



# Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



## Равновесные фазовые диаграммы сплава Zn–Ag

Алексей Королев<sup>1, a</sup>, Геннадий Мальцев<sup>1, b, \*</sup>, Константин Тимофеев<sup>2, c</sup>, Владимир Лобанов<sup>3, d</sup>

<sup>1</sup> Акционерное общество «Уралэлектромедь», пр. Успенский, 1, г. Верхняя Пышма, 624091, Россия

<sup>2</sup> Технический университет УГМК, пр. Успенский, 3, г. Верхняя Пышма, 624091, Россия

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия

<sup>a</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0338-9774>, [gennadymaltsev@mail.ru](mailto:gennadymaltsev@mail.ru), <sup>b</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>, [mgi@elem.ru](mailto:mgi@elem.ru),

<sup>c</sup> <https://orcid.org/0000-0002-9525-6476>, [K.Timofeev@elem.ru](mailto:K.Timofeev@elem.ru), <sup>d</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6450-8434>, [lobanov-vl@yandex.ru](mailto:lobanov-vl@yandex.ru)

### ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 661.852 : 669.643 : 66.048.1–982

История статьи:

Поступила: 03 мая 2018

Рецензирование: 25 мая 2018

Принята к печати: 21 июня 2018

Доступно онлайн: 15 сентября 2018

Ключевые слова:

Диаграмма

Модель

Вакуум

Сплав

Дистилляция

Цинк

Серебро

Разделение

Концентрат

### АННОТАЦИЯ

**Объект исследования:** при рафинировании черного свинца от примесей металлическим цинком на поверхности жидкого расплава образуется серебристая пена (СП), содержащая свинец, цинк и серебро. Для разделения компонентов СП возможно применение вакуумной перегонки, являющейся одной из самых экологически безопасных и высокопроизводительных технологий в пирометаллургии. Предварительный анализ поведения полиметаллических сплавов в процессе дистилляции, в частности 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), например, температура–состав ( $T-x$ ) и давление–состав ( $P-x$ ). **Цель работы:** расчет равновесных состояний «газ–жидкость», соотношения жидкой ( $x$ ) и газовой ( $y$ ) фаз при заданных значениях температуры ( $T$ ) и давления ( $P$ ) для бинарного Zn–Ag сплава при вакуумной перегонке СП. **Используемые методы и подходы:** при построении VLE коэффициенты активности компонентов Zn–Ag сплава вычислены согласно объемной модели молекулярного взаимодействия molecular interaction volume model (MIVM). **Новизна:** получена оригинальная информация о влиянии температуры и остаточного давления в системе на степень возгонки и разделения металлов из Zn–Ag сплавов переменного состава. **Основные результаты:** определены величины давления насыщенного пара ( $P_a$ ) для цинка  $P_{Zn}^* = 5.79 \cdot 10^{-2} \dots 3.104 \cdot 10^4$  и серебра  $P_{Ag}^* = 5.25 \cdot 10^{-9} \dots 5.1 \cdot 10^{-5}$  при  $T = 823 \dots 1073$  К. Большие различия в величинах  $P_{Zn}^*$  и  $P_{Ag}^*$  обуславливают высокие значения коэффициента разделения  $\log \beta_{Zn} = 8.32 \dots 12.18$  и предполагают возможность отдельного выделения возгонкой цинка в газовую фазу ( $\beta_{Zn} > 1$ ) и концентрирование серебра в жидкой фазе. Увеличение содержания мольных долей серебра в составе сплава от 0.1 до 0.9 и температуры системы с 823 до 1073 К приводят к росту мольной доли серебра в газовой фазе с  $1 \cdot 10^{-15}$  до  $8.5 \cdot 10^{-7}$ . Для равновесного состояния жидкой и газовой фаз системы Zn–Ag рассчитаны величины термодинамических функций:  $G_m^E = 0.08 \dots 1.36$  кДж/моль;  $-H_m^E = 1.52 \dots 5.73$  кДж/моль;  $S_m^E = 1.57 \dots 5.38$  Дж/моль · К. **Практическая значимость:** равновесные фазовые диаграммы VLE Zn–Ag сплава используют на предварительных этапах проектирования опытно-промышленного оборудования для технологии вакуумной перегонки, а также для выбора диапазонов температуры и давления в системе с целью получения Zn- и Ag-содержащих продуктов заданного состава.

**Для цитирования:** 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.

## Введение

При очистке черного свинца от примесей металлическим цинком на поверхности жидкого расплава образуется серебристая пена (СП),

содержащая свинец, цинк и серебро. Для разделения компонентов СП возможно применение вакуумной перегонки, являющейся одной из самых экологически безопасных и высокопроизводительных технологий в пирометаллургии [1, 2]. Предварительный анализ поведения полиметаллических сплавов в процессе дистилляции, в частности состав продуктов возгонки и степень разделения компонентов сплава при заданных

\*Адрес для переписки

Мальцев Геннадий Иванович, д.т.н., с.н.с.  
 Акционерное общество «Уралэлектромедь»  
 пр. Успенский, 1,  
 624091, г. Верхняя Пышма, Россия  
 Тел.: 8-922-144-60-65, e-mail: [mgi@elem.ru](mailto:mgi@elem.ru)



значениях температуры и давления, осуществляют с помощью рассчитанных равновесных фазовых диаграмм *VLE* (*vapor liquid equilibrium*), например, температура–состав «*T-x*» и давление–состав «*P-x*». Возможность разделения компонентов сплавов методом возгонки обусловлена различием в давлении насыщенных паров чистых металлов (*P\**) при одинаковой температуре и характеризуется коэффициентами разделения ( $\beta$ ) при распределении металлов между газовой и жидкой фазами [3]. Для определения  $\beta$  необходимо рассчитать коэффициенты активности компонентов ( $\gamma_i, \gamma_j$ ) в зависимости от температуры и состава сплава [4] с использованием соответствующей модели *MIVM* [5]. При расчете используют значения координационных чисел (*Z*), молярных объемов ( $V_m$ ) и потенциальных энергий парного взаимодействия (*B*) компонентов сплава [6]. Диаграммы *VLE* помогают выявить вероятностные диапазоны температуры и давления процесса дистилляции, соответствующие заданной степени разделения металлов из состава исходного сплава и составу образующихся продуктов возгонки – конденсату и кубовому остатку [7, 8].

Цель работы заключалась в исследовании влияния температуры и давления в системе на полноту извлечения и степени разделения цинка и серебра из состава СП, а также прогнозирования качественного и количественного состава фаз вакуумной возгонки компонентов Zn-Ag сплава посредством расчета равновесных диаграмм «жидкость–газ», учитывающих зависи-

мость состава образующихся продуктов возгона от температуры (*T-x*) с применением *MIVM*.

### Методика исследований

Расчет значений давления насыщенных паров чистых металлов Zn, Ag при температуре *T* ( $P_{Zn,Ag}^*$ ); коэффициентов активности Zn, Ag в жидкой фазе ( $\gamma_{Zn,Ag}$ ), в том числе для бесконечно разбавленных растворов ( $\gamma_{Zn,Ag}^\infty$ ), приданных температуре, давлению и мольной доли металлов в жидкой ( $x_{Zn,Ag}$ ) и газовой ( $y_{Zn,Ag}$ ) фазах; коэффициентов разделения Zn и Ag ( $\beta$ ); потенциальных энергий парного взаимодействия ( $B_{Zn-Ag}, B_{Ag-Zn}$ ); координационных чисел жидких металлов ( $Z_{Zn,Ag}$ ); констант испарения для Zn и Ag из сплавов Zn-Ag (*A, B, C, D*); термодинамических параметров для границы раздела фаз «жидкость–газ» Zn-Ag сплава ( $G_m^E, H_m^E, S_m^E$ ) выполнен в соответствии с методиками [9–16], использующими модель *MIVM*.

Для выполнения опытных исследований на лабораторной установке были приготовлены Zn-Ag сплавы различного состава, в которых мольные доли компонентов ( $x_{Zn,Ag}$ ) изменялись от 0.1 до 0.9. Методика проведения экспериментов по вакуумной возгонке изложена ранее в работах [17, 18].

### Результаты и их обсуждение

Исходные характеристики Zn-Ag сплава приведены в табл. 1.

Таблица 1

Table 1

Значения параметров  $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty, B_{ij}, B_{ji}, Z_p, Z_p^*, p_i^*, p_j^*, V_{m(i,j)}$  сплава Zn-Ag  
 Parameter values  $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty, B_{ij}, B_{ji}, Z_p, Z_p^*, p_i^*, p_j^*, V_{m(i,j)}$  Zn-Ag alloy

<i>i-j</i> сплав	<i>T</i> , К	$\gamma_{Zn}^\infty / \gamma_{Ag}^\infty$		<i>B</i>		<i>Z</i>	
				$B_{Zn-Ag}$	$B_{Ag-Zn}$	Zn	Ag
Zn/Ag	1300	1.03/1.53		0.5236	1.395	11.04	10.61
Металл	<i>-A</i>	<i>-B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	$V_m = f(T)$ , см <sup>3</sup> /моль		
Zn	6620	1.255	–	14.465	9.2[1 + 2.065 · 10 <sup>-4</sup> ( <i>T</i> -273)]		
Ag	14 400	0.85	–	11.7	11.6[1 + 0.98 · 10 <sup>-4</sup> ( <i>T</i> -234)]		

Цинк легко возгоняется (высокие значения  $p_{Zn}^* = 5.8 \cdot 10^2 \dots 3.1 \cdot 10^4$  Па) в отличие от серебра (низкие значения  $p_{Ag}^* = 5.3 \cdot 10^{-9} \dots 5.1 \cdot 10^{-5}$  Па), которое концентрируется в жидкой фазе, что позволяет достаточно полно их разделить вакуумной дистилляцией (табл. 2).

Возможность отделения Zn от Ag сплава Zn-Ag вакуумной дистилляцией характеризует

коэффициент разделения  $\beta$ , для расчета которого используют значения коэффициентов активности (табл. 3 и 4).

Значения  $\beta_{Zn} > 1$ , поскольку содержание Zn в газовой фазе больше, чем в жидкой ( $y_{Zn} \gg x_{Zn}$ ); Zn концентрируется в газовой фазе, а Ag – в кубовом остатке ( $x_{Ag} \gg y_{Ag}$ ), что разделяет исходный сплав Zn-Ag на цинк и серебро.

Таблица 2

Table 2

**Рассчитанные давление и соотношение давления паров Zn и Ag**  
**The calculated pressure and the ratio of the vapour pressure of Zn and Ag**

$T, K$	$p_{Zn}^*, Pa$	$p_{Ag}^*, Pa$	$p_{Zn}^* / p_{Ag}^*$
823	578.67	$5.308 \cdot 10^{-9}$	$1.09 \cdot 10^{11}$
923	$3.727 \cdot 10^3$	$3.787 \cdot 10^{-7}$	$9.842 \cdot 10^9$
1023	$1.646 \cdot 10^4$	$1.162 \cdot 10^{-5}$	$1.417 \cdot 10^9$
1073	$3.104 \cdot 10^4$	$5.054 \cdot 10^{-5}$	$6.142 \cdot 10^8$

Таблица 3

Table 3

**Рассчитанные значения коэффициентов активности Zn и Ag в расплаве**  
**The calculated values of the activity coefficients of Zn and Ag in the melt**

$T, K$	g	$x_{Zn}$					
		0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	
823	$g_{Zn}$	0.149	0.271	0.475	0.751	0.972	
		0.966	0.733	0.460	0.189	0.070	
923		0.218	0.364	0.576	0.819	0.982	
		0.981	0.824	0.558	0.307	0.180	
1023		$g_{Ag}$	0.295	0.456	0.663	0.870	0.989
			0.984	0.859	0.643	0.430	0.333
1073		0.334	0.500	0.701	0.891	0.992	
		0.986	0.874	0.681	0.490	0.418	

Таблица 4

Table 4

**Рассчитанные значения коэффициента разделения Zn и Ag ( $\log \beta_{Zn}$ )**  
**The calculated values of the separation coefficient of Zn and Ag ( $\log \beta_{Zn}$ )**

$T, K$	$x_{Zn}$				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
823	10.226	10.605	11.051	11.637	12.180
923	9.340	9.638	10.007	10.419	10.730
1023	8.628	8.876	9.164	9.457	9.624
1073	8.318	8.546	8.801	9.048	9.164

Коэффициент разделения цинка и серебра возрастает ( $\log \beta_{Zn} = 8.318 \dots 12.18$ ) по мере снижения температуры процесса (1073...823 К) и доли серебра ( $x_{Ag} = 0.9 \dots 0.1$ ) в составе бинарного Zn-Ag сплава (рис. 1). Данные по количественному составу продуктов дистилляции представлены на рис. 2 и в табл. 5.

Цинк можно отделить от серебра возгонкой при температуре  $\leq 550$  °С. Исходя из состава сплава ( $x_{Ag}$ ) можно прогнозировать температуру, при которой количество возгоняемой примеси серебра в конденсированном цинке не будет превышать заданную величину: для

$x_{Ag} \text{ (ат. \% / мас. \%)} = 10/16.5$  при 600 °С  $y_{Ag} \text{ (ат. \% / мас. \%)} = 24 \cdot 10^{-12}/39.6 \cdot 10^{-12}$ ; при 800 °С  $y_{Ag} \text{ (ат. \% / мас. \%)} = 1300 \cdot 10^{-12}/2145 \cdot 10^{-12}$ , когда содержание серебра в конденсате цинке возрастает более чем в 50 раз при увеличении температуры возгонки на 200 °С.

Активности цинка и серебра в расплаве определены с использованием рассчитанных значений коэффициентов активности компонентов сплава Zn-Ag (рис. 3) [19, 20].

При построении «Т-х» диаграммы бинарной системы Zn-Ag для каждой фиксированной температуры подбирали состав сплава ( $x_{Zn}$ ), при

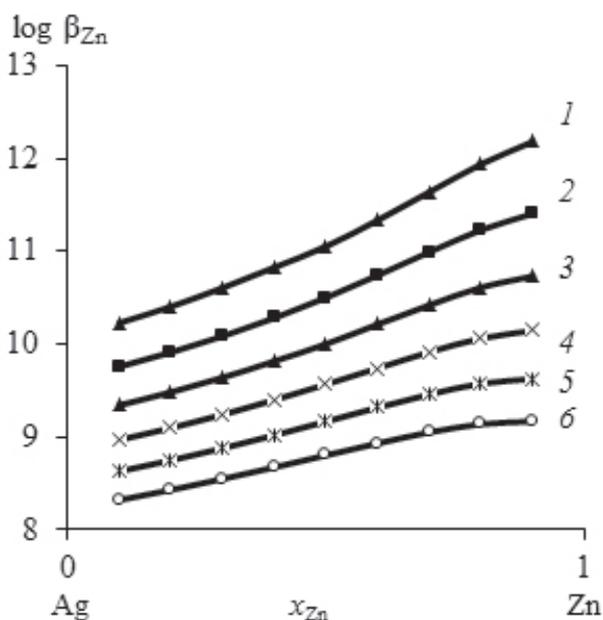


Рис. 1. Значения  $\log \beta_{Zn}$  при вакуумной дистилляции бинарного сплава при T, К:

823 (1); 873(2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

Fig. 1. Values of  $\log \beta_{Zn}$  under vacuum distillation of binary alloy at T, K:

823 (1); 873(2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

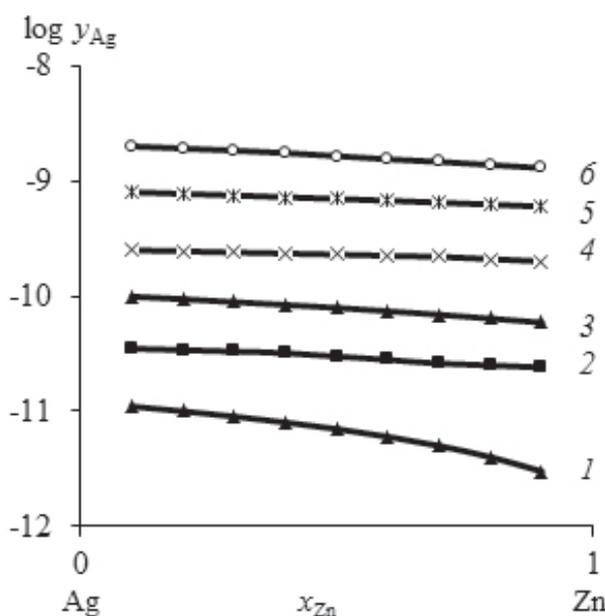


Рис. 2. Равновесная диаграмма «жидкость-газ» Zn-Ag сплава при температуре, К:

823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

Fig. 2. Equilibrium diagram “liquid-gas” Zn-Ag alloy at temperature, K:

823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

Таблица 5

Table 5

Рассчитанные значения  $y_{Ag} \cdot 10^{-12}$  сплава Zn-Ag  
The calculated values of  $y_{Ag} \cdot 10^{-12}$  of the alloy Zn-Ag

T, К	$x_{Zn}$				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
823	11	9	7	5	3
923	99	89	79	69	59
1023	800	750	700	650	600
1073	2000	1835	1650	1470	1300

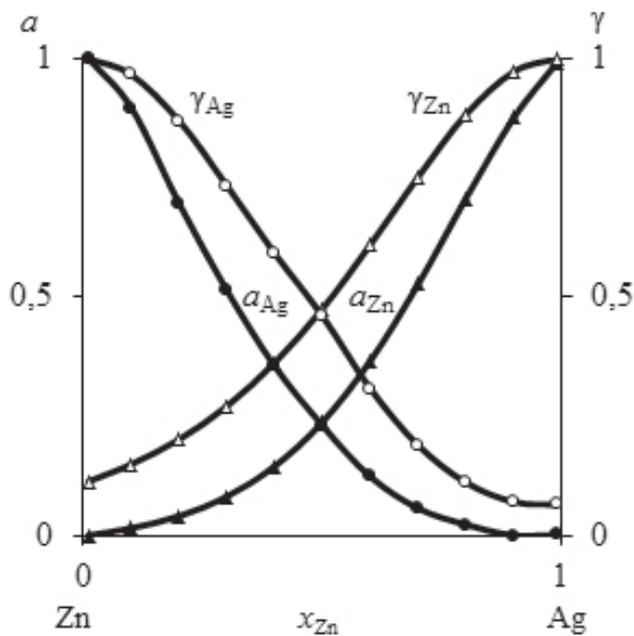


Рис. 3. Активности ( $a$ ) и коэффициенты активности ( $\gamma$ ) компонентов Zn-Ag сплава при 823 К  
 Fig. 3. Activity ( $a$ ) and activity coefficients ( $\gamma$ ) of Zn-Ag components alloy at 823 K

котором сумма парциальных давлений цинка и серебра уравнивала внешнее давление (табл. 6, рис. 4, а) [21–26].

Установлено, что при увеличении глубины вакуума переход из жидкой в газовую фазу происходит в более узком диапазоне температур и способствует разделению Zn и Ag: для получения конденсата цинка при давлении 133 Па с содержанием серебра не более  $8.5 \cdot 10^{-8}$  достаточно  $T = 1100$  К. При давлении не более 13 Па и температуре 960 К количество серебра в жидкой фазе ( $x_{Ag}$ ) больше, чем при  $13 \leq P \leq 133$  Па и

$960 \leq T \leq 1103$  К, что свидетельствует о благоприятном воздействии низкого остаточного давления в системе на эффективность возгонки цинка при заданной температуре.

Для кубового остатка серебра ( $x_{Ag} \geq 0.99$ ,  $x_{Zn} \leq 0.01$ ) по мере снижения давления  $P = 133/13.3/1.33$  Па температура дистилляции также уменьшается до  $T = 1103/961/852$  К. Неизменным при этом остается состав продуктов возгонки, а именно Zn-конденсат ( $y_{Zn} \geq 0.99$ ,  $y_{Ag} \leq 0.01$ ) и кубовый остаток серебра ( $x_{Ag} \geq 0.99$ ,  $x_{Zn} \leq 0.01$ ). При увеличении содержания цинка в сплаве ( $x_{Zn} = 0.01-0.99$ ) и по мере снижения давления  $P = 133/13.3/1.33$  Па исходная температура возгонки металлов из состава Zn-Ag сплава закономерно снижается до 759/676/610 К, постепенно увеличиваясь по мере возгонки цинка и росте доли серебра в кубовом остатке.

Определены значения относительного ( $S_i = 1.42\%$ ) и квадратичного ( $S_i^* = 7.54$  К) отклонений, между вычисленными и опытными значениями температур. Относительно невысокие абсолютные значения вычисленных средних отклонений свидетельствуют о построении адекватной модели процесса вакуумной дистилляции Zn-Ag сплава в исследованных интервалах изменения давления ( $P$ ) и температуры ( $T$ ).

Расчет диаграмм « $P$ - $x$ » подобен « $T$ - $x$ » диаграммам (рис. 4, б и табл. 7, 8).

Значения  $\gamma_{Zn}$ ,  $\gamma_{Ag}$  определяют для серии величин  $x_{Zn}$  при данной температуре системы, как и давление насыщенных паров  $p_{Zn}^*$  и  $p_{Ag}^*$  (см. табл. 1). Затем рассчитывают давление  $p$  систе-

Таблица 6

Table 6

Рассчитанные значения  $T_{liq}$ ,  $y_{Ag}$  Zn-Ag сплава для « $T$ - $x$ » диаграмм  
 Calculated values  $T_{liq}$ ,  $y_{Ag}$  Zn-Ag alloy for “ $T$ - $x$ ” charts

$P$ , Па	$x_{Zn}$	0.01	0.03	0.05	0.90	0.95	0.97	0.99
133	$T_{liq}$ , К	1103	1027.4	993.1	764.4	761	759.9	759
	$y_{Ag}$	$(85.2-3.2) \cdot 10^{-8}$			$\leq 6.2 \cdot 10^{-15}$			
13,3	$T_{liq}$ , К	961.1	902.7	876.4	681.5	678.3	677.4	676.6
	$y_{Ag}$	$(11.3-0.42) \cdot 10^{-8}$			$\leq 1 \cdot 10^{-15}$			
1,33	$T_{liq}$ , К	852.3	805.5	785.1	615.3	612.3	611.4	610.7
	$y_{Ag}$	$(15.3-0.56) \cdot 10^{-9}$			$\leq 1 \times 10^{-16}$			

мы для  $x_{Zn}, x_{Ag}, \gamma_{Zn}, \gamma_{Ag}, P_{Zn}^*, P_{Ag}^*$ , после чего определяют  $y_{Zn}$ . Фазовая диаграмма « $P-x$ » отражает состав получаемых продуктов возгонки в зависимости от температуры и давления: кривые « $P-x$ » при 1073 К и давлении  $(0.5...5) \cdot 10^{-4}$  Па

свидетельствуют о высокой степени разделения возгона и остатка, а именно  $x_{Zn} \leq 3.223 \cdot 10^{-8}$  при  $P = 5.06 \cdot 10^{-4}$  Па, содержание цинка в остатке не более  $0.3 \cdot 10^{-8}$ . Данные « $P-x$ » диаграмм дополняют сведения « $T-x$ » диаграмм Zn-Ag сплава.

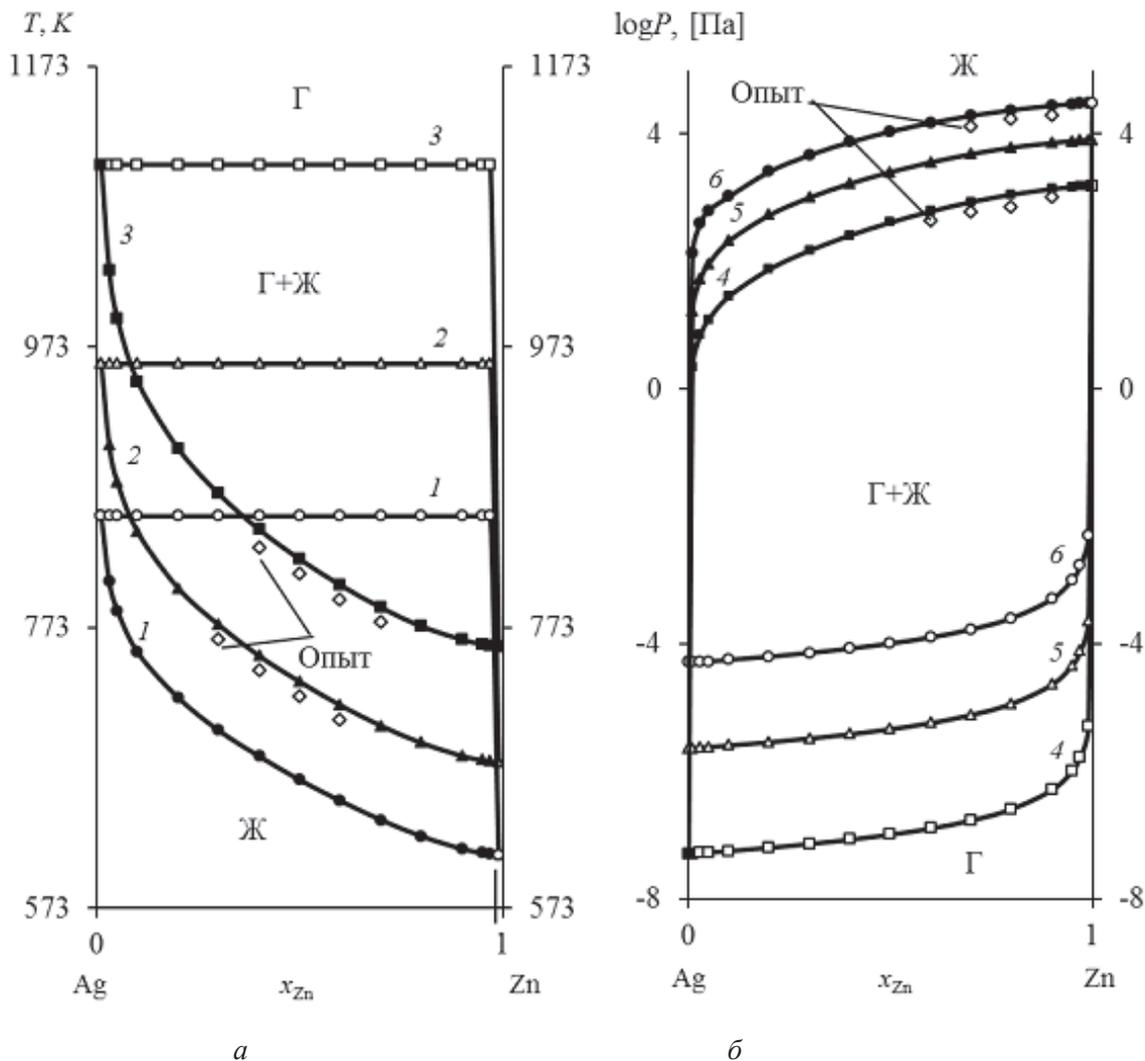


Рис. 4. Фазовые диаграммы « $T-x$ » (а) и « $P-x$ » Zn-Ag сплава при  $P$ , Па: 1.33 (1); 13.33 (2); 133.3 (3), и  $T$ , К: 873 (4); 973 (5); 1073 (6)

Fig. 4. Phase diagram “ $T-x$ ” (a), “ $P-x$ ” (б) for  $P$ , Pa: 1.33 (1); 13.3 (2); 133 (3), for  $T$ , К: 873 (4); 973 (5); 1073 (6)

Таблица 7  
Table 7

Рассчитанные значения  $P_i \cdot 10^3$  (Па) Zn-Ag сплава  
Calculated values  $P_i \cdot 10^3$  (Pa) Zn-Ag alloy

$T$ , К	$x_{Zn}$				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
873	0.028	0.148	0.409	0.856	1.366
973	0.21	1.01	2.53	4.83	7.23
1073	1.04	4.66	10.88	19.36	27.72

Таблица 8

Table 8

Значения  $y_{Zn}, P_g$  (Па),  $\gamma_{Zn}, \gamma_{Ag} = 1.0$  для «P-x» диаграмм Zn-Ag сплава  
 Values  $y_{Zn}, P_g$  (Pa),  $\gamma_{Zn}, \gamma_{Ag} = 1.0$  Zn-Ag alloy for «P-x» charts

T, K	$y_{Zn}$	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
873	$x_{Zn} \cdot 10^{-11}$	3.5	13.5	31.5	73.5	284.0
	$\gamma_{Zn}$	0.104				
	$P_g \cdot 10^{-7}$	0.564	0.725	1.016	1.694	5.092
973	$x_{Zn} \cdot 10^{-10}$	1.23	4.75	11.05	25.80	99.20
	$\gamma_{Zn}$	0.255				
	$P_g \cdot 10^{-6}$	2.546	3.281	4.590	7.656	22.91
1073	$x_{Zn} \cdot 10^{-10}$	4.0	15.40	35.9	83.80	322.3
	$\gamma_{Zn}$	0.455				
	$P_g \cdot 10^{-5}$	5.619	7.230	10.13	16.89	50.58

Термодинамические параметры Zn-Ag сплава приведены в табл. 9 и на рис. 5.

Энергия Гиббса  $S_m^E$  для бинарной смеси Zn-Ag определяется процессом удерживания вещества в пограничном слое фаз при переходе «жидкость-газ», который обусловлен соотношением компонентов в сплаве и температурой системы.

Величина энтальпии пограничного слоя ( $H_m^E$ ) определяется энергией Гиббса и теплотой

образования поверхности ( $TS_m^E$ ), где  $S_m^E$  – энтропия. Значения  $H_m^E < 0$  свидетельствуют об экзотермическом характере при дистилляции компонентов Zn-Ag сплава. Малые значения  $G_m^E \leq 1.52$  кДж/моль отражают слабое взаимодействие между атомами цинка и серебра в жидком сплаве, что в сотни раз меньше энергии межатомного взаимодействия в твердой фазе [27–29].

Таблица 9

Table 9

Рассчитанные значения  $G_m^E, H_m^E, S_m^E$  Zn-Ag сплава  
 Calculated values  $G_m^E, H_m^E, S_m^E$  Zn-Ag alloy

T, K	$G_m^E$ , кДж/моль				
	$x_{Zn}$				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
823	-0.582	-1.271	-1.283	-0.674	0.081
923	-0.427	-0.865	-0.748	-0.196	0.273
1023	-0.272	-0.459	-0.212	0.283	0.464
1073	-0.194	-0.256	0.055	0.522	0.560
$(H_m^E)$ , кДж/моль	-1.861	-4.612	-5.722	-4.611	-1.531
$S_m^E$ , Дж/моль·K	1.573	4.059	5.380	4.784	1.916

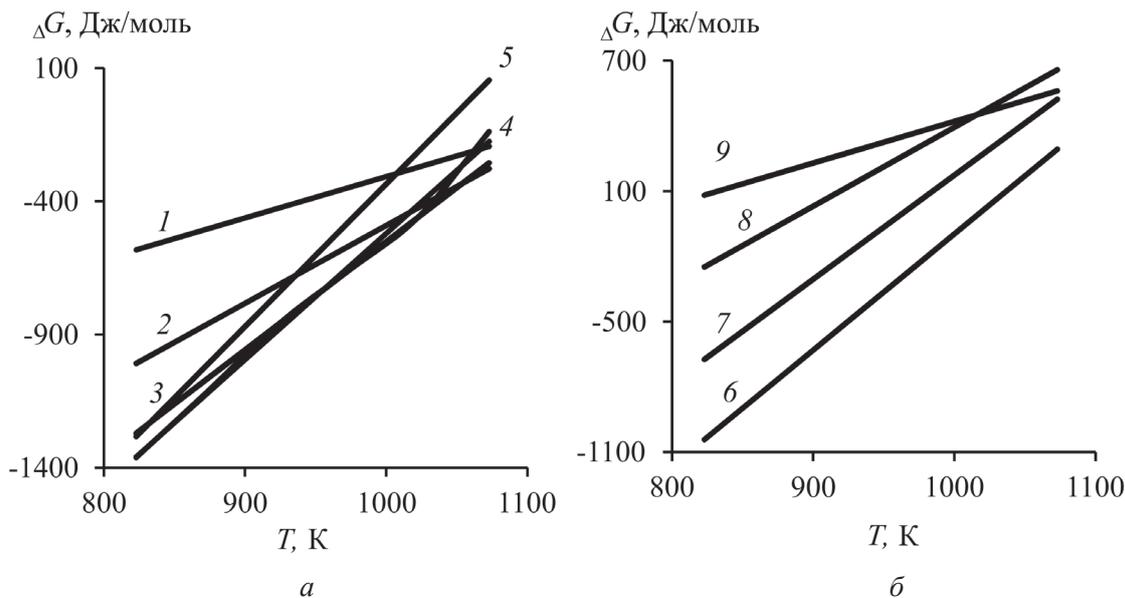


Рис. 5. Зависимость « $\Delta G - T$ » для сплава Zn-Ag при  $x_{Zn}$ : 0.1...0.9 (1-9)

Fig. 5. « $\Delta G - T$ » dependence of the Zn-Ag alloy at  $x_{Zn}$ : 0.1...0.9 (1-9)

## Выводы

1. Для температур 823...1073 К рассчитаны давления насыщенного пара для цинка ( $p_{Zn}^* = 5.8 \cdot 10^2 \dots 3.1 \cdot 10^4$  Па) и серебра ( $p_{Ag}^* = 5.3 \cdot 10^{-9} \dots 5.1 \cdot 10^{-5}$  Па).

2. Цинк легко возгоняется (высокие значения  $p_{Zn}^* = 5.8 \cdot 10^2 \dots 3.1 \cdot 10^4$  Па) в отличие от серебра (низкие значения  $p_{Ag}^* = 5.3 \cdot 10^{-9} - 5.1 \cdot 10^{-5}$  Па), которое концентрируется в жидкой фазе, что позволяет достаточно полно их разделить вакуумной дистилляцией.

3. Исходя из состава сплава ( $x_{Ag}$ ) можно прогнозировать температуру, при которой количество возгоняемой примеси серебра в конденсированном цинке не будет превышать заданную величину: для  $x_{Ag} \text{ (ат. \% / мас. \%)} = 10/16.5$  при 600 °С  $y_{Ag} \text{ (ат. \% / мас. \%)} = 24 \cdot 10^{-12}/39.6 \cdot 10^{-12}$ ; при 800 °С  $y_{Ag} \text{ (ат. \% / мас. \%)} = 1300 \cdot 10^{-12}/2145 \cdot 10^{-12}$ , когда содержание серебра в конденсате цинка возрастает более чем в 50 раз при увеличении температуры возгонки на 200 °С.

4. Для пограничного слоя «жидкость-газ» системы Zn-Ag вычислены термодинамические функции, кДж/моль:  $G_m^E = 0.08 \dots 1.36$ ;  $-H_m^E = 1.53 \dots 5.72$ ;  $S_m^E = (1.57 \dots 5.38) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

5. Равновесные диаграммы « $T-x$ » и « $P-x$ » для системы Zn-Ag можно использовать на предварительных этапах проектирования опытно-промышленного оборудования для технологии вакуумной перегонки, а также для выбора диапазонов температуры и давления в системе с целью получения продуктов возгонки необходимого состава.

## Список литературы

1. Vacuum distillation refining of crude lithium (I) / W.M. Chen, B. Yang, L. Chai, X. Min, Y. Dai, C. Zhang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2001. – Vol. 11, N 6. – P. 937–941.
2. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining / X.-f. Kong, B. Yang, H. Xiong, L.-x. Kong // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2014. – Vol. 24, iss. 6. – P. 1946–1950. – doi: 10.1016/S1003-6326(14)63275-1.
3. Thermodynamic modeling of the Pb + Bi melt evaporation under various pressures and temperatures / N. Barbin, D. Terentiev, S. Alexeev, T. Barbina // Computational Materials Science. – 2013. – Vol. 66. – P. 28–33. – doi: 10.1016/j.commatsci.2012.06.013.
4. Dai Y.N. Vacuum distillation and separation of Pb-Sn alloy // Nonferrous Metal. – 1977. – Vol. 9. – P. 24–30.
5. Dai Y.N. Vacuum distillation of Pb-Sn alloy // Nonferrous Metal. – 1980. – Vol. 32. – P. 73–79.

6. Dai Y.N., He A.P. Vacuum distillation of lead-tin alloy // *Journal of Kunming Institute of Technology*. – 1989. – Iss. 3. – P. 16–27.
7. Volodin V.N., Isakova R.A., Khrapunov V.E. Liquid-vapour phase equilibrium in metal systems and parameters of vacuum distillation processes forecasting // *Non-ferrous Metals*. – 2011. – N 1. – P. 38–42.
8. Термодинамика равновесия жидкость – пар / А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская и др.; под ред. А.Г. Морачевского. – Ленинград: Химия, 1989. – 344 с.
9. Liquid-vapor phase equilibrium in the stratifying thallium-zinc system / V.N. Volodin, V.E. Khrapunov, N.M. Burabaeva, I.A. Marki // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2010. – Vol. 51, iss. 3. – P. 205–211. – doi: 10.3103/S1067821210030028.
10. Application of vacuum distillation in refining crude lead / Y. Zhang, J. Deng, W. Jiang, Q. Mei, D. Liu // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 148. – P. 140–148. – doi: org/10.1016/j.vacuum.2017.11.004.
11. Harmless, industrial vacuum-distillation treatment of noble lead / J. Deng, Y. Zhang, W. Jiang, Q. Mei, D. Liu // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 149. – P. 306–312. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.01.017.
12. Low-temperature deposition of nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by ion source-assisted magnetron sputtering / J.C. Ding, T.F. Zhang, R.S. Mane, K.-H. Kim, M.C. Kang, C.W. Zou, Q.M. Wang // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 149. – P. 284–290. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.01.009.
13. Hot workability of PM 8009Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle-reinforced composite characterized using processing maps / S. Chen, D. Fu, H. Luo, Y. Wang, J. Teng, H. Zhang // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 149. – P. 297–305. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.01.001.
14. Materials science and technology: a comprehensive treatment. Vol. 1. Structure of solids / ed. by V. Gerold. – Weinheim: VCH, 1993. – 621 p.
15. On excited particle formation in crossed E×H fields / I.A. Afanasieva, V.V. Bobkov, V.V. Gritsyna, Yu.E. Logachev, I.I. Okseniuk, A.A. Skrypnyk, D.I. Shevchenko // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 149. – P. 124–128. – doi: 10.1016/j.vacuum.2017.12.027.
16. Dy<sup>3+</sup>-, Tb<sup>3+</sup>-, and Eu<sup>3+</sup>-activated NaCa<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> phosphors for lighting based on near ultraviolet light emitting diodes / M. Shi, C. Zhu, M. Wei, Z. He, M. Lu // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 149. – P. 343–349. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.01.014.
17. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Равновесные системы «газ–жидкость» для сплава Sb–Ag при вакуумной дистилляции // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2017. – № 4 (77). – С. 68–83. – doi: 10.17212/1994-6309-2017-4-68-83.
18. Переработка сурьмянисто-оловянных концентратов вакуумной дистилляцией / А.А. Королев, Г.И. Мальцев, К.Л. Тимофеев, В.Г. Лобанов // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2018. – Т. 20, № 1. – С. 6–21. – doi: 10.17212/1994-6309-2018-20.1-6-21.
19. Chakraborty M., Bhattacharyya S. Air-annealed growth and characterization of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te thin films grown from CdTe/ZnTe/CdTe multi-stacks // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 149. – P. 156–167. – doi: 10.1016/j.vacuum.2017.12.029.
20. Removal of chloride impurities from titanium sponge by vacuum distillation / L. Liang, L. Dachun, W. Heli, L. Kaihua, D. Juhai, J. Wenlong // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 152. – P. 166–172. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.02.030.
21. Trigueiro J., Bundaleski N., Teodoro O.M.N.D. Monitoring dynamics of different processes on rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface by following work function change // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 152. – P. 327–329. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.049.
22. Effect of Si on thermal stability of Nb-22.5Cr alloy / L. Deng, S. Lu, B. Tang, Y. Lin // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 152. – P. 312–318. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.046.
23. Thermodynamic and experimental study of C-S system and C-S-Mo system / L. Wang, P. Guo, P. Zhao, L. Kong, Z. Tian // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 152. – P. 330–336. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.053.
24. Reactive deposition of TiN films by magnetron with magnetized hollow cathode enhanced target / H. Baránková, L. Bardos, K. Silins, A. Bardos // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 152. – P. 123–127. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.010.
25. Effect of annealing in oxidizing atmosphere on optical and structural properties of silicon suboxide thin films obtained by gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method / A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, I.E. Merkulova, V.A. Volodin, M.R. Sharafutdinov, S.Ya. Khmel // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 152. – P. 319–326. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.055.
26. Microstructural evolution and mechanical properties of vacuum brazed Ti<sub>2</sub>AlNb alloy and Ti60 alloy with Cu75 Pt filler metal / S.P. Hu, T.Y. Hu, Y.Z. Lei, X.G. Song, D. Liu, J. Cao, D.Y. Tang // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 152. – P. 340–346. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.054.
27. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Фазовые равновесия в системе Pb–Ag при пирометаллургической возгонке // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallurgy*. – 2017. – Т. 17, № 2. – С. 22–33. – doi: 10.14529/met170203.

28. *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. – Т. 19, № 3. – С. 75–99. – doi: 15593/2224-9877/2017.3.05.

29. *Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И.* Фазовые равновесия для Pb–Zn–Ag сплава при вакуумной дистилляции // Расплавы. – 2017. – № 5. – С. 435–450.

### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2018 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



# Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



## Equilibrium Phase Diagram of the Zn–Ag Alloy

Alexey Korolev <sup>1, a</sup>, Gennady Maltsev <sup>1, b, \*</sup>, Konstantin Timofeev <sup>2, c</sup>, Vladimir Lobanov <sup>3, d</sup>

<sup>1</sup> JSC “Uralelektromed”, 1 Prospekt Uspensky, Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russian Federation

<sup>2</sup> Technical University UMMC”, 3 Prospekt Uspensky, Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russian Federation

<sup>3</sup> Ural Federal University, 19 Mira st., Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

<sup>a</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0338-9774>, [gennadymaltsev@mail.ru](mailto:gennadymaltsev@mail.ru), <sup>b</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>, [mgi@elem.ru](mailto:mgi@elem.ru),

<sup>c</sup> <https://orcid.org/0000-0002-9525-6476>, [K.Timofeev@elem.ru](mailto:K.Timofeev@elem.ru), <sup>d</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6450-8434>, [lobanov-vl@yandex.ru](mailto:lobanov-vl@yandex.ru)

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received: 03 May 2018

Revised: 25 May 2018

Accepted: 21 June 2018

Available online: 15 September 2018

#### Keywords:

Diagram  
Model  
Vacuum  
Alloy  
Distillation  
Zinc  
Silver  
Separation  
Concentrate

### ABSTRACT

**Object of research:** when refining rough lead from metallic zinc impurities, a silver foam (SF) containing lead, zinc and silver is formed on the surface of the liquid melt. To separate the components of the silver foam it is possible to apply vacuum distillation – environmentally friendly and high-performance technologies in pyrometallurgy. A preliminary analysis of the behavior of the polymetallic alloy in the process of distillation, in particular, the composition of the products of sublimation and the degree of separation of the alloy components at specified temperature and pressure is carried out using calculated equilibrium phase diagrams VLE (vapor liquid equilibrium), for example, the temperature–composition “T–x”, pressure–composition “P–x”. **Objective:** the calculation of the equilibrium “gas–liquid” for binary Zn–Ag alloy. **Methods and approaches:** when constructing the VLE, the activity coefficients of the Zn–Ag alloy components are calculated according to the volumetric model of molecular interaction molecular interaction volume model (MIVM). **Novelty:** the original information about the influence of temperature and residual pressure in the system on the degree of distillation and separation of metals from Zn–Ag alloys of variable composition is obtained. **Main results:** saturated steam pressures for Zn ( $5.79 \cdot 10^2$ – $3.104 \cdot 10^4$ ) and Ag ( $5.30 \cdot 10^{-9}$ – $5.05 \cdot 10^{-5}$ ) were calculated in the temperature range 823...1073 K. High values of  $p_{Zn}^*/p_{Ag}^* = 1.09 \cdot 10^{11}$ – $6.14 \cdot 10^8$  ratio and separation coefficient  $\log \beta_{Zn} = 8.318$ ...12.180 create theoretical prerequisites for separation, when zinc suggest the possibility of separate extraction by sublimation of the zinc in gas phase ( $\beta_{Zn} > 1$ ) and the concentration of silver in the liquid phase. The increase in the content of molar fractions of silver in the alloy from 0.1 to 0.9 and the system temperature from 823 to 1073 K leads to an increase in the molar fraction of silver in the gas phase from  $1 \cdot 10^{-15}$  to  $8.5 \cdot 10^{-7}$ . The values of thermodynamic functions are calculated for the equilibrium state of the liquid and gas phases of the Zn–Ag system:  $G_m^E = 0.08$ ...1.36 kJ/mol;  $-H_m^E = 1.52$ ...5.73 kJ/mol;  $S_m^E = 1.57$ ...5.38 J/mol·K are determined for the interface of liquid–gas Zn–Ag alloy. **Practical relevance:** equilibrium phase diagrams VLE Zn–Ag alloy is used in the preliminary stages of designing of experimental-industrial equipment for vacuum distillation technology, and to select ranges of temperature and pressure in the system with the purpose of obtaining a Zn- and Ag-containing products of a given composition.

**For citation:** Korolev A.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G. Equilibrium phase diagram of the Zn–Ag alloy. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2018, vol. 20, no. 3, pp. 72–84. doi: 10.17212/1994-6309-2018-20.3-72-84. (In Russian).

### References

1. Chen W.M., Yang B., Chai L., Min X., Dai Y., Zhang C. Vacuum distillation refining of crude lithium (I). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2001, vol. 11, no. 6, pp. 937–941.
2. Kong X.-f., Yang B., Xiong H., Kong L.-x. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, vol. 24, iss. 6, pp. 1946–1950. doi: 10.1016/S1003-6326(14)63275-1.

#### \* Corresponding author

Maltsev Gennady I., D.Sc. (Engineering), Associate Professor  
 JSC “Uralelektromed”,  
 1 Prospekt Uspensky,  
 624091, Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation  
 Tel.: 8-922-144-60-65, e-mail: [mgi@elem.ru](mailto:mgi@elem.ru)

3. Barbin N., Terentiev D., Alexeev S., Barbina T. Thermodynamic modeling of the Pb + Bi melt evaporation under various pressures and temperatures. *Computational Materials Science*, 2013, vol. 66, pp. 28–33. doi: 10.1016/j.commatsci.2012.06.013.
4. Dai Y.N. Vacuum distillation and separation of Pb-Sn alloy. *Nonferrous Metal*, 1977, vol. 9, pp. 24–30.
5. Dai Y.N. Vacuum distillation of Pb-Sn alloy. *Nonferrous Metal*, 1980, vol. 32, pp. 73–79.
6. Dai Y.N., He A.P. Vacuum distillation of lead-tin alloy. *Journal of Kunming Institute of Technology*, 1989, iss. 3, pp. 16–27.
7. Volodin V.N., Isakova R.A., Khrapunov V.E. Liquid-vapour phase equilibrium in metal systems and parameters of vacuum distillation processes forecasting. *Non-ferrous Metals*, 2011, no. 1, pp. 38–42.
8. Morachevskii A.G., ed. *Termodinamika ravnovesiya zhidkost' – par* [Thermodynamics of liquid – vapor equilibrium]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989. 344 p.
9. Volodin V.N., Khrapunov V.E., Burabaeva N.M., Marki I.A. Liquid-vapor phase equilibrium in the stratifying thallium-zinc system. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2010, vol. 51, iss. 3, pp. 205–211. doi: 10.3103/S1067821210030028.
10. Zhang Y., Deng J., Jiang W., Mei Q., Liu D. Application of vacuum distillation in refining crude lead. *Vacuum*, 2018, vol. 148, pp. 140–148. doi: org/10.1016/j.vacuum.2017.11.004.
11. Deng J., Zhang Y., Jiang W., Mei Q., Liu D. Harmless, industrial vacuum-distillation treatment of noble lead. *Vacuum*, 2018, vol. 149, pp. 306–312. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.01.017.
12. Ding J.C., Zhang T.F., Mane R.S., Kim K.-H., Kang M.C., Zou C.W., Wang Q.M. Low-temperature deposition of nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by ion source-assisted magnetron sputtering. *Vacuum*, 2018, vol. 149, pp. 284–290. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.01.009.
13. Chen S., Fu D., Luo H., Wang Y., Teng J., Zhang H. Hot workability of PM 8009Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle-reinforced composite characterized using processing maps. *Vacuum*, 2018, vol. 149, pp. 297–305. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.01.001.
14. Gerold V., ed. *Materials science and technology: a comprehensive treatment*. Vol. 1. *Structure of solids*. Weinheim, VCH, 1993. 621 p.
15. Afanasieva I.A., Bobkov V.V., Gritsyna V.V., Logachev Yu.E., Okseniuk I.I., Skrypnik A.A., Shevchenko D.I. On excited particle formation in crossed E×H fields. *Vacuum*, 2018, vol. 149, pp. 124–128. doi: 10.1016/j.vacuum.2017.12.027.
16. Shi M., Zhu C., Wei M., He Z., Lu M. Dy<sup>3+</sup>-, Tb<sup>3+</sup>-, and Eu<sup>3+</sup>-activated NaCa<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> phosphors for lighting based on near ultraviolet light emitting diodes. *Vacuum*, 2018, vol. 149, pp. 343–349. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.01.014.
17. Korolev A.A., Krayukhin S.A., Maltsev G.I. Ravnovesnye sistemy «gaz–zhidkost'» dlya splava Sb–Ag pri vakuumnoi distillyatsii [Equilibrium systems “gas–liquid” for the alloy Sb–Ag during vacuum distillation]. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2017, no. 4 (77), pp. 68–83. doi: 10.17212/1994-6309-2017-4-68-83.
18. Korolev A.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G. Pererabotka sur'myanisto-olovyannykh kontsentratsionnykh vakuumnoi distillyatsiei [Processing of antimony-tin concentrates by vacuum distillation]. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 6–21. doi: 10.17212/1994-6309-2018-20.1-6-21.
19. Chakraborty M., Bhattacharyya S. Air-annealed growth and characterization of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te thin films grown from CdTe/ZnTe/CdTe multi-stacks. *Vacuum*, 2018, vol. 149, pp. 156–167. doi: 10.1016/j.vacuum.2017.12.029.
20. Liang L., Dachun L., Heli W., Kaihua L., Juhai D., Wenlong J. Removal of chloride impurities from titanium sponge by vacuum distillation. *Vacuum*, 2018, vol. 152, pp. 166–172. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.02.030.
21. Trigueiro J., Bundaleski N., Teodoro O.M.N.D. Monitoring dynamics of different processes on rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface by following work function change. *Vacuum*, 2018, vol. 152, pp. 327–329. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.049.
22. Deng L., Lu S., Tang B., Lin Y. Effect of Si on thermal stability of Nb-22.5Cr alloy. *Vacuum*, 2018, vol. 152, pp. 312–318. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.046.
23. Wang L., Guo P., Zhao P., Kong L., Tian Z. Thermodynamic and experimental study of C-S system and C-S-Mo system. *Vacuum*, 2018, vol. 152, pp. 330–336. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.053.
24. Baránková H., Bardos L., Silins K., Bardos A. Reactive deposition of TiN films by magnetron with magnetized hollow cathode enhanced target. *Vacuum*, 2018, vol. 152, pp. 123–127. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.010.

25. Zamchiy A.O., Baranov E.A., Merkulova I.E., Volodin V.A., Sharafutdinov M.R., Khmel S.Ya. Effect of annealing in oxidizing atmosphere on optical and structural properties of silicon suboxide thin films obtained by gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method. *Vacuum*, 2018, vol. 152, pp. 319–326. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.055.

26. Hu S.P., Hu T.Y., Lei Y.Z., Song X.G., Liu D., Cao J., Tang D.Y. Microstructural evolution and mechanical properties of vacuum brazed Ti<sub>2</sub>AlNb alloy and Ti60 alloy with Cu75 Pt filler metal. *Vacuum*, 2018, vol. 152, pp. 340–346. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.054.

27. Korolev A.A., Krayukhin S.A., Maltsev G.I. Fazovye ravnovesiya v sisteme Pb–Ag pri pirometallurgicheskoi vozgonke [Phase equilibria in the system Pb–Ag in the pyrometallurgical fuming]. *Vestnik YuUrGU. Seriya: Metallurgiya = Bulletin of the South Ural State University. Series: Metallurgy*, 2017, т. 17, no. 2, pp. 22–33. doi: 10.14529/met170203.

28. Korolev A.A., Krayukhin S.A., Maltsev G.I. Ravnovesnye sistemy gaz – zhidkost' dlya splava Pb–Sb pri vakuumnoi distillyatsii [The equilibrium of the system gas-liquid for alloy Pb–Sb in vacuum distillation]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie = Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2017, т. 19, no. 3, pp. 75–99. doi: 15593/2224-9877/2017.3.05.

29. Korolev A.A., Krayukhin S.A., Maltsev G.I. Fazovye ravnovesiya dlya Pb–Zn–Ag splava pri vakuumnoi distillyatsii [Phase equilibrium for Pb–Zn–Ag alloy during vacuum distillation]. *Rasplavy = Melts*, 2017, no. 5, pp. 435–450.

### Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2018 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).