

А. К. СЕРИКБАЕВА\*, А. Р. ДАУЛБЕКОВА

Кастийский государственный университет технологий и инжиниринга имени Ш. Есенова,  
Актау, Казахстан, \* e-mail: akm\_rgp@mail.ru

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ «СВИНЦОВЫЙ КЕК – СЕРА»

**Резюме.** В статье описаны фазовые превращения, протекающие в системе «свинцовый кек – сера» при высоких температурах. Проведен термический и рентгенофазовый анализ смесей свинцового кека с серой, взятых в весовых соотношениях, равных 1:0,1; 1:0,3; 1:0,5; 1:1,5, для выявления сульфидообразования в изучаемой системе. Термический анализ выполнялся на дериватографе Q-1000/D без доступа воздуха, что достигалось закупориванием тиглей с анализируемыми образцами оксидом алюминия, в диапазоне температур 20-1000 °С, режим нагрева - динамический ( $dT/dt = 10$  град/мин), эталонное вещество – прокаленный  $Al_2O_3$ . Рентгенодифрактометрический анализ проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 с  $Si_{K\alpha}$  – излучением,  $\beta$ -фильтром. Установлено, что сульфидообразование в системе «свинцовый кек – сера» протекает в несколько стадий с образованием промежуточных окисульфатных соединений свинца. После полиморфного превращения серы при 60-120 °С протекает взаимодействие серы с продуктами распада карбоната свинца (экзо- и эндотермические реакции при 450 °С), с образованием в интервале 170-400 °С сначала  $PbO \cdot PbCO_3 + CO_2$ , а затем  $PbS + CO_2$ , о чем свидетельствует плавление при 520 °С компонента состава:  $PbS-PbO-PbSO_4$ . Выявлены два эндотермических проявления при 600 и 635 °С, отвечающее полиморфным превращениям двух типов сульфатных образований  $PbSO_4$  и  $Pb_2SO_5$  соответственно. Эндотермический пик при 775 °С обусловлен плавлением сернокислого свинца. Полученные данные могут использоваться при разработке пирометаллургических способов переработки свинцового кека медного производства.

**Ключевые слова:** свинцовый кек, сера, сульфидообразование, термогравиметрия, рентгенофазовый анализ

**Введение.** В медном производстве при сухой и влажной очистке отходящих газов образуются три продукта: в электрофильтрах – свинцовая пыль, в скрубберах - промывная серная кислота и свинцовый шлам. Промывная серная кислота вместе со шламом направляется в редкометалльный цех, где пульпа отстаивается, осветленная кислота сливается, а шлам нейтрализуется содой, затем фильтруется. Нейтрализованный шлам, то есть свинцовый кек, хранится в контейнерах. Основным компонентом свинцового кека является свинец до 60 %, также в нем содержатся редкие металлы. Фазовый состав в кеках представлен в виде сульфата свинца до 25 % и карбонат свинца до 35 % [1]. Кроме основных фаз в кеках встречаются до 2 % сульфиды, оксиды, а также содержится 5-15 % органики, что осложняет их переработку[2].

Свинцовый кек является многофазовой и многокомпонентной системой, что осложняет достижение высокого технологического показателя при его переработке. Техногенные отходы производства цветных металлов в основном представлены оксидами, сульфатами, силикатами, карбонатами и другими соединениями в зависимости от технологического процесса [3]. Обычно окисленные отходы сульфидируют серосодержащими, а именно, пиритом, элементной

серой, неорганическими и органическим сульфидами и т.д. [4-8], для перевода их в единые сульфидные формы для улучшения технологических показателей при извлечении металлов.

Ранее нами проводилось сульфидирование для перевода всех составляющих компонентов свинцового кека в единую сульфидную форму[3].

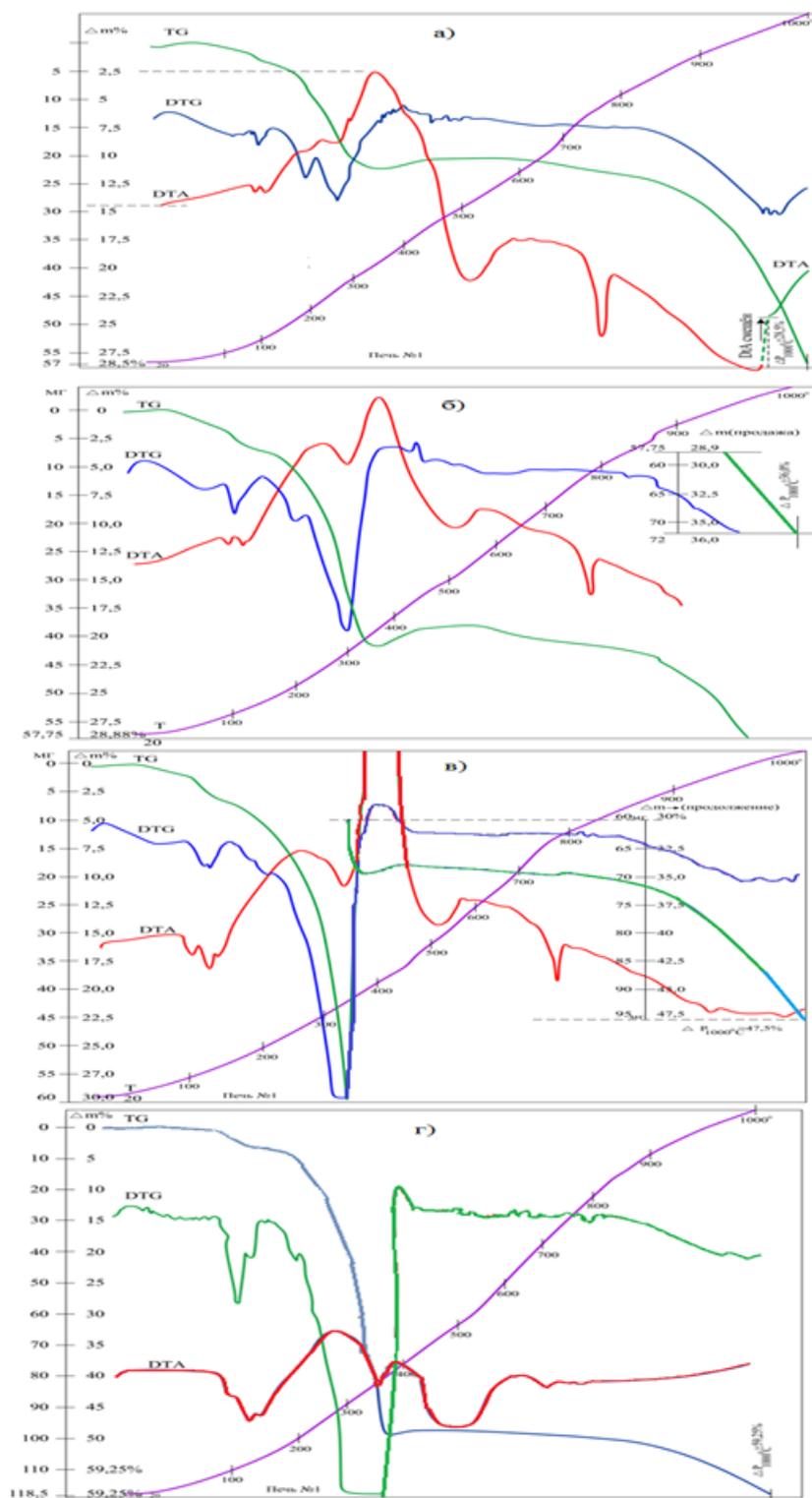
В данной статье изучены фазовые превращения системы «свинцовый кек – сера» для определения сульфидообразования в изучаемой системе.

**Экспериментальная часть.** *Объект исследования, реагенты.* В работе были использованы исходные продукты - свинцовый кек и сера. Для проведения экспериментов готовили образцы, содержащие различные соотношения компонентов свинцовый кек : сера, равные 1:0,1 (а); 1:0,3 (б); 1:0,5 (в); 1:1,5 (г).

*Методика исследований.* Термический анализ выполнялся на дериватографе Q-1000/D. Съемка осуществлялась без доступа воздуха закупориванием тиглей с анализируемыми образцами оксидом алюминия, в диапазоне температур 20-1000 °С, режим нагрева - динамический ( $dT/dt = 10$  град/мин), эталонное вещество – прокаленный  $Al_2O_3$ , навеска образца – 500 мг. Чувствительность измерительных систем прибора для всех проб устанавливалась одинаковой: DTA = 250  $\mu V$ , DTG = 500  $\mu V$ , T = 500  $\mu V$ .

Расшифровка диаграмм термического анализа, минералогическая интерпретация их кривых и объяснение термического поведения изученных модельных систем осуществлялись с использованием литературы [4-6].

Рентгенодифрактометрический анализ проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 с  $SiK\alpha$  – излучением,  $\beta$ -фильтром. Обожженные образцы после термического анализа подверглись рентгенофазовому анализу.



Соотношение свинцовый кек : сера: а) 1:0,1; б) 1:0,3; в) 1:0,5; г) 1:1,5

Рисунок 1 – Дериватогаммы системы «свинцовый кек – сера»

Тигли закрывались крышкой, но абсолютно замкнутая система не создана, поэтому попадание атмосферного воздуха не исключено.

Термические и рентгенофазовые анализы проводились в Институте геологических наук им.К.И. Сатпаева.

**Результаты и их обсуждение.** Система «свинцовый кек – сера» в соотношении 1 : 0,1 (рисунок 1а) в условиях динамического нагрева отличается высокой активностью своего термического поведения. В большей части используемого температурного диапазона изучаемая система дает серию реакций, среди которых термическая диссоциация, окисление, плавление и частичная сублимация продукта обжига. Все эти реакции хорошо воспроизведены на линиях потери веса, а также на дифференциальной термоаналитической и дифференциальной термогравиметрической кривой изучаемого образца. В первую очередь это касается процессов, протекающих в пределах низких (60-120 °С) температур нагревания, которые оставляют ДТА-кривые эндотермического эффекта. Одна из реакций связана с полиморфным превращением серы, две другие обусловлены выходом из системы молекулярной формы воды. Далее по нарастанию температуры до 450 °С, как и в случае прогрева смеси  $PbCO_3+S$ , в системе практически одновременно протекают экзо- и эндотермические реакции, вызванные по-видимому диссоциацией компонента пробы и взаимодействием продукта распада с серой. Два эндотермических пика на ДТА-кривой по динамике развития и температурам сходны с эффектами деструкции церуссита, образующего в интервале 170-400 °С сначала  $PbO \cdot PbCO_3 + CO_2$ , а затем  $PbO + CO_2$ . При этом общая потеря веса, с учетом частичного привнесения в систему кислорода, составила 9,4 %, что (согласно стехиометрии  $PbCO_3$ ) соответствует 41,9 %. Расчет, сделанный по методики [10], дает несколько более высокое содержание этого карбоната – 57 %.

Экзотермический процесс в рассматриваемом интервале температур сопровождается явным приростом веса образца, это хорошо демонстрируется термогравиметрической кривой, которая в промежутке 350-450 °С делает обратный изгиб своей траектории. В свою очередь DTG-кривая оставляет в пределах названных температур выпуклое очертание линии с восходящим пиком при 400 °С.

Привнесение кислорода в систему, по-видимому, обеспечивается частичным переходом оксида свинца в сурик  $6PbO + O_2 \rightarrow 2Pb_3O_4$  [12], и частично окислением другого компонента, изначально присутствующего в пробе. Приращение массы шихты за счет образования оксисульфатов

свинца (рисунок 2) в результате взаимодействия оксидов свинца с серой протекает до температуры ~590 °С, после которой термогравиметрическая кривая в плоть до 750 °С отмечает затухание этого процесса.

В процессе кислородного обогащения системы ДТА-кривая фиксирует три поочередно проявляемых эффекта эндотермической направленности.

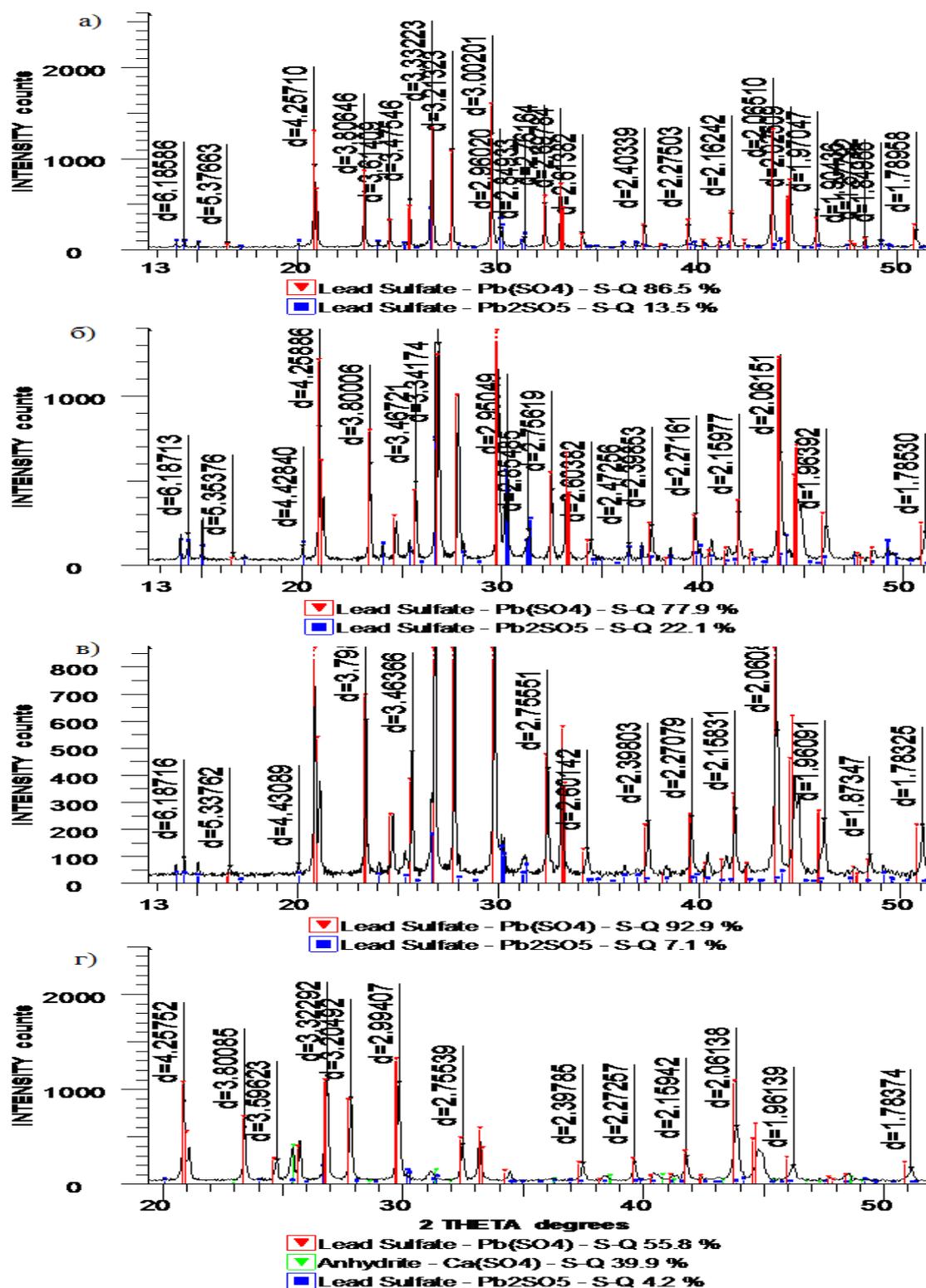
Первый из них при 520 °С, наиболее интенсивный, вызван плавлением компонента пробы, поскольку процесс протекает без убыли веса.

Этим компонентом может служить свинцовое соединение промежуточного состава ряда  $Pb - PbO - PbSO_4$ . Два других эндотермических проявления, при 600 и 635 °С, имеют незначительную мощность теплопоглощения и принадлежат, вследствие этого, к полиморфным превращениям двух типов сульфатных образований -  $PbSO_4$  и  $Pb_2SO_5$ . Рентгенометрические данные подтверждают наличие в продуктах обжига данного образца двух форм свинцового купороса (рисунок 2).

О существовании одного из этих соединений -  $PbSO_4$  в составе шихты свидетельствует также наличие на ДТА-кривой в области высоких температур (775 °С) глубокого четко выраженного эндотермического пика, обусловленного плавлением серноокислого свинца.

Далее процесс протекает с поглощением тепла (эндотермический пик при 960 °С) и нарастанием потери веса, скорость которого достигает максимума в той же области температур. Указанная реакция - суть суммарного проявления дробных химических превращений, в числе которых выброс в атмосферу диоксида серы из разупорядоченных структур англезита и восстановление промежуточного формирования  $Pb_3O_4$  (сурика) до  $PbO$ . Не исключено участие в этом процессе частичной сублимации продукта обжига, также производящий отбор тепловой энергии из системы.

Система «кек-S» с соотношением его частей 1:0,3 (рисунок 1б) повторяет все основные черты термического поведения образца (рисунок 1а) из этой серии проб. Исключением же служат некоторые параметрические отклонения термических реакций разложения компонентов пробы, в частности, высокая интенсивность диссоциации на всех этапах преобразований системы и неявное проявление на ДТА-кривой полиморфных превращений двух сульфатных образований. Потеря веса образца б (рисунок 1б) при 350 °С в результате его разложения и окисления свободной серы, составила 21 % от массы навески, по сравнению 11,2 % у образца а (рисунок 1а), что превышает убыль массы в этой области температур почти в



Соотношение свинцовый кек : сера: а) 1:0,1; б) 1:0,3; в) 1:0,5; г) 1:1,5

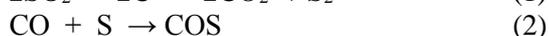
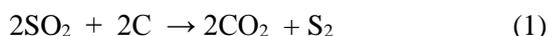
Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов после термического анализа

два раза (на 9,8 %). Столь же внушительное различие в изменении веса этих образцов прослежено и при 1000 °С, где термогравиметрические кривые указанных проб отметили потерю веса соответственно 36 и 28,5 %.

Увеличение доли серы в смеси в три раза повысило интенсивность развития термических эффектов, прежде всего в тех реакциях, в которых она контролирует кинетику разложения рассматриваемого вещества [13].

Это реакции разложения термически активного компонента пробы (карбоната свинца), протекающие до 400 °С. Однако, дополнительная прибавка серы в состав образца ощутимого воздействия на реакции физического рода (плавление) не произвела. Интенсивность поглощения тепла системой в двух случаях плавления (при 520 и 780 °С) лишь незначительно снизилась в связи с отклонением пропорции компонентов смеси в пользу серы. Уменьшился также температурный интервал активного потребления шихтой атмосферного кислорода с промежутка 350-780 °С ( $\Delta T=430$  °С) (рисунок 1а) до 350-680 °С ( $\Delta T=330$  °С) у образца *б* (рисунок 1б), что ускорило процесс сульфатизации продуктов первичного разложения. В системе с соотношением компонентов 2:1 - образец *в* (рисунок 1в), при нагревании склонен к интенсивному развитию деструкции карбоната свинца, в связи с увеличением в составе системы доли серы. Роль серы в ускорении процесса диссоциации активного компонента пробы становится еще более очевидной на примере термического поведения рассматриваемого образца. В частности, элементная сера при взаимодействии выступает как генератор, воспроизводящий дополнительное тепло, что значительно ускоряет процесс диссоциации компонента пробы по правилу аррениусовой зависимости. При этом качество диссоциации свинцового формирования все же сохраняется. Так, в пределах 60-350 °С рассматриваемое вещество теряет 21 % своей массы, т.е. выносит в атмосферу такое количество вещества (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>), сколько в данном промежутке температур удаляет образец, приведенный на рисунке 1б.

Известно, что углерод восстанавливает SO<sub>2</sub> до элементарной серы [14], а в кеках содержится до 10 % общего углерода, то возможно протекание следующих реакций:

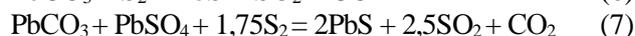
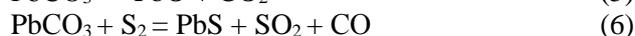


Поэтому вполне вероятно, что в этой системе протекают реакции восстановления и сульфидирования соединений свинца серой.

Следует отметить также, что увеличенная концентрация серы (33,3 %) в образце *в* (рисунок 1в) приводит к росту интенсивности сульфидообразования. Кроме этого, данное соотношение кека и серы в образце *в* (рисунок 1в) приводит к смещению температуры второго эндотермического эффекта указанного превращения из окрестности 635 в область 670 °С. В качестве сравнения следует отметить, что - образец *б* (рисунок 1б), включающий в своем составе 23,2 % серы, дает при нагревании только слабо различимые эффекты подобного рода превращения.

Последний этап термического преобразования системы, протекающий вслед за плавлением продукта обжига, сводится к упразднению дефектных структур сульфата свинца и выбросу в атмосферу SO<sub>2</sub> как элементов разрушенных конструкций. Динамика высокотемпературной потери веса, а также морфология ДТА- и DTG-кривых показывает, что десульфатизация объекта в отдельных центрах шихты сопровождается сублимацией продукта обжига. Конечными продуктами прокаливания изучаемой смеси, согласно выявленным двум формам полиморфных превращений и температурным характеристикам плавления, являются два типа сульфатных фаз: данные РФА этой системы относят эти формирования к PbS и Pb<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> (рисунок 2в).

В системе кек:сера = 1:1,5 (рисунок 1г) при динамическом нагревании наблюдается существенное различие интенсивностей эффектов относительно термоаналитических данных рассмотренных выше искусственных смесей. В соответствии с пропорциями масс кека и серы в навеске пробы, где количество серы заметно преобладает, дифференциальные (ДТА и DTG) кривые изучаемого образца с соответствующей четкостью отобразили их термические проявления. Главными процессами, в этой связи, уже являются не процесс диссоциации кека (реакция 5) и дальнейшее поведение продуктов его разложения, а скорее реакции, вызванные формированием диоксида (SO<sub>2</sub>) по реакциям 6 и 7 [15]:



В интервале 90-150 °С система четко выявила серию эндотермических пиков, из которых первый (при 100 °С) принадлежит полиморфно-

му переходу S из  $\alpha$ -состояния в  $\beta$ -модификацию. Второй и третий пики, соответственно при 125 и 140 °C есть следствие двух - стадийного выброса из смеси воды, привнесенной ранее серой. Экзотермический эффект, проявленный в пределах 150–420 °C, связан с окислением свободного элемента S. Интенсивный пик этого эффекта срезан встречным эндотермическим проявлением, обусловленным выходом из шихты диоксида серы. В связи с наложением этих встречных тепловых направлений в одном интервале температур трудно оценить количество привнесенного тепла в систему. Однако, судя по отнесенности обеих ветвей этого пика и немалому температурному интервалу ( $\Delta T=270$  °C) его проявления, можно констатировать образование в образце (рисунок 1г) в период взаимодействия серы весьма мощного процесса генерации тепловой энергии. Высокая концентрация серы в изучаемой смеси, по-видимому, способствовала глубокому разложению свинцового соединения, о чем свидетельствует большая (46 %) потеря веса, вызванная выходом из системы диоксида углерода и газообразной серы в промежутке 150–375 °C.

Большое содержание серы в составе образца отрицательно повлияло на интенсивность реакции плавления и полиморфные превращения сульфатной части системы, так как преобладают уже сульфидные соединения свинца. Обилие этой добавки в составе кека привело к резкому понижению активностей данных процессов. Так, относительно термических проявлений образца (рисунок 1в) эндотермический эффект сульфата свинца при 775 °C понизился больше чем на порядок. В свою очередь до уровня сглаживания нивелировались также ДТА-пики при 590 и 635 °C. Эндотермический эффект при 635 °C вызван взаимодействием PbS с PbSO<sub>4</sub> вследствие чего, образуются основные сульфаты [16]. Однако изменение эндотермического эффекта при 500 °C можно отнести к incongruentным плавлениям трех типов свинцовых соединений: PbS–PbO–PbSO<sub>4</sub>.

Завершает процесс всех термических превращений испытываемого образца мощный выброс из шихты оксида серы и сублимация прокаленного субстрата. Эндотермический эффект при 950 °C отвечает реакции разложения сульфида свинца с образованием оксидов и далее металлического свинца.

Так же как и в случае выше изложенных наблюдений, конечным продуктом обжига образца являются, согласно с термическим поведением шихты, соединения свинца типа PbSO<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> (рисунок 2г).

**Выводы.** Таким образом, в системе «свинцовый кек – сера» после полиморфного превращения серы (эндотермический эффект при 60–120 °C) протекают взаимодействие продукта распада карбоната свинца с серой (экзо- и эндотермические реакции при 450 °C) с образованием в интервале 170–400 °C сначала PbO·PbCO<sub>3</sub>+CO<sub>2</sub>, а затем PbS+CO<sub>2</sub>. Об этом свидетельствует плавление при 520 °C компонента состава: PbS–PbO–PbSO<sub>4</sub>. Два других эндотермических проявления, при 600 и 635 °C, имеют незначительную мощность теплопоглощения и принадлежат к полиморфным превращениям двух типов сульфатных образований – PbSO<sub>4</sub> и Pb<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>. Эндотермический пик при 775 °C обусловлен плавлением серноокислого свинца. Установлено, что сульфидообразование в системе «свинцовый кек – сера» протекает в несколько стадий с образованием промежуточных окисульфатных соединений свинца.

Для достижения полной сульфидизации необходимо установить количество серы и подобрать технологические условия экспериментальным путем.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние, проблемы, решения / сб. под ред. Жаренова А.А. – Астана: Фолиант, 2008. – Т. 7. – С. 500.
- 2 Сыдыков А.О. Мыс өндірісінің сирекметаллқұрамды техногенді өнімдері жайында. // Вестник Каз НТУ.– 2009. – № 4. – С. 120–125.
- 3 Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Phase composition of heat-insulating materials prepared from carbon-containing wastes // Solid fuel chemistry. – 2014. – V. 48. № 4. – P. 265–271. DOI:10.3103/S0361521914040028
- 4 Ertseva L. N., D'yachenko V. T., Tsemekhman L. Sh. Interaction of Pentlandite, Chalcopyrite, and Pyrrhotine with Elementary Sulfur: I. Sulfidizing of Pentlandite // Metallurgy (Russian Metallurgy). – 2009. – № 4, – P. 289–296. DOI:https://doi.org/10.1134/S003602950904003X.
- 5 Ertseva L. N., D'yachenko V. T., Tsemekhman L. Sh. Interaction of Pentlandite, Chalcopyrite, and Pyrrhotine with Elementary Sulfur: II. Sulfidizing of Chalcopyrite // Metallurgy (Russian Metallurgy). – 2009. – № 5. – P. 377–381. DOI:https://doi.org/10.1134/S0036029509050024
- 6 Ertseva L. N., D'yachenko V. T., Tsemekhman L. Sh. Interaction of Pentlandite, Chalcopyrite, and Pyrrhotine with Elementary Sulfur: III. Sulfidizing of Nickel-Containing Pyrrhotine // Metallurgy (Russian Metallurgy). – 2009. – № 5. – P. 382–385. DOI: https://doi.org/10.1134/S0036029509050036
- 7 Padilla R., Rodriguez M., Ruiz M.C. Sulfidation of Chalcopyrite with Elementary Sulfur // Metallurgical and materials transactions. – 2003. – V. 34. – P. 15–23. DOI:10.1007/s11663-003-0050-9.
- 8 Wenyi Yuan, Jinhui Li, Qiwu Zhang, Fumio Saito. Mechanochemical sulfidization of lead oxides by grinding with sulfur// Powder technology. – 2012. – V. 230. – P.63–66. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.053

9 Сыдықов Ә.О., Серікбаева А.Қ. Қорғасынды қойыртпақты тотықсыздандырғышты-сульфидтік күйдіру үрдісін зерттеу // Изденіс. Жаратылыстану және техника ғылымдарының сер. – 2006. – № 4. – С. 247–250.

10 Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – С. 398

11 Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилюян Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. – М.: Наука, 1964. – С. 167.

12 Фекличев В.Г. Справочник. Диагностические константы минералов. – М.: Недра, 1989. – С. 478.

13 Дьяченко В.Т. Закономерности взаимодействия пирротина, пентландита и халькопирита с элементарной серой // Цветные металлы. – 2011. – № 8/9. – С. 135–139.

14 Грейвер Н.С., Сажин Н.П., Стригин И.А., Троицкий А.В. Основы металлургии. – М.: Литература по черной и цветной металлургии, 1968. – Т. 5. – С. 488–491.

15 Самсонов Г.В., Драздова С.В. Сульфиды. – М.: Металлургия, 1972. – С. 304.

16 Орлов А.К. Металлургия свинца и цинка: учеб. пособие. – СПб.: Санкт-Петербургский гос. горный институт (технич. универ.), 2004. – С. 71.

#### REFERENCES

1 *Kompleksnaya pererabotka mineral'nogo syr'ya Kazahstana. Sostoyaniye, problemy, resheniya. Sbornik* (Complex processing of mineral raw materials of Kazakhstan. Status, problems, solutions / collection). *Sb. pod red.* (Under editorship of) Zharmenov A.A. Astana: Foliant, 2008. 7.500. (in Russ.)

2 Sydykov A.O. *Mys ondirisinin sirekmetalkyramdy tehnogendi onimderi zhajynda* (About rare metal containing industrial products of copper production). *Vestnik Kaz NTU = Herald of Kaz NTU*. 2009. 4. 120–125. (in Kaz.)

3 Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Phase composition of heat-insulating materials prepared from carbon-containing wastes. *Solid fuel chemistry*. 2014. 48.4. 265–271. DOI:10.3103/S0361521914040028 (in Eng.)

4 Erteva L. N., D'yachenko V. T., Tsemekhman L. Sh. Interaction of Pentlandite, Chalcopyrite, and Pyrrhotine with Elementary Sulfur: I. Sulfidizing of Pentlandite. *Metally = Russian Metallurgy*. 2009. 4. 289–296. DOI https://doi.org/10.1134/S003602950904003X (in Eng.)

5 Erteva L. N., D'yachenko V. T., Tsemekhman L. Sh. Interaction of Pentlandite, Chalcopyrite, and Pyrrhotine with Elementary Sulfur: II. Sulfidizing of Chalcopyrite. *Metally =*

*Russian Metallurgy*. 2009. 5. 377–381. DOI https://doi.org/10.1134/S0036029509050024 (in Eng.)

6 Erteva L. N., D'yachenko V. T., Tsemekhman L. Sh. Interaction of Pentlandite, Chalcopyrite, and Pyrrhotine with Elementary Sulfur: III. Sulfidizing of Nickel-Containing Pyrrhotine. *Metally = Russian Metallurgy*. 2009. 5. 382–385. DOI: https://doi.org/10.1134/S0036029509050036 (in Eng.)

7 Padilla R., Rodriguez M., Ruiz M.C. Sulfidation of Chalcopyrite with Elemental Sulfur. *Metallurgical and materials transactions*. 2003. 34. 15–23. DOI:10.1007/s11663-003-0050-9 (in Eng.)

8 Wenyi Yuan, Jinhui Li, Qiwu Zhang, Fumio Saito. Mechanochemical sulfidation of lead oxides by grinding with sulfur. *Powder technology*. 2012. 230.63–66. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.053 (in Eng.)

9 Sydykov A.O., Serikbayeva A.K. *Korgasyndy kojyrtpakty totyksyzdandyrgyshty-sulfiditik kyjdiru yrdisin zertteu* (Study of recovery-sulfidation sintering process of lead slime). *Izdenis. Zharatylystanu zhane tekhnika gylmydarynyn seriiasy = Search. A series of natural and technical Sciences*. 2006. 4. 247–250. (in Kaz.)

10 Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. *Termicheskij analiz mineralov i gornyx porod* (Thermal analysis of minerals and rocks). Leningrad: Nedra. 1974. 398. (in Russ.)

11 Tsvetkov A.I., Val'yashikhina E.P., Piloyan G.O. *Differentsial'nyj termicheskij analiz karbonatnykh mineralov* (Differential thermal analysis of carbonate minerals). Moscow: Nauka. 1964. 167. (in Russ.)

12 Feklichev V.G. *Spravochnik. Diagnosticheskie konstanty mineralov* (Reference book. Diagnostic constants of minerals). Moscow: Nedra. 1989. 478. (in Russ.)

13 D'yachenko, V.T. *Zakonomernosti vzaimodejstviya pirrotina, pentlandita i khal'kopirita s ehlementnoj seroj* (The regularities of the interaction of pyrrhotite, pentlandite and chalcopyrite with elemental sulfur). *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals*. 2011. 8/9. 135–139. (in Russ.)

14 Grejver N.S., Sazhin N.P., Strigin I.A., Troitskij A.V. *Osnovy metallurgii* (The basics of metallurgy). Moscow: Literature on ferrous and non-ferrous metallurgy. 1968. 5. 488–491. (in Russ.)

15 Samsonov G.V., Drazdova S.V. *Sul'fidy* (Sulfides). Moscow: Metallurgy. 1972. 304. (in Russ.)

16 Orlov A.K. *Metallurgiya svintsa i tsinka: ucheb.posobie* (Metallurgy of lead and zinc: tutorial). St. Petersburg: SPb. State mining institute (tech. univer.). 2004. 71. (in Russ.)

#### ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада «қорғасынды қас – күкірт» жүйесіндегі жүретін фазалық айналымдар келтірілген. Зерттелген жүйедегі қатты фазалық сульфид түзілуді айқындау үшін қорғасынды қас пен күкірттің әртүрлі қатынаста термиялық және рентгенді фазалық талдаулар жүргізілген. Термиялық талдау Q-1000/D дериватографта тигелдегі талданатын сынаманы алюминий тотығымен тығындау арқылы ауа қатысынсыз 20-1000 °C температура аралығында жүргізілді. Қыздыру динамикалық режимде жүреді (dT/dt = 10 град/мин), эталон зат – күйдірілген Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рентгенді дифрактометриялық талдау автоматтандырылған ДРОН-4 дифрактометрде Сикка – сәулеленумен, β-фильтрде жүргізілді. «Қорғасынды қас – күкірт» жүйесінде де сульфидтүзілу қорғасынның бірнеше сатылы аралық окисульфидтарының түзілуімен жүретіні анықталды. 60-120 °C аралығында күкірттің полиморфты өзгеріске ұшырауынан кейін қорғасын карбонатының ыдырау өнімімен (450°C-дегі экзо- және эндотермиялық реакциялар) күкірттің өзара әрекеттесуі жүреді де 170-400 °C аралығына PbO·PbCO<sub>3</sub>+CO<sub>2</sub>, ары қарай PbS+CO<sub>2</sub> түзіледі. Оған PbS–PbO–PbSO<sub>4</sub> құрамды компоненттің 520°C дегі балкуы дәлел болады. Pb<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> және PbSO<sub>4</sub> типті сульфаты түзілімдерінің 600 және 635 °C дегі полиморфты айналымдарына жауап беретін екі эндотермиялық өзгеріс анықталған. 775 °C күкіртқышқылды қорғасынның балкуына сәйкес эндотермиялық шың анықталды. Алынған мәліметтер мыс өндірісіндегі қорғасынды қасты пирометаллургиялық өңдеу барысында пайдалануға болады.

**Түйін сөздер:** қорғасынды қас, күкірт, сульфид түзілу, термогравиметрия, рентгенді фазалық талдау.

**ABSTRACT**

The article covers the phase transformations proceeding in system "lead cake – sulfur" at high temperatures. Thermal and X-ray diffraction analyses of lead cake and sulfur mixes in various weight ratios, equal to 1:0.1; 1:0.3; 1:0.5; 1:1.5, were carried out for identification of solid-phase sulfurization in the studied system. The thermal analysis were carried out on derivatograph Q-1000/D without air access by blockage of crucibles with the analyzed samples by aluminum oxide, in the range of temperatures 20-1000 °C, the heating mode - dynamic ( $dT/dt = 10$  grad/min), reference substance – the calcinated  $Al_2O_3$ . The X-ray diffraction analysis were carried out on the automated DRON-4 diffractometer with  $Cu_{K\alpha}$  – radiation, and the  $\beta$ -filter. Found that sulfide formation in the system "lead cake – sulphur" occurs in several stages with formation of intermediate lead oxy-sulfate compounds. After polymorphic transformation of sulfur at 60–120 °C interaction of the products of lead carbonate disintegration with sulfur (exothermic and endothermic reactions at 450 °C) proceeds, with forming in the range 170-400 °C first of all  $PbO \cdot PbCO_3 + CO_2$ , and then  $PbS + CO_2$ . Melting of component with composition  $PbS - PbO - PbSO_4$  at 520 °C testifies that above mentioned process flows. Two endothermic effects reveal themselves at 600 and 635 °C according to polymorphic transformations of two types of sulphate formations, as  $PbSO_4$  and  $Pb_2SO_5$  respectively. The endothermic peak at 775 °C indicates melting of lead sulfate. The received data can used at developing pyrometallurgical ways for processing of copper production's lead cake.

**Key words:** lead cake, sulfur, sulfide formation, thermogravimetry, X-ray phase analysis

*Поступила 05.01.2018*