УДК: 669.73'791.017.3

В.Н. ВОЛОДИН, Н.М. БУРАБАЕВА,
В.Е. ХРАПУНОВ, Р.А. ИСАКОВА, М. МОЛДАБАЕВ

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР В СИСТЕМЕ ТАЛЛИЙ-ОЛОВО

На основании величин давления пара таллия и олова, определенных методом точек кипения, найдены термодинамические функции испарения и образования жидких растворов таллий-олово и границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 101325, 100 и 10 Па. Установлены положительное отклонение системы от закона идеальных растворов и отсутствие технологических затруднений при разделении сплавов на составляющие дистилляцией в вакууме. Понижение давления сопровождается уменьшением концентрации олова в паровой фазе над жидкими металлическими растворами.

Изучению термодинамического равновесия жидкий раствор-пар в системе таллий-олово посвящено крайне ограниченное число исследований. Лишь в работе [1] приведены данные о коэффициентах активности составляющих, полученных методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей при 723 К. Позднее нами на основании этих данных, в предположении подобия зависимости давления пара таллия над сплавом таковому над чистым металлом, рассчитаны границы фазовых переходов жидкость-пар при давлениях 0,1 МПа, 100 и 10 Па [2].

Однако, для теории дистилляционного рафинирования таллия важным является определение границ фазового перехода жидкость-пар на основании экспериментальных данных, определенных при температурах проведения технологических процессов.

В этой связи нами методом точек кипения (изотермический вариант) определены величины давления пара таллия для сплавов, содержащих 20, 40, 60 и 80 ат. % Tl, при 1123 -1373 К. Отличием являлся учет количества испарившегося таллия из сплава, над которым определяли давление пара, к моменту достижения точки кипения [3]. Выбор интервала температур обусловлен величиной давления пара таллия и возможностями метода определения.

Для приготовления сплавов использованы таллий марки Тл1 (99,98 %) и олово (более 99,99 мас.% основного элемента).

Массив данных по давлению пара таллия и его коэффициента активности аппроксимирован формальной температурно-концентрационной зависимостью, представляющей собой в координатах $\ln\gamma$- 1/T линейную функцию.

Коэффициенты активности олова получены интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема с использованием вспомогательной функции, предложенной Даркеном [4].

Величины давления пара и активности таллия приведены в таблице 1. Там же указаны величины давления пара чистого таллия при соответствующих температурах. Давление пара таллия определено нами ранее [5].

Экспериментально определенные величины давления пара таллия (P_{Tl}) аппроксимированы формальной температурно-концентрационной зависимостью:

$$\ln P_{Tl}[Па] = (1564x_{Tl}^2 - 4471x_{Tl} - 16480)\cdot \cdot T^{-1} - 1{,}148x_{Tl}^2 + 3{,}160x_{Tl} + 20{,}721 + \ln x_{Tl} \quad (1)$$

где: x_{Tl} – атомная доля таллия в сплаве, T – температура, К.

Давление пара олова (P_{Sn}) найдено следующим:

$$\ln P_{Sn}[Па] = (1564x_{Sn}^2 - 1785x_{Sn} - 35286 - 1343\ln x_{Sn})\cdot T^{-1} - - 1{,}148x_{Sn}^2 + 1{,}432x_{Sn} + 23{,}503 + 1{,}864\ln x_{Sn}. \quad (2)$$

При этом величина давления пара чистого олова (P_{Sn}^o), введенная в выражение (1), взята из [6] и преобразована к виду:

$$\ln P_{Sn}^o[Па] = -35597\cdot T^{-1} + 23{,}787. \quad (3)$$

Обращает на себя внимание большой разброс экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, что обусловлено, по нашему мнению, высокой температурой при проведении исследований и активностью таллия по отношению к компонентам газовой фазы в период между приготовлением сплавов и определениями.

Таблица 1. **Давление пара таллия и его активность в сплавах с оловом**

Содержание Tl сплаве, ат. %	Температура, К	Давление пара Tl (эксперимент.), кПа	Активность Tl эксперимент.	Активность Tl расчетная	Давление пара Tl (расчет.), кПа	Погрешность, относит. %
13,47	1273	0,306	0,169	0,169	0,306	0
15,88	1373	1,330	0,241	0,174	0,957	+38,51
17,10	1273	0,532	0,293	0,212	0,385	+38,21
31,75	1373	2,095	0,381	0,342	1,881	+11,40
34,74	1373	2,263	0,411	0,373	2,052	+10,32
37,61	1273	0,892	0,492	0,437	0,793	+12,59
52,26	1373	3,325	0,604	0,551	3,031	+9,62
54,78	1373	2,794	0,508	0,576	3,168	-11,81
55,16	1373	2,661	0,484	0,580	3,190	-16,55
56,27	1273	0,956	0,527	0,621	1,126	-15,14
57,36	1373	2,379	0,432	0,601	3,305	-28,12
57,53	1223	0,544	0,559	0,651	0,633	-14,14
71,48	1223	0,630	0,647	0,772	0,751	-16,12
79,02	1373	3,439	0,625	0,809	4,450	-22,74
79,39	1223	0,846	0,869	0,838	0,815	+3,80
100	1223	0,973	1	1	0,973	0
100	1273	1,814	1	1	1,814	0
100	1373	5,500	1	1	5,500	0
						$\lvert\Delta_{ср.}\rvert$=16,20

Таблица 2. **Границы фазовых переходов жидкость-пар: температура кипения и состав паровой фазы при давлениях 0,1 МПа, 100 и 10 Па для сплавов системы таллий-олово**

Содержание **Sn** в сплаве*, ат. доля	Давление					
	101325 Па Температура кипения, °С	Содержание **Sn** в паре*, ат. доля	100 Па Температура кипения, °С	Содержание **Sn** в паре*, ат. доля	10 Па Температура кипения, °С	Содержание **Sn** в паре*, ат. доля
0	1457,0	0	796,5	0	676,0	0
0,2	1497,2	$6{,}637\cdot10^{-5}$	804,5	$3{,}457\cdot10^{-7}$	680,2	$6{,}077\cdot10^{-8}$
0,4	1556,4	$2{,}716\cdot10^{-4}$	815,5	$7{,}272\cdot10^{-7}$	686,2	$1{,}012\cdot10^{-7}$
0,6	1652,0	$1{,}151\cdot10^{-3}$	833,8	$1{,}626\cdot10^{-6}$	696,7	$1{,}832\cdot10^{-7}$
0,8	1843,3	$8{,}551\cdot10^{-3}$	874,0	$6{,}259\cdot10^{-6}$	722,2	$5{,}636\cdot10^{-7}$
0,9	2061,4	$4{,}682\cdot10^{-2}$	924,9	$2{,}589\cdot10^{-5}$	756,9	$2{,}063\cdot10^{-6}$
0,95	2276,1	0,1788	984,9	$1{,}121\cdot10^{-4}$	799,0	$8{,}397\cdot10^{-6}$
0,99	2546,7	0,7104	1158,2	$3{,}563\cdot10^{-3}$	920,6	$2{,}550\cdot10^{-4}$
0,995	2584,8	0,8477	1248,1	$1{,}151\cdot10^{-2}$	983,2	$1{,}129\cdot10^{-2}$
0,999	2615,4	0,9672	1458,5	0,2657	1154,5	$3{,}370\cdot10^{-2}$
0,9995	-	-	1514,5	0,5054	1232,3	0,1220
0,9999	-	-	1565,0	0,8726	1344,3	0,6252
0,99995	-	-	1571,5	0,9342	1361,9	0,7911
0,99999	-	-	-	-	1376,1	0,9544
1,0	2623,0	1,0	1578,1	1,0	1379,7	1,0

*остальное таллий

Общая погрешность измерений определена как сумма относительных погрешностей независимых измерений: температуры – 1 % (от нижнего предела), взвешивания – 0,1 %, давления – 0,5 %, аппроксимации экспериментальных данных 16,2 %, равная 18,2 %.

На основании зависимостей давления пара таллия (1) и олова (2) экстраполяцией на область

высоких температур определены границы фазового перехода жидкость-пар при давлениях 0,1 МПа, 100 и 10 Па. Температуру кипения определяли равной температуре, при которой сумма парциальных давлений пара таллия и олова равна атмосферному (0,1 МПа) или другому давлению, соответствующему условиям вакуумных технологий. Состав паровой фазы определен пропорциональным давлением пара компонентов при температуре кипения. Совокупность точек кипения сплавов и равновесного состава их паровой фазы ограничивают область фазового перехода жидкость-пар, а изменение температуры кипения от состава ограничивает область существования жидких растворов сверху.

Границы фазового перехода при атмосферном давлении и в вакууме приведены в таблице 2.

На основании данных таблицы 2 дополнена существующая [7] диаграмма состояния (рис.1), где нанесены также данные работы [2].

Из анализа полной диаграммы состояния видно, что понижение давления в системе положительно влияет на качество разделения компонентов: концентрация олова в паре при малом содержании его в исходном сплаве снижается на два-три порядка. При 10 Па область существования жидких металлических растворов еще значительно велика (по температуре), что предполагает отсутствие затруднений при дистилляционном рафинировании таллия от примеси олова. Полученные результаты очень близки к данным [2] в вакууме и несколько различаются при атмосферном давлении. Температура кипения жидких растворов на основе олова выше, чем полученная на основании предположения подобия зависимости давления паров над раствором и чистым компонентом [2]. При этом состав паровой фазы изменился незначительно.

Термодинамические характеристики жидких сплавов системы таллий-олово. Определенные активности таллия и олова приведены на рис. 2. Форма кривых активности компонентов соответствует системам с положительным отклонением от закона идеальных растворов. Повышение температуры сопровождается приближением системы к идеальному состоянию. Это соответствует обычному поведению жидких растворов с неограниченной растворимостью. Из рис. 2 видно также, что результаты настоящей работы несколько отличаются в большую сторону от данных исследования [1].

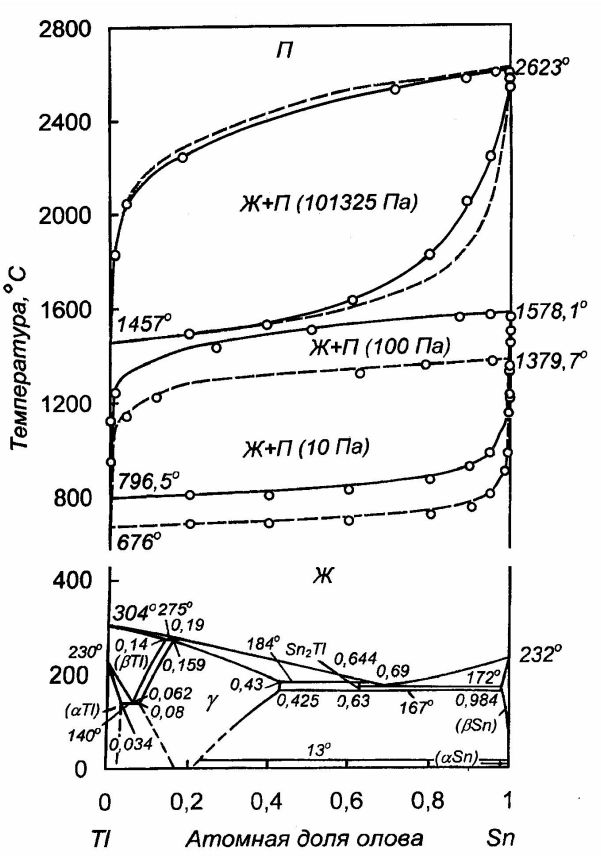

Рис. 1. Фазовая диаграмма таллий-олово: точки – результаты настоящей работы

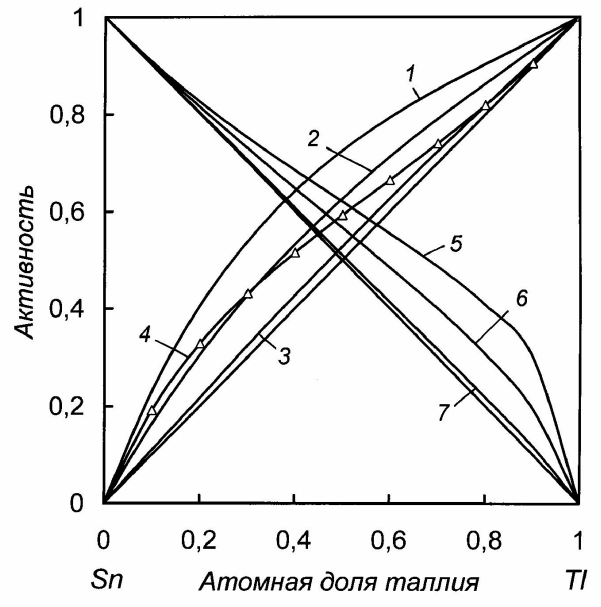

Рис. 2. Активности таллия (1-4) и олова (5-7) при температурах:
1,5- 973 К; 2,6 -1123 К; 3,7-1373 К; 4 -723 К[1]

На основании зависимостей активностей определены химические потенциалы компонентов раствора $\Delta\overline{G}_i = RT\ln a_i$, дифференцированием которых $\left(\frac{\partial\Delta\overline{G}}{\partial T}\right)_p = -\Delta\overline{S}_i$ определены парциальные изменения энтропии смешения компонента ($\Delta\overline{S}_i$) и далее энтальпии смешения ($\Delta\overline{H}_i$): $\Delta\overline{H}_i = \Delta\overline{G}_i + T\Delta\overline{S}_i$. Интегральные термодинамические функции ($\Delta\Phi$) определены как сумма долей парциальных ($\Delta\bar{\Phi}_i$): $\Delta\Phi = \sum_i x_i \Delta\bar{\Phi}_i$.

Численные значения энтальпии и энтропии смешения, исходя из допущений обработки экспериментальных данных, не зависят от температуры, рассчитаны для всего интервала концентраций компонентов системы и приведены в таблицах 3 (энтальпии) и 4 (энтропии).

Значения интегральных энтальпии и энтропии смешения для вычисления термодинамических характеристик при промежуточных концентрациях аппроксимированы полиномами:

$$\Delta S^{смеш}_{Tl-Sn} = -55{,}005x^4_{Tl} + 99{,}646x^3_{Tl} - 95{,}439x^2_{Tl} + 50{,}798x_{Tl},\ \text{Дж/(моль·К)} \quad (4)$$

$$\Delta H^{смеш}_{Tl-Sn} = -25854x^4_{Tl} + 35591x^3_{Tl} - 36589x^2_{Tl} + 26852x_{Tl},\ \text{Дж/моль} \quad (5)$$

Анализируя приведенные данные, можно увидеть, что парциальные и интегральная энтальпия смешения положительны во всем интервале концентраций, то есть образование жидких гомогенных растворов эндотермично, с максимумом 7,21±1,31 кДж/моль при 60 ат. % таллия. Это свидетельствует об отсутствии взаимодействий между разноименными атомами в жидкой фазе.

Таблица 3. **Изменение парциальных и интегральной энтальпии смешения жидких сплавов системы таллий-олово**

Состав сплава, атомная доля		Изменение парциальной энтальпии смешения Tl, кДж/моль	Изменение парциальной энтальпии смешения Sn, Дж/моль	Изменение интегральной энтальпии смешения, кДж/моль
таллий	олово			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,25±0,25	26,20±4,77	3,74±0,68
0,8	0,2	2,75±0,50	17,36±3,16	5,68±1,03
0,7	0,3	4,52±0,82	12,00±2,18	6,76±1,23
0,6	0,4	6,55±1,19	8,21±1,49	7,21±1,31
0,5	0,5	8,83±1,61	5,41±0,98	7,12±1,29
0,4	0,6	11,38±2,07	3,32±0,60	6,54±1,19
0,3	0,7	14,19±2,58	1,80±0,33	5,52±1,00
0,2	0,8	17,26±3,14	0,78±0,14	4,07±0,74
0,1	0,9	2,58±3,74	0,19±0,03	2,23±0,40
0	1	-	0	0

Таблица 4. **Изменение парциальных и интегральной энтропии смешения жидких сплавов системы таллий-олово**

Состав сплава, атомная доля		Изменение парциальной энтропии смешения Tl, Дж/(моль·К)	Изменение парциальной энтропии смешения Sn, Дж/(моль·К)	Изменение интегральной энтропии смешения, Дж/(моль·К)
таллий	олово			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,69±0,31	36,95±6,72	5,22±0,95
0,8	0,2	3,67±0,67	25,31±4,60	8,00±1,46
0,7	0,3	5,98±1,09	18,31±3,33	9,68±1,76
0,6	0,4	8,65±1,57	13,33±2,42	10,52±1,91
0,5	0,5	11,74±2,14	9,54±1,74	10,64±1,94
0,4	0,6	15,36±2,80	6,57±1,20	10,09±1,84
0,3	0,7	19,72±3,59	4,23±0,77	8,88±1,62
0,2	0,8	25,24±4,59	2,40±0,44	6,97±1,27
0,1	0,9	33,34±6,08	1,01±0,18	4,24±0,77
0	1	-	0	0

Таблица 5. **Изменение парциальных и интегральной энтальпии испарения жидких сплавов системы таллий-олово**

Состав сплава, атомная доля		Изменение парциальной энтальпии испарения Tl, кДж/моль	Изменение парциальной энтальпии испарения Sn, кДж/моль	Изменение интегральной энтальпии испарения, кДж/моль
таллий	олово			
1	0	161,19±29,34	-	161,19±29,34
0,9	0,1	159,94±29,11	269,02±48,96	170,85±31,09
0,8	0,2	158,44±28,84	277,85±50,57	182,32±33,18
0,7	0,3	156,67±28,51	283,22±51,54	194,63±35,42
0,6	0,4	154,64±28,14	287,00±52,23	207,59±37,78
0,5	0,5	152,36±27,73	289,81±52,74	221,08±40,24
0,4	0,6	149,81±27,26	291,90±53,12	235,06±42,78
0,3	0,7	147,00±26,75	293,41±53,40	249,49±45,41
0,2	0,8	143,94±26,20	294,44±53,59	264,34±48,11
0,1	0,9	140,61±25,59	295,03±53,69	279,58±50,88
0	1	-	295,22±53,73	295,22±53,73

Таблица 6. **Изменение парциальных и интегральной энтропии испарения жидких сплавов системы таллий-олово**

Состав сплава, атомная доля		Изменение парциальной энтропии испарения Tl, Дж/(моль·К)	Изменение парциальной энтропии испарения Sn, Дж/(моль·К)	Изменение интегральной энтропии испарения, Дж/(моль·К)
таллий	олово			
1	0	93,18±16,96	-	93,18±16,96
0,9	0,1	91,49±16,65	64,99±11,83	88,84±16,17
0,8	0,2	89,50±16,29	76,64±13,95	86,93±15,82
0,7	0,3	87,20±15,87	83,63±15,22	86,13±15,67
0,6	0,4	84,53±15,38	88,61±16,13	86,17±15,68
0,5	0,5	81,44±14,82	92,40±16,82	86,92±15,82
0,4	0,6	77,81±14,16	95,37±17,36	88,35±16,08
0,3	0,7	73,47±13,37	97,71±17,78	90,44±16,46
0,2	0,8	67,94±12,36	99,54±18,12	93,22±16,97
0,1	0,9	59,84±10,89	100,93±18,37	96,82±17,62
0	1	-	101,94±18,55	101,94±18,55

Изменение интегральной энтропии смешения также положительно во всем интервале концентраций растворов, то есть смешение сопровождается некоторым разупорядочением атомов в жидкой фазе. Максимум интегральной энтропии 10,64±1,94 Дж/(моль•К) соответствует эквимолярному раствору.

Термодинамические характеристики паровой фазы. На основании температурно-концентрационных функций давления пара составляющих систему металлов (1,2) и, исходя из определения $\Delta\overline{F}_i = -RT\ln P_i$, найдены парциальные и определено изменение интегральной свободной энергии испарения сплавов таллий-олово. Далее по известным зависимостям определено изменение энтальпии и энтропии испарения растворов. Численные значения величин изменения этальпии испарения приведены в таблице 5, энтропии – в таблице 6.

Значения интегральных энтропии и энтальпии испарения соответствуют выражениям:

$$\Delta S^{исп}_{Tl-Sn} = 54{,}997x_{Tl}^4 - 99{,}693x_{Tl}^3 + 95{,}411x_{Tl}^2 - 54{,}558x_{Tl} + 101{,}95 \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$\Delta H^{исп}_{Tl-Sn} = 28278x_{Tl}^2 - 163578x_{Tl} + 295651, \text{ Дж/моль.}$$

Энтальпия испарения жидких сплавов таллий-олово монотонно понижается от олова к таллию. Энтропия испарения имеет выраженный минимум при концентрации около 65 ат.% Tl, что может свидетельствовать о некотором упорядочении атомов в паровой фазе над сплавами.

Таким образом, в результате выполненного термодинамического исследования системы таллий-олово определены давление пара составляющих и термодинамические характеристики

смешения жидких растворов и паровой фазы над сплавами, представленные в виде температурно-концентрационных зависимостей. Определены границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы при атмосферном давлении и в вакууме 100 и 10 Па, диаграмма состояния системы таллий-олово дополнена фазовыми переходами жидкость-пар.

ЛИТЕРАТУРА

1. 冶金反应工程学丛书. 有色金属材料的真空冶金/戴永年等编著.

2. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Марки И.С.* Дистилляционное рафинирование таллия от примеси олова // Компл. исп. мин. сырья. 2008. №3. С. 31-36.

3. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К. и др.* Термодинамическое исследование системы серебро-кадмий с определением верхней границы существования жидких сплавов // Изв. ВУЗов, Цветн. металлургия. 2005. № 3. С. 22-28.

4. *Морачевский А.Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. С. 20.

5. *Володин В.Н.* Термодинамические свойства системы кадмий-таллий // Компл. исп. мин. сырья. 2001. №6. С. 45-49.

6. *Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В.* Фазовые диаграммы простых веществ. М., 1980. С. 221.

7. Диаграммы состояния двойных металлических систем // Под ред. Лякишева Н.П. 2000. Т. 3. Кн. 2. 448 с.

Резюме

«Қайнау нүктесі» әдісімен анықталған таллий және қалайы бу қысымдарының шамалары негізінде, буланудың термодинамикалық функциялары табылды және таллий-қалайы сұйық ерітінділерінің пайда болуы мен сұйық-бу өтулерінің 101325, 100 және 10 Па қысымдарындағы шекаралары анықталды. Жүйенің мінсіз ерітінділер заңдылықтарынан оң ауытқуы және қорытпаларды вакуумде дистилляциялау арқылы түзушілерге ажыратуда технологиялық қиыншылықтар туғызбайтындығы анықталды. Металл ерітінділер бетіндегі қысымның төмендеуі бу фазасындағы қалайы концентрациясының төмендеуі салдарынан болады.

Summary

Based on the vapor pressure of thallium and tin, identified by a boiling point, found the thermodynamic functions of evaporation and formation of liquid solutions of thallium-tin and the phase boundary between liquid-vapor at pressures of 101325, 100 and 10 Pa. The positive deviation from the law of ideal solutions and the lack of technology is made difficultneny alloys on the separation of components by distillation in a vacuum. In nizhenie pressure is accompanied by a decrease in the concentration of tin in the vapor phase of liquid metallic solutions.

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» *Поступила 23.11.09 г.*