

ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение
Т. 23, № 4, 2021
Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

DOI: 10.15593/2224-9877/2021.4.01
УДК 661.852 : 669.643 : 66.048.1–982

А.А. Королев¹, В.А. Шунин¹, К.Л. Тимофеев^{1,2}, Г.И. Мальцев¹, Р.С. Воинков¹

¹АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия
²Технический университет УГМК, Верхняя Пышма, Россия

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ SE–AL ПРИ ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Актуальность и цели: одним из возможных способов рекуперации компонентов из Se–Al-сплава, образующегося при переработке медьэлектролитного шлама, является вакуумная перегонка. *Объект исследования:* Se–Al-сплавы состава, моль %: 0,01–99,99 Se; 99,99–0,01 Al, образование которых возможно в процессе переработки медьэлектролитного 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 Se–Al-сплава при вакуумной перегонке. *Используемые методы и подходы:* расчет коэффициентов активности компонентов Se–Al-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 K рассчитаны значения давления насыщенного пара для Se ($p_{Se}^* = 1,42 \cdot 10^4 \dots 3,66 \cdot 10^5$ Па) и Al ($p_{Al}^* = 1,33 \cdot 10^{-8} \dots 3,54 \cdot 10^{-4}$ Па). Высокие значения соотношения $p_{Se}^* / p_{Al}^* = 1,07 \cdot 10^{12} \dots 1,04 \cdot 10^9$ и коэффициента разделения $\log \beta_{Se} = 8,45 \dots 12,83$ создают теоретические предпосылки для селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда селен обогащается в газовой фазе ($\beta_{Se} > 1$), а алюминий – в жидкой. Мольная доля алюминия в газовой фазе $y_{Al} \leq 2,6 \cdot 10^{-8} \dots 9,3 \cdot 10^{-12}$ уменьшается со снижением температуры 1073–823 K и мольной доли металла в сплаве $x_{Al} = 0,9 \dots 0,1$. Для границы раздела фаз жидкость–газ Se–Al-сплава определены значения изменения избыточной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии $\Delta G_m^E = 0,97 \dots 3,51$ кДж/моль; $\Delta H_m^E = 2,2 \dots 6,1$ кДж/моль; $\Delta S_m^E = 1,1 \dots 3,2$ Дж/(моль·К). *Практическая значимость:* сокращение количества трудоемких и дорогостоящих установочных опытов при переработке Se–Al-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, селен, алюминий, газовая фаза, жидкая фаза, коэффициент активности, энергия Гиббса, энтальпия, энтропия.

A.A. Korolev¹, V.A. Shunin¹, K.L. Timofeev^{1,2}, G.I. Maltsev¹, R.S. Voinkov¹

¹JSC “Uralelectromed”, Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation
²Technical University of UMMC, Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation

PHASE EQUILIBRIA IN THE SE–AL SYSTEM DURING VACUUM DISTILLATION

Relevance and goals: one of the possible ways to recover components from the Se–Al alloy formed during the processing of copper-electrolyte sludge is vacuum distillation. *Object of research:* Se–Al alloys of the composition, mol %: 0.01–99.99 Se; 99.99–0.01 Al, the formation of which is possible during the processing of copper-electrolyte sludge in the production of commercial selenium concentrate. *The aim of the work:* calculation of the gas–liquid equilibrium VLE (vapor liquid equilibrium), including the dependence of the phase composition on temperature ($T-x$) and pressure ($P-x$) for the Se–Al alloy during vacuum distillation. *Methods and approaches:* the activity coefficients of the Se–Al 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, the saturated vapor pressures for Se ($p_{Se}^* = 1.42 \cdot 10^4 \dots 3.66 \cdot 10^5$ Pa) and Al ($p_{Al}^* = 1.33 \cdot 10^{-8} \dots 3.54 \cdot 10^{-4}$ Pa) are calculated. The high values of the p_{Se}^* / p_{Al}^* ratio = $1.07 \cdot 10^{12} \dots 1.04 \cdot 10^9$ and the separation coefficient $\log \beta_{Se} = 8.45 \dots 12.83$ create theoretical prerequisites for the selective separation of these metals by vacuum distillation, when selenium is enriched in the gas phase ($\beta_{Se} > 1$), and aluminum – in the liquid phase. The molar fraction of aluminum in the gas phase $y_{Al} \leq 2.6 \cdot 10^{-8} \dots 9.3 \cdot 10^{-12}$ decreases with a decrease in the temperature of 1073–823 K and the molar fraction of the metal in the alloy $x_{Al} = 0.9 \dots 0.1$. For the liquid–gas interface of the Se–Al alloy, the values of changes in the excess Gibbs energy, enthalpy, and entropy are determined: $\Delta G_m^E = 0.97 \dots 3.51$ kJ/mol; $\Delta H_m^E = 2.2 \dots 6.1$ kJ/mol; $\Delta S_m^E = 1.1 \dots 3.2$ J/mol·K. *Practical relevance:* reducing the number of time-consuming and expensive installation experiments in the processing of Se–Al compositions to optimize the temperature and pressure values of the vacuum distillation process in order to obtain Se-containing products of a given composition.

Keywords: equilibrium phase diagram, vacuum distillation, molecular volume interaction model, selenium, aluminum, gas phase, liquid phase, activity coefficient, Gibbs energy, enthalpy, entropy.

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 (β) при распределении металлов между газовой и жидкой фазами [1–4]. Состав продуктов возгонки 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 β необходимо рассчитать коэффициенты активности компонентов (γ_i, γ_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 молекулярного объема V_{mi} компонентов сплавов, использовали метод прогнозирования, включающий меньшее число параметров системы, так называемый упрощенный MIVM, или SMIVM (Simple Molecular Interaction Volume Model). Исходя из этого, активность компонентов Se–Al-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].

Методика исследований

Летучесть (фугитивность) каждого компонента в газовой и жидкой фазах одинакова, 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 ϕ_i^{\wedge} и ϕ_i^{sat} – коэффициенты летучести (фугитивности) i -компонента в газовой фазе и при давлении насыщенного пара; x_i и y_i – молярные доли жидкой и газовой фаз i -компонента; p и T – общее давление и температура в равновесной системе; γ_i – коэффициент активности в жидкой фазе; P_i^{sat} – давление насыщенного пара чистого i -компонента при температуре T ; V_i^L – молярный объем жидкости; R – универсальная газовая постоянная.

При низком давлении ($p \leq 1330$ Па), используемом в данном исследовании, коэффициент Пойнтинга $\exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right] \approx 1$. В добавление, газовая фаза может рассматриваться как идеальный газ, и зависимость 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:

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

$$\begin{aligned} p &= P_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i + P_j^{\text{sat}} \gamma_j x_j = \\ &= P_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i + P_j^{\text{sat}} \gamma_j (1 - x_i). \end{aligned} \quad (4)$$

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

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

Модель MIVM считается одной из наиболее удобных и надежных. Однако до сих пор ее 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

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

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

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

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

Координационное число определяли следующим образом:

$$\begin{aligned} Z_i = & \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} \left(\frac{r_{mi}^3 - r_{0i}^3}{r_{mi} - r_{0i}} \right) \times \\ & \times p_i r_{mi} \exp \left(\frac{\Delta H_{mi} (T_{mi} - T)}{Z_c R T T_{mi}} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где p_j – молекулярная плотность, $p_j = N_j / V_j = 0,6022$; V_i – мольный объем и N_i – число молекул, ΔH_{mi} – энтальпия плавления; T_{mi} – температура плавления; $Z_c = 12$ – координационное число плотной упаковки; T – температура жидкого металла, К; R – газовая постоянная; r_{0i} – доля атомного ковалентного диаметра (d_{covi}), $r_{0i} = 0,918 d_{covi}$; $r_{mi} = \sigma_i$, где σ_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

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

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

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 γ_i^∞ и γ_j^∞ , 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), в предположении, что $-\left(\frac{\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}}{k}\right)$ и $-\left(\frac{\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}}{k}\right)$ в уравнении (7) независимы от температуры:

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

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 значений плотности для вещества между жидким и твердым состояниями небольшая, то уравнение (7) можно упростить:

$$\begin{aligned} \frac{G_m^E}{RT} = & x_i \ln \left(\frac{V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) + \\ & + x_j \ln \left(\frac{V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - \end{aligned}$$

$$-5x_i x_j \left(\frac{B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}} \right). \quad (12)$$

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:

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

где p^{sat} – давление насыщенных паров чистого компонента в 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):

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

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

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

Результаты и их обсуждение

Исходные характеристики Se–Al-сплава приведены в табл. 1.

Селен легко возгоняется (высокие значения $p^*_{\text{Se}} = 1,4 \cdot 10^4 \dots 3,7 \cdot 10^5$ Па), в отличие от алюминия (низкие значения $p^*_{\text{Al}} = 1,3 \cdot 10^{-8} \dots 3,5 \cdot 10^{-4}$ Па), который концентрируется в жидкой фазе, что позволяет достаточно полно их разделить вакуумной дистилляцией (табл. 2). Возможность отделения Se от Al из их сплава вакуумной дистилляцией характеризуется коэффициентом разделения (β), для расчета которого используют коэффициенты активности (табл. 3, 4).

Значения $\beta_{\text{Se}} > 1$, поскольку содержание Se в газовой фазе больше, чем в жидкой ($y_{\text{Se}} \gg x_{\text{Se}}$). Селен концентрируется в газовой фазе, алюминий – в кубовом остатке ($x_{\text{Al}} \gg y_{\text{Al}}$), что разделяет исходный сплав Se–Al на селен и алюминий.

Коэффициент разделения селена и алюминия возрастает ($\log \beta_{\text{Se}} = 8,45 \dots 12,83$) по мере снижения температуры процесса (1073...823 К) и доли алюминия ($x_{\text{Al}} = 0,9 \dots 0,1$) в составе бинарного сплава (рис. 1). Данные по количественному составу продуктов дистилляции представлены на рис. 2 и в табл. 5, 6.

Селен можно отделить от алюминия возгонкой при температуре ≤ 550 °С. Исходя из состава сплава (x_{Al}), можно прогнозировать температуру, при которой количество возгоняемой примеси алюминия в конденсированном селене не будет превышать заданную величину: для x_{Al} (ат. % / мас. %), равного 10 / 3,7, при 550 °С значения y_{Al} (ат. % / мас. %) составляют $1,64 \cdot 10^{-14} / 0,61 \cdot 10^{-14}$, а для 800 °С y_{Al} (ат. % / мас. %) достигает значений $2729 \cdot 10^{-14} / 1010 \cdot 10^{-14}$. В этом случае при увеличении температуры возгонки на 250 °С содержание алюминия в конденсате селена возрастает более чем в 1660 раз.

Значения активности Se и Al (a_{Se} , a_{Al}) в сплаве определены с использованием рассчитанных значений коэффициентов активности этих компонентов (γ_{Se} , γ_{Al}) (рис. 3, см. табл. 3).

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

Установлено, что при увеличении глубины вакуума переход из жидкой в газовую фазу происходит в более узком диапазоне температур и способствует разделению Se и Al, а именно: для получения конденсата селена с возгонкой 90–99 % элемента при давлении 133 / 13,3 / 1,33 Па и температуре 790–943 / 693–809 / 616–710 К содержание примеси алюминия составит не более $1 \cdot 10^{-11} / 1 \cdot 10^{-13} / 1 \cdot 10^{-15}$ мольных долей, что свидетельствует о благоприятном воздействии

Таблица 1

Значения параметров γ_i^∞ , γ_j^∞ , B_{ij} , B_{ji} , Z_i , Z_j , p_i^* , p_j^* , $V_{m(i,j)}$ сплава Se–Al

<i>i-j</i> -сплав	<i>T</i> , К	$\gamma_{Se}^\infty/\gamma_{Al}^\infty$		<i>B</i>		<i>Z</i>	
				B_{Se-Al}	B_{Al-Se}	Se	Al
Se/Al	687	0,406 / 0,491		1,1311	1,2693	10	10
Металл	– <i>A</i>	– <i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	$V_m = f(T)$, см ³ /моль		
Se	4990	–	–	10,214	16,2 [1 + 2,1·10 ⁻⁴ (<i>T</i> – 773,4)]		
Al	15 630	–	–	11,115	11,3 [1 + 1,5·10 ⁻⁴ (<i>T</i> – 933,52)]		

Таблица 2

Рассчитанные значения давления паров Se и Al

<i>T</i> , К	p_{Se}^* , Па	p_{Al}^* , Па	p_{Se}^*/p_{Al}^*
823	1,42·10 ⁴	1,33·10 ⁻⁸	1,07·10 ¹²
923	6,42·10 ⁴	1,51·10 ⁻⁶	4,23·10 ¹⁰
1023	2,17·10 ⁵	6,86·10 ⁻⁵	3,16·10 ⁹
1073	3,66·10 ⁵	3,54·10 ⁻⁴	1,04·10 ⁹

Таблица 3

Рассчитанные значения коэффициентов активности Se и Al в расплаве

<i>T</i> , К	γ	x_{Se}				
		0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
823	γ_{Se}/γ_{Al}	0,179 / 0,976	0,358 / 0,813	0,592 / 0,567	0,826 / 0,328	0,978 / 0,154
		923	0,216 / 0,979	0,402 / 0,831	0,629 / 0,604	0,845 / 0,374
1023		0,250 / 0,981	0,44 / 0,846	0,66 / 0,636	0,86 / 0,415	0,983 / 0,232
1073		0,266 / 0,982	0,457 / 0,853	0,673 / 0,649	0,867 / 0,433	0,984 / 0,250

Таблица 4

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

<i>T</i> , К	x_{Se}	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
823	$\lg\beta_{Se}$	11,29	11,67	12,05	12,43	12,83
	$\lg\gamma_{Al}$	–10,336	–11,303	–12,046	–12,796	–13,784
923	$\lg\beta_{Se}$	9,97	10,31	10,64	10,98	11,33
	$\lg\gamma_{Al}$	–9,016	–9,943	–10,644	–11,349	–12,285
1023	$\lg\beta_{Se}$	8,91	9,22	9,52	9,82	10,13
	$\lg\gamma_{Al}$	–7,952	–8,848	–9,516	–10,184	–11,081
1073	$\lg\beta_{Se}$	8,45	8,74	9,03	9,32	9,61
	$\lg\gamma_{Al}$	–7,494	–8,376	–9,031	–9,685	–10,564

Таблица 5

Рассчитанные значения $\lg\gamma_{Al}$ сплава Se–Al

<i>T</i> , К	x_{Se}	0,01	0,03	0,05	0,07	0,09
823	γ_{Se}/γ_{Al}	0,122 / 1,0	0,133 / 0,998	0,145 / 0,994	0,158 / 0,988	0,172 / 0,981
	$\lg\gamma_{Al}$	–9,118	–9,642	–9,913	–10,108	–10,266
923	γ_{Se}/γ_{Al}	0,152 / 1,0	0,165 / 0,998	0,179 / 0,995	0,193 / 0,990	0,208 / 0,983
	$\lg\gamma_{Al}$	–7,813	–8,335	–8,603	–8,793	–8,947
1023	γ_{Se}/γ_{Al}	0,182 / 1,0	0,196 / 0,998	0,211 / 0,995	0,226 / 0,991	0,242 / 0,984
	$\lg\gamma_{Al}$	–6,764	–7,283	–7,547	–7,734	–7,886
1073	γ_{Se}/γ_{Al}	0,197 / 1,0	0,211 / 0,998	0,226 / 0,995	0,242 / 0,991	0,258 / 0,985
	$\lg\gamma_{Al}$	–6,314	–6,831	–7,093	–7,279	–7,429

Таблица 6

Рассчитанные значения T_{liq} , γ_{Al} Se–Al-сплава для «*T*-*x*»-диаграмм

<i>P</i> , Па	x_{Se}	0,01	0,03	0,05	0,10	0,90	0,95	0,97	0,99
133	T_{liq} , К	943	868,4	836,5	790,4	621,3	618,7	617,9	617,1
	$\gamma_{Al} \cdot 10^{-10}$	< 0,1				0,144	1,911	9,516	258,24
13,3	T_{liq} , К	809,3	754,9	729,3	693,5	552,68	550,53	549,82	549,21
	$\gamma_{Al} \cdot 10^{-12}$	< 0,1				0,248	3,422	18,72	471,84
1,33	T_{liq} , К	709,8	666,9	646,4	616,7	497,68	495,86	495,27	494,75
	$\gamma_{Al} \cdot 10^{-14}$	< 0,1				0,386	6,10	34,66	925,76

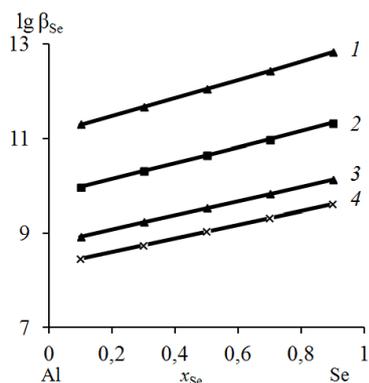


Рис. 1. Коэффициент разделения селена при вакуумной дистилляции Se–Al-сплава при температуре, К: 823 (1); 923 (2); 1023 (3); 1073 (4)

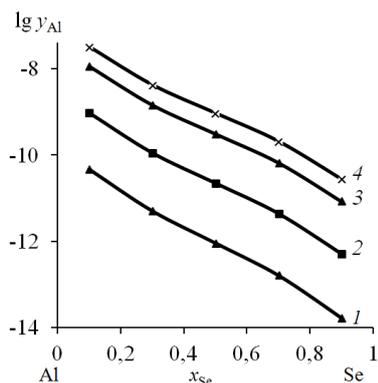


Рис. 2. Содержание Al в возгонах при температуре, К: 823 (1); 923 (2); 1023 (3); 1073 (4)

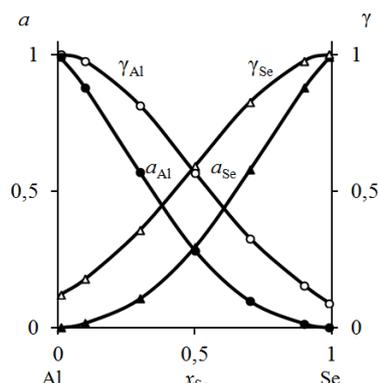


Рис. 3. Активность (a) и коэффициенты активности (γ) компонентов Se–Al сплава при температуре 823 К

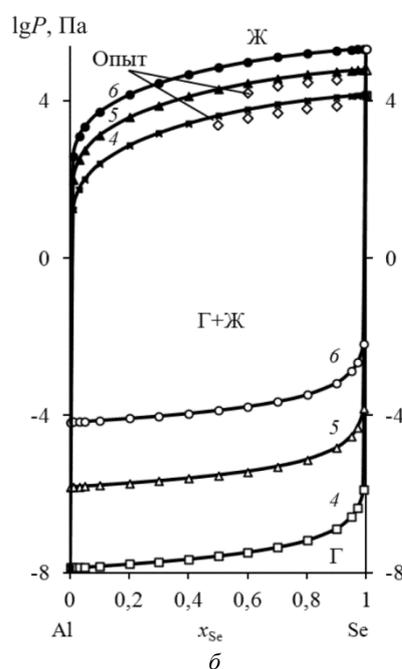
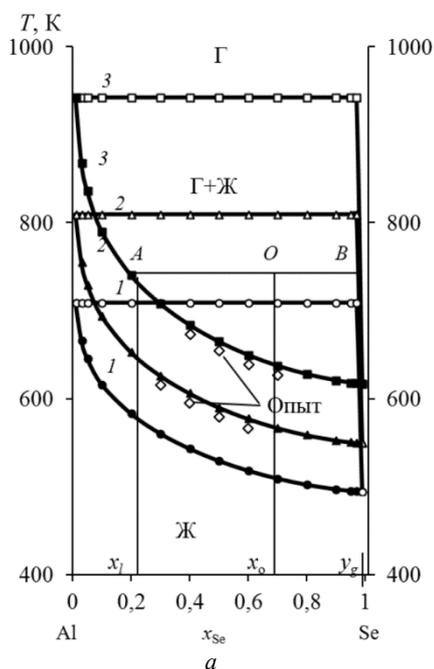


Рис. 4. Фазовые диаграммы « T - x » (а) и « P - x » (б) Se–Al-сплава при P , Па: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3) и T , К: 823 (4); 923 (5); 1023 (6)

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

Определены значения относительного ($S_i = 1,42$ %) и квадратичного ($S_i^* = 7,54$ К) отклонений между вычисленными и опытными значениями температуры (см. рис. 4). 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).

Для фазовых диаграмм VLE может быть использовано правило «рычага» (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. В предположении, что мольная доля Se в сырье сплава $x_0 = 0,7$, соответствующая температура перегонки 740 К и давление 133 Па, по правилу рычага может быть построена линия связи AB на « T - x »-диаграмме (см. рис. 4, а), где кривые жидкости и пара пересекаются в точках A и B соответственно. Когда система достигает равновесия, составы A и B равняются x_{liq} и y_{gas} соответственно. По правилу рычага можно получить

$$\frac{n_{liq}}{n_{gas}} = \frac{x_0 - y_{gas}}{x_{liq} - x_0} = \frac{|OB|}{|OA|} = \frac{0,7 - 0,999}{0,2 - 0,7} = \frac{0,299}{0,5}$$

Таблица 7

Рассчитанные значения $P_{liq} \cdot 10^3$ (Па) Se–Al-сплава

T, К	x_{Se}				
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
823	0,254	1,521	4,188	8,185	12,45
923	1,387	7,745	20,18	38,02	56,75
1023	5,42	28,64	71,61	130,6	191,9

Таблица 8

Значения y_{Se} , P_{gas} (Па), γ_{Se} , $\gamma_{Al} = 1,0$ для P - x -диаграмм Se–Al-сплава

T, К	y_{Se}	x_{Se}				
		0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
823	$x_{Se} \cdot 10^{-12}$	0,891	3,436	8,013	18,7	72,15
	γ_{Se}	0,116				
	$P_{gas} \cdot 10^{-8}$	1,462	1,88	2,631	4,386	13,16
923	$x_{Se} \cdot 10^{-10}$	0,178	0,687	1,602	3,738	14,42
	γ_{Se}	0,146				
	$P_{gas} \cdot 10^{-6}$	1,669	2,146	3,004	5,007	15,02
1023	$x_{Se} \cdot 10^{-10}$	1,989	7,671	17,9	41,76	161,1
	γ_{Se}	0,175				
	$P_{gas} \cdot 10^{-4}$	0,755	0,970	1,359	2,264	6,793

Таблица 9

Рассчитанные значения G_m^E , H_m^E , S_m^E Se–Al-сплава

T, К	$-\Delta G_m^E$, кДж/моль				
	x_{Se}				
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
823	1,279	2,955	3,505	2,948	1,27
923	1,145	2,641	3,126	2,622	1,127
1023	1,039	2,391	2,824	2,364	1,014
1073	0,993	2,285	2,696	2,255	0,966
$-\Delta H_m^E$, кДж/моль	2,212	5,143	6,147	5,143	2,212
$-\Delta S_m^E$, Дж/(моль·К)	1,144	2,68	3,236	2,772	1,216

где n_{liq} , n_{gas} – количество вещества в остатках и возгонах, $n_{liq} = 0,299$ и $n_{gas} = 0,5$; $|OB|$ и $|OA|$ – длины соответствующих отрезков на линии AB . Общее количество молей вещества исходного сплава n , то $n = n_{liq} + n_{gas}$:

$$n_{liq} = \frac{x_0 - y_{gas}}{x_{liq} - y_{gas}} n = \frac{|OB|}{|AB|} n = \frac{0,299}{0,799} n = 0,374n,$$

$$n_{gas} = \frac{x_{liq} - x_0}{x_{liq} - y_{gas}} n = \frac{|OA|}{|AB|} n = \frac{0,5}{0,799} n = 0,626n.$$

Результаты расчета диаграмм P - x представлены на рис. 4, б, в табл. 7, 8.

Диаграмма P - x иллюстрирует возможность управления процессом дистилляции Se–Al-сплава при фиксированной температуре путем изменения величины остаточного давления в системе. Например, при температуре 823 К равновесное содержание 0,1 мольных долей селена в кубовом остатке, что соответствует 90 % возгонке элемента, достигается при давлении $p_{liq} = 254$ Па. При повышении температуры до 1023 К аналогичная

степень возгонки селена достигается при большем значении остаточного давления $p_{liq} = 5420$ Па. Содержание селена в газовой фазе $y_{Se} = 90$ % при температуре 823 / 1023 К обеспечивается при давлении $P_{gas} = 1,3 \cdot 10^{-7} / 6,8 \cdot 10^{-4}$ Па. Данные « P - x »-диаграмм дополняют сведения « T - x »-диаграмм для бинарного сплава Se–Al.

Изменение энергии Гиббса ΔG_m^E для бинарной смеси Se–Al 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 (ΔH_m^E) определяется энергией Гиббса и теплотой образования поверхности ($T\Delta S_m^E$), где ΔS_m^E – изменение энтропии. Отрицательные значения изменения энтальпии $\Delta H_m^E < 0$ свидетельствуют об экзотермическом процессе дистилляции компонентов Se–Al-сплава. Небольшие значения изменения энергии Гиббса $\Delta G_m^E \leq 3,5$ кДж/моль отражают слабое взаимодействие между атомами селена и

алюминия в составе сплава, что на два порядка меньше энергии межатомного взаимодействия в твердой фазе.

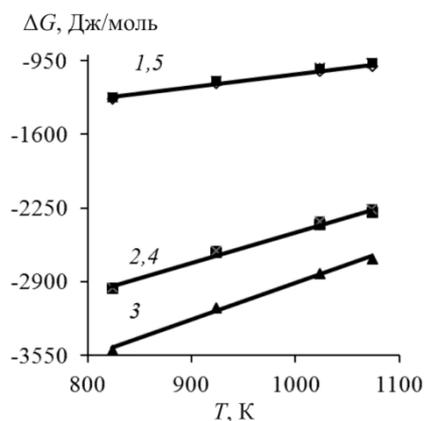


Рис. 5. Зависимость « $\Delta G - T$ » для Se–Al-сплава при x_{Se} : 0,1 (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

Заключение

1. Для значений температуры 823–1073 К рассчитаны значения давления насыщенного пара для селена ($p_{\text{Se}}^* = 1,42 \cdot 10^4 \dots 3,66 \cdot 10^5$ Па) и алюминия ($p_{\text{Al}}^* = 1,33 \cdot 10^{-8} \dots 3,54 \cdot 10^{-4}$ Па). Селен легко возгоняется вследствие высоких значений p_{Se}^* , в отличие от низких значений p_{Al}^* алюминия, который концентрируется в жидкой фазе, что позволяет достаточно полно их разделить вакуумной дистилляцией.

2. Исходя из состава сплава, характеризуем содержанием селена (x_{Se}), можно выявить влияние температуры на количество возгоняемой примеси алюминия (y_{Al}) в конденсированном селене, например: для $x_{\text{Se}} = 0,09$ мольных долей при 823 °C значение $y_{\text{Al}} = 5,2 \cdot 10^{-11}$ мольных долей; при возрастании температуры до 1023 °C величина $y_{\text{Al}} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ изменяется в большую сторону практически на два порядка.

3. Для пограничного слоя жидкость–газ системы Se–Al вычислены термодинамические функции: $-\Delta G_m^E = 0,99 \dots 3,51$ кДж/моль; $-\Delta H_m^E = 2,21 \dots 6,15$ кДж/моль; $-\Delta S_m^E = (1,14 \dots 3,24) \times 10^{-3}$ кДж/(моль·K).

Исследование не имело спонсорской поддержки. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

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, D.-h. Chen // Separation and Purification Technology. – 1 May 2021. – Vol. 262. – P. 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. – September 2020. – Vol. 70. – P. 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. Сер. Технические науки. – 2018. – № 1 (57). – С. 128–141.

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.

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. of 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, В.Г. Лобанов, Е.С. Филатов, В.М. Ивенко // Расплавы. – 2018. – № 2(1). – С. 235–246.

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 // J. of Hazard. Mater. – 2017. – Vol. 338. – P. 124–131.

10. Zhang L., Xu Z. An environmentally-friendly vacuum reduction metallurgical process to recover germanium from coal fly ash // J. of Hazard. Mater. – 2016. – Vol. 312. – P. 28–36.

11. Jia G.-b., Yang B., Liu D.-c. Deeply removing lead from Pb–Sn alloy with vacuum distillation // Trans. of Nonfer. Metals Soc. of China. – 2013. – Vol. 23, no. 6. – P. 1822–1831.

12. Process optimization for vacuum distillation of Sn–Sb alloy by response surface methodology / A. Wang, Y. Li, B. Yang, B. Xu, L. Kong, D. Liu // Vacuum. – 2014. – Vol. 109. – P. 127–134.

13. Bolzoni L., Ruiz-Navas E.M., Gordo E. Quantifying the properties of low-cost powder metallurgy titanium alloys // Mater. Sci. and Eng.: A. – 2017. – Vol. 687. – P. 47–53.

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, J. Wang, J. Song // J. of Mater. Proc. Techn. – 2017. – Vol. 249. – P. 39–45.

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. Rodríguez-Mendez // Mater. Sci. and Eng.: A. – 2015. – Vol. 642. – P. 360–365.

16. Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag–Cu–Pb system in vacuum distillation / W.L. Jiang, C. Zhang, N. Xu, B. Yang, B.Q. Xu, D.C. Liu, H.W. Yang // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – Vol. 417. – P. 19–24.

17. Application of MIVM for Pb–Sn system in vacuum distillation / L.X. Kong, Y.F. Li, B. Yang, B.Q. Xu, H.W. Yang, G.B. Jia // *J. of Vacuum Sci. and Techn.* – 2012. – Vol. 32. – P. 1129–1135.

18. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining / X.F. Kong, B. Yang, H. Xiong, L.X. Kong, D.C. Liu, B.Q. Xu // *Trans. of Nonfer. Metals Soc. of China.* – 2014. – Vol. 24. – P. 1946–1950.

19. Calculation of phase equilibrium in vacuum distillation by molecular interaction volume model / H.W. Yang, B.Q. Xu, B. Yang, W.H. Ma, D.P. Tao // *Fluid Phase Equilibria.* – 2012. – Vol. 341. – P. 78–81.

20. Thirunavukarasu G., Chatterjee S., Kundu S. Scope for improved properties of dissimilar joints of ferrous and non-ferrous metals // *Trans. of Nonfer. Metals Soc. of China.* – 2017. – Vol. 27, iss. 7. – P. 1517–1529.

21. Klippenstein S.J. From theoretical reaction dynamics to chemical modeling of combustion // *Proc. of the Comb. Inst.* – 2017. – Vol. 36, iss. 1. – P. 77–111.

22. Distillation. Fundamentals and Principles / eds. A. Gorak, E. Sorensen. – Academic Press, 2014. – P. 383–436. (Chapter 10. Modeling of Distillation Processes / eds. E.Y. Kenig, S. Blagov.)

23. Separation of boron and phosphorus from Cu-alloyed metallurgical grade silicon by CaO–SiO₂–CaCl₂ slag treatment / L. Huang, H. Lai, C. Gan, H. Xiong, X. Luo // *Separ. and Purific. Techn.* – 2016. – Vol. 170. – P. 408–416.

24. Jaeger W. Heat transfer to liquid metals with empirical models for turbulent forced convection in various geometries // *Nucl. Eng. and Des.* – 2017. – Vol. 319. – P. 17–27.

25. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: учебное пособие. – М.: Аргамак-Медиа, 2017. – 480 с.

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.

References

1. Zhang L., Zhang X.-w., Li Z.-a., Chen D.-h. Distribution model of lowly volatile impurity in rare earth metal purified by vacuum distillation. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 262, p. 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, vol. 70, p. 101991. DOI: 10.1016/j.calphad.2020.101991

3. Korolev A.A., Kraiukhin S.A., Mal'tsev G.I. Fazovye ravnovesiia dlia Pb-Sb-Sn splava pri vakuumnoi distillatsii [Phase equilibria for Pb-Sb-Sn alloy under vacuum distillation]. *Vestnik SamGTU. Seriai Tekhnicheskie nauki*, 2018, no. 1 (57), pp. 128–141.

4. Korolev A.A., Kraiukhin S.A., Mal'tsev G.I. Fazovye ravnovesiia dlia splava Pb-Sb-Ag pri vakuumnoi distillatsii [Phase equilibria for Pb-Sb-Ag alloy under vacuum distillation]. *Metally*, 2018, no. 3, pp. 57–67.

5. Xiong N., Tian Y., Yang B. Results of recent investigations of magnesia carbothermal reduction in vacuum. *Vacuum*, 2019, vol. 160, pp. 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. *Journal of Hazard Mater.*, 2018, vol. 347, pp. 334–340. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.01.017

7. Korolev A.A., Mal'tsev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G., Filatov E.S., Ivenko V.M. Pererabotka Zn-Pb-Ag splavov vakuumnoi distillatsiei [Equilibrium phase diagrams of Zn-Ag alloy]. *Rasplavy*, 2018, no. 2(1), pp. 235–246.

8. Korolev A.A., Mal'tsev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G. Ravnovesnye fazovye diagrammy splava Zn-Ag [Equilibrium phase diagrams of Zn-Ag alloy]. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty)*, 2018, vol. 20, no. 3, pp. 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 Hazard. Mater.*, 2017, vol. 338, pp. 124–131.

10. Zhang L., Xu Z. An environmentally-friendly vacuum reduction metallurgical process to recover germanium from coal fly ash. *Journal of Hazard. Mater.*, 2016, vol. 312, pp. 28–36.

11. Jia G.-b., Yang B., Liu D.-c. Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation. *Trans. of Nonfer. Metals Soc. of China*, 2013, vol. 23, no. 6, pp. 1822–1831.

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, vol. 109, pp. 127–134.

13. Bolzoni L., Ruiz-Navas E.M., Gordo E. Quantifying the properties of low-cost powder metallurgy titanium alloys. *Mater. Sci. and Eng.: A.*, 2017, vol. 687, pp. 47–53.

14. Dong L., Chen W., Hou L., Wang J., Song J. Metallurgical and mechanical examinations of mo-lybdenum graphite joints by vacuum arc pressure brazing using Ti–Zr filler materials. *Journal of Mater. Proc. Techn.*, 2017, vol. 249, pp. 39–45.

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. *Mater. Sci. and Eng.: A.*, 2015, vol. 642, pp. 360–365.

16. Jiang W.L., Zhang C., Xu N., Yang B., Xu B.Q., Liu D.C., Yang H.W. Experimental investigation and modeling of phase equilibria for the Ag-Cu-Pb system in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, vol. 417, pp. 19–24.

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 Sci. and Techn.*, 2012, vol. 32, pp. 1129–1135.

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. *Trans. of Nonfer. Metals Soc. of China*, 2014, vol. 24, pp. 1946–1950.

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, vol. 341, pp. 78–81.

20. Thirunavukarasu G., Chatterjee S., Kundu S. Scope for improved properties of dissimilar joints of ferrous and non-ferrous metals. *Trans. of Nonfer. Metals Soc. of China*, 2017, vol. 27, iss. 7, pp. 1517–1529.

21. Klippenstein S.J. From theoretical reaction dynamics to chemical modeling of combustion. *Proc. of the Comb. Inst.*, 2017, vol. 36, iss. 1, pp. 77–111.

22. Distillation. Fundamentals and Principles. Ed. A. Gorak, E. Sorensen. *Academic Press*, 2014, pp. 383–436 (Chapter 10. Modeling of Distillation Processes. Ed. E.Y. Kenig, S. Blagov).

23. Huang L., Lai H., Gan C., Xiong H., Luo X. Separation of boron and phosphorus from Cu-alloyed metallurgical grade silicon by CaO-SiO₂-CaCl₂ slag treatment. *Separ. and Purific. Techn.*, 2016, vol. 170, pp. 408–416.

24. Jaeger W. Heat transfer to liquid metals with empirical models for turbulent forced convection in various geometries. *Nucl. Eng. and Des.*, 2017, vol. 319, pp. 17–27.

25. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. Khimicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv [Chemical properties of inorganic substances]. Moscow: Argamak-Media, 2017, 480 p.

26. Wilson G.M. Vapor-liquid equilibrium. XI: a new expression for the excess free energy of mixing. *Journal Am. Chem. Soc.*, 1964, vol. 86, pp. 127–130.

Получено 10.09.2021

Принято 10.11.2021

Опубликовано 30.12.2021

Сведения об авторах

Королев Алексей Анатольевич (Верхняя Пышма, Россия) – кандидат технических наук, главный инженер АО «Уралэлектромедь», e-mail: A.Korolev@elem.ru.

Шунин Владимир Александрович (Верхняя Пышма, Россия) – зам.начальника исследовательского центра АО «Уралэлектромедь», e-mail: V.Shunin@elem.ru.

Тимофеев Константин Леонидович (Верхняя Пышма, Россия) – кандидат технических наук, начальник технического отдела АО «Уралэлектромедь», доцент кафедры металлургии Технического университета УГМК, e-mail: K.Timofeev@elem.ru.

Мальцев Геннадий Иванович (Верхняя Пышма, Россия) – доктор технических наук, старший научный сотрудник, главный специалист исследовательского центра АО «Уралэлектромедь», e-mail: mgi@elem.ru.

Воинков Роман Сергеевич (Верхняя Пышма, Россия) – кандидат технических наук, начальник исследовательского центра АО «Уралэлектромедь», e-mail: R.Voinkov@elem.ru.

About the authors

Alexey A. Korolev (Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Chief Engineer, JSC “Uralelectromed”, e-mail: A.Korolev@elem.ru.

Vladimir A. Shunin (Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation) – Deputy Head of the Research Center, JSC “Uralelectromed”, e-mail: V.Shunin@elem.ru.

Konstantin L. Timofeev (Verkhnyaya Pyshma, Russia) – Ph.D. in Technical Sciences, Head of the Technical Department, JSC “Uralelectromed”, Associate Professor, Department of Metallurgy, Technical University of UMMC, e-mail: K.Timofeev@elem.ru.

Gennady I. Maltsev (Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher, Chief Specialist of the Research Center, JSC “Uralelectromed”, e-mail: mgi@elem.ru.

Roman S. Voinkov (Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Head of the Research Center, JSC “Uralelectromed”, e-mail: A.Krauhin@elem.ru).