

Н.Н. Зобнин, Д.К. Рахимжанов

*Карагандинский индустриальный университет, г. Темиртау*  
(E-mail: [n.zobnin@ttu.edu.kz](mailto:n.zobnin@ttu.edu.kz), [d.rakhimzhanov@ttu.edu.kz](mailto:d.rakhimzhanov@ttu.edu.kz))

### **Кальций магниймен қорғасыннан висмутты жою бойынша эксперименттік зерттеу**

Қорғасынды висмут қоспасынан бөлу маңызды мәселе болып қала береді, тиімді бөлуге қол жеткізу вакуумды газдандыру әдісі арқылы жоғары таза қорғасынды өндіруде маңызды кедергі болып табылады. Бұл зерттеу зерттеудің негізгі пәні ретінде қорғасынға назар аударады, қорғасынды вакуумды газдандыру арқылы қосалқы түрлендіру бойынша теориялық және эксперименттік зерттеулер жүргізеді. Гиббс бос энергиясының есептеулері көрсеткендей, 600-ден 610 К дейінгі температура диапазонында қоспа висмут кальций және магниймен толық әрекеттеседі, нәтижесінде  $\text{CaMg}_2\text{Bi}_2$  қосылысы түзіледі. Оңтайлы тәжірибелік жағдайларда висмут қосылысы  $\text{CaMg}_2\text{Bi}_2$   $\text{BiCa}_2$ -ге айналады. Айта кету керек,  $\text{BiCa}_2$  ұшпайтын және қалдық ретінде тигельде қалады. Көмекші кальций толығымен  $\text{CaSe}$  және  $\text{CaTe}$ -ге айналады, бұл ұшқыш заттардың құрамындағы кальций мөлшерінің 0,5%-дан 16 ppm-ге дейін төмендеуіне әкеледі. Сол сияқты ұшпа заттардағы магний мөлшері 0,66%-дан 187 промиллеге дейін төмендейді. Сайып келгенде, соңғы өнімдегі висмут мөлшері 6 ppm-ден 1,4 ppm-ге дейін төмендейді, 76,6% жою жылдамдығына жетеді, ал металл қорғасынының тікелей шығуы 71% жетеді. Бұл процесс металл қорғасынды висмут қоспаларынан бөлуді тиімді түрде жеңілдетеді.

*Түйін сөздер:* висмутты қорғасыннан вакуумда бөлу, адьювантты түрлендіру, вакуумды газдандыру, жоғары температурада диссоциациялау, бөлу және тазарту.

### *Кіріспе*

Қорғасын - Pb химиялық белгісімен сипатталатын тығыз, соғылғыш металл. Оның жақсы икемділік, коррозияға төзімділігі және рентген сәулелерінен қорғау мүмкіндіктері сияқты елеулі қасиеттерге ие, бұл оның әртүрлі салаларда, соның ішінде аккумулятор өндірісінде, кабель қаптауында, автомобиль өндірісінде және әскери секторда кеңінен қолданылуына ықпал етеді [1,2,3,4,5]. Жоғары таза қорғасын жетілдірілген жоғары өнімді таза қорғасын батареялары мен көлденең батареялар үшін негізгі шикізат ретінде қызмет етеді. Оның маңыздылығы ядролық жылдам реакторлар және аэроғарыш сияқты салаларда барған сайын танылып, оны Қытайдағы дамудың маңызды саласы ретінде белгілейді. Вакуумды газдандыруды тазарту технологиясы 0,1 МПа төмен қысымда жұмыс істейтін вакуумды герметикалық жүйеде металдарды тазартуға, тазартуға және өңдеуге арналған металлургиялық тәсілді білдіреді. Бұл технология қорытпаларды бөлуде, металдарды терең тазартуда және қайталама ресурстарды тұрақты қалпына келтіруде кең қолданыс тапты [6,7,8,9,10]. 21 ғасырдың басынан бастап жасыл даму тұжырымдамасына мемлекет ерекше мән беріп, дәстүрлі қорғасынды тазарту процестеріне қиындықтар туғызды. Қорғасынды өрттен тазартудың дәстүрлі әдістеріне қатысты негізгі мәселелерге олардың ескірген технологиясы, айтарлықтай энергия тұтынуы және қоқыстарды өңдеудің жыл сайынғы айтарлықтай шығындарына әкелетін қоршаған ортаның айтарлықтай ластануы жатады. Жоғары сапалы материалдарға сұраныс артып келе жатқандықтан, вакуумды газдандыру технологиясы материалдың тотығуын тиімді азайту арқылы жоғары таза қорғасын материалдарын өндіруде айтарлықтай артықшылықтар береді, осылайша дәстүрлі отпен тазарту және ылғалды электролизді тазарту әдістерінің тиімділігінен асып түседі. Кальций мен магнийді пайдалана отырып, қорғасыннан висмут қоспаларын кетіруге қатысты зерттеулердің негізі терең және маңызды. Бұл технология 20 ғасырдың басында металл тазарту саласында пайда болды, оның негізгі мақсаты кальций мен магний элементтерін қосу арқылы қорғасыннан висмут ластаушы заттарды тиімді жою. Бұл процесс қорғасынның тазалығы мен жалпы сапасын арттыруға бағытталған. Қорғасын – кеңінен қолданылатын өнеркәсіптік металл, әдетте батареяларды өндіруде, бояу өндірісінде және радиациядан қорғауды қамтамасыз етуде және басқа қолданбаларда қолданылады. Дегенмен, сульфидті кендерді балқыту және қорғасынды тазарту процестері кезінде висмут сияқты қоспалар оны жиі ластайды. Висмуттың болуы қорғасынның физикалық және химиялық қасиеттеріне, оның ішінде оның тығыздығына, қаттылығына және электр өткізгіштігіне теріс әсер етеді. Сонымен қатар, ол батареяның өнімділігін төмендету және жабындардың жылтырлығы мен адгезиясына нұқсан келтіру сияқты тәсілдермен қорғасынның кейінгі өңдеуі мен қолданылуына теріс әсер етуі мүмкін

[11,12,13,14,15]. Демек, қорғасыннан висмут қоспаларын тиімді жою металл тазарту саласындағы маңызды тақырып болып қала береді.

Висмутты кальций мен магнийді қолдану арқылы жою 20 ғасырдың басынан бері қорғасынды тазартудың тиімді технологиясы ретінде кеңінен зерттелді. Бұл әдіс кальций мен магнийдің қорғасындағы висмутпен отқа төзімді қосылыстар түзу қабілетіне негізделген, олар қорғасын ерітіндісінде ерімейді, сондықтан көбік түрінде жойылуы мүмкін. Бұл принципті анықтау және жүзеге асыру қорғасынды тазарту технологиясы саласын айтарлықтай алға жылжытты. Дегенмен, кальций мен магний висмутын жою әдісінің елеулі жетістіктеріне қарамастан, іргелі зерттеулер жеткіліксіз болып қала береді. Атап айтқанда, кальций мен магний концентрациясының, температураның және висмутты жоюдың тиімділігіне басқа да маңызды факторлардың әсерін, сондай-ақ осы процеске қатысатын негізгі механизмдерді түсіну үшін қосымша зерттеулер қажет [16,17,18,19]. Кальций мен магнийді пайдалана отырып, висмутты жою бойынша эксперименталды зерттеу осы процестің негізінде жатқан микроскопиялық механизмдерді ашып қана қоймайды, сонымен қатар висмутты жою тиімділігін арттыруға бағытталған процесс параметрлерін оңтайландыру үшін теориялық түсініктер мен практикалық нұсқауларды ұсынады. Сонымен қатар, температураның висмутты жоюға әсері зерттелді. Нәтижелер 1123 К-ден 1223 К-ге дейінгі температура диапазонында, жүйе қысымы 2-ден 5 Па-ға дейін және ұстау уақыты 3 сағатта қорғасыннан висмут қоспаларын кетіру жылдамдығы температураның жоғарылауымен жоғарылайтынын көрсетеді. Атап айтқанда, температура 1223 К-ден 1323 К-ге дейін көтерілген кезде висмут қоспаларының жойылу жылдамдығының айтарлықтай жоғарылауы байқалады, бұл оның ұшқыш заттардағы концентрациясының айтарлықтай төмендеуімен бірге жүреді. Бұл құбылысты анықтау процесс параметрлерін оңтайландыру және висмутты жою тиімділігін арттыру үшін үлкен маңызға ие.

Гиббстің бос энергиясы, көбінесе еркіндік энтальпиясы деп аталады, термодинамика саласындағы іргелі ұғым. Ол изотермиялық және изобарлық жағдайларда жүйенің көлемді емес жұмыстарды орындау мүмкіндігін сандық түрде анықтайды. Негізінде ол химиялық реакцияның немесе физикалық процестің өздігінен жүруге бейімділігі мен бағытын бағалайды. Гиббстің бос энергиясын есептеу реакциялардың өздігінен жүруін түсіндіруде ғана емес, сонымен қатар химиялық конструкцияны, материалдың дамуын және биологиялық процестерді ақпараттандыруда маңызды рөл атқарады.

Практикалық қолданбаларда Гиббстің бос энергиясын дәл есептеу реакциямен байланысты энтальпияның өзгеруін де, энтропияның өзгеруін де алдын ала анықтауды қажет етеді. Бұл мәндерді әдетте эксперименттік әдістер арқылы немесе тиісті әдебиеттерге жүгіну арқылы анықтауға болады. Күрделі химиялық жүйелер немесе көп сатылы реакциялар үшін әрбір жеке қадамдағы бос энергияның өзгеруін бағалау үшін термодинамикалық циклдарды қамтитын дәлірек тәсіл қолданылуы мүмкін. Гиббстің бос энергиясы реакциялардың өздігінен болуын болжау үшін құнды құрал болғанымен, бұл реакциялардың жылдамдығы мен кинетикасы туралы тікелей түсінік бермейтінін мойындау өте маңызды. Сонымен қатар, белгілі бір жағдайларда реакция бағытын дәлірек бағалау үшін қосымша факторлардың әсерін ескеру қажет [20,21,22]. Жалпы алғанда, Гиббстің бос энергиясын есептеу практикалық мәселелерді шешуге айтарлықтай көмек береді.

### *Методология*

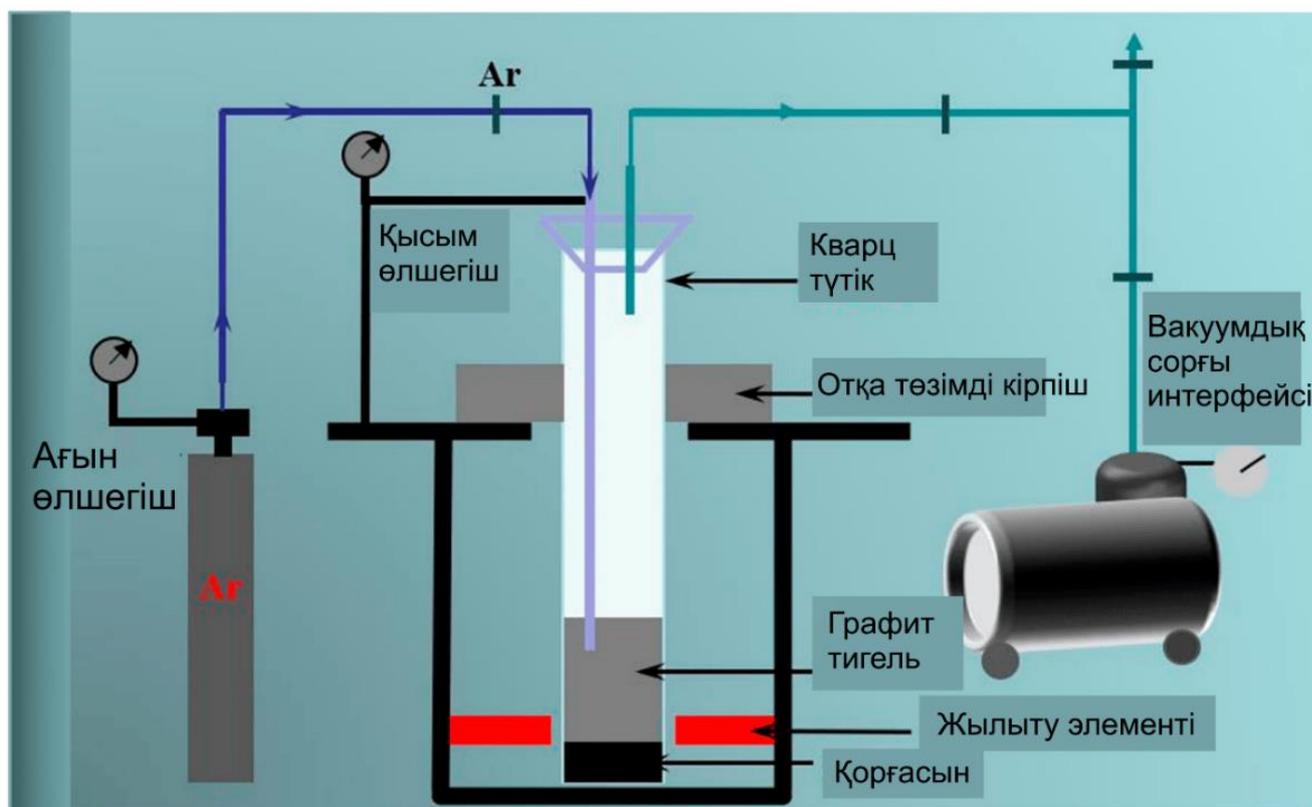
Эксперименттік шикізат көзі 1-кестеде көрсетілген. Тәжірибеде пайдаланылған негізгі жабдықтар, өндірушілер және үлгілер 2-кестеде толық көрсетілген. Бұл зерттеуде қолданылатын тік ұңғыма пеші пеш корпусынан, аргон газынан қорғаудан, айдау жүйесінен, вакуумдық сорғыдан және негізгі басқару пультінен тұрады. Атап айтқанда, тік білік пештің корпусы корпус пен негіз үшін тот баспайтын болаттан жасалған, ал жылыту жүйесінде мыс электродтары мен қыздыру элементі бар. Аргон газын қорғау жүйесі екі компонентті қамтиды: аргон газ баллоны және аргон газының айналымы құрылғысы. Газ баллоны кварц түтігіне қорғаныс газын үздіксіз береді, ал айналым құрылғысы түтік ішінде үздіксіз инертті газды жабуды қамтамасыз етеді. Аргон газын қорғау жүйесімен бірге вакуумдық жүйе қорғаныс газымен толық жабуды қамтамасыз ету үшін кварц түтігін мұқият тазартады. Газ айдау мәжбүрлі араластыру жүйесі тигельдегі балқытылған металға аргон газының ағынының жылдамдығын модуляциялау арқылы өзінің араластыру әсеріне жетеді. Басқару жүйесі ағымдағы реттеуді, кернеуді бақылауды, температураны бақылауды және қысымды өлшеуді қамтиды.

Кесте 1. Эксперименттік материалдардың көзі және тазалығы.

<b>Метал</b>	<b>Тазалығы</b>
Қорғасын	99.992 %
Висмут	99.999 %

Кальций	99.995 %
Магний	99.996 %

Шикі қорғасын бастапқыда металл текше түрінде өңделеді, тот баспайтын болаттан жасалған пышақ көмегімен бетіндегі оксидті қабықша жойылады. Содан кейін бет ультрадыбыстық тазартқыш көмегімен тазартылады. Тазалау процесінен кейін қорғасын спиртпен сүртіледі және шаш кептіргішпен кептіріледі. Содан кейін қорғасын кішкене бөліктерге кесіледі және алынған ұнтақ 110 мкм-ден 165 мкм-ге дейінгі ұсақ бөлшектердің өлшеміне жеткенше төрт рет қайталанатын сеанс үшін үш минут бойы діріл диірменінде ұнтақталады. Висмут дәндері кейіннен тербелетін диірменге орналастырылады, онда олар сеансқа екі минут ұнтақталған, сонымен қатар төрт рет қайталаынады. Содан кейін шикізаттың пропорционалды ұсақ ұнтақтары мұқият араласады және диаметрі 30 мм болатын пресс блогына салынады. Алынған диаметрі 30 мм және қалыңдығы 35 мм болатын аралас металл блок графит тигельге орналастырылады, содан кейін ол кварц түтігінің ішінде орналасқан. Бұл жинақ 1-суретте көрсетілгендей білік пешінде орналасқан. Аргон газын қорғау жүйесі қосылып, желдету іске қосылады. Ауа ағыны тұрақтанғаннан кейін кварц түтігінен ауаны шығару үшін вакуумдық сорғы іске қосылады. Осыдан кейін вакуумдық сорғы өшіріліп, аргон газы қайта енгізіледі. Түтік ішіндегі қысым стандартты атмосфералық деңгейге жеткенде, кварц түтігінен ауаны тазарту үшін вакуумдық сорғы тағы бір рет іске қосылады және бұл газды жуу процедурасы үш-бес рет қайталаынады. Аргон газы жүйеге үздіксіз 0,2 л/мин енгізіледі. Ауа ағыны тұрақтанғаннан кейін қарсылық қыздырғыш іске қосылады, ал қорытпа компоненттерінің толық араласуы мен біркелкі болуын қамтамасыз ету үшін тигель үш сағат бойы қызады. Кейіннен сөндіргіш сынама алынады және қорытпа қосымша бір-екі балқу циклі үшін тигельге қайта енгізіледі. Соңында 2-суретте көрсетілгендей тұрақты 200 г қорғасын-висмут қорытпасы алынады.



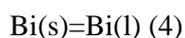
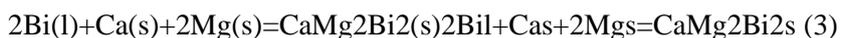
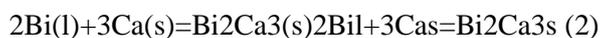
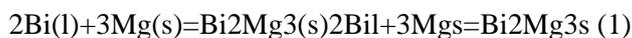
Сурет 1. Тік шахталы пештің құрылымдық схемасы.



Сурет 2. Сәндіруден кейінгі қорғасын-висмут қорытпасы.

### Зерттеу нәтижелері

Металлдық кальций үшін оңтайлы қосу диапазоны металл қорғасынның жалпы массасының 0,10%-ы мен 0,13%-ы арасында, ал металл магний үшін оңтайлы қосу диапазоны металл қорғасынның жалпы массасының 0,35%-ы мен 0,45%-ы арасында. Металл кальцийдің концентрациясы 0,1%-дан төмен болғанда висмуттың кетіру тиімділігі 30%-дан аз болады. Керісінше, металлдық кальцийдің концентрациясы 0,13% асқанда, висмуттың жойылу тиімділігі 30% -дан төмен болып қалады, бұл оның одан әрі өспейтінін көрсетеді. Сол сияқты, магний концентрациясы 0,35% төмен болғанда, висмут қоспасын жою жылдамдығы 50% -дан аз, бірақ бұл жылдамдық көмекші магнийдің массалық үлесімен артады. Алайда, магний концентрациясы 0,45% асқанда, висмут қоспаларының жойылу жылдамдығының айтарлықтай өсуі байқалмайды. Нәтижелер кальций мен магнийдің висмут қоспаларымен 600 К-ден 650 К-ге дейінгі температурада әрекеттесетінін көрсетеді, нәтижесінде қорғасын ерітіндісінің бетінде қалқып жүретін жеңіл қосылыстар пайда болады. Кальций, магний және висмут арасындағы реакцияның негізгі өнімі ерігіштік өнімі ұсынғандай  $\text{CaMg}_2\text{Bi}_2$  болуы мүмкін. Температура 660 К-ге жеткенде, көмекші кальций және магний элементтері қорғасынмен, негізгі металлмен айтарлықтай мөлшерде әрекеттеседі, нәтижесінде қорғасын жұмсалады және қождың айтарлықтай мөлшері пайда болады. Бұл температурада металл висмут реакциясыз қалады. Дегенмен, кальций, магний және висмут қатысатын реакциялардың өнімдерін дәл анықтау үшін тиісті теориялық есептеулер мен сипаттау әдістері жетіспейді. Термодинамикалық мәліметтер негізінде [23], кальций-магний адьювантының конверсия реакциясынан  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_3$  және  $\text{CaMg}_2\text{Bi}_2$  генерациялау мүмкіндігін анықтау үшін химиялық реакцияның Гиббс бос энергиясы есептелді. Өнімнің бос энергиясы неғұрлым төмен болса, соғұрлым оның пайда болу ықтималдығы жоғары болады.  $\text{Ca}(s)$ ,  $\text{Bi}(s)$ ,  $\text{Bi}(l)$  және басқа заттардың 600 К түзілудің стандартты бос энергиясы 1-кестеде көрсетілген. Адьювантты түрлендіру реакциясының түзілу теңдеуі келесідей берілген:



Кесте 1.  $\text{Ca}(s)$ ,  $\text{Bi}(s)$ ,  $\text{Bi}(l)$  және басқа заттардың түзілуінің стандартты бос энергиясы, 600 К.

Субстанция	Стандартты түзілудің бос энергиясы кДж/моль (600 К)
Ca (s)	-27.94
Mg (s)	-22.66
Bi (s)	-38.34

Bi (s)	-39.49
Bi <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (s)	-22.56
Bi <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (s)	-154.48
CaMg <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> (s)	-118.16

Бейорганикалық термодинамика нұсқаулығына сәйкес [24], 600 К-де висмут қоспасы қатты күйден сұйыққа фазалық ауысудан өтеді. Бейорганикалық термодинамика нұсқаулығында көрсетілген сұйық висмуттың түзілу энергиясы -39,49 кДж/моль. (1) - (3) теңдеулерде 600 К температурада берілген реакциялар үшін Гиббстің бос энергиясын есептей отырып, (1) теңдеудегі реакция үшін Гиббстің бос энергиясы -22,56 кДж/моль, ал (2) теңдеуде -154,48 кДж/моль, ал (113) теңдеу үшін - кДж/моль болатыны байқалады. Осы химиялық реакциялардың Гиббс бос энергия мәндеріне сүйене отырып, 600 К температурада көмекші элементтер, кальций мен магний висмут қоспасымен әрекеттесіп, Bi<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub> және CaMg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> сияқты қосылыстар түзе алады деп қорытынды жасауға болады. Айта кету керек, CaMg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> генерациялау ықтималдығы Bi<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub> өндіруге қарағанда айтарлықтай жоғары.

### Қорытынды

Бұл мақалада вакуумдық металлургия принциптеріне негізделген металл қорғасынды тазартуға және металл қорғасынды висмут қоспаларынан вакуумда бөлуге байланысты маңызды мәселелерді шешуге арналған жаңа көзқарас ұсынылған. Ұсынылған әдіс булану және ұшпалау арқылы көмекші түрлендіруді қолдануды қамтиды. Көмекші агенттер, атап айтқанда кальций мен магний және висмут қоспасы арасындағы конверсия реакциясы арғонды пайдаланып үрлеу және араластыру әдістерін қолдану арқылы күшейтіледі. Бұл процесс металдық қорғасындағы висмут қоспаларының қорғасыннан ерекшеленетін сипаттамаларын көрсететін күрделі қосылыстарға айналуын жеңілдетеді. Кейіннен висмут вакуумды булану арқылы тиімді бөлінеді, нәтижесінде жоғары таза қорғасын алынады. Бұл әдіс жетекші өнеркәсіпті, энергетикалық секторды және жаңа материалдар өнеркәсібін жоғары сапалы ілгерілету үшін үлкен маңызға ие.

Бұл зерттеудің негізгі қорытындысы: кальций мен магний адьюванттары мен висмут қоспасы арасындағы реакцияның өнімі Гиббстің бос энергиясының есебіне сәйкес CaMg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> болып табылады, ол белгілі бір жағдайларда, атап айтқанда жүйе қысымы 2-ден 5 Па-ға дейінгі жүйе қысымында, газдану температурасы 23 сағ және 23-қа дейін созылады. BiCa<sub>2</sub> ұшпалығымен сипатталады және ол тигель ішінде қалдық ретінде жиналады. Висмут қоспасының аздаған мөлшері булануды жалғастырады, нәтижесінде оның ұшқыш заттағы концентрациясы 4,85%-дан 1,81%-ға дейін төмендейді. Көмекші кальций толығымен CaSe және CaTe-ге айналады, бұл ұшқыш заттағы кальций мөлшерінің 0,5%-дан 16 ppm-ге дейін төмендеуіне әкеледі. Сонымен қатар, ұшпа заттағы магний мөлшері 0,66%-дан 187 промиллеге дейін төмендейді. Атап айтқанда, бастапқы металл, қорғасын, вакуумды газдандыру процесінде айтарлықтай мөлшерде буланып, кейіннен конденсаторлық ыдыста қатты күйде жиналады. Соңғы өнімдегі висмут мөлшері 6 ppm-ден 1,4 ppm-ге дейін төмендейді, бұл ретте металды түзу шығымы 71% құрайды, осылайша қорғасынды висмут қоспасынан тиімді бөлуді жеңілдетеді.

### Әдебиет тізімі

1. Carrère, T.; Khalid, U.; Baumann, M.; Bouzidi, M.; Allard, B. Carbon footprint assessment of manufacturing of synthetic graphite battery anode material for electric mobility applications. *J. Energy Storage* 2024, 94, 112356.
2. Romero, A.; Urra, O.; Blecua, M.; Ocón, P.; Valenciano, J.; Trinidad, F. Effect on water consumption by metallic impurities into electrolyte of lead-acid batteries. *J. Energy Storage* 2021, 42, 103025.
3. Qi, L.; Wang, Y.; Kong, L.; Yi, M.; Song, J.; Hao, D.; Zhou, X.; Zhang, Z.; Yan, J. Manufacturing processes and recycling technology of automotive lithium-ion battery: A review. *J. Energy Storage* 2023, 67, 107533.
4. Yolshina, L.A.; Yolshina, V.A.; Yolshin, A.N.; Plaksin, S.V. Novel lead-graphene and lead-graphite metallic composite materials for possible applications as positive electrode grid in lead-acid battery. *J. Power Sources* 2015, 278, 87–97.
5. Feng, B.; Long, T.; Li, R.; Ding, Y.L. Rationally constructing metallic Sn-ZnO heterostructure via in-situ Mn doping for high-rate Na-ion batteries. *Chin. Chem. Lett.* 2025, 36, 110273.
6. Zhou, W.; Li, J.; Bian, Y.; Han, X.; Guan, R. Exploration of deep purification of aluminum alloy in vacuum based on adsorption of oxides by hydrogen bubbles. *Vacuum* 2024, 229, 113594.

7. Wang, S.; Chen, L.; Xu, B.; Jiang, W.; Kong, L.; Yang, B.; Xiong, H.; Qu, C.; Zhang, T.; Zhang, S.; et al. Theoretical calculation and experimental investigation on vacuum gasification separation of Ag-Cu-Au ternary alloy. *J. Alloys Compd.* 2023, *948*, 169685.
8. Ghodsi, A.; Fashandi, H. Influence of photothermal nanomaterials localization within the electrospun membrane structure on purification of saline oily wastewater based on photothermal vacuum membrane distillation. *J. Environ. Manage* 2024, *366*, 121866.
9. Wan, H.; Xu, B.; Yang, B.; Zhao, J.; Dai, Y. The impurities distribution and purification efficiency of high-purity aluminum preparation by zone melting in vacuum. *Vacuum* 2020, *171*, 108839.
10. Qiu, S.; Wen, S.; Fang, M.; Zhang, L.; Gan, C.; Jiang, D.; Tan, Y.; Li, J.; Luo, X. Process parameters influence on the growth rate during silicon purification by vacuum directional solidification. *Vacuum* 2016, *125*, 40–47.
11. Ngulezhu, T.; Abdulkarim, A.S.; Rawat, S.; Singh, R.C.; Singh, P.; Singh, D.; Strzałkowski, K.; Srivastava, M. Stable lead free perovskite solar cells based on bismuth doped perovskite materials. *Chem. Phys. Impact* 2024, *9*, 100689.
12. Hu, W.; He, X.; Fang, Z.; Lian, W.; Shang, Y.; Li, X.; Zhou, W.; Zhang, M.; Chen, T.; Lu, Y.; et al. Bulk heterojunction gifts bismuth-based lead-free perovskite solar cells with record efficiency. *Nano Energy* 2019, *68*, 104362.
13. Jain, S.M.; Phuyal, D.; Davies, M.L.; Li, M.; Philippe, B.; De Castro, C.; Qiu, Z.; Kim, J.; Watson, T.; Tsoi, W.C.; et al. An effective approach of vapour assisted morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability. *Nano Energy* 2018, *49*, 614–624.

Н.Н. Зобнин, Д.К. Рахимжанов

### Экспериментальное исследование по удалению висмута из свинца с кальцием магнием

Отделение свинца от смеси висмута остается серьезной проблемой, достижение эффективного разделения является важным препятствием для производства свинца высокой чистоты с помощью метода вакуумной газификации. Это исследование фокусируется на свинце как на основной дисциплине исследования, проводя теоретические и экспериментальные исследования вторичного преобразования свинца с помощью вакуумной газификации. Расчеты свободной энергии Гиббса показывают, что в диапазоне температур от 600 до 610 К соединение висмут полностью реагирует с кальцием и магнием, в результате чего образуется соединение CaMg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>. В оптимальных экспериментальных условиях соединение висмута превращается в CaMg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> BiCa<sub>2</sub>. Следует отметить, что BiCa<sub>2</sub> не летает и остается в тигле в качестве остатка. Вспомогательный кальций полностью превращается в CaSe и CaTe, что приводит к снижению содержания кальция в летучих веществах с 0,5% до 16 ppm. Точно так же содержание магния в летучих веществах снижается с 0,66% до 187 частей на миллион. В конечном итоге содержание висмута в конечном продукте снижается с 6 ppm до 1,4 ppm, достигая скорости удаления 76,6%, а прямой выход металлического свинца достигает 71%. Этот процесс эффективно облегчает отделение металлического свинца от примесей висмута.

*Ключевые слова:* вакуумное отделение висмута от свинца, адьювантное преобразование, вакуумная газификация, высокотемпературная диссоциация, разделение и очистка.

N.N. Zobnin, D.K. Rakhimzhanov

### Experimental study on the removal of bismuth from lead with calcium magnesium

The separation of lead from the bismuth mixture remains a serious problem, and achieving effective separation is an important obstacle to the production of high-purity lead using the vacuum gasification method. This research focuses on lead as a core research discipline, conducting theoretical and experimental studies on the secondary conversion of lead through vacuum gasification. Gibbs free energy calculations show that in the temperature range from 600 to 610 K, the bismuth compound completely reacts with calcium and magnesium, resulting in the formation of the CaMg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> compound. Under optimal experimental conditions, the bismuth compound is converted to CaMg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> BiCa<sub>2</sub>. It should be noted that BiCa<sub>2</sub> does not fly and remains in the crucible as a residue. Auxiliary calcium is completely converted into CaSe and CaTe, which leads to a decrease in the calcium content in volatile substances from 0.5% to 16 ppm. Similarly, the magnesium content in volatile substances

is reduced from 0.66% to 187 ppm. Eventually, the bismuth content in the final product decreases from 6 ppm to 1.4 ppm, reaching a removal rate of 76.6%, and the direct yield of metallic lead reaches 71%. This process effectively facilitates the separation of metallic lead from bismuth impurities.

*Keywords:* vacuum separation of bismuth from lead, adjuvant transformation, vacuum gasification, high-temperature dissociation, separation and purification.

## References

1. Carrère, T.; Khalid, U.; Baumann, M.; Bouzidi, M.; Allard, B. Carbon footprint assessment of manufacturing of synthetic graphite battery anode material for electric mobility applications. *J. Energy Storage* 2024, *94*, 112356.
2. Romero, A.; Urra, O.; Blecua, M.; Ocón, P.; Valenciano, J.; Trinidad, F. Effect on water consumption by metallic impurities into electrolyte of lead-acid batteries. *J. Energy Storage* 2021, *42*, 103025.
3. Qi, L.; Wang, Y.; Kong, L.; Yi, M.; Song, J.; Hao, D.; Zhou, X.; Zhang, Z.; Yan, J. Manufacturing processes and recycling technology of automotive lithium-ion battery: A review. *J. Energy Storage* 2023, *67*, 107533.
4. Yolshina, L.A.; Yolshina, V.A.; Yolshin, A.N.; Plaksin, S.V. Novel lead-graphene and lead-graphite metallic composite materials for possible applications as positive electrode grid in lead-acid battery. *J. Power Sources* 2015, *278*, 87–97.
5. Feng, B.; Long, T.; Li, R.; Ding, Y.L. Rationally constructing metallic Sn-ZnO heterostructure via in-situ Mn doping for high-rate Na-ion batteries. *Chin. Chem. Lett.* 2025, *36*, 110273.
6. Zhou, W.; Li, J.; Bian, Y.; Han, X.; Guan, R. Exploration of deep purification of aluminum alloy in vacuum based on adsorption of oxides by hydrogen bubbles. *Vacuum* 2024, *229*, 113594.
7. Wang, S.; Chen, L.; Xu, B.; Jiang, W.; Kong, L.; Yang, B.; Xiong, H.; Qu, C.; Zhang, T.; Zhang, S.; et al. Theoretical calculation and experimental investigation on vacuum gasification separation of Ag-Cu-Au ternary alloy. *J. Alloys Compd.* 2023, *948*, 169685.
8. Ghodsi, A.; Fashandi, H. Influence of photothermal nanomaterials localization within the electrospun membrane structure on purification of saline oily wastewater based on photothermal vacuum membrane distillation. *J. Environ. Manage* 2024, *366*, 121866.
9. Wan, H.; Xu, B.; Yang, B.; Zhao, J.; Dai, Y. The impurities distribution and purification efficiency of high-purity aluminum preparation by zone melting in vacuum. *Vacuum* 2020, *171*, 108839.
10. Qiu, S.; Wen, S.; Fang, M.; Zhang, L.; Gan, C.; Jiang, D.; Tan, Y.; Li, J.; Luo, X. Process parameters influence on the growth rate during silicon purification by vacuum directional solidification. *Vacuum* 2016, *125*, 40–47.
11. Ngulezhu, T.; Abdulkarim, A.S.; Rawat, S.; Singh, R.C.; Singh, P.; Singh, D.; Strzałkowski, K.; Srivastava, M. Stable lead free perovskite solar cells based on bismuth doped perovskite materials. *Chem. Phys. Impact* 2024, *9*, 100689.
12. Hu, W.; He, X.; Fang, Z.; Lian, W.; Shang, Y.; Li, X.; Zhou, W.; Zhang, M.; Chen, T.; Lu, Y.; et al. Bulk heterojunction gifts bismuth-based lead-free perovskite solar cells with record efficiency. *Nano Energy* 2019, *68*, 104362.
13. Jain, S.M.; Phuyal, D.; Davies, M.L.; Li, M.; Philippe, B.; De Castro, C.; Qiu, Z.; Kim, J.; Watson, T.; Tsoi, W.C.; et al. An effective approach of vapour assisted morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability. *Nano Energy* 2018, *49*, 614–624.