

Л. В. СОКОЛОВСКАЯ, С. А. КВЯТКОВСКИЙ*, А. С. СЕМЕНОВА,
Л. П. КИМ, Р. С. СЕЙСЕМБАЕВ

АО «Институт металлургии и обогащения, Алматы, *kvatkovskiy55@mail.ru

ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОКИСЛЕННЫХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ БАРИТОВЫХ РУД

Изучены процессы фазообразования, протекающие при спекании окисленной свинцово-цинковой баритовой руды месторождения Алашпай. Технологическая схема комплексной переработки окисленной руды с применением методов металлургии тиосолей включает спекание, выщелачивание спека, получение кека, его плавку на свинец и цинковистый шлак, извлечение бария из сульфидно-щелочного раствора. Исследована зависимость процессов фазообразования при спекании шихты от температуры в интервале 400-900 °С, продолжительности спекания – 2-2,5 ч и состава шихты, где содержание сульфата натрия и углеродсодержащего восстановителя изменялось от 20 до 30 %, и от 12 до 15 % соответственно. Установлено, что образование тиосолей цветных металлов при спекании окисленной руды месторождения Алашпай начинается при температуре выше 550 °С. При 575 °С образуются твердые растворы типа $Pb_{1-x}Na_xS$, при 600-610 °С – соединения Na_2ZnS и Na_2ZnS_4 . Выше 600 °С отмечено фазообразование метасиликата бария $BaSiO_3$, сульфатного соединения $(BaSO_3)_{0,3}(SO_4)_{0,7}$, соединений серии непрерывных твердых растворов $2BaO \cdot 3SiO_2$, $5BaO \cdot 8SiO_2$, $4BaO \cdot 6SiO_2$, $2BaO \cdot 4SiO_2$. Повышение температуры до 800 °С влечет за собой образование тиосолей бария: $BaCu_2S_4Sn$, $BaFe_2S_4$, Ba_3FeS_5 , $Ba_3Fe_4S_{15}$. Увеличение температуры спекания до 900 °С приводит к образованию сульфида бария и разложению тиосолей до сульфидов металлов, наблюдается интенсификация возгонки таких легколетучих компонентов, как мышьяк и сера. Увеличение содержания в шихте сульфата натрия и углеродсодержащего восстановителя ведет к получению спека с повышенным количеством натрия, связанным в тиосоединения. Система, включающая окисленную руду месторождения Алашпай, сульфат натрия и углеродсодержащий восстановитель приходит в стабильное состояние образования тиосолей цветных металлов при температурах 750-850 °С, содержании Na_2SO_4 – 25 %, углеродсодержащего восстановителя 12-15 %.

Ключевые слова: окисленная руда, сульфат натрия, углеродсодержащий восстановитель, низкотемпературное спекание, тиосоли цветных металлов, сульфид натрия.

Введение. Изменение состава сырьевой базы РК в настоящее время ведет к необходимости создания новых комплексных технологий, которые позволяют получить высокие технико-экономические показатели. В связи с тем, что наиболее богатые месторождения выработаны по промышленно освоенным технологиям, основная масса руд бедна по ценным металлам и имеет сложный состав, технологии переработки таких руд чаще всего не существуют. К таким объектам относится месторождение Алашпай, которое представлено сульфидными и окисленными массивами. Окисленные руды месторождения Алашпай относятся к труднообогатимым, необходимо проводить несколько перецировок с применением реагентов, при этом извлечение цветных металлов в концентраты не превышает 70 %. Схема обогащения руд месторождения Алашпай комбинированная гравитационно-флотационная, требует существенных материальных затрат, при этом технико-экономические показатели неудовлетворительны.

Создание комплексных технологий с использованием нетрадиционных методов селективного

вскрытия рудного сырья возможно с применением методов металлургии тиосолей. Эти методы позволяют при низкотемпературном спекании перевести цветные металлы в тиосоли или окситиосоли, которые впоследствии можно легко разделить при водном сульфидно-щелочном выщелачивании. В кек концентрируются соединения металлов, которые не образуют тиосоли или обладают низкой растворимостью в водных средах. В сульфидно-щелочные растворы переходят тиосоли цветных металлов, обладающие высокой растворимостью.

Руды месторождения Алашпай, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, содержат следующие компоненты, мас. %: 6,158 Pb; 6,978 Ba; 0,016 Zr; 0,075 Sr; 0,222 Zn; 0,063 Cu; 3,955 Fe; 0,603 Mn; 0,220 Ti; 0,265 Ca; 0,684 K; 0,138 Cl; 1,226 S; 0,256 P; 13,702 Si; 4,527 Al; 0,967 Mg; 0,244 Na; 0,104 F; 59,594 O. Рентгенофазовый анализ окисленных руд месторождения Алашпай показал сложную систему, включающую минералы: барит, церуссит, кварц, гематит, каолинит, мусковит, гидроксиды железа. Цветные металлы связа-

ны в основном в сульфаты, содержание анионов в руде, %: 7,21 S^{-2} ; 17,49 SO_4^{-2} .

Тиосоли цветных металлов имеют формулу $Na_n Me_m S_e$, где $Me = Cu, Zn, Pb, As, Ti, Mn, Zr, Al, Si, Ag$. Возможно замещение щелочного металла Na в структуре тиосолей на щелочноземельные металлы, присутствующие в руде месторождения Алашпай – барий и стронций.

Как было показано исследованиями, проведенными ранее [1-6], образование тиосолей – это твердофазные превращения, которые начинаются уже при низких температурах. При 500 °C были получены тиосоли на 99,9 % с определенной кристаллической решеткой, параметры которых рассчитаны и определены.

В условиях спекания происходит образование тиосолей цветных металлов, в частности, в системе Na_2S-ZnS возможно образование ряда тиосолей: $ZnS \cdot 5Na_2S$, $ZnS \cdot 3Na_2S$, $ZnS \cdot Na_2S$, $2ZnS \cdot Na_2S$. Соединение $ZnS \cdot Na_2S$ кристаллизуется в точке двойной эвтектики при температуре 600-610 °C. Кроме того, установлено, что возможна кристаллизация соединений Na_2ZnS и Na_6ZnS_4 . Степень взаимодействия в системе определяется свойствами Na_2S , образующего полисульфиды.

В системе Cu_2S-Na_2S образуются три соединения: $Na_2Cu_8S_5$, $Na_2Cu_4S_3$, Na_9CuS_5 с температурами перитектической кристаллизации 635, 550, 507 °C. Соединение, содержащее 44 % Na_2S и 56 % Cu_2S , кристаллизуется при температуре 480 °C и образует эвтектику.

Кинетические исследования синтеза тиосолей меди $Na_2Cu_4S_3$ и $Na_2Cu_8S_5$ показали, что при 600 °C тиосоли образуются практически полностью, степень взаимодействия достигает 94-95 %, реакции протекают в диффузионной области в твердых фазах, в некоторых случаях уже при 200 °C степень взаимодействия составляет 50 %, что свидетельствует о высокой активности сульфида натрия в твердой фазе.

В температурном интервале 400-500 °C возможно получение арсенатов свинца следующего состава: $Pb(AsS_2)_2$, $Pb_2As_2S_5$, $Pb_3(AsS_3)_2$, $Pb_3As_2S_5$. В этом интервале температур есть вероятность термического разложения на PbS , As_4S_4 с последующей возгонкой сульфидов [7].

Изучение системы Na_2S-Ag_2S позволило установить, что образующееся соединение $Na_2Ag_4S_3$ при температуре ≥ 560 °C неустойчиво и претерпевает конгруэнтный твердофазный переход в твердый раствор на основе $\gamma-Ag_2S$, при 340 °C обнаружен эвтектоид с твердым раствором на основе $\beta-Ag_2S$. Соединение $Na_2Ag_4S_3$ было выделено в

чистом виде – вещество вишневого цвета, на воздухе медленно, а в воде и кислотах мгновенно распадается с выделением Ag_2S , под действием света разлагается и меняет окраску на светло-серую [2].

Система $Ag-As-S$ изучена методом ЭДС с твердым Ag^+ -проводящим электролитом Ag_4RbI_5 в области составов $Ag_2S-As_2S_3-S$ в интервале температур 300-380 К. Построена диаграмма твердофазных равновесий, на которой представлены тройные соединения $AgAsS_2$, Ag_3AsS_3 и Ag_7AsS_6 . Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные молярные функции серебра (ΔG , ΔH , ΔS) в трехфазных областях $AgAsS_2+As_2S_5+As_2S_3$, $Ag_3AsS_3+AgAsS_2+S$ и $Ag_7AsS_6+Ag_3AsS_3+S$, на основании которых методом потенциалобразующих реакций рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии указанных тройных соединений [8].

Исследованы процессы фазообразования в системах $R_2O_3-BaO-CoO = 0,5:1:4$ ($R=Y, Gd-Lu$) в области температур 900-1100 °C. Определен оптимальный режим твердофазного синтеза фазы $RBaCo_4O_{7+\delta}$ (R114) и получены однофазные образцы для $R=Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$. Изучены особенности поведения образцов R114 ($R=Y, Dy, Lu$) при термоциклировании и насыщении кислородом [9].

В системе Cu_2S-BaS обнаружены перитектически плавящиеся фазы: $BaCu_4S_3$, кристаллизующаяся в ромбической сингонии, $a = 1,077$, $b = 0,404$, $c = 1,327$ нм, $T_{пл} = 935$ К, и $BaCu_2S_2$, кристаллизующаяся в тетрагональной сингонии, $a=0,391$, $c=1,262$ нм, $T_{пл}=1035$ К. Эвтектика образуется между Cu_2S и $BaCu_4S_3$ при 27 мол. % BaS и 910 К [10].

Все эти сведения позволяют определить направление исследований переработки окисленных свинцово-цинковых руд. Однако, кроме образования тиосолей цветных металлов при спекании окисленных руд месторождения Алашпай будут иметь место процессы фазообразования, связанные с превращениями сульфата бария.

Для создания комплексной технологии переработки свинцово-цинковых баритовых руд с использованием методов металлургии тиосолей необходимым является изучение закономерностей основных технологических процессов. Ранее разработанная технология переработки свинцовых техногенных промпродуктов требует усовершенствований, поскольку поведение такого компонента как барит совершенно не исследовалось [11]. Технология переработки свинцовых материалов

предполагает спекание в присутствии сульфата натрия и углеродсодержащего восстановителя, выщелачивание спека сульфидно-щелочным раствором, плавку спека на черновой свинец и цинковистый шлак, извлечение цветных металлов из сульфидно-щелочного раствора. Исследование закономерностей спекания окисленных свинцово-цинковых баритовых руд позволит определить эффективность технологии, степень извлечения ценных компонентов, селективность вскрытия сложного полиметаллического сырья.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Объект исследования – окисленная свинцово-цинковая баритовая руда месторождения Алашпай. Реагенты – сульфат натрия, углеродсодержащий восстановитель. Методы анализа – спектральный, рентгенофазовый, рентгенофлюоресцентный, атомно-адсорбционный химический. Аппаратура – электропечь сопротивления камерная лабораторная СНОЛ 12/16. Методика проведения эксперимента: навеску руды месторождения Алашпай измельчали, далее в ступке готовили шихту, включающую безводный сульфат натрия, углеродсодержащий восстановитель, в количествах, рассчитанных по стехиометрическим соотношениям. Шихту загружали в реакционную емкость, закрывали графитовой крышкой с целью создания восстановительной среды над шихтой и для предотвращения попадания кислорода воздуха в зону образования тиосолей цветных металлов.

Эксперименты по изучению закономерностей спекания проведены в камерной лабораторной электропечи сопротивления, состоящей из металлического корпуса, в верхней части которого расположена нагревательная камера, в нижней части – блок управления. В блоке управления смонтирована пусковая и регулирующая аппаратура.

Проводили спекание шихты, включающей сульфат натрия квалификации «хч» (98 % Na_2SO_4) и углеродсодержащий восстановитель, в качестве которого использован активированный уголь, содержащий, %: 74,3 С; 0,16 S; 0,025 P; 1,12 Fe; 0,93 SiO_2 ; 1,56 Al_2O_3 .

Спекание шихты по описанной методике проведено в интервале температур 400-900 °С. Состав шихты изменялся по содержанию: Na_2SO_4 – от 20 до 30 %, углеродсодержащего восстановителя – от 12 до 15 %; продолжительность спекания при этом составляла 2-2,5 ч.

Отмечено, что в интервале температур 400-500 °С заметных процессов изменения фаз не обнаружено, начинается разупорядочение кристалличе-

ских решеток соединений бария. При рассмотрении фазообразований в системах, включающих соединения свинца, происходит превращение первичной координации, при этом координационное число составляющих кристаллической решетки изменяется. Протекают деформационные превращения, связанные с растяжением кристаллической решетки. Вследствие вытягивания решетки PbS по направлению к кристаллу Na_2S , а также характерного для металлов перехода от структуры объемно-центрированного куба к структуре гранецентрированного куба происходит изменение координационного числа. В данном случае отсутствует заметный энергетический барьер, разделяющий две формы, и деформационные превращения протекают довольно быстро. Структура с более низкой координацией относительно рыхла, имеет более высокую энтропию, теплоемкость и внутреннюю энергию, следовательно, она соответствует высокотемпературной форме.

Наблюдаемые превращения в кристалле сульфида свинца и ближайшее соприкосновение с атомами сульфида натрия дают на дифрактограммах смещение линий, связанных с образованием твердого раствора на основе PbS типа $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_x\text{S}$ [4].

Дальнейшее повышение температуры способствует интенсивному фазообразованию. В системе $\text{PbS-Na}_2\text{S}$ установлено наличие в системе соединения $3\text{PbS-Na}_2\text{S}$, плавление которого идет инконгруэнтно при 575 °С. Соединение взаимодействует с влагой и кислородом воздуха, покрывается пленкой, в шлифах имеет зерна округлой формы серого цвета и кубическую сингонию с параметрами элементарной решетки $a=5,85-5,87$ Å. В системе между $3\text{PbS-Na}_2\text{S}$ и Na_2S образуется эвтектика с 28 % Na_2S и температурой 520 °С.

Повышение температуры более 600 °С способствует разложению неустойчивых твердых растворов типа $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_x\text{S}$ с получением сульфидов металлов. Фазовое превращение на поверхности твердого тела при соприкосновении компонентов протекает в направлении образования кристаллической решетки, находящейся в ориентационном и размерном соответствии с кристаллической решеткой исходной поверхности.

Повышение температуры спекания от 600 до 800 °С ведет к фазообразованию металисиликата бария BaSiO_3 , комплексного сульфатного соединения $(\text{BaSO}_3)_{0,3} \cdot (\text{SO}_4)_{0,7}$, образуются соединения из серии непрерывных твердых растворов $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $5\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$, $4\text{BaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, $2\text{BaO} \cdot 4\text{SiO}_2$ и далее происходит образование тиосолей бария: BaFe_2S_4 , $\text{BaCu}_2\text{S}_4\text{Sn}$, Ba_3FeS_5 , $\text{Ba}_9\text{Fe}_4\text{S}_{15}$.

На дифрактограмме спека шихты, включающей 25 % Na₂SO₄ и 15 % С, полученного при температуре 800 °С, отмечены фазы: SiO₂; Ba₂Si₃O₈; Ba₃Si₈O₂₁; BaCO₃; Ca₈(Al₁₂O₂₄)(MoO₄)₂; Ba₄(Si₆O₁₆); (Ba,Pb)SO₄; BaFeSi₄O₁₀; Ba₂(Si₄O₁₀); BaSO₄; Ba(SO₃)_{0,3}(SO₄)_{0,7}; BaCu₂S₄Sn; Fe₂O₃; BaFe₂S₄; BaSiO₃.

Проба спека шихты, включающей 20 % Na₂SO₄ и 12 % С, полученного при температуре 800 °С имеет следующие фазы: SiO₂; BaSi₂O₅; Ba₄(Si₆O₁₆); CaMg_{0,5}2Fe_{0,48}(Si₂O₆); Ba(SO₄); Ba₃FeS₅; Ca₈(Al₁₂O₂₄)(MoO₄)₂; BaCu₂S₄Sn; BaCO₃; Ba₄CaCu_{2,38}O_{7,52}(SO₄)_{0,5}.

Увеличение в шихте количества сульфата натрия и углеродсодержащего восстановителя способствует образованию большего количества Na₂S, обладающего повышенной реакционной способностью, который может активировать процесс полимеризации метасиликатных цепочек в структуре силиката бария в утроенные цепочки или поясной радикал. На дифрактограммах спеков шихты, включающей 25 % Na₂SO₄ и 15 % С появляются структуры, свойственные высокотемпературным модификациям гомологического ряда BaO·SiO₂ → nBaO·mSiO₂.

Увеличение температуры процесса спекания до 900 °С способствует образованию сульфида бария, так как тиосоли и бариевые силикаты начинают разлагаться, на дифрактограмме обнаружены фазы BaS, BaSi₂O₅, Ba(SO₃)_{0,3}(SO₄)_{0,7}, BaCO₃.

Результаты изучения влияния состава шихты на выход спека при выдержке 2,5 ч приведены в таблице 1. Отмечается интенсивное снижение выхода

Таблица 1 – Изменение выхода спека от состава шихты в интервале температур 500-900 °С

№ опыта	Состав шихты, %			Температура, °С				
	руда	Na ₂ SO ₄	С	500	600	700	800	900
	Выход спека, %							
1	73,23	14,94	11,83	93,80	91,7	89,2	62,89	71,09
2	71,12	14,52	14,36	92,90	90,8	86,4	63,90	71,00
3	70,60	18,00	11,40	92,40	90,0	84,9	67,59	70,94
4	68,64	17,50	13,86	91,10	88,3	83,8	67,75	68,56
5	68,14	20,86	11,00	90,25	84,9	82,9	67,80	68,35
6	66,31	20,30	13,39	87,30	82,5	81,1	68,09	68,17

Таблица 2 – Химический состав спеков по основным компонентам

Наименование	Содержание, %													
	Ba	Fe	Cu	Zn	Pb	Sr	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	S	Na
спек от шихты, содержащей 20 % Na ₂ SO ₄	6,425	3,900	0,077	0,231	7,996	0,095	0,96	4,52	14,60	0,432	0,244	0,671	6,346	7,60
спек от шихты, содержащей 25 % Na ₂ SO ₄	6,580	4,155	0,075	0,244	8,454	0,081	0,98	4,67	16,48	0,450	0,239	0,708	7,040	8,59
спек от шихты, содержащей 30 % Na ₂ SO ₄	4,840	3,650	0,067	0,214	7,529	0,082	0,95	4,46	16,35	0,463	0,220	0,660	7,950	9,90

спека при температурах 500-700 °С, при 700-900 °С наблюдается устойчивое состояние системы, повышение температуры до 900 °С интенсифицирует процессы сублимации, увеличиваются потери в газовую фазу. Повышение содержания сульфата натрия и углеродсодержащего восстановителя в шихте ведет к увеличению выхода газовой фазы. Выполнен анализ спеков, результаты которого приведены в таблице 2.

Можно отметить, что состав спеков изменяется незначительно, увеличение содержания цветных металлов происходит до оптимального количества в шихте Na₂SO₄ – 25 %, далее наблюдается снижение содержания в спеке свинца, цинка, бария за счет интенсификации процесса возгонки летучих компонентов.

Выводы. Проведено спекание шихты, включающей окисленную руду, сульфат натрия и углеродсодержащий восстановитель в интервале температур 400-900 °С. В интервале температур 400-500 °С фазообразование начинается с разупорядочения кристаллической решетки, изменения состава фаз не наблюдается. Отмечено, что повышение в шихте содержания сульфата натрия и углеродсодержащего восстановителя влияет на увеличение количества газовой фазы, снижение выхода спека.

Изучение процессов фазообразования при спекании в интервале температур 600-700 °С позволило определить, что происходит изменение фазового состава, образуется метасиликат бария BaO·SiO₂, а также соединение, характерное для ряда твердых растворов на основе силикатов бария 4BaO·6SiO₂, кроме того, образуется комплексное соединение Ba(SO₃)_{0,3}·(SO₄)_{0,7}. Проведение спекания при 700 °С влияет на интенсификацию химических превращений, наблюдается разложение образовавшихся соединений, оплавление спека, значительное выделение компонентов в газовую фазу.

Исследовано влияние состава шихты на фазообразование тиосолей цветных металлов при спекании в интервале температур 800-900 °С.

Установлено, что при температуре 800 °С происходит разрушение кристаллической решетки барита с получением сульфатно-сульфитного комплекса $\text{Ba}(\text{SO}_3)_{0,3}\text{3}(\text{SO}_4)_{0,7}$, образование таких твердых растворов как $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, $4\text{BaO}\cdot 6\text{SiO}_2$, $2\text{BaO}\cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{BaO}\cdot \text{SiO}_2$. Кроме того, идет процесс образования тиосолей бария $\text{BaCu}_2\text{SnS}_4$, Ba_3FeS_4 , Ba_3FeS_5 , $\text{Ba}_9\text{Fe}_4\text{S}_{15}$ и параллельно – твердых растворов типа $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_x\text{S}$, тиосолей Na_2ZnS_4 , $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$, $\text{Na}_2\text{Cu}_8\text{S}_5$, Na_3AsS_3 .

Отмечено, что при температуре 900 °С процесс разложения тиосоединений и сублимации с получением сульфидов цветных металлов интенсифицируется, в спеках присутствует сульфид бария (BaS), твердые растворы на основе силикатов бария разлагаются.

ЛИТЕРАТУРА

1 Копылов Н.И., Лата В.А., Тогузов М.З. Взаимодействия и фазовые состояния в расплавах сульфидных систем. – Алматы: Гылым, 2001. – 438 с.

2 Копылов Н.И., Лата В.А., Польшаный И.Р., Хегай Л.Д. Диаграммы состояния двойных и тройных тиосистем. – Алматы: ИМИО МН-АН РК, 1997. – 211 с.

3 Копылов Н.И., Лата В.А., Тогузов М.З. Взаимодействия и фазовые состояния в расплавах сульфидных систем. – Алматы: Гылым, 2001. – 438 с.

4 Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Семенова А.С. Переработка свинцового техногенного сырья // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья: мат. Междунар. совещ., посв. созданию ЕвразЭС и 5-летию КазНАЕН. – Алматы, 2014. – С. 401-403.

5 Калягин Д.С., Ермоленко Ю.Е., Алексеев И.Е., Бычков Е.А., Кротов С.А., Мельникова Н.А., Мурын И.В., Власов Ю.Г. Халькогенидные стекла на основе $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S-TII}$ как перспективный материал для твердофазных химических сенсоров // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, вып. 8. – С. 1059-1063.

6 Зинченко В.Ф., Магунов И.Р., Стоянова И.В., Мазур О.С., Чигринов В.Э. Исследование взаимодействия в системе $\text{ZnS}(\text{ZnO})\text{-Dy}_2\text{S}_3$ // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 9. – С. 1154-1158.

7 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. – Новосибирск: Сибирское университетское изд-во, 2004. – 363 с.

8 Гасанова З.Т., Машадиева Л.Ф., Зломанов В.П., Бабанлы М.Б. Термодинамическое исследование системы $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3\text{-S}$ методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 11-14.

9 Козеева Л.П., Каменева М.Ю., Лавров А.Н., Подберезская Н.В. Синтез и поведение образцов $\text{RBaCo}_4\text{O}_7+\delta$ ($\text{R} = \text{Y, Dy-Lu}$) при насыщении кислородом // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 668-673.

10 Андреев О.В., Паршуков Н.Н. Система $\text{Cu}_2\text{S-BaS}$ как возможный ВТСП // Журнал неорганической химии. – 1991. – 36, № 8. – С. 2106-2107.

11 Соколовская Л.В. Методы металлургии тиосолей при переработке техногенных свинцовых материалов //

Металлургия, обогащение, материаловедение: сб. науч. тр. – Алматы: АО «ЦНЗМО», 2009. – С. 42-45.

REFERENCES

1 Kopylov N.I., Lata V.A., Toguzov M.Z. *Vzaimodeystviya i fazovyye sostoyaniya v rasplavakh sul'fidnykh sistem* (Interactions and phase states in molten sulfide systems). Almaty: Gylym, **2001**, 438 (in Russ.).

2 Kopylov N.I., Lata V.A., Polyvyanynny I.R., Kheday L.D. *Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh i troynnykh tiosistem* (Diagrams of binary and ternary tiosistem). – Almaty: IMIO MO-AN RK, **1997**, 211 (in Russ.).

3 Kopylov N.I., Lata V.A., Toguzov M.Z. *Vzaimodeystviya i fazovyye sostoyaniya v rasplavakh sul'fidnykh sistem* (Interactions and phase states in molten sulfide systems). Almaty: Gylym, **2001**, 438 (in Russ.).

4 Kvyatkovskiy S.A., Sokolovskaya L.V., Semenova A.S. *Pererabotka svintsovogo tekhnogennogo syr'ya* (Processing of technogenic raw materials of lead). *Progressivnyye metody obogashcheniya i kompleksnoy pererabotki prirodnogo i tekhnogennogo mineral'nogo syr'ya: mater. mezhdunar. soveshch., posv. sozdaniyu YevrazES i 5-letiyu KazNAYEN* (Proceedings of Intern. Conference., dedicated. the creation of the Eurasian Economic Community and the 5th anniversary of KazNAU). Almaty, Kazakhstan, **2014**, 401-403 (in Russ.).

5 Kalyagin D.S., Yermolenko YU.Ye., Alekseyev I.Ye., Bychkov Ye.A., Krotov S.A., Mel'nikova N.A., Murin I.V., Vlasov YU.G. *Khal'kogenidnyye stekla na osnove $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S-TII}$ kak perspektivnyy material dlya tverdogfaznykh khimicheskikh sensorov* (Chalcogenide glasses based on $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S-TII}$ as a promising material for solid-phase chemical sensors). *Zhurnal prikladnoy khimii = Journal of Applied Chemistry*. **2014**. *87*, 8, 1059-1063 (in Russ.).

6 Zinchenko V.F., Magunov I.R., Stoyanova I.V., Mazur O.S., Chigrinov V.E. *Issledovaniye vzaimodeystviya v sisteme $\text{ZnS}(\text{ZnO})\text{-Dy}_2\text{S}_3$* (The study of interaction of the system in $\text{ZnS}(\text{ZnO})\text{-Dy}_2\text{S}_3$). *Zhurnal neorganicheskoy khimii = Journal of Inorganic Chemistry*. **2013**. *58*, 9, 1154-1158 (in Russ.).

7 Kopylov N.I., Kaminskiy YU.D. *Mysh'yak* (Arsenic). Novosibirsk: Siberian university press **2004**, 363 (in Russ.).

8 Gasanova Z.T., Mashadiyeva L.F., Zlomanov V.P., Babanly M.B. *Termodinamicheskoye issledovaniye sistemy $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3\text{-S}$ metodom EDS s tverdym elektrolitom Ag_4RbI_5* (Thermodynamic analysis of the system $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3\text{-S}$ by EDS with the solid electrolyte Ag_4RbI_5). *Neorganicheskiye materialy = Inorganic materials*. **2014**. *50*, 1, 11-14 (in Russ.).

9 Kozeyeva L.P., Kameneva M.YU., Lavrov A.N., Podberezskaya N.V. *Sintez i povedeniye obraztsov $\text{RBaCo}_4\text{O}_7+\delta$ ($\text{R} = \text{Y, Dy-Lu}$) pri nasyshchenii kislorodom* (Synthesis and behavior patterns $\text{RBaCo}_4\text{O}_7 + \delta$ ($\text{R} = \text{Y, Dy-Lu}$) when saturated with oxygen). *Neorganicheskiye materialy = Inorganic materials*. **2013**. *49*, 6, 668-673 (in Russ.).

10 Andreyev O.V., Parshukov N.N. *Sistema $\text{Cu}_2\text{S-BaS}$ kak vozmozhnyy VTSP* ($\text{Cu}_2\text{S-BaS}$ system as a possible high-temperature superconductors). *Zhurnal neorganicheskoy khimii = Inorganic materials*. 1991. *36*, 8, 2106-2107 (in Russ.).

11 Sokolovskaya L.V. *Metody metallurgii tiosoley pri pererabotke tekhnogennykh svintsovyykh materialov* (Thiosalts metallurgy techniques in recycling of lead materials). *Metallurgiya, obogashcheniye, materialovedeniye: sb. nauch. tr.* (Metallurgy, enrichment, materials science: collection of scientific papers). Almaty: CESMOB, **2009**, 42-45 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Алашпай кен орнындағы тотықты қорғасын-мырыш-барит кенін біріктіру кезіндегі фаза түзілу үрдісі зерттелінді. Тотықты кендерді кешенді өңдеудің технологиялық сұлбасына, металлургиялық тиотұздарды қолдана отырып, біріктіру (жымдастыру), шаймалау, сүзіндіні алу, оны балқыту арқылы қорғасын және мырыштық қожға бөлу, сульфидті-сілтілі ерітіндіні барийді бөліп алу әдістері кіреді. Шихтаны біріктіру кезіндегі фаза түзілу үрдісі зерттелінді, яғни 400-900 °C аралықтағы температураның қажеттілігі, шихтаның құрамына қарай біріктіру (күйежентіктеу) ұзақтығы 2-2,5 сағ. ондағы, натрий сульфатының шихтадағы үлесі 20-30 % аралығында өзгерді, көміртек құрамды тотықсыздандырғыш 12 ден 15 %-ға аралығы зерттелінді. Алашпай кен орнындағы тотықты кендерді біріктірген кезде, түсті металдардағы тиотұздар 550 °C жоғары температурада түзілетіндігі бекітілді. Ал 575 °C-тан жоғары температурада $Pb_{1-x}Na_xS$ түрдегі қатты ерітінділер, 600-610 °C-та, Na_2ZnS және Na_2ZnS_4 қосылыстары түзілді. 600 °C-тан жоғары температурада, барий метасиликатының $BaSiO_3$, сульфатты қосылыстардың $(BaSO_3)_{0,3}(SO_4)_{0,7}$ фазатүзілуі байқалады, әрі үздіксіз қатты ерітінділерде $2BaO \cdot 3SiO_2$, $5BaO \cdot 8SiO_2$, $4BaO \cdot 6SiO_2$, $2BaO \cdot 4SiO_2$ пайда болады. Температура 800 °C-тан жоғарыласы барийдің келесі тиотұздарының $BaCu_2S_4Sn$, $BaFe_2S_4$, Ba_3FeS_5 , $Ba_9Fe_4S_{15}$ пайда болуына әкеліп соғады. Температураның 900 °C-ға дейін көтерілуі барий сульфидінің пайда болуына және тиотұздардың сульфидтерге дейін ыдырауына әкеледі, мышьяк және күкірт сияқты ұшқыш компоненттердің қарқындылығы байқалады. Шихтада, натрий сульфаты мен көміртек құрамды тотықсыздандырғышті үлесі жоғарласа тиоқосылыстардағы натрий үлесінің жоғарлауыны байланысты, біріктіруге әкеліп соғады керісінше біріктірудегі металдардың үлесі төмендейді. Алашпай кен орнындағы тотықты кендер жүйесінде, 750-850 °C температурада, Na_2SO_4 үлесі 25 % ел, көміртек құрамды тотықсыздандырғыш 12-15 % болғанда ұрақты жағдайда натрий сульфаты мен көміртек құрамды тотықсыздандырғыш түсті металдардағы тиотұздары түзіледі.

Түйінді сөздер: тотықты кендер, натрий сульфаты, көміртек құрамды тотықсыздандырғыш, төменгі температурада біріктіру, түсті металдардың тиотұздары, натрий сульфиді.

SUMMARY

The processes of phase formation, occurring during sintering of oxidized lead-zinc ore of Alashpay deposit were studied. Technological scheme of oxidized ore complex processing with application of thiosalts metallurgy method includes sintering, sinter leaching, getting cake, melting the cake onto lead and zinc containing slag, barium extraction from sulfide-alkaline solution. The phase formation processes at charge sintering were researched in dependence on temperature within 400-900 °C, sintering time – 2-2.5 h., charge composition, where sodium sulfate and carbon reducing agent content are changed within 20-30 % and 12-15 % correspondingly. It was found, that nonferrous metal thiosalts formation during Alashpay deposit oxidized ore sintering begins higher 550 °C. The solid solutions like $Pb_{1-x}Na_xS$ are formed at 575 °C, compounds Na_2ZnS and Na_2ZnS_4 – at 600-610 °C. At temperatures higher than 600 °C phase formation of barium metasilicate $BaSiO_3$, sulfate compound $(BaSO_3)_{0,3}(SO_4)_{0,7}$, and series of continuous solid solutions $2BaO \cdot 3SiO_2$, $5BaO \cdot 8SiO_2$, $4BaO \cdot 6SiO_2$, $2BaO \cdot 4SiO_2$ was found. Increasing temperature up to 800 °C leads to barium thiosalts formation: $BaCu_2S_4Sn$, $BaFe_2S_4$, Ba_3FeS_5 , $Ba_9Fe_4S_{15}$. Increasing sintering temperature up to 900 °C results in barium sulfide formation, and decomposition of thiosalts onto sulfides. It is observed intensification of sublimation of volatile components such as arsenic and sulfur. Increase sodium sulfate and carbon reducing agent content in the charge leads to getting sinter, containing more amount of sodium, connected into thiocompounds, metal contents in sinter decreases. System including oxidized Alashpay deposit ore, sodium sulfate and carbon reducing agent comes to a stable state with formation of nonferrous metals thiosalts at temperatures 750-850 °C, content of Na_2SO_4 25 %, carbon reducing agent – 12-15 %.

Keywords: oxidized ore, sodium sulfate, carbon reducing agent, low temperature sintering, nonferrous metals thiosalts, sodium sulphide.

Поступила 15.05.2016