

# Металлургия техногенных и вторичных ресурсов Metallurgy of recycled and secondary resources

Научная статья

УДК 661.849:661.691.9:66.048.1-982

DOI: 10.14529/met220106

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Hg–Se ПРИ ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

А.А. Королев<sup>1</sup>, A.Korolev@elem.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0338-9774>

В.А. Шунин<sup>1</sup>, V.Shunin@elem.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5265-1006>

К.Л. Тимофеев<sup>1, 2</sup>, K.Timofeev@elem.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9525-6476>

Г.И. Мальцев<sup>1</sup>, mgi@elem.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>

Р.С. Воинков<sup>1</sup>, R.Voinkov@elem.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6697-1596>

<sup>1</sup> Уралэлектромедь, Верхняя Пышма, Россия

<sup>2</sup> Технический университет УГМК, Верхняя Пышма, Россия

**Аннотация.** Одним из возможных способов рекуперации компонентов из Hg–Se сплава, образующегося при переработке медеелектролитного шлама, является вакуумная перегонка. **Объект исследования:** Hg–Se сплавы состава, моль %: 0,01–99,99 Hg; 99,99–0,01 Se, образование которых возможно в процессе переработки медеелектролитного шлама при получении товарного концентрата селена. **Цель работы:** расчет равновесных состояний «газ – жидкость» *VLE* (vapor liquid equilibrium), включая зависимости состава фаз от температуры ( $T - x$ ) и давления ( $P - x$ ) для Hg–Se сплава при вакуумной перегонке. **Используемые методы и подходы.** Расчет коэффициентов активности компонентов Hg–Se сплава выполнен с помощью упрощенной версии объемной модели молекулярного взаимодействия *simple molecular interaction volume model (SMIVM)*. Для предварительного выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов при вакуумной перегонке используют фазовые диаграммы температуры ( $T - x$ ) и давления ( $P - x$ ). **Новизна:** расчет коэффициентов активности с использованием упрощенной версии модели *SMIVM*. **Основные результаты.** В интервале температур 823–1073 К рассчитаны давления насыщенного пара для Hg ( $p_{\text{Hg}}^* = 1,418 \cdot 10^6 - 1,046 \cdot 10^7$  Па) и Se ( $p_{\text{Se}}^* = 1,42 \cdot 10^4 - 3,66 \cdot 10^5$  Па). Высокие значения соотношения  $p_{\text{Hg}}^*/p_{\text{Se}}^* = 100,2 - 28,6$  и коэффициента разделения  $\lg \beta_{\text{Hg}} = 2,73 - 1,01$  создают теоретические предпосылки для селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда ртуть обогащается в газовой фазе ( $\beta_{\text{Hg}} > 1$ ), а селен – в жидкой. Мольная доля селена в газовой фазе  $y_{\text{Se}} = 0,553 - 1,43 \cdot 10^{-12}$  уменьшается со снижением температуры 1073–823 К и мольной доли элемента в сплаве  $x_{\text{Se}} = 0,99 - 0,01$ . Для границы раздела фаз «жидкость – газ» Hg–Se сплава определены значения изменения избыточной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии  $-\Delta G_m^E = 0,8 - 3,0$  кДж/моль;  $-\Delta H_m^E = 1,86 - 5,39$  кДж/моль;  $-\Delta S_m^E = 0,99 - 2,94$  Дж/моль·К. **Практическая значимость:** сокращение количества трудоемких и дорогостоящих установочных опытов при переработке Hg–Se композиций для оптимизации значений температуры и давления процесса вакуумной дистилляции с целью получения Se-содержащих продуктов заданного состава.

**Ключевые слова:** равновесная фазовая диаграмма, вакуумная дистилляция, молекулярная объемная модель взаимодействия, ртуть, селен, газовая фаза, жидкая фаза, коэффициент активности

**Для цитирования:** Фазовые равновесия в системе Hg–Se при вакуумной дистилляции / А.А. Королев, В.А. Шунин, К.Л. Тимофеев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2022. Т. 22, № 1. С. 53–66. DOI: 10.14529/met220106

## PHASE EQUILIBRIA IN THE Hg–Se SYSTEM DURING VACUUM DISTILLATION

A.A. Korolev<sup>1</sup>, A.Korolev@elem.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0338-9774>  
V.A. Shunin<sup>1</sup>, V.Shunin@elem.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5265-1006>  
K.L. Timofeev<sup>1, 2</sup>, K.Timofeev@elem.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9525-6476>  
G.I. Maltsev<sup>1</sup>, mgi@elem.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>  
R.S. Voinkov<sup>1</sup>, R.Voinkov@elem.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6697-1596>

<sup>1</sup> Uralelektromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia

<sup>2</sup> Technical University of UMMC, Verkhnyaya Pyshma, Russia

**Abstract.** One of the possible ways to recover components from the Hg–Se alloy formed during the processing of copper-electrolyte sludge is vacuum distillation. **Object of research:** Hg–Se alloys of composition, mol %: 0.01–99.99 Hg; 99.99–0.01 Se, the formation of which is possible during the processing of copper-electrolyte sludge in the production of commercial selenium concentrate. **The purpose of the work:** calculation of the “gas – liquid” *VLE* (vapor liquid equilibrium) equilibrium states, including the dependence of the phase composition on temperature ( $T - x$ ) and pressure ( $P - x$ ) for the Hg–Se alloy during vacuum distillation. **Methods and approaches used.** The activity coefficients of the Hg–Se alloy components were calculated using a simplified version of the simple molecular interaction volume model (*SMIVM*). Phase diagrams of temperature ( $T - x$ ) and pressure ( $P - x$ ) are used to pre-select the system temperature and pressure, and to evaluate the efficiency of component separation during vacuum distillation. **Novelty:** calculation of activity coefficients using a simplified version of the *SMIVM* model. **Main results.** In the temperature range of 823–1073 K, saturated vapor pressures were calculated for Hg ( $p_{\text{Hg}}^* = 1.418 \cdot 10^6 - 1.046 \cdot 10^7$  Pa) and Se ( $p_{\text{Se}}^* = 1.42 \cdot 10^4 - 3.66 \cdot 10^5$  Pa). High values of the ratio  $p_{\text{Hg}}^*/p_{\text{Se}}^* = 100.2 - 28.6$  and the separation coefficient  $\lg \beta_{\text{Hg}} = 2.73 - 1.01$  create theoretical prerequisites for the selective separation of these metals by vacuum distillation, when mercury is enriched in the gas phase ( $\beta_{\text{Hg}} > 1$ ), and selenium – in the liquid phase. The molar fraction of selenium in the gas phase  $x_{\text{Se}} = 0.553 - 1.43 \cdot 10^{-12}$  decreases with a decrease in the temperature of 1073–823 K and the molar fraction of the element in the alloy  $x_{\text{Se}} = 0.99 - 0.01$ . For the “liquid – gas” interface of the Hg–Se alloy, the values of changes in the excess Gibbs energy, enthalpy, and entropy are determined  $-\Delta G_m^E = 0.8 - 3.0$  kJ/mol;  $-\Delta H_m^E = 1.86 - 5.39$  kJ/mol;  $-\Delta S_m^E = 0.99 - 2.94$  J/mol K. **Practical significance:** reducing the number of time-consuming and expensive installation experiments during the processing of Hg–Se compositions to optimize the temperature and pressure values of the vacuum treatment process distillation in order to obtain Se-containing products of a given composition.

**Keywords:** equilibrium phase diagram, vacuum distillation, molecular volume interaction model, mercury, selenium, gas phase, liquid phase, activity coefficient

**For citation:** Korolev A.A., Shunin V.A., Timofeev K.L., Maltsev G.I., Voinkov R.S. Phase equilibria in the Hg–Se system during vacuum distillation. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2022;22(1):53–66. (In Russ.) DOI: 10.14529/met220106

### Введение

Для разделения компонентов металлических сплавов используют вакуумную перегонку – экологически безопасную и высокопроизводительную пирометаллургическую технологию, основанную на различии в давлении насыщенных паров чистых металлов ( $P^*$ ) при одинаковой температуре, характеризующихся коэффициентами разделения ( $\beta$ ) при распределении металлов между газовой и жидкой фазами [1–4]. Состав продуктов воз-

гонки и степень разделения компонентов сплава при заданных значениях температуры и давления осуществляют при помощи рассчитанных равновесных фазовых диаграмм *VLE* (vapor liquid equilibrium), в частности, температура – состав « $T - x$ » и давление – состав « $P - x$ » [5–8]. Для определения  $\beta$  необходимо рассчитать коэффициенты активности компонентов ( $\gamma_i, \gamma_j$ ), зависящие от температуры и состава сплава, с использованием объемной модели молекулярного взаимодействия

*MIVM* (*molecular interaction volume model*). При расчете используют значения координационных чисел ( $Z$ ), молярных объемов ( $V_m$ ) и потенциальных энергий парного взаимодействия ( $B$ ) компонентов сплава. Диаграммы *VLE* помогают выявить вероятностные диапазоны температуры и давления процесса дистилляции, соответствующие заданной степени разделения компонентов исходного сплава и составу образующихся конденсата и огарка. Поскольку процесс расчета *MIVM* является относительно сложным, особенно расчет первых координационных чисел  $Z_i$  и молярного объема  $V_{mi}$  компонентов сплавов, использовали метод прогнозирования, включающий меньшее число параметров системы, так называемый упрощенный *MIVM* или *SMIVM* (*simple molecular interaction volume model*). Поэтому активность компонентов Hg–Se сплавов и фазовые диаграммы *VLE* были рассчитаны с использованием модели *SMIVM*. Оптимальные параметры процесса разделения компонентов сплавов можно оперативно получить из *VLE* фазовых диаграмм [9–12].

### Теоретический анализ

Летучесть (фугитивность) каждого компонента в газовой и жидкой фазах равны, когда система достигает равновесия. Соотношение общего равновесия для *VLE* может быть выражено следующим образом:

$$\phi_i^{\wedge}(y_i p) = \phi_i^{\text{sat}}(x_i \gamma_i) \exp\left[\frac{V_i^L(P - p_i^{\text{sat}})}{RT}\right], \quad (1)$$

где  $\phi_i^{\wedge}$  и  $\phi_i^{\text{sat}}$  – коэффициенты летучести (фугитивности)  $i$ -компонента в газовой фазе и при давлении насыщенного пара;  $x_i$  и  $y_i$  – молярные доли жидкой и газовой фазы  $i$ -компонента;  $P$  и  $T$  – общее давление и температура в равновесной системе;  $\gamma_i$  – коэффициент активности в жидкой фазе;  $p_i^{\text{sat}}$  – давление насыщенного пара чистого  $i$ -компонента при температуре  $T$ ;  $V_i^L$  – молярный объем жидкости;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

При низком давлении ( $P \leq 133$  Па), используемом в данном исследовании, коэффициент Пойнтинга  $\exp\left[\frac{V_i^L(P - p_i^{\text{sat}})}{RT}\right] \approx 1$ . В добавлении, газовая фаза может рассматриваться как идеальный газ и зависимостью фугитивности жидкой фазы от давления можно пренебречь. Уравнение (1) может быть выражено следующим образом:

$$y_i p = x_i \gamma_i p_i^{\text{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (2)$$

Если жидкая смесь идеальна, то по закону Рауля  $\gamma_i = 1$ . Для бинарного сплава:

$$x_i + x_j = 1, \quad y_i + y_j = 1, \quad (3)$$

$$p = p_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i + p_j^{\text{sat}} \gamma_j x_j = p_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i + p_j^{\text{sat}} \gamma_j (1 - x_i). \quad (4)$$

Из уравнений (2) и (4) можно выразить  $x_i$  и  $y_i$  как:

$$x_i = \frac{P - p_j^{\text{sat}} \gamma_j}{p_i^{\text{sat}} \gamma_i - p_j^{\text{sat}} \gamma_j}, \quad y_i = \frac{p_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i}{P}. \quad (5)$$

Модель *MIVM* считается одной из наиболее удобных и надежных. Однако до сих пор её практическое применение было затруднено из-за сложного процесса расчета координационных чисел ( $Z$ ) и отсутствия молярных объемов в жидком состоянии ( $V_i^L$ ) некоторых компонентов (например, С, Та,  $V_2O_5$ ,  $Cu_2S$ ,  $CaSiO_3$ ). Упрощение *MIVM* достигнуто путем придания обоим  $Z_i$  и  $Z_j$  значений, равных 10, и заменой молярного объема  $i$ -компонента в жидком состоянии на его молярный объем в твердом состоянии ( $V_i$ ) [13–16].

При расчете *VLE* коэффициент активности компонента в жидкой фазе является существенным параметром. Согласно *MIVM*, молярный избыток энергии Гиббса  $G_m^E$  жидкой смеси  $i$ – $j$  можно представить как:

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_i \ln\left(\frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}}\right) + x_j \ln\left(\frac{V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}}\right) - \frac{x_i x_j}{2} \left(\frac{Z_i B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{Z_j B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}}\right), \quad (6)$$

где  $x_i$  и  $x_j$  – молярные доли  $i$ - и  $j$ -компонентов;  $Z_i$  и  $Z_j$  – первые координационные числа;  $V_{mi}$  и  $V_{mj}$  – молярные объемы  $i$ - и  $j$ -компонентов в жидкой фазе;  $B_{ij}$  и  $B_{ji}$  – параметры потенциальной энергии парного взаимодействия (уравнение (7));  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Значения  $B_{ij}$  и  $B_{ji}$  из уравнения (6) определяются выражениями:

$$B_{ij} = \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}}{kT}\right)\right], \quad B_{ji} = \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}}{kT}\right)\right], \quad (7)$$

где  $k$  – константа Больцмана;  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ii}$  и  $\varepsilon_{jj}$  – потенциальные энергии парного взаимодействия  $i$ - $j$ ,  $i$ - $i$ ,  $j$ - $j$  систем, где  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$  [17–20].

Координационное число определяли следующим образом:

$$Z_i = \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} \left( \frac{r_{mi}^3 - r_{oi}^3}{r_{mi} - r_{oi}} \right) \rho_i r_{mi} \exp \left( \frac{\Delta H_{mi}(T_{mi} - T)}{Z_c R T T_{mi}} \right), \quad (8)$$

где  $\rho_i = N_i / V_i = 0,6022$  – молекулярная плотность;  $V_i$  – мольный объем и  $N_i$  – число молекул;  $\Delta H_{mi}$  – энтальпия плавления;  $T_{mi}$  – температура плавления;  $Z_c = 12$  – координационное число плотной упаковки;  $T$  – температура жидкого металла, К;  $R$  – газовая постоянная;  $r_{oi} = 0,918d_{covi}$  – доля атомного ковалентного диаметра ( $d_{covi}$ );  $r_{mi} = \sigma_i$ , где  $\sigma_i$  – атомный диаметр.

Для бинарной смеси  $i$ - $j$  с помощью термодинамического соотношения  $(\partial G_m^E / \partial x_i) T, p, x_{j \neq i}$ , коэффициенты активности  $i$ - и  $j$ -компонентов могут быть получены из уравнения (6) соответственно как:

$$\ln \gamma_i = \ln \left( \frac{V_{m,i}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} \right) + x_j \left( \frac{V_{m,j} B_{ji}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} - \frac{V_{m,i} B_{ij}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} \right) - \frac{x_j^2}{2} \left[ \frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right], \quad (9)$$

$$\ln \gamma_j = \ln \left( \frac{V_{m,j}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} \right) + x_i \left( \frac{V_{m,i} B_{ij}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} - \frac{V_{m,j} B_{ji}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} \right) - \frac{x_i^2}{2} \left[ \frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right]. \quad (10)$$

Необходимые двоичные параметры  $B_{ij}$  и  $B_{ji}$  могут быть рассчитаны из уравнений (10) и (11) с помощью метода Ньютона – Рафсона, если коэффициенты активности бесконечного разбавления, а именно:  $\gamma_i^\infty$  и  $\gamma_j^\infty$ , бинарных жидких сплавов и соответствующие параметры их компонентов ( $V_{mi}$  и  $Z_i$ ), доступны.

Значения  $B_{ij}$  и  $B_{ji}$  при любой температуре могут быть рассчитаны из уравнения (11) предполагая, что  $-\left(\frac{\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}}{k}\right)$  и  $-\left(\frac{\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}}{k}\right)$  в уравнении (7) не зависят от температуры:

$$B_{ij(2)} = B_{ij(1)}^{T(1)/T(2)}; \quad B_{ji(2)} = B_{ji(1)}^{T(1)/T(2)}. \quad (11)$$

Координационное число  $Z_i$  жидких металлов может быть рассчитано из уравнения (8), однако это несколько сложнее, поскольку ряд параметров, включая молекулярные объемы для некоторых компонентов, отсутствует в литературе. Следовательно, упрощение *MIVM* необходимо для расширения области его применения, поскольку метод прогнозирования, включающий только некоторые параметры, является необходимым.

Фактически в решеточной теории растворов  $Z$  имеет одно и то же постоянное значение между 6 и 12. Кроме того,  $Z \approx 10$  для типичных жидкостей в обычных условиях. Установлено, что разница между координационными числами компонентов незначительно влияет на точность прогнозирования *MIVM*. Однако лучшие результаты получены, когда  $Z$  близко к 10. Таким образом, в целях упрощения *MIVM* значения  $Z_i$  и  $Z_j$  могут быть равны 10. Кроме того, молярный объем  $i$ -компонента в жидком состоянии  $V_{mi}$  может быть заменен его молярным объемом в твердом состоянии  $V_i$ , поскольку разность плотностей для вещества между жидким и твердым состояниями небольшая, то уравнение (7) можно упростить:

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_i \ln \left( \frac{V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) + x_j \ln \left( \frac{V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - 5x_i x_j \left( \frac{B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}} \right). \quad (12)$$

Уравнения (9) и (10) также можно упростить до следующего вида:

$$\ln \gamma_i = 1 + \ln \left( \frac{V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) - \left( \frac{x_i V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} + \frac{x_j V_i B_{ij}}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - 5x_j^2 \left( \frac{B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right), \quad (13)$$

$$\ln \gamma_j = 1 + \ln \left( \frac{V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - \left( \frac{x_j V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} + \frac{x_i V_j B_{ji}}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) - 5x_i^2 \left( \frac{B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right). \quad (14)$$

Уравнения (13), (14), относящиеся к *SMIVM*, не содержат координационного числа чистого компонента, что делает эту модель более удобной, по сравнению с *MIVM* [21–26].

Давление насыщенных паров чистых компонентов, необходимое для расчета *VLE*, может быть получено следующим образом:

$$\lg p^{sat} = AT^{-1} + B \lg T + CT + D, \quad (15)$$

где  $p^{sat}$  – давление насыщенных паров чистого компонента, Па;  $T$  – абсолютное значение температуры, К; коэффициенты  $A$ – $D$  являются константами испарения.

Для проверки адекватности расчетных значений содержания компонентов сплавов в жидкой и газовой фазах сравнили их с экспериментальными данными. Для этого были вычислены показания среднего относительного отклонения ( $S_i$ , %) и среднего квадратичного отклонения ( $S_i^*$ , мольные доли):

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x(y)_{i,exp} - x(y)_{i,cal}}{x(y)_{i,exp}} \right| \cdot 100 \%, \quad (16)$$

$$S_i^* = \pm \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [x(y)_{i,exp} - x(y)_{i,cal}]^2 \right]^{0,5}, \quad (17)$$

где  $x(y)_{i,exp}$  и  $x(y)_{i,cal}$  – экспериментальные и расчетные значения содержания мольных долей компонента  $i$  в жидкой ( $x$ ) и газовой ( $y$ ) фазах соответственно;  $n$  – количество экспериментальных данных.

### Методика исследований

Образцы сплавов Hg–Se для эксперимента массой 50–100 г каждый были подготовлены с использованием чистых ртути и селена (99,99 мас. %). Навески исходных металлов были проплавлены в индукционной печи в атмосфере аргона высокой чистоты для получения Hg–Se сплавов состава Hg/Se, мол. %: 20/80; 30/70; 40/60; 50/50; 60/40; 70/30; 80/20.

Лабораторные эксперименты по дистилляции компонентов сплавов проводились в вертикальной вакуумной печи. Давление в печи во время эксперимента составляло  $P = 1,33\text{--}133$  Па, температура  $T = 823\text{--}1073$  К. Состав образцов возгонов и остатков определяли из предварительно полученных растворов атомно-абсорбционным методом на установке *GBC 933AB Plus*. В экспериментах использовали образцы сплавов цилиндрической формы. Сначала образец помещали в цилиндрический тигель ( $h = 40$  мм,  $d = 40$  мм) из тонкодисперсных зерен графита высокой плотности. Затем тигель переносили в вакуумную печь и нагревали, контролируя температуру. Для предотвращения испарения ме-

таллов на стадии плавления образца процесс осуществляли в атмосфере аргона при нормальном давлении. Разряжение в рабочей камере производили паромасляным диффузионным насосом при достижении необходимой температуры – этот момент считали началом вакуумной перегонки ( $t = 0$ ). Затем поддерживали в камере давление и температуру в течение заданного времени эксперимента. По окончании опыта выключали обогреватель, аргон заполнял камеру, давление в которой нормализовалось. Компоненты сплавов, перешедшие в возгоны, конденсировались на холодной пластине, подключенной к циркуляционной водной системе. При температуре 40 °C возгоны и остаток вынимали из печи и взвешивали.

### Результаты и их обсуждение

Исходные характеристики Hg–Se сплава приведены в табл. 1.

Ртуть более легко возгоняется ( $p_{Hg}^* = 1,4 \cdot 10^4\text{--}3,7 \cdot 10^5$  Па) по сравнению с селеном ( $p_{Se}^* = 1,3 \cdot 10^{-8}\text{--}3,5 \cdot 10^{-4}$  Па), который преимущественно концентрируется в жидкой фазе, что позволяет их разделить вакуумной дистилляцией до определенной степени (табл. 2). Возможность отделения Hg от Se из их сплава вакуумной дистилляцией характеризуется коэффициентом разделения ( $\beta$ ), для расчета которого используют коэффициенты активности (табл. 3, 4).

Значения  $\beta_{Hg} > 1$ , поскольку содержание Hg в газовой фазе больше, чем в жидкой ( $y_{Hg} \gg x_{Hg}$ ). Ртуть концентрируется в газовой фазе, селен – в кубовом остатке ( $x_{Se} \gg y_{Se}$ ), что разделяет исходный сплав Hg–Se на ртуть и селен. Коэффициент разделения ртути и селена возрастает ( $\lg \beta_{Hg} = 1,0\text{--}2,73$ ) по мере снижения температуры процесса (1073–823 К) и доли селена ( $x_{Se} = 0,9\text{--}0,1$ ) в составе бинарного сплава (рис. 1).

Таблица 1

Значения параметров  $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty, B_{ij}, B_{ji}, Z_i, Z_j, p_i^*, p_j^*, V_{m(i,j)}$  сплава Hg–Se

Table 1

Parameter values  $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty, B_{ij}, B_{ji}, Z_i, Z_j, p_i^*, p_j^*, V_{m(i,j)}$  alloy Hg–Se

$i$ – $j$ сплав	$T, K$	$\gamma_{Hg}^\infty/\gamma_{Se}^\infty$		$B$		$Z$	
				$B_{Hg-Se}$	$B_{Se-Hg}$	Hg	Se
Hg/Se	705	0,398/0,482		1,0762	1,2714	10	10
Металл	– $A$	– $B$	$C$	$D$	$V_m = f(T), \text{см}^3/\text{моль}$		
Hg	3066	–	–	9,877	$15,3[1 + 1,9 \cdot 10^{-4}(T - 752,9)]$		
Se	4990	–	–	10,214	$16,2[1 + 2,1 \cdot 10^{-4}(T - 773,4)]$		

Таблица 2

Рассчитанные давления паров Hg и Se

Table 2

Calculated vapor pressures Hg and Se

$T, K$	$p_{Hg}^*, Pa$	$p_{Se}^*, Pa$	$p_{Hg}^*/p_{Se}^*$
823	$1,418 \cdot 10^6$	$1,415 \cdot 10^4$	100,21
923	$3,591 \cdot 10^6$	$6,423 \cdot 10^4$	55,91
1023	$7,585 \cdot 10^7$	$2,169 \cdot 10^5$	34,97
1073	$1,046 \cdot 10^7$	$3,66 \cdot 10^5$	28,58

Таблица 3

Рассчитанные значения коэффициентов активности Hg и Se в расплаве

Table 3

Calculated values of the activity coefficients Hg and Se in the melt

$T, K$	$\gamma$	$x_{Hg}$				
		0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
823	$\gamma_{Hg}/\gamma_{Se}$	0,253/0,984	0,415/0,855	0,621/0,629	0,833/0,380	0,978/0,181
923		0,295/0,985	0,460/0,870	0,658/0,666	0,853/0,430	0,981/0,227
1023		0,334/0,987	0,499/0,883	0,689/0,696	0,868/0,473	0,984/0,270
1073		0,352/0,988	0,516/0,888	0,702/0,709	0,875/0,492	0,984/0,291

Таблица 4

Рассчитанные значения коэффициента разделения Hg и Se ( $lg\beta_{Hg}$ )

Table 4

Calculated values of the separation coefficient Hg and Se ( $lg\beta_{Hg}$ )

$T, K$	$x_{Hg}$	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
823	$lg\beta_{Hg}$	1,411	1,687	1,995	2,342	2,733
	$lg y_{Se}$	-0,587	-1,339	-2,0	-2,71	-3,688
923	$lg\beta_{Hg}$	1,224	1,471	1,742	2,045	2,383
	$lg y_{Se}$	-0,456	-1,136	-1,750	-2,415	-3,338
1023	$lg\beta_{Hg}$	1,073	1,296	1,539	1,807	2,105
	$lg y_{Se}$	-0,365	-0,976	-1,552	-2,178	-3,060
1073	$lg\beta_{Hg}$	1,008	1,22	1,452	1,706	1,985
	$lg y_{Se}$	-0,329	-0,909	-1,467	-2,078	-2,940

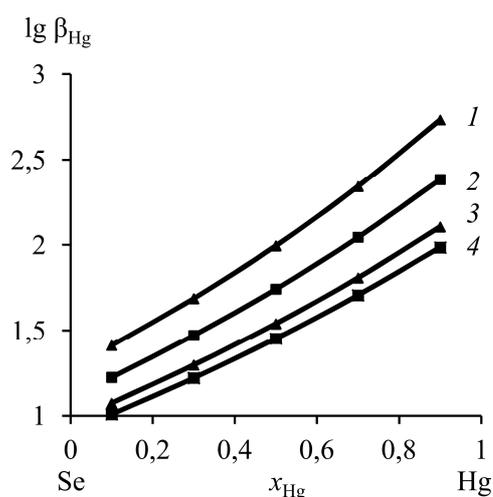


Рис. 1. Коэффициент разделения селена при вакуумной дистилляции Hg-Se сплава при температуре, K: 823 (1); 923 (2); 1023 (3); 1073 (4)

Fig. 1. Selenium separation coefficient during vacuum distillation of Hg-Se alloy at temperature, K: 823 (1); 923 (2); 1023 (3); 1073 (4)

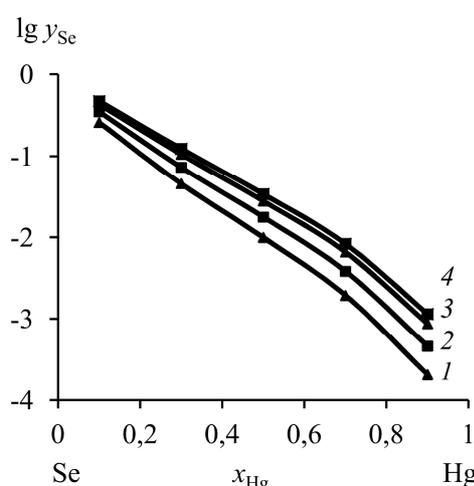


Рис. 2. Содержание Se в возгонах при температуре, K: 823 (1); 923 (2); 1023 (3); 1073 (4)

Fig. 2. Selen content in sublimations at a temperature, K: 823 (1); 923 (2); 1023 (3); 1073 (4)

Таблица 5

Рассчитанные значения  $\lg \gamma_{\text{Se}}$  сплава Hg–Se

Table 5

Calculated values of  $\lg \gamma_{\text{Se}}$  Se of Hg–Se alloy

$T, \text{K}$	$x_{\text{Hg}}$	0,01	0,03	0,05	0,07	0,09
823	$\gamma_{\text{Hg}}/\gamma_{\text{Se}}$	0,197/1,0	0,208/0,999	0,220/0,996	0,233/0,992	0,246/0,987
	$\lg \gamma_{\text{Se}}$	-0,079	-0,216	-0,335	-0,443	-0,540
923	$\gamma_{\text{Hg}}/\gamma_{\text{Se}}$	0,236/1,0	0,248/0,999	0,261/0,996	0,274/0,993	0,288/0,988
	$\lg \gamma_{\text{Se}}$	-0,054	-0,155	-0,248	-0,335	-0,417
1023	$\gamma_{\text{Hg}}/\gamma_{\text{Se}}$	0,272/1,0	0,285/0,999	0,298/0,997	0,312/0,994	0,326/0,989
	$\lg \gamma_{\text{Se}}$	-0,040	-0,117	-0,190	-0,262	-0,330
1073	$\gamma_{\text{Hg}}/\gamma_{\text{Se}}$	0,289/1,0	0,303/0,999	0,316/0,997	0,330/0,994	0,345/0,990
	$\lg \gamma_{\text{Se}}$	-0,035	-0,103	-0,169	-0,234	-0,298

Данные по количественному составу продуктов дистилляции представлены на рис. 2 и в табл. 4, 5. Ртуть можно отделить от селена возгонкой при температуре  $\leq 550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Исходя из состава сплава ( $x_{\text{Se}}$ ) можно прогнозировать температуру, при которой количество возгоняемой примеси селена в конденсированной ртути не будет превышать заданную величину: для  $x_{\text{Se}}$  (ат. %/мас. %), равного 10/4,2, при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  значение  $y_{\text{Se}}$  (ат. %/мас. %) составляет  $2,15 \cdot 10^{-4}/0,9 \cdot 10^{-4}$ , а для  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $y_{\text{Se}}$  (ат. %/мас. %) достигает  $11,48 \cdot 10^{-4}/4,82 \cdot 10^{-4}$ . В этом случае при увеличении температуры возгонки на  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  содержание селена в Hg-конденсате возрастает в  $\sim 5$  раз.

Активности Hg и Se ( $a_{\text{Hg}}$ ,  $a_{\text{Se}}$ ) в расплаве определены с использованием рассчитанных значений коэффициентов активности этих компонентов ( $\gamma_{\text{Hg}}$ ,  $\gamma_{\text{Se}}$ ) (рис. 3, табл. 3).

При построении « $T - x$ » диаграммы бинарной системы Hg–Se для каждой фиксированной температуры подбирали состав сплава ( $x_{\text{Hg}}$ ), при котором сумма парциальных давлений ртути и селена уравнивала внешнее давление (табл. 6, рис. 4а).

Установлено, что при увеличении глубины вакуума переход из жидкой в газовую фазу происходит в более узком диапазоне температур и способствует разделению Hg и Se, а именно: для получения конденсата ртути с возгонкой 90–99 % элемента при давлении 133/13,3/1,33 Па и температуре 527–598/460–524/408–464 К содержание примеси селена составит не более 0,553/0,369/0,224 мольных долей, что свидетельствует о благоприятном воздействии низкого остаточного давления в системе и, соответственно, температуры процесса на селективность при задан-

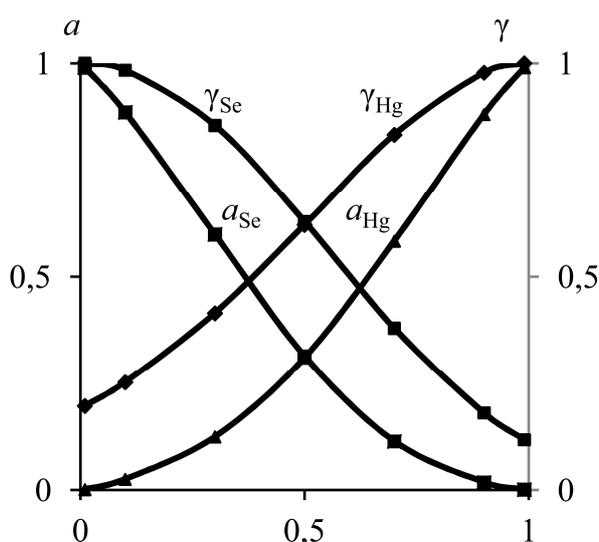


Рис. 3. Активности ( $a$ ) и коэффициенты активности ( $\gamma$ ) компонентов Hg–Se сплава при 823 К

Fig. 3. Activity ( $a$ ) and activity coefficients ( $\gamma$ ) of Hg–Se alloy components at 823 K

Рассчитанные значения  $T_{liq}$ ,  $y_{Se}$  Hg-Se сплава для « $T-x$ » диаграмм

Table 6

Calculated values of  $T_{liq}$ ,  $y_{Se}$  Hg-Se alloy for « $T-x$ » diagrams

$P$ , Па	$x_{Hg}$	0,01	0,03	0,05	0,10	0,90	0,95	0,99
133	$T_{liq}$ , К	598,1	572,7	555,3	527,5	399,1	396,9	395,7
	$y_{Se}$	0,553	0,231	0,120	0,0374	$341,56 \cdot 10^{-10}$	$66,24 \cdot 10^{-10}$	$5,956 \cdot 10^{-10}$
13,3	$T_{liq}$ , К	524,2	499,1	484	460,8	353,4	351,6	350,45
	$y_{Se}$	0,369	0,120	0,057	0,0159	$300,35 \cdot 10^{-11}$	$41,93 \cdot 10^{-11}$	$3,26 \cdot 10^{-11}$
1,33	$T_{liq}$ , К	464,8	441,3	428	408,4	317,1	315,4	314,5
	$y_{Se}$	0,224	0,059	0,025	0,0065	$239,38 \cdot 10^{-12}$	$25,21 \cdot 10^{-12}$	$1,43 \cdot 10^{-12}$

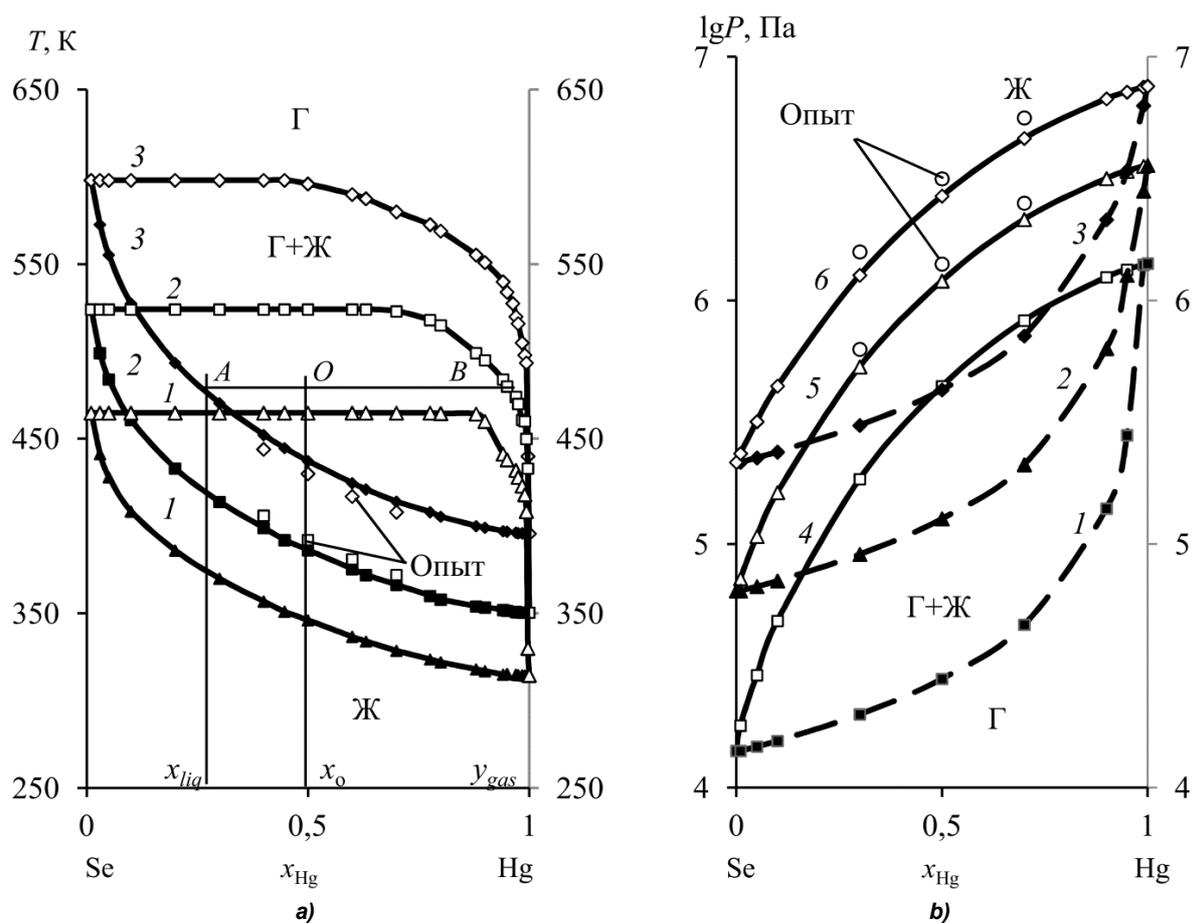


Рис. 4. Фазовые диаграммы « $T-x$ » (а) и « $P-x$ » (b) Hg-Se сплава при  $P$ , Па: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3) и  $T$ , К: 823 (4); 923 (5); 1023 (6)  
Fig. 4. Phase diagrams of « $T-x$ » (a) and « $P-x$ » (b) Hg-Se alloy at  $P$ , Pa: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3) and  $T$ , К: 823 (4); 923 (5); 1023 (6)

ной степени возгонки ртути. Одновременно в кубовом остатке в указанных интервалах давления и температуры содержание селена возрастает на те же 90–99 % металла.

Определены значения относительного ( $S_i = 1,34$  %) и квадратичного ( $S_i^* = 6,82$  К) отклонений между вычисленными и опытными значениями температур  $T = 823$ – $1023$  К и давлений  $P = 1,33$ – $133,3$  Па (рис. 4). Было получено порядка 20 экспериментальных значе-

ний температур плавления при различных давлениях в системе (рис. 4a) и столько же опытных значений давления при различных температурах (рис. 4b). Относительно невысокие абсолютные значения вычисленных средних отклонений свидетельствуют об адекватности модели процесса вакуумной дистилляции бинарного сплава в исследованных интервалах изменения давления ( $P$ ) и температуры ( $T$ ).

Рассчитанные значения  $P_{liq} \cdot 10^5$  (Па) Hg–Se сплава

Таблица 7

Table 7

Calculated values  $P_{liq} \cdot 10^5$  (Pa) Hg–Se Alloy

T, К	$x_{Hg}$				
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
823	0,484	2,729	4,446	8,279	12,47
923	1,629	5,346	12,02	21,53	31,70
1023	4,457	12,71	26,85	46,34	67,30

Значения  $y_{Hg}$ ,  $P_{gas}$  (Па),  $\gamma_{Hg}$ ,  $\gamma_{Se} = 1,0$  для «P – x» диаграмм Hg–Se сплава

Таблица 8

Table 8

Values of  $y_{Hg}$ ,  $P_{gas}$  (Pa),  $\gamma_{Hg}$ ,  $\gamma_{Se} = 1,0$  for «P – x» diagrams of Hg–Se alloy

T, К	$y_{Hg}$	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
823	$x_{Hg} \cdot 10^{-3}$	5,661	20,86	45,33	92,97	244,33
	$\gamma_{Hg}$	0,194	0,203	0,218	0,248	0,364
	$P_{gas} \cdot 10^4$	1,557	2,001	2,802	4,67	14,01
923	$x_{Hg} \cdot 10^{-3}$	8,372	30,60	65,35	130,3	327,2
	$\gamma_{Hg}$	0,235	0,248	0,271	0,317	0,487
	$P_{gas} \cdot 10^4$	7,065	9,084	12,72	21,19	63,58
1023	$x_{Hg} \cdot 10^{-3}$	11,52	41,55	87,37	170,68	419,02
	$\gamma_{Hg}$	0,273	0,292	0,324	0,387	0,608
	$P_{gas} \cdot 10^4$	23,86	30,67	42,94	71,57	214,7

Для фазовых диаграмм *VLE* может быть использовано правило рычага (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. Предполагая, что мольная доля Hg в сырье сплава  $x_o = 0,5$ , соответствующая температура перегонки 480 К и давление 133 Па, по правилу «рычага» может быть построена линия связи *AB* на «*T – x*» диаграмме (рис. 4а), где кривые жидкости и пара пересекаются в точке *A* и *B* соответственно. Когда система достигает равновесия, составы *A* и *B* равняются  $x_{liq}$  и  $y_{gas}$  соответственно. По правилу рычага можно получить:

$$\frac{n_{liq}}{n_{gas}} = \frac{x_o - y_{gas}}{x_{liq} - x_o} = \frac{|OB|}{|OA|} = \frac{0,5 - 0,999}{0,25 - 0,5} = \frac{0,499}{0,25},$$

где  $n_{liq} = 0,499$  и  $n_{gas} = 0,25$  – количество вещества в остатках и возгонах;  $|OB|$  и  $|OA|$  – длина соответствующих отрезков на линии *AB*. Общее количество молей вещества исходного сплава  $n$ , то  $n = n_{liq} + n_{gas}$ :

$$n_{liq} = \frac{x_o - y_{gas}}{x_{liq} - y_{gas}} n = \frac{|OB|}{|AB|} n = \frac{0,499}{0,749} n = 0,666n,$$

$$n_{gas} = \frac{x_{liq} - x_o}{x_{liq} - y_{gas}} n = \frac{|OA|}{|AB|} n = \frac{0,25}{0,749} n = 0,334n.$$

Результаты расчета диаграмм «*P – x*» представлены на рис. 4б, табл. 7, 8.

Диаграмма «*P – x*» позволяет прогнозировать процесс дистилляции Hg–Se сплава по

средством изменения величины остаточного давления в системе при фиксированной температуре. Например, при температуре 823 К и давлении  $P_{gas} = 1,4 \cdot 10^5$  Па равновесное содержание селена в Hg-возгонах/Se-остатке равняется 0,1/0,756 мольной доли. При повышении температуры до 1023 К аналогичный состав газовой фазы ( $Hg/Se = 0,9/0,1$ ) сохраняется при более высоком давлении ( $P_{gas} = 21,47 \cdot 10^5$  Па) и уменьшении содержания селена в кубовом остатке до ~ 0,58 мольных долей. В целом, данные «*P – x*» диаграмм дополняют сведения «*T – x*» диаграмм для бинарного сплава Hg–Se.

Изменение энергии Гиббса  $\Delta G_m^E$  для бинарной смеси Hg–Se, определяется процессом удерживания вещества в пограничном слое фаз при переходе «жидкость – газ», обусловленном соотношением компонентов в сплаве и температурой системы (рис. 5, табл. 9).

Величина изменения энтальпии пограничного слоя ( $\Delta H_m^E$ ) определяется энергией Гиббса и теплотой образования поверхности ( $T\Delta S_m^E$ ), где  $\Delta S_m^E$  – изменение энтропии. Отрицательные значения изменения энтальпии  $\Delta H_m^E < 0$  свидетельствуют об экзотермическом процессе дистилляции компонентов Hg–Se сплава. Небольшие абсолютные значения из-

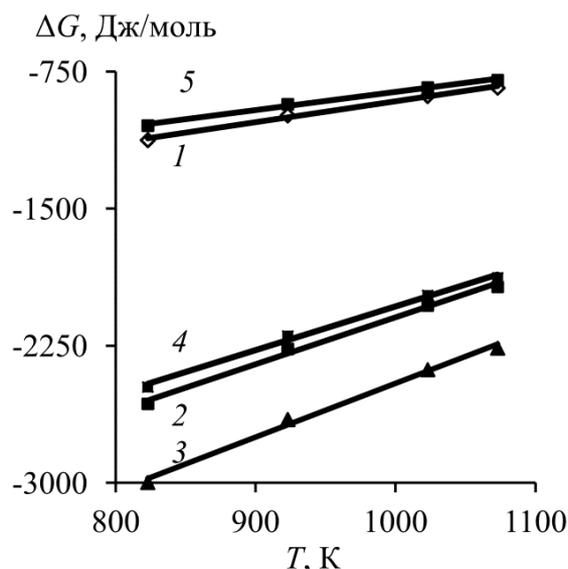


Рис. 5. Зависимость « $\Delta G - T$ » для Hg–Se сплава при  $x_{\text{Hg}}$ :  
0,1 (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)  
Fig. 5. Dependence « $\Delta G - T$ » for Hg–Se alloy at  $x_{\text{Hg}}$ :  
0,1 (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

Значения изменения термодинамических параметров Hg–Se сплава  
Values of changes in the thermodynamic parameters of the Hg–Se alloy

Таблица 9

Table 9

T, К	$-\Delta G_m^E$ , кДж/моль				
	$x_{\text{Se}}$				
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
823	1,124	2,567	2,997	2,475	1,045
923	0,989	2,266	2,652	2,195	0,928
1023	0,883	2,028	2,379	1,973	0,836
1073	0,838	1,927	2,262	1,877	0,796
$-\Delta H_m^E$ , кДж/моль	2,057	4,655	5,395	4,426	1,856
$-\Delta S_m^E$ , Дж/моль·К	1,143	2,56	2,939	2,39	0,994

менения энергии Гиббса  $\Delta G_m^E \leq 3,0$  кДж/моль отражают слабое взаимодействие между атомами ртути и селена в составе сплава, что на два порядка меньше энергии межатомного взаимодействия в твердой фазе.

### Заключение

1. Для бинарного сплава Hg–Se установлено, что при увеличении глубины вакуума переход из жидкой в газовую фазу происходит в более узком диапазоне температур и способствует разделению Hg и Se, а именно: для получения конденсата ртути с возгонкой 90–99 % элемента при давлении 133/13,3/1,33 Па и температуре 527–598/460–524/408–464 К, содержание примеси селена составит не более 0,553/0,369/0,224 мольных долей, что свидетельствует о благоприятном воздействии низ-

кого остаточного давления в системе и, соответственно, температуры процесса на селективность при заданной степени возгонки ртути. Одновременно в кубовом остатке в указанных интервалах давления и температуры содержание селена возрастает на те же 90–99 % металла.

2. Диаграмма « $P - x$ » позволяет прогнозировать процесс дистилляции Hg–Se сплава посредством изменения величины остаточного давления в системе при фиксированной температуре, например: при температуре 823 К и давлении  $P_{\text{gas}} = 1,4 \cdot 10^5$  Па равновесное содержание селена в Hg-возгонах/Se-остатке равняется 0,1/0,756 мольной доли. При повышении температуры до 1023 К аналогичный состав газовой фазы (Hg/Se = 0,9/0,1) сохраняется при более высоком давлении ( $P_{\text{gas}} = 21,47 \cdot 10^5$  Па) и

уменьшении содержания селена в кубовом остатке до ~ 0,58 мольных долей.

3. Равновесные диаграммы « $T - x$ » и « $P - x$ » для систем Hg–Se можно использовать, в частности, на предварительных этапах проектирования опытно-промышленного обо-

рудования для вакуумной дистилляции, а также для обоснования выбора диапазонов температуры и давления в системе с целью получения продуктов возгонки необходимого состава, минимизируя количество трудоемких и дорогостоящих установочных опытов.

### Список литературы

1. Distribution model of lowly volatile impurity in rare earth metal purified by vacuum distillation / L. Zhang, X.-w. Zhang, Z.-a. Li et al. // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 262, 118314. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118314
2. Experimental investigation and modeling of the Cu–Sn system in vacuum distillation / D. Wang, Y. Chen, Y. Li, B. Yang // Calphad. 2020, Vol. 70, 101991. DOI: 10.1016/j.calphad.2020.101991
3. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Фазовые равновесия для Pb–Sb–Sn сплава при вакуумной дистилляции // Вестник СамГТУ. Серия «Технические науки». 2018. № 1 (57). С. 128–141. eLIBRARY ID: 35302304
4. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Фазовые равновесия для сплава Pb–Sb–Ag при вакуумной дистилляции // Металлы. 2018. № 3. С. 57–67. eLIBRARY ID: 35110356
5. Xiong N., Tian Y., Yang B. Results of recent investigations of magnesia carbothermal reduction in vacuum // Vacuum. 2019. Vol. 160. P. 213. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.11.007
6. Liu T., Qiu K. Removing antimony from waste lead storage batteries alloy by vacuum displacement reaction technology // J Hazard Mater. 2018. Vol. 347. P. 334–340. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.01.017
7. Переработка Zn–Pb–Ag сплавов вакуумной дистилляцией / А.А. Королев, Г.И. Мальцев, К.Л. Тимофеев и др. // Расплавы. 2018. № 2 (1). С. 235–246. eLIBRARY ID: 34978976
8. Равновесные фазовые диаграммы сплава Zn–Ag / А.А. Королев, Г.И. Мальцев, К.Л. Тимофеев, В.Г. Лобанов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2018. Т. 20, № 3. С. 72–84. DOI: 10.17212/1994-6309-2018-20.3-72-84
9. Xiao J., Li J., Xu Z. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy // Journal of Hazardous Materials. 2017. Vol. 338. P. 124–131. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.05.024
10. Zhang L., Xu Z. An environmentally-friendly vacuum reduction metallurgical process to recover germanium from coal fly ash // Journal of Hazardous Materials. 2016. Vol. 312. P. 28–36. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.025
11. Jia G.-b., Yang B., Liu D.-c. Deeply removing lead from Pb–Sn alloy with vacuum distillation // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. Vol. 23, no. 6. P. 1822–1831. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62666-7
12. Process optimization for vacuum distillation of Sn–Sb alloy by response surface methodology / A. Wang, Y. Li, B. Yang et al. // Vacuum. 2014. Vol. 109. P. 127–134. DOI: 10.1039/C9NR00932A
13. Bolzoni L., Ruiz-Navas E.M., Gordo E. Quantifying the properties of low-cost powder metallurgy titanium alloys // Materials Science and Engineering: A. 2017. Vol. 687. P. 47–53. DOI: 10.1016/j.msea.2017.01.049
14. Metallurgical and mechanical examinations of molybdenum/graphite joints by vacuum arc pressure brazing using Ti–Zr filler materials / L. Dong, W. Chen, L. Hou et al. // Journal of Materials Processing Technology. 2017. Vol. 249. P. 39–45. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2017.06.007
15. Influence of sinter-cooling rate on the mechanical properties of powder metallurgy austenitic, ferritic, and duplex stainless steels sintered in vacuum / F. Martín, C. García, Y. Blanco, M.L. Rodriguez-Mendez // Materials Science and Engineering: A. 2015. Vol. 642. P. 360–365. DOI: 10.1002/jbm.b.34494
16. Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag–Cu–Pb system in vacuum distillation / W.L. Jiang, C. Zhang, N. Xu et al. // Fluid Phase Equilibria. 2016. Vol. 417. P. 19–24. DOI: 10.1016/j.fluid.2016.02.026
17. Application of MIVM for Pb–Sn System in Vacuum Distillation / L.X. Kong, Y.F. Li, B. Yang et al. // Journal of Vacuum Science and Technology. 2012. Vol. 32. P. 1129–1135. DOI: 10.1007/s11663-012-9726-3

18. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining / X.F. Kong, B. Yang, H. Xiong et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. Vol. 24. P. 1946–1950. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63275-1
19. Calculation of phase equilibrium in vacuum distillation by molecular interaction volume model / H.W. Yang, B.Q. Xu, B. Yang et al. // Fluid Phase Equilibria. 2012. Vol. 341. P. 78–81. DOI: 10.2298/JMMB140508021L
20. Thirunavukarasu G., Chatterjee S., Kundu S. Scope for improved properties of dissimilar joints of ferrous and non-ferrous metals // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2017. Vol. 27. iss. 7. P. 1517–1529. DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60172-9
21. Klippenstein S.J. From theoretical reaction dynamics to chemical modeling of combustion // Proceedings of the Combustion Institute. 2017. Vol. 36, iss. 1. P. 77–111. DOI: 10.1016/j.proci.2016.07.100
22. Kenig E.Y., Blagov S. Chapter 10 – Modeling of Distillation Processes // Distillation. Fundamentals and Principles / Eds. A. Gorak, E. Sorensen. Academic Press, 2014. P. 383–436. DOI: book/2463094/bf9871
23. Separation of boron and phosphorus from Cu-alloyed metallurgical grade silicon by CaO–SiO<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub> slag treatment / L. Huang, H. Lai, C. Gan et al. // Separation and Purification Technology. 2016. Vol. 170. P. 408–416. DOI: 10.1007/s12613-018-1698-0
24. Jaeger W. Heat transfer to liquid metals with empirical models for turbulent forced convection in various geometries // Nuclear Engineering and Design. 2017. Vol. 319. P. 17–27. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2014.11.001
25. Isobaric vapor-liquid equilibria of hexamethyl disiloxane + ethyl acetate system at normal pressure / W.L. Zhang, N. Meng, R.Y. Sun, C.L. Li // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 396–398. P. 968–972. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.968
26. Wilson G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86. P. 127–130. DOI: 10.1021/je00030a018

### References

1. Zhang L., Zhang X.-w., Z.-a. Li, Chen D.-h. Distribution model of lowly volatile impurity in rare earth metal purified by vacuum distillation. *Separation and Purification Technology*. 2021;262:118314. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118314
2. Wang D., Chen Y., Li Y., Yang B. Experimental investigation and modeling of the Cu–Sn system in vacuum distillation. *Calphad*. 2020;70:101991. DOI: 10.1016/j.calphad.2020.101991
3. Korolev A.A., Krayukhin S.A., Maltsev G.I. [Phase equilibria for Pb–Sb–Sn alloy during vacuum distillation]. *Vestnik SamGTU. Seriya "Tekhnicheskkiye nauki"*. 2018;1(57):128–141 (In Russ). eLIBRARY ID: 35302304.
4. Korolev A.A., Krayukhin S.A., Maltsev G.I. [Phase equilibria for Pb–Sb–Ag alloy during vacuum distillation]. *Metally*. 2018;(3):57–67 (In Russ). eLIBRARY ID: 35110356.
5. Xiong N., Tian Y., Yang B. Results of recent investigations of magnesia carbothermal reduction in vacuum. *Vacuum*. 2019;160:213. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.11.007
6. Liu T., Qiu K. Removing antimony from waste lead storage batteries alloy by vacuum displacement reaction technology. *J Hazard Mater*. 2018;347:334–340. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.01.017
7. Korolev A.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G., Filatov E.S., Ivenko V.M. [Processing of Zn–Pb–Ag alloys by vacuum distillation]. *Rasplavy*. 2018;2(1):235–246 (In Russ). eLIBRARY ID: 34978976.
8. Korolev A.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G. [Equilibrium phase diagrams of Zn–Ag alloy]. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovaniye, instrumenty)*. 2018;20(3):72–84 (In Russ). DOI: 10.17212/1994-6309-2018-20.3-72-84
9. Xiao J., Li J., Xu Z. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy. *Journal of Hazardous Materials*. 2017;338:124–131. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.05.024
10. Zhang L., Xu Z. An environmentally-friendly vacuum reduction metallurgical process to recover germanium from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. 2016;312:28–36. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.025

11. Jia G.-b., Yang B., Liu D.-c. Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013;23(6):1822–1831. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62666-7
12. Wang A., Li Y., Yang B., Xu B., Kong L., Liu D. Process optimization for vacuum distillation of Sn-Sb alloy by response surface methodology. *Vacuum*. 2014;109:127–134. DOI: 10.1039/C9NR00932A
13. Bolzoni L., Ruiz-Navas E.M., Gordo E. Quantifying the properties of low-cost powder metallurgy titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2017;687:47–53. DOI: 10.1016/j.msea.2017.01.049
14. Dong L., Chen W., Hou L., Wang J., Song J. Metallurgical and mechanical examinations of molybdenum/graphite joints by vacuum arc pressure brazing using Ti-Zr filler materials. *Journal of Materials Processing Technology*. 2017;249:39–45. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2017.06.007
15. Martín F., García C., Blanco Y., Rodriguez-Mendez M.L. Influence of sinter-cooling rate on the mechanical properties of powder metallurgy austenitic, ferritic, and duplex stainless steels sintered in vacuum. *Materials Science and Engineering: A*. 2015;642:360–365. DOI: 10.1002/jbm.b.34494
16. Jiang W.L., Zhang C., Xu N., Yang B., Xu B.Q., Liu D.C., Yang H.W. Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag–Cu–Pb system in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilibria*. 2016;417:19–24. DOI: 10.1016/j.fluid.2016.02.026
17. Kong L.X., Li Y.F., Yang B., Xu B.Q., Yang H.W., Jia G.B. Application of MIVM for Pb-Sn System in Vacuum Distillation. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 2012;32:1129–1135. DOI: 10.1007/s11663-012-9726-3
18. Kong X.F., Yang B., Xiong H., Kong L.X., Liu D.C., Xu B.Q. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2014;24:1946–1950. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63275-1
19. Yang H.W., Xu B.Q., Yang B., Ma W.H., Tao D.P. Calculation of phase equilibrium in vacuum distillation by molecular interaction volume model. *Fluid Phase Equilibria*. 2012;341:78–81. DOI: 10.2298/JMMB140508021L
20. Thirunavukarasu G., Chatterjee S., Kundu S. Scope for improved properties of dissimilar joints of ferrous and non-ferrous metals. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017;27(7):1517–1529. DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60172-9
21. Klippenstein S.J. From theoretical reaction dynamics to chemical modeling of combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2017;36(1):77–111. DOI: 10.1016/j.proci.2016.07.100
22. Kenig E.Y., Blagov S. Chapter 10 – Modeling of Distillation Processes. In: Gorak A., Sorensen E., editors. *Distillation. Fundamentals and Principles*. Academic Press; 2014. P. 383–436. DOI: book/2463094/bf9871
23. Huang L., Lai H., Gan C., Xiong H., Luo X. Separation of boron and phosphorus from Cu-alloyed metallurgical grade silicon by CaO–SiO<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub> slag treatment. *Separation and Purification Technology*. 2016;170:408–416. DOI: 10.1007/s12613-018-1698-0
24. Jaeger W. Heat transfer to liquid metals with empirical models for turbulent forced convection in various geometries. *Nuclear Engineering and Design*. 2017;319:17–27. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2014.11.001
25. Zhang W.L., Meng N., Sun R.Y., Li C.L. Isobaric vapor-liquid equilibria of hexamethyl disiloxane + ethyl acetate system at normal pressure. *Advanced Materials Research*. 2011;396–398:968–972. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.968
26. Wilson G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 1964;86:127–130. DOI: 10.1021/je00030a018

*Информация об авторах*

**Королев Алексей Анатольевич**, канд. техн. наук, главный инженер, Уралэлектромедь, Верхняя Пышма, Россия; A.Korolev@elem.ru.

**Шунин Владимир Александрович**, заместитель начальника Исследовательского центра, Уралэлектромедь, Верхняя Пышма, Россия; A.Shunin@elem.ru.

**Тимофеев Константин Леонидович**, д-р техн. наук, начальник технического отдела, Уралэлектромедь; доцент кафедры металлургии, Технический университет УГМК, Верхняя Пышма, Россия; K.Timofeev@elem.ru.

**Мальцев Геннадий Иванович**, д-р техн. наук, старший научный сотрудник, главный специалист Исследовательского центра, Уралэлектромедь, Верхняя Пышма, Россия; mgi@elem.ru.

**Воинков Роман Сергеевич**, канд. техн. наук, начальник Исследовательского центра, Уралэлектромедь, Верхняя Пышма, Россия; R.Voinkov@elem.ru.

*Information about the authors*

**Aleksey A. Korolev**, Cand. Sci. (Eng.), Chief engineer, Uralektromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia; A.Korolev@elem.ru.

**Vladimir A. Shunin**, Deputy Head of the Research Center, Uralektromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia; A.Shunin@elem.ru.

**Konstantin L. Timofeev**, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Technical Department, Uralektromed; Ass. Prof. of the Department of Metallurgy, Technical University of UMMC, Verkhnyaya Pyshma, Russia; K.Timofeev@elem.ru.

**Gennadiy I. Maltsev**, Dr. Sci. (Eng.), Senior researcher, Chief specialist of the Research center, Uralektromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia; mgi@elem.ru.

**Roman S. Voinkov**, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Center, Uralektromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia; R.Voinkov@elem.ru.

*Статья поступила в редакцию 09.11.2021*

*The article was submitted 09.11.2021*