

## ПЕРЕРАБОТКА СПЛАВА Sb–Pb–Ag МЕТОДОМ ДИСТИЛЛЯЦИИ

© 2018 г. А.А. Королев, Г.И. Мальцев, К.Л. Тимофеев, В.Г. Лобанов

АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма

Статья поступила в редакцию 28.12.17 г., доработана 14.02.18 г., подписана в печать 17.08.18 г.

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания экологически безопасной, высокопроизводительной и экономичной комплексной технологии вакуумной дистилляции по переработке свинецсодержащих промпродуктов и отходов, в частности сплава, полученного при восстановлении силикатного шлака от плавки медеэлектролитного шлака (SPA) с целью получения товарных моноэлементных концентратов сурьмы, свинца и серебра. Выполнены лабораторные исследования по переработке сплава SPA и расчеты равновесных фазовых диаграмм (VLE – vapor liquid equilibrium) «температура–состав» ( $T-x$ ) для анализа поведения бинарных сплавов Sb–Pb и Pb–Ag в процессе переработки, предварительного выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов в следующих условиях:  $T = 900 \div 2100$  К,  $P = 1 \div 133$  Па,  $\tau = 8 \div 16$  ч. Изучено влияние температуры и давления в системе, продолжительности возгонки на полноту извлечения и степень разделения сурьмы, свинца и серебра из сплава SPA. При построении равновесных фазовых диаграмм VLE расчет коэффициентов активности компонентов бинарных сплавов выполнен с помощью объемной модели молекулярного взаимодействия (MIVM – molecular interaction volume model). Получена информация о влиянии температуры и глубины вакуума на степень возгонки и разделения металлов из Sb–Pb- и Pb–Ag-композиций различного состава. Рассчитаны давления насыщенного пара для Sb ( $p^* = 273,664 \div 67436,9$  Па), Pb ( $0,149 \div 485,9$  Па) и Ag ( $5,054 \cdot 10^{-5} \div 6,558$  Па) при  $T = 1073 \div 1773$  К. Показано, что высокие значения отношения давлений ( $p_{Sb}^*/p_{Pb}^* = 1832,98 \div 138,79$ ,  $p_{Pb}^*/p_{Ag}^* = 2948,16 \div 74,09$ ) и коэффициента разделения ( $\lg \beta_{Sb} = 2,099 \div 3,33$  и  $\lg \beta_{Pb} = 1,813 \div 3,944$ ) создают теоретические предпосылки для селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда последовательно сурьма и свинец обогащаются в газовой фазе ( $\beta_{Sb} > 1$ ,  $\beta_{Pb} > 1$ ), а серебро – в жидкой. Установлено, что молярная доля трудно-возгоняемых свинца/серебра в газовой фазе  $y_{Pb}/y_{Ag} = (1,55 \div 982) \cdot 10^{-3} / (36 \div 772) \cdot 10^{-3}$  увеличивается с ростом температуры  $894 \div 1601 / 1399 \div 2099$  К, давления  $1,33 \div 133$  Па и содержания металла в сплаве  $x_{Pb}/x_{Ag} = 0,9 \div 0,9999 / 0,9 \div 0,99$ . С использованием MIVM рассчитаны коэффициенты активности сурьмы  $\gamma_{Sb} = 0,832 \div 0,999$ , свинца  $\gamma_{Pb} = 0,474 \div 1,0$  и серебра  $\gamma_{Ag} = 0,331 \div 0,999$  для Sb/Pb- и Pb/Ag-сплавов состава  $0,1 \div 0,9 / 0,9 \div 0,1$  в исследованном температурном диапазоне. Практическая значимость выявленных зависимостей количества и состава продуктов возгонки полиметаллических сплавов от указанных параметров процесса обусловлена разработкой принципиальной технологии переработки сплава SPA вакуумной дистилляцией.

**Ключевые слова:** сплав, вакуумная дистилляция, сурьма, свинец, серебро.

**Королев А.А.** – гл. инженер АО «Уралэлектромедь» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 1).  
E-mail: A.Korolev@elem.ru.

**Мальцев Г.И.** – докт. техн. наук, ст. науч. сотр., гл. специалист Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь».  
E-mail: mgi@elem.ru.

**Тимофеев К.Л.** – канд. техн. наук, начальник ИЦ АО «Уралэлектромедь». E-mail: K.Timofeev@elem.ru.

**Лобанов В.Г.** – канд. техн. наук, доц., вед. специалист ИЦ АО «Уралэлектромедь». E-mail: lobanov-vl@yandex.ru.

**Для цитирования:** Королев А.А., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л., Лобанов В.Г. Переработка сплава Sb–Pb–Ag методом дистилляции. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2018. No. 6. С. 20–30.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-20-30.

*Korolev A.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G.*

### **Sb–Pb–Ag alloy processing by vacuum distillation**

The paper relevance is determined by the need to create an environmentally safe, high-performance and cost-efficient integrated vacuum distillation technology for the processing of lead-containing middling products and wastes, in particular, a Sb–Pb–Ag (SPA) alloy resulting from the recovery of silicate slag from copper anode slime melting to obtain sellable mono-element concentrates of antimony, lead and silver. Laboratory studies were carried out on SPA alloy processing with the calculations of « $T-x$ » temperature-composition VLE (vapor liquid equilibrium) diagrams to analyze the behavior of Sb–Pb and Pb–Ag binary alloys during processing, select preliminary system temperature and pressure, and assess component separation efficiency in the following conditions:  $T = 900 \div 2100$  К,  $P = 1 \div 133$  Па,  $\tau = 8 \div 16$  hours. The aim of the study was to investigate the effect of temperature and pressure in the system, the duration of sublimation on the completeness of extraction and the degree of antimony, lead and silver separation from the SPA composition. Activity coefficients of binary alloy components when constructing VLE diagrams were calculated using the MIVM (molecular interaction volume model). The information is obtained regarding the effect of temperature and vacuum level on the

degree of sublimation and separation of metals from Sb–Pb and Pb–Ag compositions of different contents. Saturated vapor pressures were calculated for Sb ( $p^* = 273.664 \div 67436.9$  Pa), Pb ( $0.149 \div 485.9$ ), Ag ( $5.054 \cdot 10^{-5} - 6.558$ ) at  $T = 1073 \div 1773$  K. It was demonstrated that the high values of the  $p_{Sb}^*/p_{Pb}^* = 1832.98 \div 138.79$ ,  $p_{Pb}^*/p_{Ag}^* = 2948.16 \div 74.09$  ratio and  $\lg \beta_{Sb} = 2.099 \div 3.33$  and  $\lg \beta_{Pb} = 1.813 \div 3.944$  separation factor create theoretical prerequisites for a selective isolation of these metals by vacuum distillation, when antimony and lead are successively enriched in the gas phase ( $\beta_{Sb} > 1$ ,  $\beta_{Pb} > 1$ ), and silver – in the liquid phase. The molar fraction of hard-to-sublimate lead/silver in the gaseous phase  $y_{Pb}/y_{Ag} = (1.55 \div 982) \cdot 10^{-3} / (36 \div 772) \cdot 10^{-3}$  is increased with rising temperature  $894 \div 1601 / 1399 \div 2099$  K, pressure  $1.33 \div 133$  Pa and metal content in the alloy  $x_{Pb}/x_{Ag} = 0.9 \div 0.9999 / 0.9 \div 0.99$ . The MIVM model was used to calculate the activity factors of antimony  $\gamma_{Sb} = 0.832 \div 0.999$ , lead  $\gamma_{Pb} = 0.474 \div 1.0$ ,  $\gamma_{Ag} = 0.331 \div 0.999$  for Sb/Pb and Pb/Ag alloys with the following composition  $0.1 \div 0.9 / 0.9 \div 0.1$  in the investigated temperature range. The found dependences of the amount and composition of polymetallic alloy sublimation products on the process parameters are important for practical application due to the development of a principal technology for SPA processing by vacuum distillation.

**Keywords:** alloy, vacuum distillation, antimony, lead, silver.

**Korolev A.A.** – Main engineer, JSC «Uralelectromed» (624091, Russia, Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma, Uspenskij av., 1).  
E-mail: A.Korolev@elem.ru.

**Maltsev G.I.** – Dr. Sci. (Eng.), Senior scientific officer, Chief specialist, Research Center of JSC «Uralelectromed».  
E-mail: mgi@elem.ru.

**Timofeev K.L.** – Cand. Sci. (Eng.), Chief, Research Center of JSC «Uralelectromed» E-mail: K.Timofeev@elem.ru.

**Lobanov V.G.** – Cand. Sci. (Eng.), Leading specialist, Research Center of JSC «Uralelectromed».  
E-mail: lobanov-vl@yandex.ru.

**Citation:** Korolev A.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G. Sb–Pb–Ag alloy processing by vacuum distillation. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 20–30 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-20-30.

## Введение

При комплексной переработке сплава, полученного при восстановлении силикатного шлака от плавки медеэлектролитного шлама, содержащего сурьму, свинец и серебро (SPA), предлагается использовать вакуумную перегонку, считающуюся одним из самых эффективных и экологически чистых методов для разделения и очистки, переработки и рафинирования различных металлов [1]. Она имеет ряд преимуществ, таких, как относительно низкое потребление энергии, короткий производственный цикл, высокая рентабельность, отсутствие подлежащих утилизации отходов, по сравнению с традиционными методами, например пирометаллургической переработкой и электролизом [2]. Теоретические предпосылки для разделения компонентов полиметаллических композиций вакуумной дистилляцией можно оценить, сравнивая величины давления насыщенных паров чистых металлов ( $p^*$ ) при заданной температуре, а также значения коэффициента разделения ( $\beta$ ) легко и трудно возгоняемых компонентов соответственно в газовой и жидкой фазах [3]. При расчете последнего показателя необходимо определить коэффициенты активности ( $\gamma$ ) компонентов сплава в зависимости от его состава и температуры системы [4].

Агрегатное состояние компонентов бинарного металлического сплава  $i-j$  при вакуумной пере-

гонке в зависимости от его состава ( $x$ ), температуры ( $T$ ) и давления ( $P$ ) в исследуемой системе можно прогнозировать с помощью равновесных фазовых диаграмм «жидкость–газ» (VLE — vapor liquid equilibrium)  $T-x$  и  $P-x$ , рассчитанных для бинарных сплавов  $i-j$ , в частности Sb–Pb и Pb–Ag, на основе молекулярной модели объемного взаимодействия (MIVM — molecular interaction volume model) [5]. При использовании MIVM задействованы координационные числа ( $Z$ ), молярные объемы ( $V_m$ ) и потенциальные энергии парного взаимодействия ( $B$ ) компонентов сплава [6].

Объективные VLE-зависимости важны для выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов сплава при вакуумной перегонке [7]. Обычно фактическое определение количества и состава продуктов дистилляции из экспериментальных данных занимает много времени и требует значительных финансовых затрат. Следовательно, теоретический расчет является альтернативным и эффективным способом получения информации о предполагаемом количественном и качественном составе получаемых продуктов при вакуумной перегонке многокомпонентных систем в составе возгонов (конденсатов) и кубовых остатков [8].

Цель работы — исследование влияния темпера-

туры и давления в системе на полноту извлечения и степень разделения сурьмы, свинца и серебра из сплава SPA, а также прогнозирование качественного и количественного составов продуктов последовательной вакуумной возгонки сурьмы и свинца из Sb—Pb—Ag-сплава посредством расчета равновесных состояний «газ—жидкость» (VLE), включая зависимости состава фаз от температуры ( $T-x$ ), с использованием MIVM.

### Методика исследований

Объект исследования — сплав, полученный при восстановлении силикатного шлака от плавки медеэлектролитного шлама следующего состава, мас. %: 49,81 Sb, 39,35 Pb, 1,888 Ag, 5,012 Cu, 1,5 As, 0,85 Sn, < 0,3 S, 0,213 Ni, 0,041 Fe и 0,004 Zn. Для проведения экспериментов со SPA изготовлена лабораторная установка, состоящая из вакуумирующей системы, нагревательной печи и системы регистрации температуры (рис. 1). Контейнером для размещения опытных образцов служил горизонтально расположенный кварцевый стакан ( $L = 1000$  мм,  $d = 68$  мм) со слабым наклоном в сторону отгоняемых продуктов, содержащий ряд защитных экранов, который закрывался резиновой пробкой с трубкой для откачки воздуха. На нижней поверхности стакана помещалась кювета из графита с навеской исходного материала ~250 г.

Дополнительное нагревательное устройство ( $L = 200$  мм) с температурами ~1103 К и ~500 К соответственно до и после выхода на режим основной печи ( $T \geq 1323$  К) предотвращало преждевременную конденсацию Sb и Pb для лучшего отделения от серебра. На краю печи при охлаждении последовательно отогнанных вначале сурьмы ( $T_{пл} \approx 903$  К) и затем свинца ( $T_{пл} \approx 603$  К) ниже температуры плавления формировался компактный слиток длиной  $L \approx 120$  мм. Визуальное наблюдение позволило зафиксировать процессы последовательного появления возгонов сурьмы и формирования слоев свинца с фазовым распределением металла по температурным зонам. Анализ возгонов 1—3 и кубового остатка выполнен атомно-абсорбционным методом на установке GBC 933AB Plus.

Расчет равновесных фазовых диаграмм VLE для бинарных сплавов Sb—Pb и Pb—Ag осуществлялся по известным методикам [9—17] с использованием MIVM и результатов ранее опубликованных работ [18, 19].

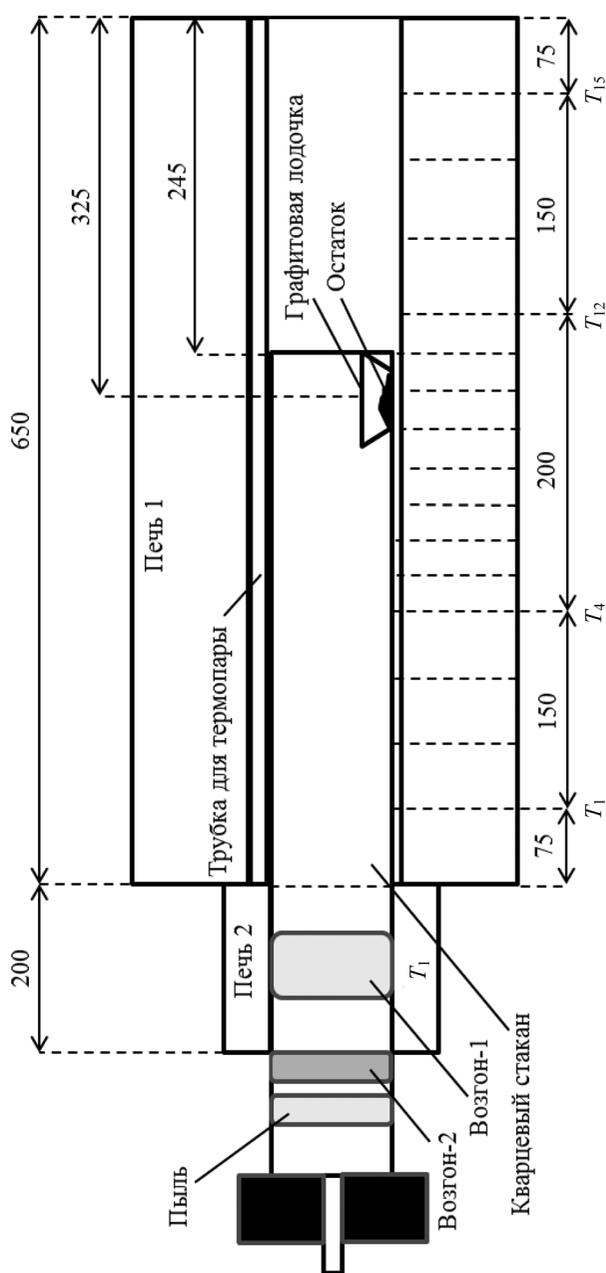


Рис. 1. Схема установки по дистилляции шлама SPA и распределение продуктов перегонки

### Результаты и их обсуждение

Необходимые для расчета фазовых диаграмм параметры Pb—Sb- и Pb—Ag-сплавов приведены в табл. 1.

Сурьма и свинец в сплавах Sb—Pb и Pb—Ag имеют высокое давление насыщенных паров ( $p^*$ ) и легко испаряются в газовую фазу, а свинец и серебро, соответственно, обладают относительно низкой величиной  $p^*$  и остаются в жидкой фазе, что

Таблица 1

Значения  $\gamma_{i/j/q}^\infty$ ,  $i$ ,  $B_{ij}$ ,  $B_{ji}$ ,  $Z_{i/j/q}$ ,  $p_{i/j/q}^*$ ,  $V_m(i/j/q)$  компонентов  $i/j/q$ -сплавов Sb–Pb и Pb–Ag

$i/j/q$ -сплав	$T, K$	$\gamma_{Pb/Ag/Sb}^\infty$		$B^{**}$				$Z^{***}$		
				Pb–Ag	Ag–Pb	Pb–Sb	Sb–Pb	Pb	Ag	Sb
Pb/Ag/ Sb	1300	1,1/1,53/1,1		0,5974	1,445	0,9517	1,099	8,9	10,6	10,82
Металл	$-A^{****}$	$-B$	$C$	$D$	$V_m = f(T)$ , см <sup>3</sup> /моль					
Pb	10130	0,985	–	11,6	19,4[1 + 1,24·10 <sup>-4</sup> ( $T - 600$ )]					
Ag	14400	0,85	–	11,7	11,6[1 + 0,98·10 <sup>-4</sup> ( $T - 234$ )]					
Sb	6500	–	–	8,495	18,8[1 + 1,3·10 <sup>-4</sup> ( $T - 904$ )]					

\*  $\gamma_{Pb/Ag/Sb}^\infty$  – коэффициенты активности бесконечно разбавленных растворов компонентов.  
 \*\*  $B_{ij} = \exp[-(\epsilon_{ij} - \epsilon_{ji})/(kT)]$ ,  $B_{ji} = \exp[-(\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij})/(kT)]$  – двоичные параметры, характеризующие потенциальную энергию парного взаимодействия элементов.  
 \*\*\*  $Z$  – координационное число жидких металлов.  
 \*\*\*\*  $\lg p^* = AT^{-1} + B \lg T + CT + D$ , где  $p^*$  – давление насыщенных паров элемента, Па;  $A, B, C$  и  $D$  – константы испарения для компонентов жидких сплавов.

Таблица 2

Расчитанные значения давления и соотношения давлений насыщенных паров Sb, Pb и Ag

$T, K$	$p_{Sb}^*$ , Па	$p_{Pb}^* \cdot 10^{-2}$ , Па	$(p_{Sb}^*/p_{Pb}^*) \cdot 10^3$
823	3,954	0,0263	15,04
873	11,205	0,126	8,912
923	28,363	0,506	5,605
973	65,257	1,76	3,708
1023	138,401	5,41	2,559
1073	273,664	14,9	1,833
$T, K$	$p_{Pb}^*$ , Па	$p_{Ag}^*$ , Па	$p_{Pb}^*/p_{Ag}^*$
1073	1,49·10 <sup>-1</sup>	5,054·10 <sup>-5</sup>	2,948·10 <sup>3</sup>
1173	8,72·10 <sup>-1</sup>	6,53·10 <sup>-4</sup>	1,335·10 <sup>3</sup>
1273	3,839	5,611·10 <sup>-3</sup>	6,842·10 <sup>2</sup>
1373	1,353·10 <sup>1</sup>	3,5·10 <sup>-2</sup>	3,866·10 <sup>2</sup>
1473	4,001·10 <sup>1</sup>	1,7·10 <sup>-1</sup>	2,354·10 <sup>2</sup>
1573	1,026·10 <sup>2</sup>	6,73·10 <sup>-1</sup>	1,525·10 <sup>2</sup>
1673	2,344·10 <sup>2</sup>	2,253	1,04·10 <sup>2</sup>
1773	4,859·10 <sup>2</sup>	6,558	7,409·10 <sup>1</sup>

создает предпосылки для последовательного разделения этих металлов вакуумной дистилляцией (табл. 2).

Для оценки возможности разделения элементов  $i$  и  $j$  бинарного сплава  $i-j$  этим методом используем рассчитанные коэффициенты активности (табл. 3) и коэффициент разделения  $\beta_i$  (табл. 4):

$$\beta_{Sb} = p_{Sb}^* \gamma_{Sb} / (p_{Pb}^* \gamma_{Pb}),$$

$$\beta_{Pb} = p_{Pb}^* \gamma_{Pb} / (p_{Ag}^* \gamma_{Ag}).$$

Значения  $\beta_{Sb,Pb} > 1$ , поскольку содержание этих металлов в газовой фазе больше, чем в жидкой ( $y_{Sb,Pb} \gg x_{Sb,Pb}$ ); Sb и Pb последовательно обогащают газовую фазу, а Pb и Ag последовательно накапливаются в жидкой фазе ( $x_{Pb,Ag} \gg y_{Pb,Ag}$ ). Таким образом, Sb–Pb–Ag-сплав разделяется на сурьму, свинец и серебро.

Коэффициенты последовательного разделения сурьмы и свинца, свинца и серебра возрастают ( $\lg \beta_{Sb} = 3,184 + 4,267$ ,  $\lg \beta_{Pb} = 1,813 + 3,944$ ) по мере снижения температуры процесса (1073÷823 К и 1773÷1073 К) и доли свинца и серебра ( $x_{Pb,Ag} = 0,9 \div 0,1$ ) в составе бинарных Sb–Pb- и Pb–Ag-сплавов, для которых содержание трудновогоняемых Pb и Ag в газовой фазе равняется

$$\gamma_{Pb} = \{1 + [p_{Sb}^* \gamma_{Sb} x_{Sb} / (p_{Pb}^* \gamma_{Pb} x_{Pb})]\}^{-1},$$

$$\gamma_{Ag} = \{1 + [p_{Pb}^* \gamma_{Pb} x_{Pb} / (p_{Ag}^* \gamma_{Ag} x_{Ag})]\}^{-1}.$$

Для построения  $T-x$ -диаграммы бинарной системы  $i-j$  используют интерактивный алгоритм различных значений  $x_i$  для определенной температуры до тех пор, пока сумма парциальных давлений не станет равной внешнему давлению [20, 21]. Подставляя соответствующие значения  $\gamma_{Sb}$ ,  $\gamma_{Pb}$ ,  $\gamma_{Ag}$ ,  $p$ ,  $p_{Sb}^*$ ,  $p_{Pb}^*$  и  $p_{Ag}^*$  при различных температурах (см. табл. 2 и 3) в уравнения [18]

$$x_i + x_j = 1, y_i + y_j = 1,$$

$$x_i = (p - p_j^* \gamma_j) / (p_i^* \gamma_i - p_j^* \gamma_j),$$

$$y_i = p_i^* \gamma_i x_i / p,$$

получаем фазовые  $T-x$ -диаграммы сплавов Sb–Pb (рис. 2, табл. 5 и 6) [22–24].

Таблица 3  
**Расчитанные значения коэффициентов активности Pb, Sb и Ag в расплаве**

T, К	$\gamma$	$x_{Pb} (Sb-Pb)$								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	$\gamma_{Pb}$	0,811	0,844	0,875	0,904	0,931	0,954	0,973	0,988	0,997
	$\gamma_{Sb}$	0,997	0,989	0,976	0,956	0,931	0,899	0,862	0,819	0,771
873	$\gamma_{Pb}$	0,822	0,853	0,883	0,910	0,935	0,957	0,975	0,989	0,997
	$\gamma_{Sb}$	0,998	0,990	0,977	0,959	0,935	0,906	0,871	0,831	0,787
923	$\gamma_{Pb}$	0,832	0,862	0,890	0,916	0,939	0,960	0,977	0,989	0,997
	$\gamma_{Sb}$	0,998	0,991	0,979	0,962	0,940	0,912	0,879	0,842	0,800
973	$\gamma_{Pb}$	0,841	0,869	0,896	0,921	0,943	0,962	0,978	0,990	0,997
	$\gamma_{Sb}$	0,998	0,991	0,980	0,964	0,943	0,917	0,887	0,852	0,812
1023	$\gamma_{Pb}$	0,849	0,876	0,902	0,925	0,946	0,965	0,979	0,991	0,998
	$\gamma_{Sb}$	0,998	0,992	0,981	0,966	0,946	0,922	0,893	0,860	0,823
1073	$\gamma_{Pb}$	0,856	0,882	0,907	0,929	0,949	0,967	0,981	0,991	0,998
	$\gamma_{Sb}$	0,998	0,992	0,982	0,968	0,949	0,926	0,899	0,868	0,832
1073	$\gamma_{Pb}$	0,474	0,534	0,600	0,672	0,748	0,822	0,890	0,948	0,986
	$\gamma_{Ag}$	0,991	0,962	0,910	0,837	0,746	0,641	0,531	0,424	0,331
1173	$\gamma_{Pb}$	0,554	0,611	0,673	0,737	0,802	0,863	0,919	0,963	0,990
	$\gamma_{Ag}$	0,993	0,969	0,930	0,874	0,802	0,719	0,630	0,542	0,462
1273	$\gamma_{Pb}$	0,627	0,680	0,735	0,791	0,845	0,896	0,940	0,972	0,993
	$\gamma_{Ag}$	0,994	0,976	0,946	0,902	0,847	0,783	0,714	0,645	0,584
1373	$\gamma_{Pb}$	0,691	0,739	0,787	0,835	0,881	0,921	0,955	0,980	0,995
	$\gamma_{Ag}$	0,996	0,982	0,959	0,927	0,885	0,839	0,788	0,740	0,700
1473	$\gamma_{Pb}$	0,748	0,790	0,831	0,872	0,908	0,942	0,968	0,986	0,997
	$\gamma_{Ag}$	0,997	0,986	0,968	0,943	0,912	0,877	0,841	0,809	0,787
1573	$\gamma_{Pb}$	0,797	0,833	0,868	0,902	0,931	0,957	0,977	0,991	0,998
	$\gamma_{Ag}$	0,997	0,989	0,976	0,958	0,935	0,911	0,889	0,870	0,864
1673	$\gamma_{Pb}$	0,839	0,870	0,899	0,927	0,950	0,970	0,985	0,994	0,999
	$\gamma_{Ag}$	0,998	0,992	0,982	0,969	0,954	0,939	0,927	0,921	0,928
1773	$\gamma_{Pb}$	0,876	0,901	0,926	0,947	0,966	0,980	0,991	0,997	1,0
	$\gamma_{Ag}$	0,999	0,994	0,987	0,979	0,969	0,962	0,958	—	—

Таблица 4  
**Расчитанные значения коэффициента разделения Sb и Pb ( $lg\beta_{Sb}$ ), Ag и Pb ( $lg\beta_{Pb}$ )**

$x_{Pb}$	$lg\beta_{Sb}$						$x_{Pb}$	$lg\beta_{Pb}$					
	823 К	873 К	923 К	973 К	1023 К	1073 К		1073 К	1273 К	1473 К	1573 К	1673 К	1773 К
0,1	4,267	4,034	3,828	3,643	3,478	3,330	0,1	3,150	2,635	2,246	2,086	1,942	1,813
0,2	4,246	4,015	3,809	3,626	3,462	3,314	0,2	3,215	2,678	2,275	2,108	1,960	1,827
0,3	4,225	3,994	3,790	3,608	3,445	3,298	0,3	3,289	2,726	2,305	2,132	1,979	1,842
0,4	4,202	3,973	3,770	3,589	3,427	3,281	0,4	3,375	2,778	2,337	2,157	1,998	1,855
0,5	4,177	3,950	3,749	3,569	3,408	3,263	0,5	3,472	2,834	2,369	2,181	2,015	1,868
0,6	4,152	3,926	3,726	3,548	3,388	3,244	0,6	3,578	2,894	2,402	2,204	2,031	1,878
0,7	4,125	3,901	3,703	3,527	3,368	3,225	0,7	3,695	2,955	2,432	2,224	2,043	1,884
0,8	4,096	3,874	3,679	3,504	3,347	3,206	0,8	3,820	3,013	2,457	2,240	2,050	1,889
0,9	4,066	3,847	3,653	3,480	3,324	3,184	0,9	3,944	3,066	2,474	2,246	2,049	1,892

Из рис. 2 следует, что диапазон температур жидкой и газовой фаз уменьшается по мере снижения давления в системе, что указывает на благоприятное влияние низкого давления на разделение Sb и Pb, Pb и Ag.

Расчетом установлено, что с ростом остаточного содержания трудновозгоняемых свинца и серебра в составе бинарных сплавов Sb—Pb и Pb—Ag ( $x_{Pb} = 0,9 \div 0,9999$ ,  $x_{Ag} = 0,9 \div 0,99$ ), давления (1,33÷133,0 Па) и температуры процесса (894÷1601 К и 1399÷2099 К)

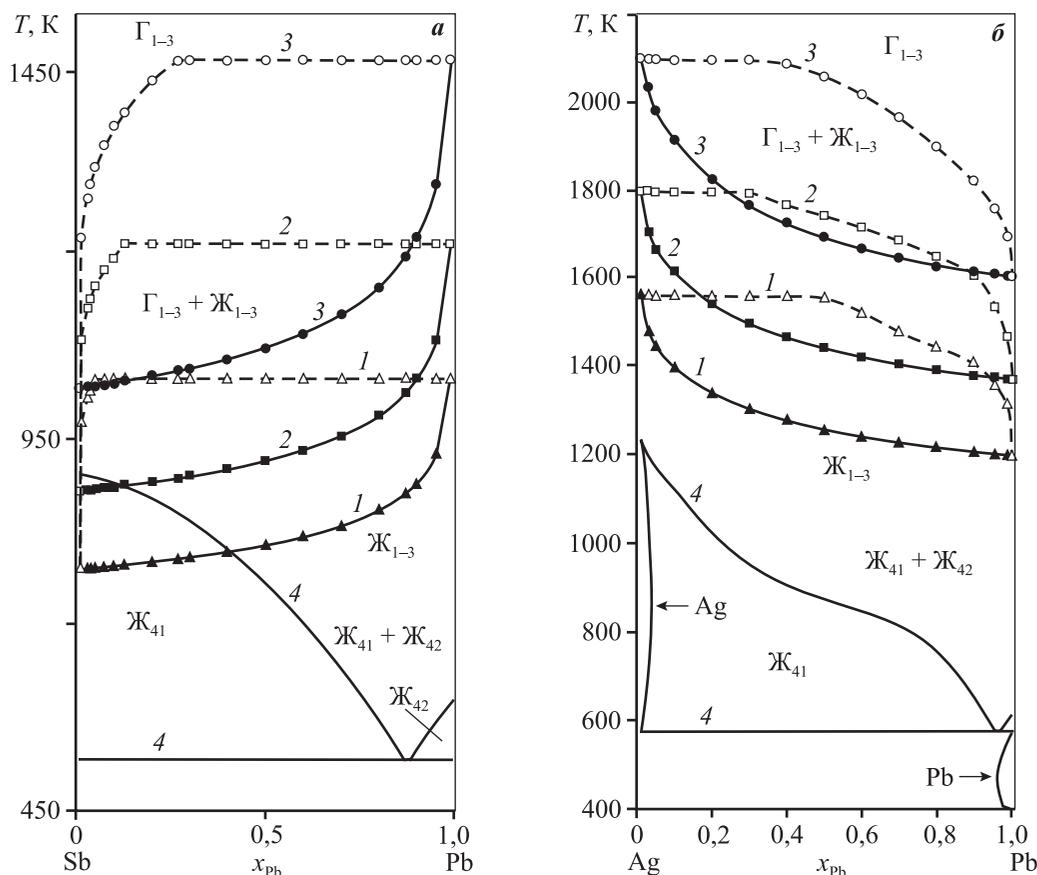


Рис. 2. Фазовые  $T$ - $x$ -диаграммы сплавов Sb—Pb (а) и Pb—Ag (б) [25]  
 $P$ , Па: 1,33 (1), 13,33 (2), 133,3 (3) и 98000 (4)

Таблица 5

Расчитанные значения  $\gamma_{Sb}$ ,  $\gamma_{Pb}$ ,  $T_{liq}$ ,  $y_{Pb}$  Sb—Pb-сплава для  $T$ - $x$ -диаграмм

$P$ , Па	$x_{Pb}$	0,90	0,95	0,96	0,97	0,99	0,995	0,999	0,9999
1,33	$T_{liq}$ , К	894	932	946	963	1034	1079	1160	1196
	$\gamma_{Pb}$	0,997	0,999	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	$\gamma_{Sb}$	0,792	0,790	0,7895	0,789	0,788	0,796	0,811	0,817
	$y_{Pb} \cdot 10^{-3}$	1,55	4,68	6,59	10,11	50,8	125,5	569,9	940,0
13,3	$T_{liq}$ , К	1034	1086	1103	1126	1216	1269	1344	1369
	$\gamma_{Pb}$	0,998	0,999	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	$\gamma_{Sb}$	0,825	0,816	0,818	0,820	0,825	0,831	0,840	0,843
	$y_{Pb} \cdot 10^{-3}$	4,6	13,7	18,9	28,9	126,6	271,9	719,5	970,0
133,0	$T_{liq}$ , К	1225	1296	1319,5	1350,3	1464	1519	1583	1601
	$\gamma_{Pb}$	0,998	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	$\gamma_{Sb}$	0,856	0,850	0,852	0,854	0,858	0,862	0,867	0,869
	$y_{Pb} \cdot 10^{-3}$	13,1	37,3	51,0	75,4	271,9	469,1	841,4	982,0

количество Pb и Ag, переходящих в газовую фазу, увеличивается:  $y_{Pb} = 1,55 \cdot 10^{-3} \div 0,982$ ,  $y_{Ag} = 36 \cdot 10^{-3} \div 0,772$ . Отсюда следует, что при давлении ~1 Па и температуре не выше 894/1399 К в равновесной системе Sb—Pb—Ag возможно получение дистилляцией Sb- и Pb-конденсатов, содержащих в качестве примеси ~0,2 и 3,6 мол.% Pb и Ag при содержании свинца и серебра в остатке не выше 90 мол.%. Для получения более чистых Sb- и Pb-

конденсатов необходимо повысить содержание сурьмы и свинца в остатках (>10 мол.%) или увеличить глубину вакуума ( $P < 1$  Па), что приведет к снижению температуры возгонки:  $T < 894$  К и  $T < 1399$  К соответственно.

Параметры опытов по разделению компонентов SPA и состав продуктов возгонки представлены в табл. 7 и 8.

Влияние температуры ( $T = 1073 \div 1373$  К) на сте-

Таблица 6  
Рассчитанные значения  $T_{liq}$ ,  $y_{Ag}$  Pb—Ag сплава для  $T$ - $x$ -диаграмм

$P$ , Па	$x_{Ag}$	0,90	0,95	0,96	0,97	0,99
1,33	$T_{liq}$ , К	1399	1445	1474	1496	1565
	$y_{Ag} \cdot 10^{-3}$	36	80	125	173	454
13,3	$T_{liq}$ , К	1617	1666	1707	1732	1799
	$y_{Ag} \cdot 10^{-3}$	80	149	237	313	625
133,0	$T_{liq}$ , К	1916	1980	2018	2034	2099
	$y_{Ag} \cdot 10^{-3}$	169	301	411	514	772

Таблица 7  
Параметры процессов разделения компонентов сплава SPA в течение 8 ч

№ опыта	Сырье	$m$ , г	Продукт	$m$ , г/%	$T$ , К	$P$ , Па	Извлечено из материала, %
1	SPA	274,14	Возгоны	135,44/85,88	1373	13,3	89,2 Sb, 99,94 Pb, 1,16 Ag
			Остаток	38,70/14,12			
2	SPA	205,33	Возгоны	175,37/85,41	1273	13,3	88,2 Sb, 96,8 Pb, 0,48 Ag
			Остаток	29,96/14,59			
3	SPA	259,84	Возгоны	202,66/77,99	1173	13,3	79,8 Sb, 91,8 Pb, 0,39 Ag
			Остаток	57,18/22,01			
4	SPA	276,51	Возгоны	80,24/29,02	1073	13,3	29,7 Sb, 13,8 Pb, 0,084 Ag
			Остаток	196,27/70,98			
5	Остаток-4	195,35	Возгоны	24,37/12,47	1073	13,3	30,4 Sb, 16,4 Pb, 0,068 Ag
			Остаток	170,98/87,53			
6	SPA	270,52	Возгоны	65,30/24,14	1173	133	24,4 Sb, 27,4 Pb, 0,031 Ag
			Остаток	205,22/75,86			
7	SPA	271,21	Возгоны	137,28/50,62	1273	133	59,2 Sb, 48,7 Pb, 0,35 Ag
			Остаток	133,93/49,38			
8	SPA	251,65	Возгоны	210,22/83,54	1373	133	85,1 Sb, 99,5 Pb, 1,64 Ag
			Остаток	41,43/16,46			
9	Остаток-6	204,11	Возгоны	24,24/6,98	1173	133	8,1 Sb, 13,25 Pb, 0,005 Ag
			Остаток	189,87/93,02			
10	SPA	260,02	Возгоны	229,76/88,36	1373	1,33	92,9 Sb, 99,98 Pb, 2,645 Ag
			Остаток	30,26/11,64			

пень извлечения металлов из сплава SPA при постоянных давлении ( $P = 13,3 \div 133,0$  Па) и продолжительности процесса ( $\tau = 8$  ч) прослеживается в опытах 1–4 и 6–8: с ростом температуры возрастает переход в газовую фазу компонентов Sb, Pb и Ag в пределах, %: 24,4–89,2, 13,8–99,9 и 0,031–1,64. При увеличении продолжительности возгонки дополнительно на 8 ч из кубовых остатков (оп. 6 и 4) состава, %: 49,84 и 49,33 Sb; 37,6 и 47,79 Pb; 2,71 и 3,075 Ag, дополнительно испаряются Sb, Pb и Ag, %: 8,1–30,4, 13,25–16,4 и 0,005–0,068. Максимальное извлечение компонентов из сплава SPA выявлено при  $T = 1373$  К и  $P = 1,33$  Па, %: 92,9 Sb, 99,98 Pb и 2,645 Ag. Содержание соответствующих элементов (Sb/Pb/Ag, %) в полученных продуктах дистилляции следующее: возгоны —  $48 \div 92 / 6 \div 45 / 0,003 \div 0,06$ ; кубовый остаток —  $30 \div 49 / 0,2 \div 47 / 3 \div 16$ .

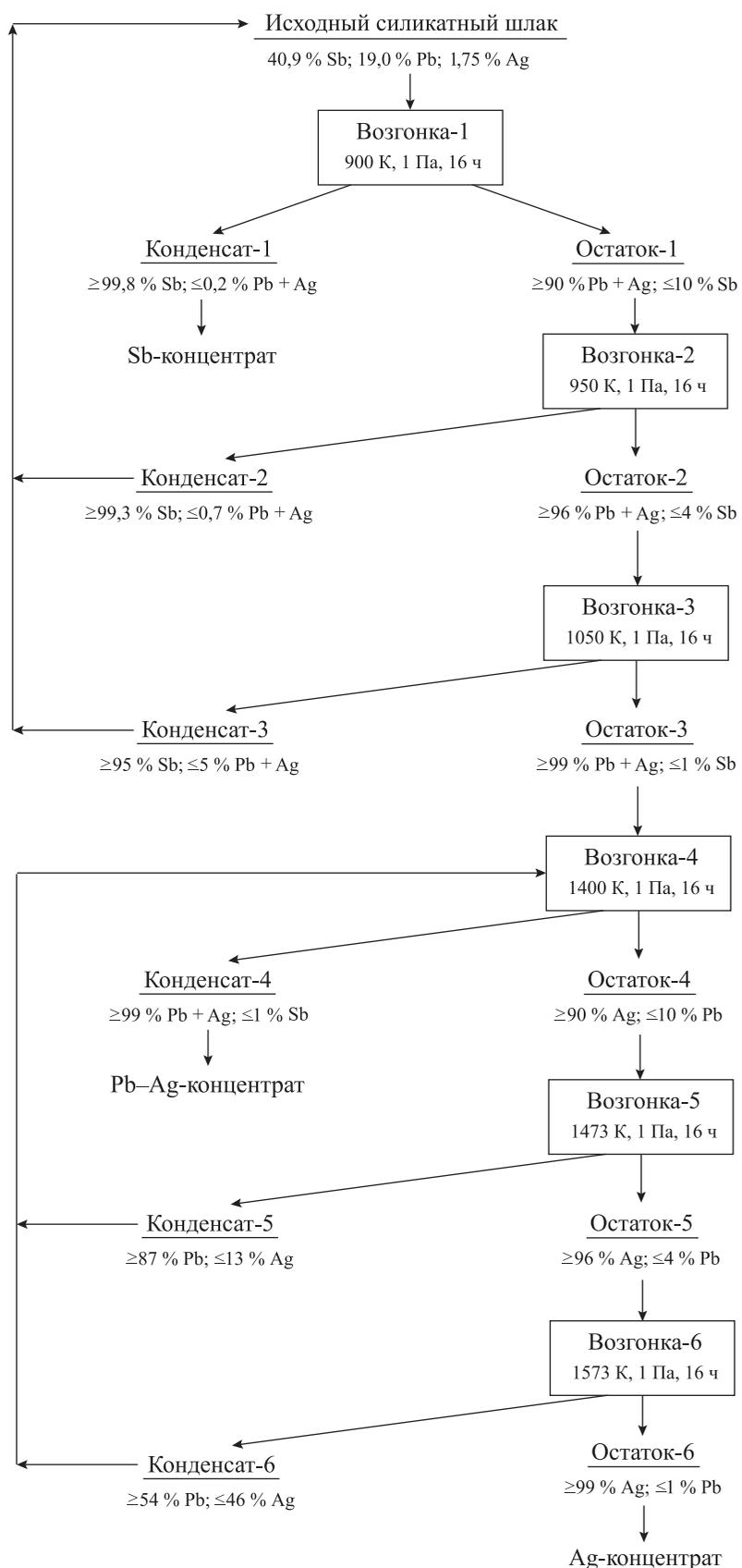
Полученные экспериментальные данные в целом соответствуют показателям равновесных фазовых диаграмм «жидкость–газ» для бинарных сплавов Sb–Pb и Pb–Ag, рассчитанных по молекулярной модели объемного взаимодействия (см. рис. 2, табл. 5 и 6). В частности, с ростом температуры и давления в системе содержание в газовой фазе трудновозгоняемых компонентов свинца и серебра в сплавах Sb–Pb и Pb–Ag соответственно увеличивается, снижая чистоту получаемых сурьмяных и свинцовых конденсатов.

Предложен способ переработки SPA вакуумной перегонкой с содержанием макрокомпонентов (10–90 мас.% Sb и Pb) (рис. 3). Исходная композиция состава, мас.%: 40,9 Sb, 19,0 Pb и 1,75 Ag, может быть дистиллирована в шести последовательных операциях: при давлении ~1 Па и температурах ~900/950/1050 К на первом этапе получено ~99,8 мол.% Sb-концентрата (~0,2 мол.% Pb + Ag) и ~99 мол.% Pb–Ag-остатка (~1,0 мол.% Sb), который на втором этапе также трижды возгоняется при  $T \sim 1400, 1473$  и  $1573$  К с образованием Pb–Ag-концентрата (~95 мол.% Pb + Ag) и Ag–Pb-концентрата (~99 мол.% Ag и ~1 мол.% Pb). Промежуточные конденсаты 2–3 и 5–6 возвращают на повторные операции со свежими порциями шлама SPA и остатка-3 соответственно.

Многоступенчатая схема переработки Sb–Pb–Ag-композиций (см. рис. 3) демонстрирует потенциальные возможности метода вакуумной дистилляции, позволяющего получать продукты возгонки заданного состава путем выбора соответствующих оптимальных значений температуры и давления в системе.

Таблица 8  
Состав продуктов (мас.%) разделения компонентов сплава SPA

№ опыта	Продукт	Sb	Pb	Ag	As	Cu
1	SPA	49,81	39,35	1,888	1,5	5,012
	Возгон-2	68,10	28,31	0,026	2,0	0,002
	Возгон-3	27,74	1,51	< 0,002	69,6	< 0,002
	Остаток	37,99	0,16	16,304	0,2	36,457
2	Возгон-1	42,28	55,59	0,016	0,163	0,002
	Возгон-2	59,81	30,25	< 0,002	0,5	< 0,002
	Возгон-3	21,51	1,11	< 0,002	77,0	< 0,002
	Остаток	40,38	0,18	15,048	< 0,1	33,173
3	Возгон-1	64,19	33,70	0,015	0,3	< 0,002
	Возгон-2	75,83	21,76	< 0,002	0,5	< 0,002
	Возгон-3	17,86	0,26	< 0,002	79,49	< 0,002
	Остаток	45,79	14,75	9,573	< 0,1	22,752
4	Возгон-1	31,15	65,64	0,011	< 0,1	< 0,002
	Возгон-2	94,38	2,90	< 0,002	1,0	< 0,002
	Возгон-3	32,73	0,33	< 0,002	65,5	< 0,002
	Остаток	49,33	47,79	3,075	0,3	8,019
5	Остаток-4	49,33	47,79	3,075	0,3	8,019
	Возгон-1	42,71	55,53	0,010	< 0,1	< 0,002
	Возгон-2	88,59	9,45	< 0,002	1,3	< 0,002
	Возгон-3	76,93	5,20	< 0,002	17,0	< 0,002
6	Остаток	39,22	45,65	3,568	< 0,1	8,498
	SPA	49,81	39,35	1,888	1,5	5,012
	Возгон-1	49,66	47,11	< 0,002	0,3	< 0,002
	Возгон-2	90,54	6,74	0,003	1,4	< 0,002
7	Возгон-3	51,30	1,29	< 0,002	45,1	< 0,002
	Остаток	49,62	37,67	2,71	0,3	7,321
	Возгон-2	93,19	6,30	0,014	< 0,1	< 0,002
	Возгон-3	66,17	1,46	0,003	29,7	< 0,002
8	Остаток	41,18	40,91	5,005	< 0,1	10,374
	Возгон-1	53,58	44,66	0,040	0,4	< 0,002
	Возгон-2	50,67	46,75	0,023	0,7	< 0,002
	Возгон-3	26,71	0,87	0,003	71,2	< 0,002
9	Остаток	45,22	1,18	14,510	0,2	32,663
	Остаток-6	49,62	37,67	2,71	0,3	7,321
	Возгон-1	41,02	56,67	< 0,002	0,2	0,003
	Возгон-2	90,10	5,48	< 0,002	2,2	< 0,002
10	Возгон-3	82,70	3,72	< 0,002	12,2	< 0,002
	Остаток	49,02	35,13	3,863	0,2	9,366
	SPA	49,81	39,35	1,888	1,5	5,012
	Возгон-1	11,07	87,44	0,074	< 0,1	0,003
10	Возгон-2	64,64	33,27	0,007	1,2	< 0,002
	Возгон-3	24,82	3,36	0,004	71,04	0,002
	Остаток	30,43	0,07	15,945	< 0,1	45,226



**Рис. 3.** Схема переработки Sb–Pb–Ag-композиций  
Содержания компонентов приведены в мол.%

## Выводы

1. В интервале температур 1073—1773 К рассчитаны давления насыщенного пара для Sb, Pb и Ag, равные соответственно  $p^* = 273,664 \div 67436,9$  Па,  $0,149 \div 485,9$  Па и  $5,054 \cdot 10^{-5} \div 6,558$  Па. Высокие значения отношения  $p_{\text{Sb}}^*/p_{\text{Pb}}^* = 1832,98 \div 138,79$  и  $p_{\text{Pb}}^*/p_{\text{Ag}}^* = 2948,16 \div 74,09$ , а также коэффициента разделения  $\lg \beta_{\text{Sb}} = 2,099 \div 3,33$  и  $\lg \beta_{\text{Pb}} = 1,813 \div 3,944$  создают теоретические предпосылки для селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда последовательно сурьма и свинец обогащаются в газовой фазе ( $\beta_{\text{Sb}} > 1$ ,  $\beta_{\text{Pb}} > 1$ ), а серебро ( $\beta_{\text{Ag}} < 1$ ) — в жидкой.

2. На основе объемной модели молекулярного взаимодействия рассчитаны коэффициенты активности с отрицательными отклонениями от идеальности ( $\gamma_{\text{Me}} \leq 1$ ) для сурьмы  $\gamma_{\text{Sb}} = 0,832 \div 0,999$ , свинца  $\gamma_{\text{Pb}} = 0,474 \div 1,0$  и серебра  $\gamma_{\text{Ag}} = 0,331 \div 0,999$  при содержании компонентов  $x_{\text{Me}} = 0,1 \div 0,9$  в бинарных сплавах Sb—Pb ( $T = 823 \div 1073$  К) и Pb—Ag ( $T = 1073 \div 1773$  К).

3. Анализ равновесных фазовых  $T$ — $x$ -диаграмм (VLE) показал, что с ростом остаточного содержания трудновозгоняемых свинца и серебра в составе бинарных сплавов Sb—Pb и Pb—Ag ( $x_{\text{Pb}} = 0,9 \div 0,9999$ ,  $x_{\text{Ag}} = 0,9 \div 0,99$ ), давления (1,33—133,0 Па) и температуры процесса (894—1601 К и 1399—2099 К) количество Pb и Ag, переходящих в газовую фазу, увеличивается ( $y_{\text{Pb}} = 1,55 \cdot 10^{-3} - 0,982$ ,  $y_{\text{Ag}} = 36 \cdot 10^{-3} - 0,772$ ). Следовательно, при давлении  $\sim 1$  Па и температуре не выше 894 и 1399 К в равновесной системе Sb—Pb—Ag возможно получение дистилляцией Sb- и Pb-конденсатов, содержащих в качестве примеси  $\sim 0,2$  и  $3,6$  мол.% Pb и Ag при концентрациях свинца и серебра в остатке не более 90 мол. %.

4. Полученные экспериментальные данные по возгонке SPA в целом соответствуют показателям равновесных фазовых диаграмм «жидкость—газ» для бинарных сплавов Sb—Pb и Pb—Ag, рассчитанных по молекулярной модели объемного взаимодействия. В частности, с ростом температуры и давления в системе содержание в газовой фазе трудновозгоняемых компонентов свинца и серебра в сплавах Sb—Pb и Pb—Ag соответственно увеличивается, снижая чистоту получаемых сурьмяных и свинцовых конденсатов.

5. Предложен принципиальный способ переработки SPA вакуумной перегонкой, предусма-

тривающий многоступенчатую последовательную дистилляцию Sb—Pb—Ag-сплава:

— на первом этапе возгонка преимущественно сурьмы при температурах  $\sim 900$ ,  $950$  и  $1050$  К с получением  $\sim 99,8$  мол.% Sb-конденсата ( $\sim 0,2$  мол.% Pb) и  $\sim 99$  мол.% Pb-остатка ( $\sim 1,0$  мол.% Sb,  $\sim 0,05$  мол.% Ag);

— на втором этапе возгонка Pb-остатка при  $T \sim 1400$ ,  $1473$  и  $1573$  К с образованием Pb-конденсата ( $\sim 95$  мол.% Pb,  $\sim 4$  мол.% Ag,  $\sim 1$  мол.% Sb) и Ag-концентрата ( $\sim 99$  мол.% Ag,  $\sim 1$  мол.% Pb).

## Литература/References

1. *Berman A.* Total pressure measurements in vacuum technology. 1-st ed. N.Y.: Academic Press, 1985.
2. *Winkler O., Bakish R.* Vacuum metallurgy. Amsterdam: Elsevier Sci. Ltd., 1971.
3. *Jia G.-b., Yang B., Liu D.-c.* Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2013. Vol. 23. Iss. 6. P. 1822—1831.
4. *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. P. 127—134.
5. *Dai Y.N.* Vacuum metallurgy of nonferrous metals. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
6. *Yang B., Kong L.-x., Xu B.-q., Liu D.-c., Dai Y.-N.* Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2015. Vol. 25. Iss. 4. P. 1315—1324.
7. *Liu D.C., Yang B., Wang F., Yu Q.C., Wang L., Dai Y.N.* Research on the removal of impurities from crude nickel by vacuum distillation. *Phys.Proc.* 2012. Vol. 32. P. 363—371.
8. *Dai Y.N., Yang B.* Non-ferrous metals and vacuum metallurgy. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.
9. *Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M.* Introduction to chemical engineering thermodynamics. N.Y.: McGraw-Hill, 2001.
10. *Tao D.P.* A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys. *Thermochim. Acta.* 2000. Vol. 363. Iss. 1-2. P. 105—113.
11. *Poizeau S., Kim H.J., Newhouse J.M., Spatocco B.L., Sadoway D.R.* Determination and modeling of the thermodynamic properties of liquid calcium—antimony alloys. *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 76. P. 8—15.
12. *Newhouse J.M., Poizeau S., Kim H., Spatocco B.L., Sadoway D.R.* Thermodynamic properties of calcium—magnesium alloys determined by emf measurements. *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 91. P. 293—301.
13. *Miyazaki N., Adachi N., Todaka Y., Miyazaki H., Nishi-*

- no Y. Thermoelectric property of bulk CaMgSi intermetallic compound. *J. Alloys and Compd.* 2017. Vol. 691. P. 914—918.
14. Gerold V. Materials science and technology: A comprehensive treatment. Vol. 1. Structure of solids. Weinheim: VCH, 1993.
  15. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Geiser M., Kelley K.K. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. Metals Park. Ohio: Amer. Soc. for Metals, 1973.
  16. Kong X., Yang B., Xiong H., Kong L., Xu B. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2014. Vol. 24. Iss. 6. P. 1946—1950.
  17. Yang H.W., Yang B., Xu B.Q., Liu D.C., Tao D.P. Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation of Pb-based alloys. *Vacuum.* 2012. Vol. 86. Iss. 9. P. 1296—1299.
  18. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Равновесные системы «газ—жидкость» для сплава Pb—Sb при вакуумной дистилляции. Вестник ПНИПУ. *Машиностроение, материаловедение.* 2017. No. 3. С. 75—99. Korolev A.A., Krajuhin S.A., Mal'cev G.I. Equilibrium «gas-liquid» systems for the Pb—Sb alloy under vacuum distillation. *Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie.* 2017. No. 3. P. 75—99 (In Russ.).
  19. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Фазовые равновесия в системе Pb—Ag при пирометаллургической возгонке. Вестник ЮУрГУ. *Металлургия.* 2017. No. 2. С. 22—33. Korolev A.A., Krajuhin S.A., Mal'cev G.I. Phase equilibria in the Pb-Ag system in pyrometallurgical distillation. *Vestnik YuUrGU. Metallurgiya.* 2017. No. 2. P. 22—33 (In Russ.).
  20. Zhao J.Y., Yang H.W., Nan C.B., Yang B., Liu D.C., Xu B.-q. Kinetics of Pb evaporation from Pb—Sn liquid alloy in vacuum distillation. *Vacuum.* 2017. Vol. 141. P. 10—14.
  21. Kong L.-x., Xu J., Xu B.-q., Xu S., Yang B. Vapor—liquid phase equilibria of binary tin—antimony system in vacuum distillation: experimental investigation and calculation. *Fluid Phase Equilibria.* 2016. Vol. 415. P. 176—183.
  22. Nan C.B., Yang H.W., Yang B., Liu D., Xiong H. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria: separation of Bi from Sn by vacuum distillation. *Vacuum.* 2017. Vol. 135. P. 109—114.
  23. Song B., Xu N., Jiang W., Yang B., Chen X., Xu B., Kong L., Liu D., Dai Y. Study on azeotropic point of Pb—Sb alloys by abinitio molecular dynamic simulation and vacuum distillation. *Vacuum.* 2016. Vol. 125. P. 209—214.
  24. Zhang C., Jiang W.L., Yang B., Liu D.C., Xu B.Q., Yang H.W. Experimental investigation and calculation of vapor—liquid equilibria for Cu—Pb binary alloy in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilibria.* 2015. Vol. 405. P. 68—72.
  25. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. М.: Машиностроение, 1996. Lyakishev N.P. Phase diagrams of binary metallic systems. Moscow: Mashinostroenie, 1996 (In Russ.).