давления в пределах одной атмосферы на температуру фазовых превращений конденсированной фазы. Авторами [2] при изучении си-

стемы кадмий-таллий при давлениях до 2,6 ГПа и установлено, что влияние давления на эвтектическую температуру можно описать уравнением $t(^\circ\text{C})=203,5+49,72P-2,351P^2$, где P – давление в ГПа. При изменении давления на 0,1 МПа, что соответствует атмосферному давлению, понижение температуры составит $5 \cdot 10^{-3}$ °С. По данным этих же авторов при увеличении давления до 4 ГПа температура ликвидуса сплава Cd+80 ат. % Pb изменится по зависимости $t(^\circ\text{C})=266,7+56,45P-2,68P^2$. При изменении давления с переходом в вакуум температура изменится на $5,6 \cdot 10^{-3}$ °С. То есть низкие давления практически не оказывают влияния на температуру фазовых переходов конденсированных систем и при построении диаграммы не учитывались.

Наиболее поздняя диаграмма состояния Fe – Se, учитывающая полный обзор исследовательских работ, приведена в справочном издании [3]. Диаграмма характеризуется двумя областями расслаивания в жидком состоянии: со стороны железа и со стороны селена, а также образованием нескольких промежуточных фаз в средней области

концентраций. В системе существует соединение FeSe, плавящееся инконгруэнтно при 1075 °С.

Термодинамические исследования системы ограничены работами [4-6]. По данным [4] условное давление пара FeSe незначительно, при 800 °С не превышает 2,7 Па ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.) и описывается уравнением:

$$\ln p_{FeSe}[\text{ммрт.ст.}] = 5,77 - 8050 \cdot T^{-1}$$

Здесь и далее P_{FeSe} – давление пара моноселенида железа; T – температура, К.

Авторами работы [5] методом неподвижной капли в атмосфере аргона исследовано влияние селена на поверхностные и межфазные свойства железа при 1550 °С и предположительно установлено, что селен в поверхностном слое присутствует в виде Se^{2x} и FeSe с преобладанием моноселенида железа.

В исследовании [6] торсионным методом определены величины давления пара FeSe, соответствующие уравнениям:

$$\lg p_{FeS}[\text{кПа}] = 6,96 \pm 0,45 - (12755 \pm 400) \cdot T^{-1}$$

при температуре менее 1149 К (876 °С) и

$$\lg p_{FeS}[\text{кПа}] = 6,98 \pm 0,48 - (12867 \pm 562) \cdot T^{-1}$$

при температуре более 1149 К (876 °С). Значение стандартной энтальпии сублимации FeSe найдено равным 278 ± 8 кДж/моль. Соединение сублимирует по реакции: $FeSe_{\text{тв}} \rightarrow Fe_{\text{тв}} + 0,5Se_{\text{газ}}$.

Других исследований по определению давления пара над жидкими растворами системы железо – селен в доступных источниках информации нами не обнаружено.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. При расчете границ сосуществования расплавов и пара температуру кипения принимали равной температуре, при которой сумма парциальных давлений пара составляющих равна 100 Па, а состав паровой фазы определяли как отношение парциального давления компонента к суммарному давлению (100 Па).

Температура кипения жидкой фазы (в присутствии кристаллической) определена фрагментарно, исходя из следующего.

В связи с тем, что поле жидких растворов селенового края диаграммы состояния вырождено [3], а температура кипения жидкого селена при 100 Па соответствует 348 °С, при изменении состава расплава вследствие испарения селена система практически сразу попадает в двухфазную область сосуществования $FeSe_2 + Ж$.

Давление пара над конденсированной фазой, включающей твердый диселенид железа и расплав (поле $FeSe_2 + Ж$) будет практически равным давлению над чистым элементарным селеном, следовательно кривая температуры кипения в указанной области будет параллельной оси абсцисс. Это обусловлено тем, что при изменении состава расплава в изотермических условиях и пересечении линии ликвидуса состав раствора остается постоянным, изменяется лишь соотношение количества $FeSe_2$ и $Ж$. Паровая фаза в этом случае представлена практически чистым селеном, содержание других компонентов ничтожно мало.

При расчете состава паровой фазы при температуре кипения моноселенида железа, определенной на основании данных [6], равной 1339 °С исходили из диссоциативного испарения FeSe, при этом давление пара селена найдено из вышеприведенного уравнения, а давление пара железа при 1339 °С – на основании известных данных [7, 8]. Давление пара жидкого железа ($p_{Fe_{ж}}$) по данным работы [7] соответствует зависимости:

$$\ln p_{Fe_{ж}}[\text{Па}] = 29,062 - 53496 \cdot T^{-1}$$

по данным [8] $\ln p_{Fe_{ж}}[\text{Па}] = 25,564 - 44135 \cdot T^{-1}$.

Температура кипения железа при давлении 100 Па, найденная из этих уравнений, равна 1914 °С и 1833 °С соответственно. В расчетах использованы данные [8], поскольку меньшая температура кипения предполагает большее содержание элемента в паровой фазе при одинаковых условиях и более низкое качество потенциального дистилляционного разделения расплава. Рассчитанный таким образом состав паровой фазы составил 99,84 ат. % Se и 0,16 ат. % Fe.

Температура кипения моноселенида железа (1339 °С) значительно ниже таковой для жидкого железа (1833 °С), что предполагает незначительное повышение температуры кипения растворов $FeSe$ – края квазибинарной диаграммы состояния Fe – FeSe. При обеднении раствора моноселенидом железа вследствие разложения последнего и испарения селена кривая температуры кипения пересекает линию ликвидуса двухфазной области твердого раствора гамма - железа и расплава [γFe] + $Ж$] и остается постоянной практически до поля (γFe). Состав паровой фазы при этом почти идентичен составу пара над FeSe.

Таким образом, температура кипения в вакууме не определена для составов двойной системы в интервале концентраций, соответствующих составам FeSe – $FeSe_2$ и раствору (γFe).

В связи с весьма большой разницей в температурах кипения составляющих расплавов: железа и селена, фазовый переход жидкость – пар Fe – края диаграммы состояния рассчитали в предположении существования предельно разбавленных растворов селенида железа в железе и селена в железе. Состав паровой фазы найден для растворов Fe – края диаграммы состояния, температура кипения которых превышает температуру плавления железа – 1538 °С. Полученная кривая состава пара в зависимости от температуры кипения вне связи с фрагментарной кривой кипения растворов достаточно полно описывает изменение качества паровой фазы в равновесных условиях для всех составов сплавов.

Границы поля сосуществования расплава и пара: температура кипения сплавов и состав паровой фазы для систем $Fe-Se$ и $Fe-FeSe$ (темные точки), рассчитанные таким образом для технологического давления 100 Па, приведены на рисунке.

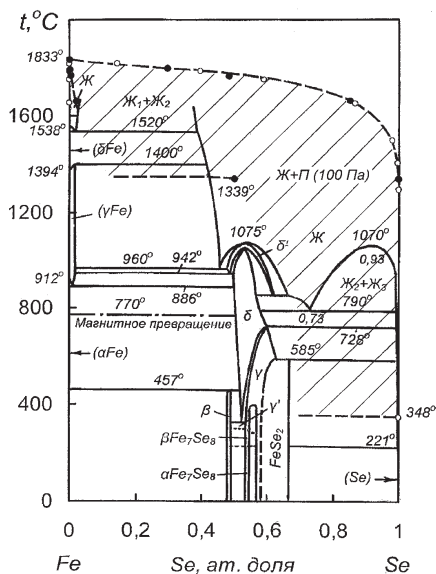


Рисунок – Фазовая диаграмма железо – селен при 100 Па: темные точки – данные расчета границ для системы $Fe-FeSe$.

При рассмотрении границ парожидкостного равновесия системы железо – селен видно, что состав паровой фазы для обоих случаев расчета совпадает, но температура кипения расплавов квазибинарной системы $Fe-FeSe$ отличается значительно. Вместе с тем размещение полей сосуществования фаз и расположение их границ на диаграмме состояния указывает на то, что состав паровой фазы практически полностью состоит из элементарного селена. При вакуум-термической переработке селенсодержащего сырья с примесями железа, следует ожидать концентрации последнего в остатке от дистилляции преимущественно в

виде диселенида железа. Подтверждением этому служат данные химического, рентгеноструктурного и петрографического анализов остатков от дистилляции черного селена [9], где найдено элементарное железо, полученное, по-видимому, в результате ступенчатой диссоциации $FeSe_2 \rightarrow FeSe \rightarrow Fe$, и его диселенид – $FeSe_2$.

Рассматривая реакцию диссоциации моноселенида железа применительно к взаимодействию селена с конструкционными сталями при дистилляционном процессе $FeSe_{ТВ} \leftrightarrow Fe_{ТВ} + 0,5Se_{2,газ}$, можно сделать вывод о том, что осуществление процесса в непрерывном режиме будет сдвигать равновесие реакции в соответствии с принципом Ле-Шателье в сторону образования моноселенида железа вследствие вывода его материальными потоками получаемых продуктов переработки. Образование $FeSe_{ТВ}$ приведет к деградации узлов и деталей, соприкасающихся с расплавом. В этой связи осуществление процесса дистилляционного разделения селенсодержащих материалов и рафинирования селена целесообразно в периодическом режиме. Образовавшийся (слой) $FeSe_{ТВ}$ будет играть роль гарниссажа, защищающего матричную сталь конструкции от растворения.

Выводы. Таким образом, на основании равновесной диаграммы состояния при низком давлении можно сделать вывод о том, что разделение селенсодержащих промпродуктов с примесью железа будет сопровождаться получением чистой по селену паровой фазы (конденсата) с накоплением железа в виде селенидов в кубовом остатке. Вследствие агрессивности селена по отношению к конструкционным сталям, процесс дистилляционной переработки промпродуктов во избежание смыва образующихся селенидов предпочтителен в периодическом режиме.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Исакова Р.А., Резняков А.А., Спивак М.М. Рафинирование селена. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 107 с.
- 2 Clark J.B., Richter P.W. The determination of composition temperature-pressure phase diagrams of binary alloy systems // High Pressure Sci. and Technol.: Proceedings of 7th Intern. AIRAPT Conf. - Le Creusot, France, 1979. – V. 1, Oxford. – 1980. – P. 363-371.
- 3 Диаграммы состояния двойных металлических систем. – Под ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2, – 1024 с.
- 4 Чижиков Д.М., Счастливым В.П. Селен и селениды. – М.: Наука, 1964. – 230 с.
- 5 Свешков Ю.В., Алферов В.П., Калмыков В.А., Вагин С.А. Адсорбция и поверхностная активность раствора селена в жидком железе // Изв. АН СССР. Металлы. – 1973. – № 6. – С.74-76.
- 6 Placente V., Scardala P., Fontana D. Decomposition pressure and standard enthalpies of sublimation and formation of iron

monoselenide // J. Alloys and Compounds. – 1992. – V. 189, № 2. – P. 263-267.

7 Dai Yongnian, Yang Bing. Vacuum metallurgy of non-ferrous metals. Beijing: Industrial metals. – 2000. – № 3. – P. 547

8 Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, 1980. – 219 с.

9 Резняков А.А., Исакова Р.А., Есютин В.С. К вопросу насталеобразования при вакуумной дистилляции селена // Вакуумные процессы в цветной металлургии: сборник. – Алма-Ата: Наука, 1967. – С. 22-26.

REFERENCES

1 Isakova R.A., Reznjakov A.A., Spivak M.M. Rafinirovanie selena (Selenium refining). Almaty: Nauka. 1975. 107 (in Russ.).

2 Clark J.B., Richter P.W. The determination of composition temperature–pressure phase diagrams of binary alloy systems. High Pressure Sci. and Technol.: Proceedings of 7th Intern. AIRAPT Conf., Le Creusot, France, 1979.1. Oxford, 1980. 363-371 (in Eng.).

3 Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskih sistem. Pod red. Lyakisheva N.P. (State diagrams of double metallic

systems). Moscow.: Mashinostroenie. 1997. 2. 1024 (in Russ.).

4 Chizhikov D.M., Schastliviy V.P. Selen i selenidy. (Selenium and selenides). Moscow: Nauka. 1964. 230 (in Russ.).

5 Sveshkov Ju.V., Al'ferov V.P., Kalmykov V.A., Vagin S.A. Adsorbtsiya i poverkhnostnaya aktivnost rastvora selena v zhidkom zheleze (Adsorption and superficial activity of selenium solution in liquid iron) Izv. AN SSSR Metall = Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Metals. 1973. 6, 74-76 (in Russ.).

6 Placente V., Scardala P., Fontana D. Decomposition pressure and standard enthalpies of sublimation and formation of iron monoselenide // J. Alloys and Compounds. 1992. 189. 2. 263-267 (in Eng.).

7 Dai Yongnian, Yang Bing. Vacuum metallurgy of non-ferrous metals. Beijing: Industrial metals, 2000. 3. 547 (in Chin.).

8 Glazov V.M., Lazarev V.B., Zharov V.V. Fazovyie diagrammy prostykh veshchestv. (Phase charts of simple substances) Moscow: Nauka, 1980. 219 (in Russ.).

9 Reznjakov A.A., Isakova R.A., Esjutin V.S. K voprosu nastyleobrazovanija pri vakuumnoj distilljatsii selena (Fov skull formation at vacuum distillation of selenium In collection). Vakuumnye protsessy v svetnoj metallurgii = Vacuum processes in nonferrous metallurgy. Sbornik. Almaty: Nauka, 1967. 22-26 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Темір моноселениді мен элементті селеннің бу қысымдарының шамаларына негізделіп 100 Па қысымда темір – селен тепе-тең күй диаграммасы тұрғызылды, конденсацияланған және булы фазалардың шекараларының қатар жүру шектері анықталды. Конденсацияланған және булы фазалардың шекараларының қатар жүру шектері селеннің темірде және темір моноселенидінің темірдегі араластырылған ерітіндісін ақтық тіршілік етуін жорамалдап есептелген. Ерітінділердің қайнау температурасы үзінді анықталды, себебі FeSe – FeSe₂ және (γFe) құрамдарына тиісінше концентрациялы аралықтар үшін термодинамикалық константасының жоқтығы. Бу мен балқыманың қатар өмір сүру шекараларын есептегенде қайнау температурасын құраушылардың парциалды бу қысымы 100 Па-ға тең кездегі температураға теңдей алдық, ал булы фазаның құрамын компоненттің парциалды қысымының соммарлы қысымға қатынасындай етіп анықтадық. Фазалардың қатар өмір сүру шектерінің араласуы және диаграммадағы шекараларының орналасуы булы фазаның құрамы толығымен темірдің қайнау температурасына дейін элементті селеннен тұратының куәлік етеді. Темір қоспалары бар селен құраушы шикізатты вакуум-термиялық өңдеу кезінде дистилляциядан кейін қалдықта темірдің көбінесе темір диселениді түрінде концентрациялануын күтуге болады. Селен мен конструкторлық болатты арнайы дистилляциялық үрдіс жүргізе отырып әрекеттесуін қарастырып, селенді тазалауда және селен құраушы материалдарды дистилляциялық бөлу үрдістерін темір селенидінің пайда болуы жағына тепе-теңдік жылжып кетпес үшін периодты режимде жүргізу мақсатқа сәйкес деген тұжырым жасалды.

Түйін сөздер: селен, темір моноселениді, темір диселениді, бу қысымы, күй диаграммасы, қайнау, бу құрамы, дистилляция, қысым.

SUMMARY

Based on the vapor pressure values of elemental selenium and ferrous monoselenide the equilibrium diagram of ferrum and selenium state under the pressure of 100 Pa was drawn with the determination of liquid, crystal and vapor phases coexistence field boundaries. The coexistence field boundaries of condensed and vapor phases are calculated by assuming the existence of extremely diluted solutions of ferrous monoselenide in iron and selenium in iron. Boiling point of solutions was determined as fragmentary due to the lack of thermodynamic constants for concentration intervals corresponding to the compositions of FeSe–FeSe₂ and solution (γFe). At calculating melts and vapor coexistence field boundaries the boiling point was assumed equal to the temperature at which the sum of partial pressures of vapor components is 100 Pa, and the vapor phase composition was determined as the ratio of the partial pressure of the component to the total pressure. The place of phases coexistence fields and their boundaries position in the diagram show that the composition of the vapor phase consists of selenium almost entirely up to the boiling point of elemental iron. When vacuum heat processing raw materials containing selenium with iron alloys the latter concentration shall be expected in the last distillation residue predominantly in the form of iron diselenide. Considering the interaction of selenium with constructional steels in relation to the distillation process, viability of implementation of the process for selenium containing materials distillation separation and selenium refining in a batch mode, in order to avoid shifting of the equilibrium towards the formation of iron selenide has been concluded.

Keywords: selenium, ferrous monoselenide, ferrous diselenide vapor pressure, state diagram, boiling, vapor composition, distillation, pressure.

Поступила 06.04.2016