

8 Vanyukov A.V., Isakova R.A., Bystrov V.P. *Termicheskaya dissotsiatsiya sul'fidov metallov*. Alma-Ata: Nauka. **1978**. 272 (in Russ.).

9 Nesterova Ya.M., Pashinkin A.S., Novoselova A.V. *Zh. neorg. khimii*. **1961**. 6, 9. 2014-2018 (in Russ.).

10 Mucha I., Wiglusz K., Sztuba Z., Gawel W. *J. Alloys and Compounds*. **2009**. 33, 3, 545-549 (in Eng).

11. Glazov V.M., Lazarev V.B., Zharov V.V. *Fazovye diagrammy prostyh veshchestv*. M.: Nauka. **1980**. 219 (in Russ.).

Түйіндеме

Қалайы-селен жүйесін құрайтын компоненттердің қаныққан парциалды бу қысымының шамасының негізінде және олардың сұйық конденсірленген фазада белсенді болуы үшін балқымалардың ұшуы мен араласуының парциалды және интегралды функциялары анықталған. Sn-SnSe квазибинарлы жүйесінде балқымалардың құрылуы жылудың жұтылуымен жүреді, ал SnSe-Se жүйесінде үрдіс экзотермиялы жүреді. Селенді күй диаграммасының шетіндегі балқымалардың құрылуында кейбір атомдарды реттеуде – интегралды және парциалды араласу энтропиясы теріс. Қалайы-селен жүйесінің араласуында ерікті қуаттың өзгеруі таңба өзгергіштігінің мынадай мінездемесі болады: SnSe-Se жүйесінде теріс және селеннің концентрациясының 0-50 ат. % аралығында оң ауытқу. Сұйық балқымалардың тұрақсыздығына оң ауытқу функцияларына айғақ, ал сызықтың қисықтығының өзгеруі құрамнан кері қарай тәуелділігі 1093-1273 К аралығында сұйық ерітінділердің қабаттануының бар екенін дәлелдейді. Араласудың бос қуатының SnSe-Se жүйесінің құрамынан фрагменталды тәуелділігі әр түрлі температураларда (950-1153 К) Se 80 ат. % $11,25 \div 11,23$ кДж/моль минимумда пайда болатын қисықпен сәйкес келеді. Sn-SnSe жүйесіндегі қабаттану аймағында айтулы ықпалмен жүретін құрамнан қалайы моноселенидінің ұшының қисық энтальпиясының тұрақты мән интервалы белгіленді.

Түйін сөздер: қалайы, селен, бу қысымы, белсенділік, энтропия, энтальпия, парциалды атқарым, интегралды атқарым, Гиббстің ерікті қуаты, жылжу, булану

Summary

The partial and integrated functions for alloys mixing and evaporation are determined on the basis of values of partial pressure of saturated vapor of the components, forming system tin-selenium, and their activity in the liquid condensed phase. Alloys formation in the quasi-binary system Sn-SnSe proceeds with heat absorption, in the system SnSe-Se process is exothermic. Alloys formation near the selenium edge of the state diagram is accompanied by some ordering of atoms - the integral and partial mixing entropy is negative. The change in free energy of mixing for tin-selenium system has alternating character: positive deviation in the concentration range 0-50 at. % of selenium and negative in the system SnSe-Se. Positive deviation of function indicates instability of liquid alloys, and the change of curvature of the line depending on the composition to the inverse in the range 1093-1273 K confirms separation region of liquid solutions. Fragmentary dependences of the free energy of mixing on the composition in SnSe-Se system at different temperatures (950-1153 K) substantially coincide and form a curve with a minimum of $11,25 \div 11,23$ kJ/mol at 80 atm. % Se. Interval of constant values due to the influence of the separation region in the system Sn-SnSe was marked on the curve of enthalpy of tin monoselenide vaporization from composition.

Keywords: tin, selenium, vapor pressure, entropy, enthalpy, partial functions, integrated functions, Gibbs free energy, evaporation

Поступила 14.11.2013.

УДК: 669. 4'776:536.777

Комплексное использование
минерального сырья. 2014. №1

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

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

ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СОСТАВЛЯЮЩИХ В СИСТЕМЕ СЕЛЕНИД СВИНЦА - СЕЛЕН

В результате исследования методом точек кипения (изобарический вариант) впервые определены величины давления насыщенного пара над жидкими растворами двойной системы селенид свинца – селен. Давление пара над жидким селеном, определенное аналогичным методом для расчета термодинамической активности, соответствует зависимости: $\ln p_{Se} [\text{Па}] = 24,076 - 12029 \cdot T^{-1}$, что практически совпадает со справочными данными. Давление пара селенида свинца определено косвенным вариантом статического метода при температурах 1100-1200°C. В результате дистилляционного испарения селенида свинца и исследования конденсата рентгеновской дифрактометрией косвенно установлено, что жидкий селенид свинца испаряется конгруэнтно - пар представлен молекулами селенида свинца. Давление пара жидкого селенида свинца соответствует уравнению: $\ln p_{PbSe_{ж}} [\text{Па}] = 27,42 - 24091 \cdot T^{-1}$, где $p_{PbSe_{ж}}$ – давление пара жидкого селенида свинца. Давление пара компонентов в двойной системе представлено в виде температурно-концентрационных зависимостей, позволяющих определить термодинамические характеристики конденсированной и паровой фаз.

Ключевые слова: селен, селенид свинца, давление пара, конденсированная фаза, раствор, паровая фаза

Введение. Свинец присутствует в техническом селене в виде селенида свинца. В связи с тем, что основным способом очистки черного селена, является вакуумная дистилляция, представляется необходимым знание величин давления пара компонентов над жидкими растворами системы PbSe-Se.

В системе свинец-селен присутствует соединение PbSe [1] с очень узкой областью гомогенности ($\pm 0,012$ ат. % [2]), плавящееся при $1080,7^\circ\text{C}$ ($1353,7$ К). Эвтектика при $327,2^\circ\text{C}$ вырождена, сплав эвтектического состава содержит 0,013 ат. % Se. При 76-98,8 ат. % селена наблюдается расслаивание.

Определением давления и состава пара твердого селенида свинца занимался ряд исследователей [2-5]. Авторы [3] методом испарения с открытой поверхности при 774-941 К и методом Кнудсена при 914-991 К определили давление пара твердого селенида свинца. В работе приводятся сведения о том, что давление пара селена для бинарной диаграммы Pb-PbSe вплоть до 930°C меньше 0,1 Па, в паре присутствует в основном селенид свинца. Рассчитанная величина теплоты сублимации селенида свинца – 211,17 кДж/моль. В системе PbSe-Se до 681°C давление пара селена отвечает уравнению:

$$\ln p_{\text{Se}}[\text{Па}] = 23,693 - 11684 \cdot T^{-1}.$$

В исследовании [4] торсионным методом Лэнгмюра при 887-948 К и торсионно-эффузионным методом при 936-1106 К определено давление пара селенида свинца и рассчитана энтальпия испарения, составившая величину 232,88 кДж/моль. Авторами [5] методом Кнудсена определено давление пара селенида свинца при 936-1016 К и энтальпия испарения, равная 223 кДж/моль. Работы по определению величины и состава пара селенида свинца обобщены в [6, 7]. Масс-спектрометрическими исследованиями [7] установлено конгруэнтное испарение кристаллического PbSe.

Сведений, касающихся определения величин давления пара над жидкими растворами системы и селенидом свинца, не обнаружено.

Целью настоящего исследования являлось определение величин давления насыщенного пара над жидкими сплавами системы селенид свинца-селен, на основании которых определяют термодинамические функции конденсированной и паровой фаз.

Экспериментальная часть. Для приготовления сплавов использованы свинец (99,999 масс. %) и селен особой чистоты с содержанием 99,996 мас.% основного элемента. Селенид свинца готовили в эвакуированных кварцевых ампулах нагревом выше температуры плавления ($1080,3^\circ\text{C}$) и выдержкой при этой температуре 24 часа с перемешиванием, встряхиванием и последующим закаливанием в воде. Рентгенофазовым анализом в сплаве опре-

делена монофаза PbSe. Аналогично приготовлены сплавы с содержанием 10, 20, 40, 52 (эвтектический) и 70 мол. % селена.

Оценивая величины давления пара граничных веществ диаграммы селенид свинца - селен, следует отметить большую разницу в величинах давления пара селена по отношению к селениду свинца. Так при температуре кипения селена 678°C (давление пара селена равно атмосферному – 101325 Па) [8] давление пара селенида свинца составляет лишь $\sim 3,5$ Па [7], что в $2,9 \cdot 10^4$ меньше атмосферного. Это делает предпочтительным использование метода определения давления пара по точкам кипения (изобарический вариант), основанного на резком увеличении скорости испарения летучего компонента вблизи выравнивания давления насыщенного пара металла и заданного давления инертного газа при нагревании навески. Так как в этом случае будет происходить испарение практически одного из составляющих – селена, то без значительной ошибки можно определить его давление пара и расчетом по известным методикам - давление пара селенида свинца. Отличием методики определения давления пара являлся учет количества испарившегося компонента к моменту достижения температуры кипения [9, 10].

О составе пара над селенидом свинца судили по изменению состава конденсата после дистилляции в вакууме (30 Па). Конденсат при испарении селенида свинца при 1100°C получен без разделения по зонам конденсации, по данным рентгенофазового анализа представлен фазой PbSe, что косвенно подтверждает конгруэнтный характер испарения селенида свинца.

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. Суммарное давление пара селена и селенида свинца вследствие весьма малой величины последнего приравнивали к давлению пара селена.

Давление пара жидкого селенида свинца и сплавов с высокой температурой плавления определяли статическим методом (косвенный вариант). При этом давление пара селенида свинца в системе определено интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема. При определении состава пара с использованием статического метода определения давления, концентрацию компонентов в газовой фазе 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}) или Se (x_{Se}), получали температурно-

концентрационную зависимость давления пара каждого из них в виде $\ln p_i = f(x, T)$. При этом давление пара селенида свинца определено интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.

Вначале определено давление пара жидких селена и селенида свинца.

Обсуждение результатов. Давление пара селена определено при температурах 450 и 600 °С (723 и 873 К соответственно), величины его приведены в таблице 1. и соответствуют зависимости

$$\ln p_{Se} [\text{Па}] = 24,005 - 11974 \cdot T^{-1},$$

где p_{Se} – давление пара селена, T – температура, К.

Рассчитанная на основании полученного уравнения температура кипения жидкого селена при атмосферном давлении (101325 Па) составляет 960 К (687 °С), при 100 и 10 Па – 617 и 552 К (344 и 279 °С) соответственно. Полученные данные весьма близки к справочным данным, приведенным в работе [10], где зависимость давления пара жидкого селена (пересчитано нами) соответствует выражению: $\ln p_{Se} [\text{Па}] = 24,076 - 12029 \cdot T^{-1}$. Температура кипения в этом случае равна при атмосферном давлении 685 °С, при 100 и 10 Па – 345 и 279 °С соответственно. Это свидетельствует о правильности выбранной методики и корректности проведения экспериментов. 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 [7].

Определение давления пара селенида свинца выполнено статическим методом (косвенный вариант) при температурах 1100 °С (1373 К) и 1200 °С (1473 К) с трехкратным повторением опытов при граничных температурах.

В расчетах величин давления пара молекулярный состав пара принят соответствующим формуле PbSe , так как по аналогии с сульфидом свинца присутствие в паре Se_2 и Pb крайне незначительно. Величины давления пара жидкого селенида свинца приведены на рисунке 1, и описаны зависимостью:

$$\ln p_{PbSe_{ж}} [\text{Па}] = 27,42 - 24091 \cdot T^{-1},$$

здесь и далее $p_{PbSe_{ж}}$ – давление пара жидкого селенида свинца.

Экстраполяцией на область высоких температур рассчитана температура кипения жидкого селенида олова – 1516 К при атмосферном давлении, 1056 К при 100 Па и 959 К при 10 Па (1243, 783 и 686 °С соответственно). Давление пара кристаллического селенида свинца [7] соответствует выражению (пересчитано для давления в Па нами):

$$\ln p_{PbSe_{кр}} [\text{Па}] = 29,415 - 26795 \cdot T^{-1},$$

где $p_{PbSe_{кр}}$ – давление пара твердого селенида свинца.

При отображении зависимостей на рисунке 1 в координатах $\ln p - T^{-1}$ видно, что пересечение линий практически точно соответствует температуре плавления селенида свинца. При совместном решении указанных уравнений температура пересечения найдена равной 1355 К или 1082 °С (в [1] – 1080,7 °С).

Таким образом, впервые определено давление пара над жидким селенидом свинца. Изменение энтальпии испарения жидкого селенида свинца, рассчитанное на основании величины давления пара составило 200,3 кДж/моль, энтропии испарения – 132,1 Дж/(моль·К).

Повторение экспериментов, несмотря на значительный разброс экспериментальных данных, позволяет нивелировать ошибку определения термодинамических констант.

Таблица 1 - Давление пара над жидким селеном

Температура, К	723			873		
Давление пара (эксперимент), кПа	2,11	1,70	1,39	31,55	27,22	29,61

Таблица 2 - Температурная зависимость давления пара и коэффициента активности селена при различных составах сплава

Содержание Se в сплаве*, мол. доля	Уравнение зависимости давления пара селена от температуры	Уравнение зависимости коэффициента активности селена от температуры
0	-	-
0,1	$\ln p_{Se} [\text{Па}] = 23,991 - 11967 \cdot T^{-1}$	$\ln \gamma_{Se} = 2,289 + 7 \cdot T^{-1}$
0,2	$\ln p_{Se} [\text{Па}] = 21,591 - 9894 \cdot T^{-1}$	$\ln \gamma_{Se} = -0,805 + 2080 \cdot T^{-1}$
0,4	$\ln p_{Se} [\text{Па}] = 22,285 - 10480 \cdot T^{-1}$	$\ln \gamma_{Se} = -0,804 + 1494 \cdot T^{-1}$
0,52	$\ln p_{Se} [\text{Па}] = 23,977 - 11990 \cdot T^{-1}$	$\ln \gamma_{Se} = 0,626 - 16 \cdot T^{-1}$
0,7	$\ln p_{Se} [\text{Па}] = 23,928 - 12005 \cdot T^{-1}$	$\ln \gamma_{Se} = 0,280 - 31 \cdot T^{-1}$
1	$\ln p_{Se} [\text{Па}] = 24,005 - 11974 \cdot T^{-1}$	$\ln \gamma_{Se} = 0$
Примечание: * - остальное селенид свинца		

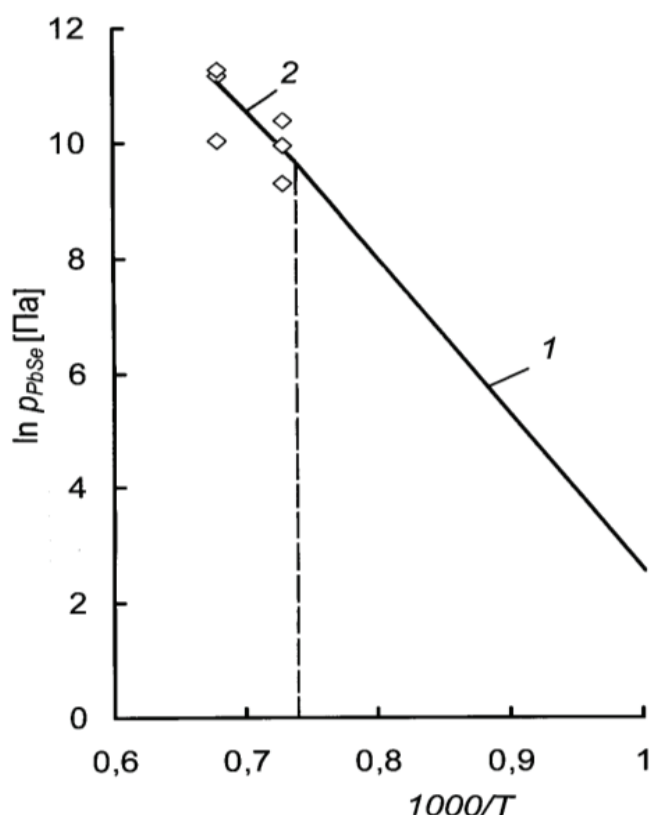


Рис. 1 Зависимость давления пара селенида свинца от температуры:
1- данные [7]; 2- данные настоящего исследования

Определенные величины давления пара селена, а также его коэффициенты активностей в системе PbSe-Se для разных составов сплавов в виде линейных зависимостей приведены в таблице 2. Состав жидких растворов здесь и далее пересчитан для условий $x_{Se} + x_{PbSe} = 1$, где x_{Se} и x_{PbSe} мольные доли селена и селенида свинца в сплаве.

Аппроксимацией коэффициентов уравнения (зависимости коэффициента активности) по концентрации селена полиномом найдена его температурно-концентрационная зависимость:

$$\ln \gamma_{Se} = (-5323x_{Se}^4 + 15419x_{Se}^3 - 17258x_{Se}^2 + 10230x_{Se} - 3068) \cdot T^{-1} + 10,768x_{Se}^4 - 31,195x_{Se}^3 + 34,92x_{Se}^2 - 20,704x_{Se} + 6,211$$

На основании того, что давление пара селена (p_{Se}) над раствором связано с коэффициентом активности (γ_{Se}) выражением:

$$p_{Se} = p_{Se}^0 \cdot \gamma_{Se} \cdot x_{Se} \quad (1)$$

(где p_{Se}^0 - давление пара чистого селена, x_{Se} - мольная доля селена) зависимость давления пара селена, в этом случае, имеет вид:

$$\ln p_{Se} [Па] = (-5323x_{Se}^4 + 15419x_{Se}^3 - 17258x_{Se}^2 + 10230x_{Se} - 15042) \cdot T^{-1} + 10,768x_{Se}^4 - 31,195x_{Se}^3 + 34,92x_{Se}^2 - 20,704x_{Se} + 30,216 + \ln x_{Se}$$

Зависимость парциального давления пара селенида свинца в системе **селенид свинца – селен** получена через коэффициент его активности интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема в виде:

$$\ln \gamma_2 = -\frac{\ln \gamma_1 x_1 x_2}{x_2^2} + \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2} dx_1,$$

где: γ_1 , γ_2 - коэффициенты активности: x_1 и x_2 - мольные доли первого и второго компонентов бинарного сплава. Найденное таким образом парциальное давление пара селенида свинца выражено следующим образом:

$$\ln p_{PbSe} [Па] = (-5323x_{PbSe}^4 + 12970x_{PbSe}^3 - 11748x_{PbSe}^2 + 5199x_{PbSe} - 25189 + 679 \ln x_{PbSe}) \cdot T^{-1} + 10,768x_{PbSe}^4 - 26,234x_{PbSe}^3 + 23,758x_{PbSe}^2 - 10,509x_{PbSe} + 29,637 - 0,377 \ln x_{PbSe}$$

Термодинамическая активность компонентов в системе PbSe-Se рассчитана на основании величин парциального давления пара как отношение величины давления пара над сплавом к величине давления пара над чистым компонентом.

Концентрационное изменение активности при температуре кипения селена (960 К) при атмосферном давлении приведено на рисунке 2. Диагональные прямые соответствуют изменению активностей компонентов идеального раствора.

Систему отличает большое положительное отклонение от закона идеальных растворов. Видно, что на кривых зависимостей термодинамической активности как селена, так и селенида свинца от состава сплава присутствуют горизонтальные участки, параллельные оси состава растворов, с незначительным изменением по величине при концентрации селена, соответствующей эвтектическому составу.

Горизонтальные участки на кривых зависимостей активности заэвтектических (более 52 мол. % Se) сплавов объясняются наличием на диаграмме состояния поля расслаивания жидких растворов, то есть постоянством состава верхнего и нижнего слоя при определенной температуре, в нашем случае при 960 К.

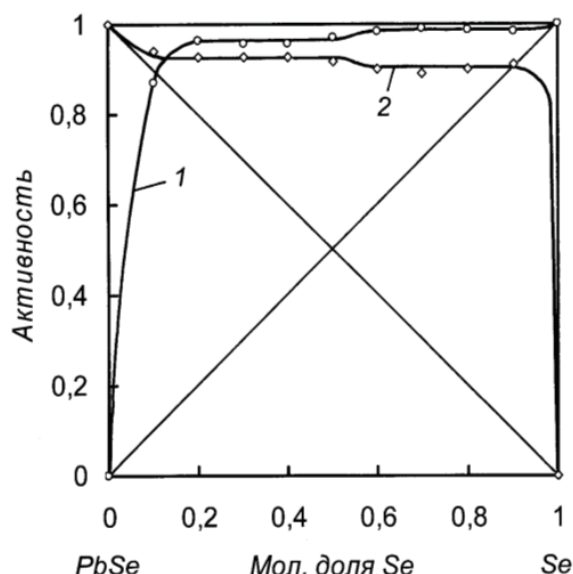


Рис. 2. Активность составляющих в системе PbSe-Se:
1 - селена; 2 – селенида свинца

Следует отметить, что термодинамические активности относятся к верхнему слою на основе селена. Аналогичные горизонтальные участки кривых доэвтектических сплавов обусловлены тем, что испарение селена в изотермических условиях сопровождается кристаллизацией из раствора PbSe при сохранении постоянства состава раствора до некоторого предела накопления твердой фазы, более которого проявляется его влияние на величину давления пара.

Выводы. Давление насыщенного пара над конгруэнтно испаряющимся жидким моноселенидом олова соответствует зависимости: $\ln p_{PbSe \text{ ж}} [\text{Па}] = 27,42 - 24091 \cdot T^{-1}$, давление насыщенного пара над жидким селеном, определенное нами: $\ln p_{Se} [\text{Па}] = 24,005 - 11974 \cdot T^{-1}$. Пар над селенидом олова представлен преимущественно мономером PbSe.

Давление насыщенного пара селена и селенида свинца в двойной системе PbSe-Se, представлено в виде температурно-концентрационных зависимостей, приведенных в тексте, позволило определить термодинамические характеристики конденсированной фазы. Пар над жидкими растворами селенида свинца и селена представлен практически селеном.

Термодинамическая активность составляющих системы PbSe-Se, рассчитанная на основании величин давления пара соответствует выражениям:
для селена –

$$\ln a_{Se} = (-5323x_{Se}^4 + 15419x_{Se}^3 - 17258x_{Se}^2 + 10230x_{Se} - 3068) \cdot T^{-1} + 10,768x_{Se}^4 - 31,195x_{Se}^3 + 34,92x_{Se}^2 - 20,704x_{Se} + 6,211 + \ln x_{Se}$$

для селенида свинца –

$$\ln a_{PbSe} = (-5323x_{PbSe}^4 + 12970x_{PbSe}^3 - 11748x_{PbSe}^2 + 5199x_{PbSe} - 1098 + 679 \ln x_{PbSe}) \cdot T^{-1} + 10,768x_{PbSe}^4 - 10,768x_{PbSe}^4 - 26,234x_{PbSe}^3 + 23,758x_{PbSe}^2 - 10,509x_{PbSe} + 2,217 - 0,377 \ln x_{PbSe}$$

Систему отличает весьма большое, свойственное для расслаивающихся систем, положительное отклонение от закона идеальных растворов, что должно положительно сказаться на процессе дистилляционного рафинирования селена от примеси свинца в вакууме, с накоплением последнего в кубовом остатке.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 2001, - Т.3, Кн. 1. - 872 с.
- 2 Шанк Ф. Структура двойных сплавов. М.: Металлургия. 1983. - 760с.
- 3 Зломанов В.Н., Поповкин Б.А., Новоселова А.В. Определение давления насыщенного пара твердого селенида свинца // Ж. неорг. химии. - 1959. - Т.4. - №12. - С.2661-2664.
- 4 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.
- 5 Соколов В.В., Пашинкин А.С., Новоселова А.В., Рязанцев А.А., Долгих В.А., Клиничкова С.А. Давление насыщенного пара твердых теллуридов олова и свинца и селенида свинца // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1969. - Т.5. - №1. - С.15-19.
- 6 Исакова Р.А., Резняков А.А., Спивак М.М. Рафинирование селена. Алма-Ата: Наука. 1975. - 107с.
- 7 Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука. 1978. - 112с.
- 8 Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. - С.219.
- 9 Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К., Исакова Р.А., Молдабаев М. Термодинамическое исследование системы серебро-кадмий с определением верхней границы существования жидких сплавов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, - 2005. - № 3. - С. 22-28.
- 10 Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Молдабаев М. Термодинамические свойства жидкой и паровой фаз в системе Cu-Cd // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 2005, - № 6. - С. 17-22.

REFERENCES

- 1 Lyakisheva N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvojnykh metallicheskih sistem*. M.: Mashinostroenie. 2001, 3, 1, 872 (in Russ.).
- 2 Shank F. *Struktura dvojnykh splavov*. M.: Metallurgiya. 1983. 760 (in Russ.).

3 Zlomanov V.N., Popovkin B.A., Novoselova A.V. *Zh. neorg. khimii*. **1959**. 4, 12, 2661-2664 (in Russ.).

4 Khansen E.E., Munir Z.A., Mitchell M.J. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1969**. 52, 11, 610-612 (in Eng.).

5 Sokolov V.V., Pashinkin A.S., Novoselova A.V., Ryazantsev A.A., Dolgikh V.A., Klinchikova S.A. *Izv. AN SSSR. Neorg. materialy*. **1969**. 5, 1, 15-19 (in Russ.).

6 Isakova R.A., Reznyakov A.A., Spivak M.M. *Rafinirovanie seleno*. Alma-Ata: Nauka. **1975**. 107 (in Russ.).

7 Novoselova A.V., Pashinkin A.S. *Davlenie para letuchikh*

hal'kogenidov metallov. M.: Nauka. **1978**. 112 (in Russ.).

8 Glazov V.M., Lazarev V.B., Zharov V.V. *Fazovye diagrammy prostykh veshchestv*. M.: Nauka. **1980**. 219 (in Russ.).

9 Volodin V.N., Khrapunov V.E., Kenzhaliev B.K., Isakova R.A., Moldabaev M. *Izv. VUZov. Tsvetnaya metallurgiya*. **2005**. 3, 22-28 (in Russ.).

10 Volodin V.N., Khrapunov V.E., Isakova R.A., Moldabaev M. *Izv. VUZov. Tsvetnaya Metallurgiya*. **2005**. 1, 17-22 (in Russ.).

Түйіндеме

Қайнау нүктелер әдісін (изобаралық нұсқа) зерттеу нәтижесінде қазіргі уақытқа дейін белгісіз болған қорғасын селениді –селен екілік жүйесіндегі және селендегі сұйық ерітінділердің үстіндегі қаныққан бу қысымының өлшемдері анықталды. Селеннің үстіндегі бу қысымы мынадай тәуелділікке сәйкес келеді: $\ln p_{Se} [Pa] = 24,076 - 12029 \cdot T^{-1}$, бұл тәуелділік анықтамалық мәліметтерімен іс-жүзінде сәйкес келеді. Қорғасын селенидінің бу қысымы жанама нұсқада статикалық әдіспен 1100-1200 °C температурада анықталды. Қорғасын селенидінің дистилляциялық ұшуының және конденсаттың рентгенді дифрактометрмен зерттеу нәтижесінде жанама былай деп ұйғарылды: сұйық қорғасын селениді конгруэнтті буланады, ондағы бу қорғасын селенидінің молекулалары ретінде ұсынылды. Сұйық қорғасын селенидінің бу қысымы мына теңдеуге сәйкес келеді: $\ln p_{PbSe_{ж}} [Pa] = 27,42 - 24091 \cdot T^{-1}$, мұндағы $p_{PbSe_{ж}}$ – сұйық қорғасын селенидінің бу қысымы. Екілік жүйедегі компоненттердің бу қысымы температуралық-концентрационды тәуелділік түрінде ұсынылған, бұл сұйытылған және булы фазаның термодинамикалық сипаттамасын анықтауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: селен, қорғасын селениді, екілік жүйе, қорытпа, бу қысымы, сұйытылған фаза, ерітінді, булы фаза.

Summary

The pressure of saturated vapor above the liquid solutions of binary system lead selenide – selenium is determined at the study by the boiling points (isobaric option) method for the first time. Vapor pressure over liquid selenium, determined by same method for calculation of thermodynamic activity, corresponds to relationship: $\ln p_{Se} [Pa] = 24,076 - 12029 \cdot T^{-1}$, which practically coincides with the reference data. Lead selenide vapor pressure is determined indirectly by static method variant at temperatures of 1100-1200 °. As a result of the distillation evaporation of lead selenide and condensate study by X-ray diffractometry it was indirectly found that the liquid lead selenide evaporates congruently - vapor is represented by lead selenide molecules. Vapor pressure of the liquid lead selenide corresponds to the equation: $\ln p_{PbSe_{ж}} [Pa] = 27,42 - 24091 \cdot T^{-1}$, where $p_{PbSe_{ж}}$ - vapor pressure of liquid lead selenide. Vapor pressure of components in binary system is presented as temperature-concentration dependences, allowing to determine the thermodynamic characteristics of the condensed and vapor phases.

Keywords: selenium, lead selenide, binary system, alloy, vapor pressure, condensed phase, solution, vapor phase

Поступила 14.11.2013

УДК 669.3

Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2014.

Б.А. КАПСАЛЯМОВ¹, А.С. КОЛЕСНИКОВ^{2*}, Д.Б. АРИНОВА²,
С.А. КАПСАЛЯМОВ²

¹Жезказганский университет им. О.А. Байконурова, Жезказган

²Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, Шымкент, *kas164@rambler.ru

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ CaO В СИСТЕМАХ CaSO₄- mH₂(nCH₄)

В статье приведены результаты исследования образования оксида кальция (CaO) в системах CaSO₄- mH₂, CaSO₄- nCH₄ из отхода фосфорной промышленности – фосфогипса, совмещением метода термодинамического анализа и математического моделирования эксперимента - методом параметрической оптимизации с использованием многоцелевого программного комплекса «Астра». Показана принципиальная возможность образования оксида кальция при взаимодействии фосфогипса с водородом и метаном в условиях электротермической плавки. Исследовано влияния температуры на распределение кальция (Ca), серы (S) в температурном интервале 1300-1700 К в системе CaSO₄- mH₂ с числом молей H₂ в интервале от 0,5 до 2,0 и в системе CaSO₄- nCH₄ с числом молей CH₄ (n) от 0,128 до 0,497 и давлении