

*А. К. СЕРИКБАЕВА\*, А. К. САМЕШОВА**Каспийский государственный университет технологий и инжиниринга имени Ш. Есенова,  
Актау, Казахстан, \*e-mail: akm\_rgp@mail.ru***ТЕРМИЧЕСКИЙ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ  
«СВИНЕЦСОДЕРЖАЩАЯ ПЫЛЬ – СЕРА»***Received: 11 April 2018 / Peer reviewed: 23 July 2018 / Accepted: 05 August 2018*

**Резюме.** Изучение фазовых превращений, протекающих в системе «свинцоводержащая пыль – сера», является актуальным, так как во многих пирометаллургических процессах образуются свинцоводержащие пыли. Накопление таких промпродуктов вызывает экологическую нагрузку на окружающую среду. Выбор серы в качестве сульфидирующего агента также вызван проблемой его утилизации в нефтеперерабатывающей промышленности. В статье рассмотрены возможности сульфидирования свинцовой пыли с технической серой. С этой целью проведены термический и рентгенофазовый анализ смесей свинцовой пыли и элементной серы в различных соотношениях. 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  $Cu_{K\alpha}$ -излучением и  $\beta$ -фильтром. В изучаемой системе основными интервалами температур, где активно проявляется сера, являются промежутки 60-220 и 220-360 °С. О состоянии системы за пределами 450 °С можно судить по физическим свойствам свинцовой пыли. Увеличение концентрации серы усиливает обзорность пика на ДТА-кривой, связанного с полиморфным превращением оксисульфатов свинца и активизацией процессов сульфидообразования. Разница в концентрациях серы в сравниваемых образцах отразилась в росте интенсивностей эффектов прямого взаимодействия ее с компонентами шихты. С другой стороны, увеличение количества серы в составе образца привело к некоторому затуханию физических свойств (плавление) оксисульфатов свинца. Так, увеличение в шихте серы еще сильнее стимулирует развитие в системе процесса сульфидизации, протекающего в пределах 140-300 °С. В пределах же следующей ступени термического проявления, сульфидообразование в системе и активизация процесса взаимодействия свинцового соединения напрямую связаны с серой. Практическая и научная значимость исследования заключается в том, что рассмотрена возможность применения технической серы, отхода нефтепромышленности для сульфидирования свинцовой пыли.

**Ключевые слова:** свинцоводержащая пыль, сера, сульфидообразование, термогравиметрия, рентгенофазовый анализ

**Введение.** Основным компонентом свинцоводержащей пыли электрофильтров медного производства (состав, кг/т: Pb – 41,6; Cu – 3,34; Zn – 11,9; As – 1,16; Fe – 0,43; Re – 0,2; Os – 4г/т, свинец содержится в виде, %: сульфатов – 20,3, оксидов – 10,4, металлическом – 5,4 сульфидов – 0,82) является свинец, который представлен преимущественно в виде сульфатов свинца. Свинцоводержащая пыль по химическому составу отличается от свинцового шлама и кека, так как содержит до 11 % цинка и до 3 % меди, которые являются халькофильными элементами [1].

В металлургии процесс сульфидирования применяется довольно давно [2], и проведены исследовательские работы по сульфидированию окисленной никелевой руды с элементной серой. На основании результатов работы сделан вывод о возможности применения в качестве сульфидизатора технической серы [3]. В другой работе исследовано поведение никеля, кобальта,

железа и магния при автоклавном выщелачивании окисленной никелевой руды с использованием элементной серы в качестве окисляющего реагента взамен традиционно применяемой серной кислоты и установлено, что важным звеном в цепочке элементарных актов образования сульфидов является полимерная сера [4].

Сульфидирование оксида свинца с серой термодинамически вероятно даже при механическом размалывании [5–7]. В отечественных исследованиях также применяется сульфидирование оксида свинца, арсенатов свинца с серой [8–10]. В работе [9] проведено сульфидирование свинцовой пыли для извлечения мышьяка.

В данной статье изучены фазовые превращения, протекающие в системе «свинцоводержащая пыль – сера» для определения возможности сульфидирования свинцовой пыли с технической серой.

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

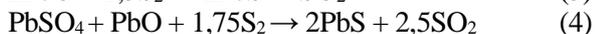
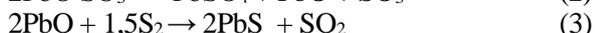
*Методика анализов.* Термический анализ выполнялся на дериватографе Q-1000/D. Съемка осуществлялась без доступа воздуха, что достигалось закупориванием тиглей с анализируемыми образцами оксидом алюминия, в диапазоне температур 20-1000 °С, режим нагрева - динамический ( $dT/dt = 10$  град/мин), эталонное вещество – прокаленный  $Al_2O_3$ , навеска образца – 500 мг. Для всех проб устанавливалась одинаковая чувствительность измерительных систем прибора: 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 [11–13].

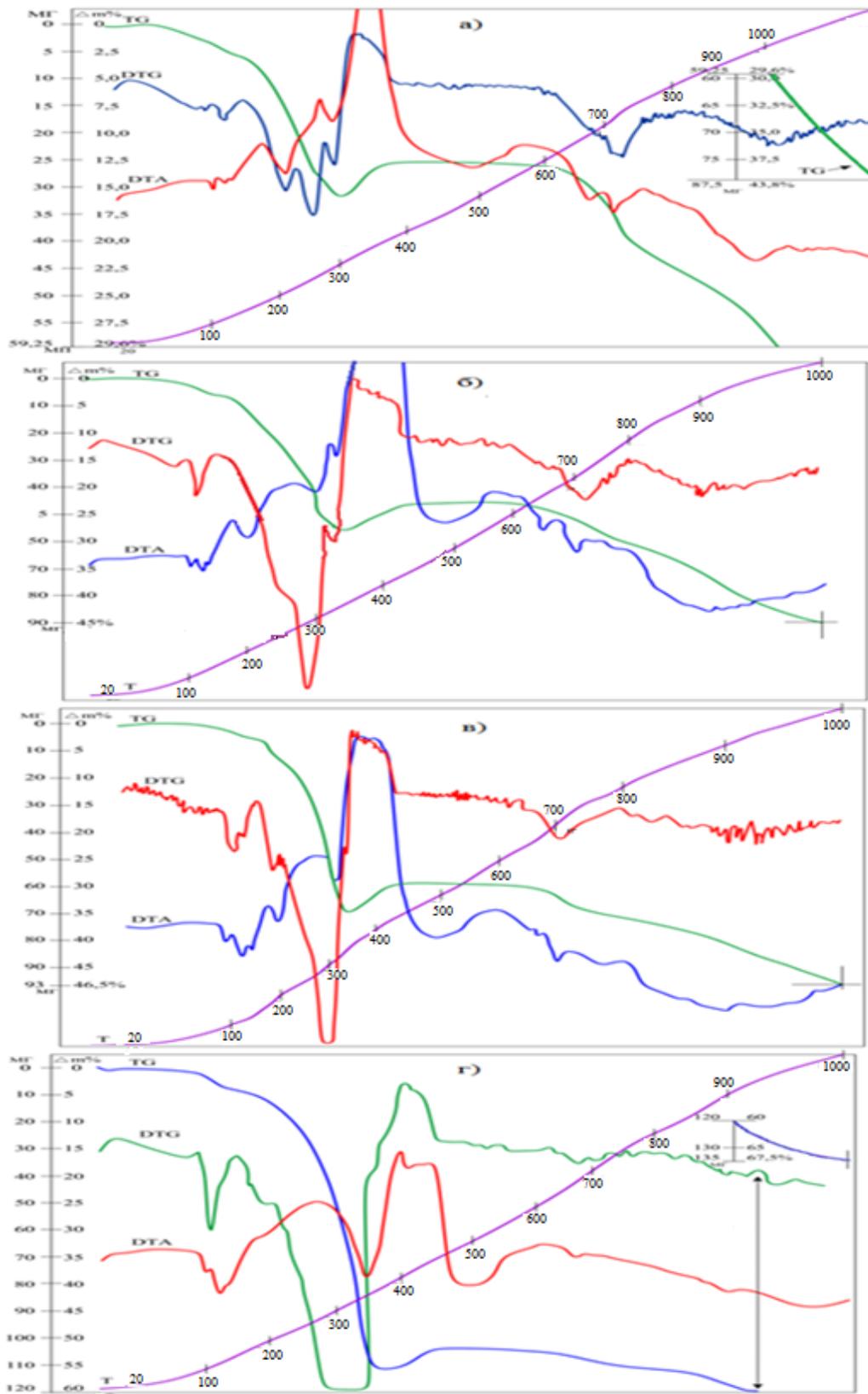
Рентгенодифрактометрический анализ проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 с  $Si_{K\alpha}$ -излучением и  $\beta$ -фильтром. Обожженные образцы после термического анализа подверглись рентгенофазовому анализу. Тигли закрывались крышкой, но абсолютно замкнутая система не создана, поэтому попадание атмосферного воздуха не исключено.

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

**Результаты и их обсуждение.** Система «свинецсодержащая пыль – S» с соотношением 1:0,1 (рисунок 1а) при нагревании характеризуется широким набором термических эффектов, имеющих разные принадлежности и неодинаковую полярность. Особенно запутанную информацию о состоянии системы несут дифференциальные DTA и DTG кривые в пределах 140-420 °С, где одновременно протекает ряд реакций эндо- и экзотермической направленности. В этом промежутке температур осуществляются двухстадийный переход свободной серы в газообразное состояние и взаимодействие со свинцовым соединением пыли по реакциям:

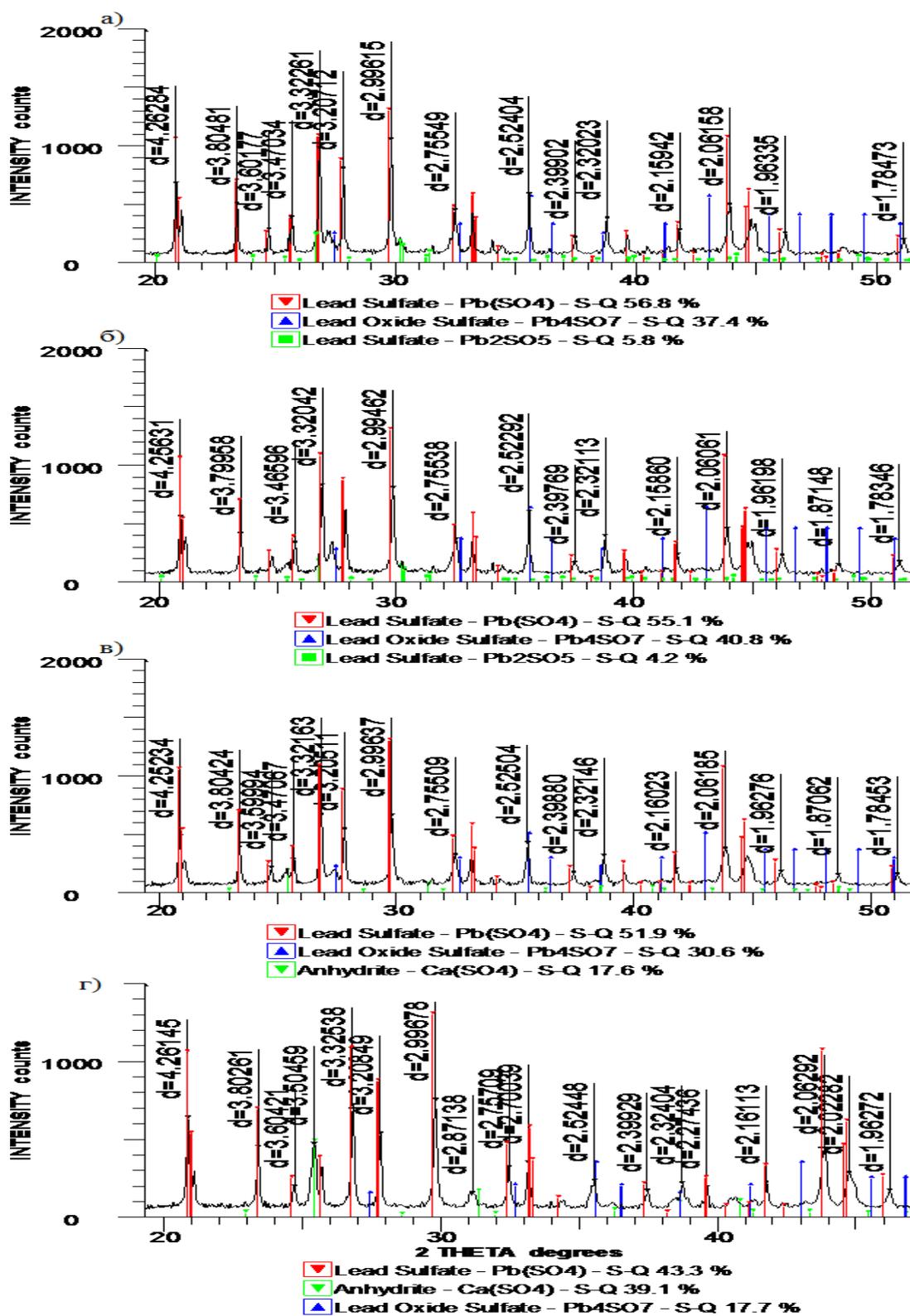


Окисление серы, протекающее в этом промежутке температур вырабатывает поток тепловой энергии, часть из которой поглощается системой в момент выброса из нее  $CO_2$ , а две другие уносятся в атмосферу частицами пыли и в виде  $SO_2$ . Совместно с образованием диоксида серы, система пополняется кислородом за счет сложных взаимодействий компонентов исходного вещества и твердых продуктов диссоциации с молекулами серы. Об этом свидетельствует четко выраженный резкий подъем веса образца при 300 °С, который сохраняется до 610 °С, т.е. до начала плавления одной из фаз системы. Термографическая кривая в период роста массы навески описывает некоторую трапецевидную фигуру без основания, заключенного между 600 и 700 °С. Несмотря на сложность поведения образца во время его нагревания и многообразия форм его фазовых превращений, представленная смесь имеет общий набор термических свойств с вышеописанными пробами из ряда – свинецсодержащая пыль + S. В числе таких сходств выделяются серии эндотермических эффектов, сконцентрированных в интервалах 90-140, 140-425, 425-560, 600-775 и 800-1000 °С. В первом из этих промежутков температур при 90-140 °С в термограммах прослеживаются реакции полиморфного превращения серы и удаления влаги. Низкая концентрация серы в пробе в данном случае приводит к образованию слабого развития указанных процессов. Отсюда следует, что преобладание содержания исходного материала в смеси ведет при нагревании к наименьшим потерям интенсивностей и качества проявления его реакций. Это хорошо видно по явно выраженным проявлениям в промежутке 140-300 °С (реакции 1, 3, 4) и по четко выраженным эндотермическим пикам на DTA- кривых при 500, 675, 710 и 890 °С. По морфологии DTA- и DTG-кривых и результатам термогравиметрических измерений при 500, 675 и 710 °С, первые три реакции относят к инконгруэнтным плавлениям соответственно трех типов свинцово-сернистых соединений  $PbO+PbS+PbSO_4$ . Существование этих трех процессов подтверждается данными рентгенофазового анализа, выявившими наличие в продуктах обжига трех фаз:  $PbSO_4$  (56,8 %),  $Pb_4SO_7$  (37,4 %) и  $PbS$  (5,8 %) (рисунок 2 а). Последнее, высокотемпературное эндотермическое проявление системы дает после 840 °С. Как и в других вышеописанных образцах эндотермический эффект при 840 °С с одной стороны вызван частичным выносом из системы  $SO_2$  путем разрушения серосодержащих соединений свинца, а с другой – обусловлен сублимацией продуктов обжига.



Соотношение компонентов свинецсодержащая пыль : сера: а) 1:0,1; б) 1:0,3; в) 1:0,5; г) 1:1,5

Рисунок 1—Дериватограммы смеси «свинецсодержащая пыль – сера»



Соотношение компонентов свинецсодержащая пыль : сера : а) 1:0,1; б) 1:0,3; в) 1:0,5; г) 1:1,5

Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов смеси «свинецсодержащая пыль – сера» после термического анализа

В системе «свинецсодержащая пыль – S» с соотношением компонентов 1 : 0,3 (рисунок 1 б) в процессе ее нагревания повторяется в общих чертах поведение *образца а* (рисунок 1 а). Разница в концентрациях серы в сравниваемых образцах отразилась на росте интенсивностей эффектов прямого взаимодействия ее с компонентами шихты. С другой стороны, увеличение серы в составе образца привело к некоторому затуханию физических свойств (плавление) оксисульфатов свинца. Так, увеличение в шихте серы еще сильнее стимулирует развитие в системе процесса сульфидизации, протекающего в пределах 140-300 °С.

На это указывает то обстоятельство, что слабому приросту концентрации серы от системы с соотношением 1 : 0,3 (рисунок 1 б) до системы с соотношением пыли к сере, равного 1 : 0,5 и 1 : 1,5 (рисунок 1 в, г), соответствует значительная потеря веса.

Указанная концентрация серы также повлекла за собой усиление обзорности пика на ДТА- кривой, что связано с полиморфным превращением оксисульфатов свинца. Величина этого пика незначительна, но на фоне тепловых помех в области ~600 °С он все же хорошо просматривается, тогда как при пониженном содержании S (рисунок 1а) его практически не видно. По мере дальнейшего повышения температуры в системе, испытываемый образец дает серию таких реакций, которые протекают в системе. В качественном отношении они отличаются несколько заниженной активностью окисления компонентов пыли. То же самое наблюдается и с эффектами инконгруэнтного плавления соединений свинца, образующихся в системе при 650 и 705 °С, но каких именно требует дополнительных исследований. Из этих величин видно также, что по отношению показаний, температура первого из этих пиков сместилась вниз на 25 °С, а второго – на ~5 °С. Здесь также прослеживается связь влияния серы на протекающие процессы плавления компонентов пыли. Она выражена не только в связи со снижением содержания в смеси исходной пыли, но и воздействием серы на структуру сульфатных образований. В работах [14, 15] также указано, что образование жидкой фазы увеличивает сульфидирование.

Завершается процесс термических превращений пробы в промежутке 800–1000 °С, где прослеживается деструкция метастабильных (или дефектных) фаз и сублимация продуктов обжига. Общая потеря веса образца при 1000 °С составила 45 % от ее массы, что еще выше, чем это

отмечалось в этих системах. Из дериватограммы видно, что процесс потери веса не ограничивается этим значением, он находит свое продолжение и за пределами 1000 °С.

Из числа всех выявленных в этом образце термических реакций, обнаружены такие, которые характеризуют наличие в нем двух форм соединения свинца –  $PbSO_4$  и  $Pb_4SO_7$  (рисунок 2б).

В системе свинецсодержащая пыль – S = 2:1 (рисунок 1в) при нагревании выявлены все основные черты термического поведения образцов (рисунок 1а, б) с некоторыми изменениями параметров в части активности его компонентов. Анализ пробы продемонстрировал увеличение интенсивности реакций серы в поле переменных температур и отметил там же затухание теплоты плавления свинцовых соединений. Как и в случае ранее изученных проб, большая часть массы компонента – серы, расходуется при нагревании системы, от 200 до 350 °С на сульфидобразование. Потеря веса образца в этом интервале температур достигает 27,9 %, из которых существенная часть ее принадлежит вышедшему в атмосферу диоксиду серы. Увеличен также и начальный расход массы образца за счет удаления молекул  $H_2O$ . Причастность этой воды к пробе ранее была обеспечена серой. В свою очередь ДТА-кривая своими пиками при 490, 675 и 710 °С отметила, что составляющие термически преобразованной «пыли» снизили режим теплопоглощения инконгруэнтных плавлений преимущественно за счет уменьшения доли этих компонентов в составе шихты. Далее по нарастанию температуры до 1000 °С, как и следовало ожидать, система интенсивно теряет массу, что вызвано сублимацией продуктов обжига и частичным выносом в атмосферу летучих остатков процессов упорядочивания промежуточных фаз  $Pb_mSO_n$  до уровня  $PbSO_4$ . Общая потеря веса образца при 1000 °С достигает величины 46,5 %, что немногим выше (на 1,5 %), чем это наблюдалось при обжиге образца с соотношением 1:0,3 (рисунок 1в).

Термическим анализом четко прослеживается наличие при нагревании реакций, характерных для двух видов сульфата свинца, к которым, согласно контрольным рентгеновским данным, относятся  $PbSO_4$  и  $Pb_4SO_7$  (рисунок 2).

В системе свинецсодержащая пыль – S = 1:1,5 (рисунок 1г) в диапазоне температур 100-550 °С протекают реакции, главным регулятором которых является сера. Зависимость этих

процессов от данного элемента обусловлена количественным преобладанием его в составе смеси. Поэтому наиболее надежная информация о физико-химическом состоянии системы в большинстве областей температур может быть получена изучением термического поведения серы и соответственного взаимодействия ее с компонентами пыли. Основным интервалами температур в системе, где активно проявляется сера, являются промежутки 60–220 и 220–360 °С. В первом из них теряется 7,1 % (от массы образца) воды, т.е. столько же, сколько было зарегистрировано в предыдущем образце. Здесь сера косвенно воздействует на систему, она лишь предопределила протекание данной реакции, поскольку именно с ее помощью в свое время произошло взаимодействие смеси. Таким образом, сульфидобразование в системе и активизация процесса взаимодействия окисленных соединений свинца напрямую связаны с серой. В указанном процессе образец теряет до половины своей массы (48,5 %) и превышает потерю веса предыдущего образца при аналогичной реакции на 20,6 %.

О состоянии системы за пределами 450 °С можно судить по физическим свойствам свинцовой пыли. ДТА-кривая пробы зафиксировала снижение амплитуд эндотермических пиков плавления сульфатных соединений до минимума, особенно это заметно на примере эффекта при 710 °С, уменьшение которого свелось к практическому нивелированию. Завершаются реакции в высокотемпературной части диапазона по тем же путям и правилам, что и в вышеописанных пробах. Потеря веса изученного образца составила 67,5 %, что превышает это значение для предыдущего образца на 21 %. Из проведенных анализов видно, что с ростом в составе смесей компонента – серы, увеличивается величина потери веса. Для образцов системы «свинцоводержащая пыль + сера» повышение концентрации серы ведет к убыли веса при 1000 °С с 43,8 % (рисунок 1а) до 67,5 % (рисунок 1г).

По термическому поведению шихты видно, что при нагревании системы «свинцоводержащая пыль+S», на базе реакции свинцовых соединений пыли с серой, образуются в разных весовых соотношениях две фазы сульфатного формирования –  $PbSO_4$  и  $Pb_4SO_7$ . Рентгенофазовый анализ к числу этих сульфатов отнес также и ангидрид (рисунок 2). Этот минерал при нагревании в пределах 20–1000 °С

не дает о себе никакую информацию и принадлежит к группе термически инертных минералов. В связи с этим данный ангидрид в составе выявленных и изученных фаз не упомянут. В образце в силу уменьшения информации о сульфатах свинца, увеличились вакансии (на ~20 %) для термически инертных минералов. К этим вакантным местам, по видимому, и следует отнести термически инертное соединение  $CaSO_4$ .

**Выводы.** Таким образом, основные термические эффекты взаимодействия свинцовой пыли с серой относятся к соединениям свинца и продуктам его сульфидирования. В зависимости от количества серы экзотермический эффект взаимодействия фиксируется на кривых ДТА в интервалах 270 – 375 – 440 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкой потере массы, что объясняется разложением свинцовых соединений и испарением серы.

Разница в концентрациях серы в сравниваемых образцах отразилась в росте интенсивностей эффектов прямого взаимодействия ее с компонентами шихты. С другой стороны, увеличение серы в составе образца привело к некоторому затуханию физических свойств (плавления) окисульфатов свинца. Так, увеличение в шихте серы еще сильнее стимулирует развитие в системе процесса сульфидизации, протекающего в пределах 140–300 °С. Увеличение концентрации серы также повлекло за собой усиление обзорности пика на ДТА-кривой, связанного с полиморфным превращением окисульфатов свинца. В пределах же следующей ступени термического проявления, сульфидобразование в системе и активизация процесса взаимодействия свинцового соединения напрямую связаны с серой.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние, проблемы, решения / сб. под ред. Жарменова А.А. – Астана: Фолиант, 2008. – Т. 7. – 500с.
- 2 Власов О. Процессы сульфидования в металлургии. – Saarbrücken: LAP Lambert academic publishing, 2012. – 220 с.
- 3 Быстров С.В., Щелкунов В. В., Цой А.В. Сульфидирование окисленной никелевой руды парообразной серой // Цветные металлы. – 2009.– № 6 – С.85-91.
- 4 Серова Н.В., Китай А.Г. Брюквин В.А., Больших А.О., Дьяченко В.Т. Физико-химические исследования процесса сульфидирования окисленных

никелевых руд элементной серой // Цветные металлы. – 2010 – № 11 – С.58-63.

5 Wenyi Yuan, Jinhui Li, Qiwu Zhang, Fumio Saito. Mechanochemical sulfidization of lead oxides by grinding with sulfur. // *J. Powder technology*. – 2012. – V. 230. – P. 63-66. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.053>

6 Кетегенов Т.А. Механохимическое сульфидирование окисленных минералов меди. // Изв. НАН РК. Сер. хим. и технол. – 2011. – № 4. – С. 63-66.

7 Уракаев Ф.Х., Такач Л. Механизмы образования «горячих пятен» в механохимических реакциях металлов с серой // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – № 6. – С.1052-1058.

8 Садыков М.Ж., Луганов В.А. Высокотемпературное сульфидирование оксида свинца серой // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 1988. – № 6. – С.52-56.

9 Жумашев К.Ж., Журинов М.Ж. Основы извлечения мышьяка. – Алматы: Ғылым, 1992. – 151с.

10 Isabaev, S.M., Kuzgibekova, K.M., Zikanova, T.A., Zhinova, E.V. Complex hydrometallurgical processing of lead arsenic-containing dust from copper production // *Tsvetnye Metally*. – 2017. № 8. – P. 33-38. DOI: 10.17580/tsm.2017.08.04

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

12 Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилоян Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. – М.: Наука, 1964. – 167 с.

13 Фекличев В.Г. Справочник. Диагностические константы минералов. – М.: Недра, 1989. – 478 с.

14 Han J.W., Liu W., Wang D.W., Jiao F. Selective Sulfidation of Lead Smelter Slag with Sulfur. // *Metallurgical and materials transactions process. Metallurgy and materials processing science*. – 2016. – V. 47. – №1. – P. 344-354. DOI: 10.1007/s11663-015-0526-4

15 Zheng Y.X., Liu W., Qin W.Q., Jiao F., Han J.W., Yang K., Luo H.L. Sulfidation roasting of lead and zinc carbonate with sulphur by temperature gradient method. // *Journal of Central South University*. – 2015. –V. 22. – № 5. – P.1635-1642. DOI: 10.1007/s11771-015-2681-9.

## REFERENCES

1 *Kompleksnaya pererabotka mineral'nogo syr'ya Kazakhstana. Sostoyaniye, problemy, resheniya. Sbornik* (Complex processing of mineral raw materials of Kazakhstan. Status, problems, solutions. Collection). Under editorship of Zharmenov A.A. Astana: Foliant. **2008**. 7. 500. (in Russ.)

2 Vlasov O. *Processy sul'fidirovaniya v metallurgii*. (Sulfiding processes in metallurgy). Saarbrucken: LAP – Lambert academic publishing. **2012**. 220. (in Russ.)

3 Bystrov S.V., Shchelkunov V.V., Coj A.V. *Sul'fidirovanie okislennoj nikel'evoy rudy paroobraznoj seroj* (Sulfidation of oxidized Nickel ore steamed sulfur). *Tsvetnye metally= Nonferrous metals*. **2009**. 6. 85-91. (in Russ.)

4 Serova N.V., Kitaj A.G. Bryukvin V.A., Bol'shih A.O., D'yachenko V.T. *Fiziko-khimicheskie issledovaniya protsessa sul'fidirovaniya okislennykh*

*nikelevykh rud ehlementnoj seroj* (Physico-chemical studies of the sulfiding process of oxidized Nickel ores by elemental sulfur). *Tsvetnye metally= Nonferrous metals*. **2010**. 11.58-63. (in Russ.)

5 Wenyi Yuan, Jinhui Li, Qiwu Zhang, Fumio Saito. Mechanochemical sulfidization 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.)

6 Ketegenov T.A. *Mekhanokhimicheskoe sul'fidirovanie okislennykh mineralov medi*. (Mechanochemical sulfidization of oxidized copper minerals) *Izv. natsional'noj Akademii nauk Republic Kazakhstan. Ser.khim. i tekhnol.= News of Republic of Kazakhstan National Academy of Sciences. Ser. Chem. and Tech*. **2011**. 4. 63-66. (in Russ.)

7 Urakaev F.H., Takach L. *Mehanizmy obrazovaniya «goryachikh pyaten» v mekhanokhimicheskikh reaktsiyakh metallov s seroj* (Mechanisms of formation of "hot spots" in mechanochemical reactions of metals with sulfur) *Zhurnal fizicheskoy khimii = Journal of physical chemistry*. **2001**. 75. 6. 1052-1058. (in Russ.)

8 Sadykov M.Zh., Luganov V.A. *Vysokotemperaturnoe sul'fidirovanie oksida svinca seroj* (High temperature sulfiding of lead oxide by sulfur). *Izv. VUZov. Tsvetnaya metallurgiya = Mews of High School Nonferrous metallurgy*. **1988**. 6. 52-56. (in Russ.)

9 Zhumashev K.Zh., Zhurinov M.Zh. *Osnovy izvlecheniya mysh'yaka*. (Basis for the extraction of arsenic). *Almaty: Gylm*. **1992**. 151. (in Russ.)

10 Isabaev, S.M., Kuzgibekova, K.M., Zikanova, T.A., Zhinova, E.V. *Complex hydrometallurgical processing of lead arsenic-containing dust from copper production*. *Tsvetnye Metally = Nonferrous metals*. **2017**. 8. 33-38. DOI: 0.17580/tsm.2017.08.04 (in Eng.)

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

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

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

14 Han J.W., Liu W., Wang D.W., Jiao F. Selective Sulfidation of Lead Smelter Slag with Sulfur. *Metallurgical and materials transactions process. Metallurgy and materials processing science*. **2016**. 47. 1. 344-354. DOI: 10.1007/s11663-015-0526-4 (in Eng.)

15 Zheng Y.X., Liu W., Qin W.Q., Jiao F., Han J.W., Yang K., Luo H.L. Sulfidation roasting of lead and zinc carbonate with sulphur by temperature gradient method. *Journal of Central South University*. **2015**. 22. 5. 1635-1642. DOI: 10.1007/s11771-015-2681-9(in Eng.)

## ТҮЙІНДЕМЕ

«Қорғасынды шаң мен күкірт» жүйесіндегі жүретін фазалық айналымдарды зерттеу өзекті болып табылады, себебі көптеген пирометаллургиялық процестерде қорғасын құрамдас шаңдар түзіледі. Мұндай өндіріс өнімдерінің жиналуы қоршаған ортаға салмақ түсіреді. Күкіртті сульфидтеуші агент ретінде таңдау да мұнай өндірісіндегі күкіртті утилизациялау мәселесінен туындаған. Мақалада қорғасынды шаңды күкіртпен сульфидтеу мүмкіндігі қарастырылған. Қорғасынды шаң мен күкірттің әртүрлі қатынаста термиялық және рентгендіфазалық талдаулар жүргізілген. Термиялық талдау Q-1000/D дериватографта тигелдегі талданатын сынаманы алюминий тотығымен тығындау арқылы ауа қатысынсыз 20-1000 °С температура аралығында жүргізілді. Қыздыру динамикалық режимде жүреді ( $dT/dt = 10$  град/мин), эталон зат – күйдірілген  $Al_2O_3$ . Рентгенді дифрактометриялық талдау автоматтандырылған ДРОН-4 дифрактометрде  $Cu_{K\alpha}$  – сәулеленумен,  $\beta$ -фильтрде жүргізілді. Зерттелген жүйеде күкірттің белсенділігі байқалатын басты температура интервалы 60-220 және 220-360 °С аралығы болып табылады. Жүйенің 450 °С тыс кездегі күйін «қорғасынды шаңның физикалық қасиетінен байқауға болады. Күкірттің концентрациясының көбеюі ДТА-қисығындағы қорғасынның оксисульфатының полиморфты айналымдары мен сульфид түзілу процесінің белсенділігімен байланысты шыңдардың көрінуін арттырады. Зерттелген сынамалардағы күкірттің концентрациясының айырмашылығы шихта компоненттерінің тікелей әрекеттесу эффектілерінің қарқындылығының артуымен байқалады. Бір жағынан сынама құрамындағы күкірттің көбеюі қорғасын оксисульфаттарының балку сияқты физикалық қасиетінің аздап басылуына алып келеді. Сонымен шихтадағы күкіртті арттырғанда 140-300 °С аралығында жүйедегі сульфидизация процесінің едәуір күшті дамуын стимуляциялайды. Одан арғы термиялық өзгерістер жүйедегі сульфидтүзілулер мен қорғасын қосылыстарының әрекеттесу процестерінің белсенділігі келесі деңгей шегінде тікелей күкіртпен байланысты. Ғылыми маңызы мұнай өндірісінің қалдығы техникалық күкіртті қорғасынды шаңды сульфидтеуге қолдану мүмкіндігі қарастырылды.

**Түйін сөздер:** қорғасындышаң, күкірт, сульфидтүзілу, термогравиметрия, рентгендіфазалық талдау.

## ABSTRACT

The study of phase transformations in the system "lead-containing dust – sulfur" is actual, as in many pyrometallurgical processes lead-containing dust is formed. The accumulation of such industrial waste causes ecologically stress on the environment. The sulfur is select as a sulfiding agent due to the problem of its utilization in the oil industry. The article covers the possibility of lead dust sulfiding with technical sulphur. Thermal and x-ray phase analysis of mixtures of lead dust and elemental sulfur in various ratios was carried out. Thermal analysis was performed on a Q-1000/D derivatives without air access, which was achieved by blocking crucible with the analyzed samples by aluminum oxide, in the temperature range 20-1000 °C, heating mode – dynamic ( $dT/dt = 10$  deg/min), reference substance – calcined  $Al_2O_3$ . X-ray diffraction analysis was performed on an automated diffractometer DRON-4 with  $Cu_{K\alpha}$ -radiation and  $\beta$ -filter. In the studied system, the main temperature intervals, wherein sulfur actively reveal itself, are 60-220 and 220-360 °C. The state of the system beyond 450 °C is clear from the physical properties of the lead dust. Rising of sulfur concentration increases the visibility of the peak on the DTA-curve associated with polymorphic transformation of lead oxy-sulfates and activation of sulfide formation processes. The increase in the intensity of the effects of sulfur direct interaction with the components of the charge reflects the difference in sulfur concentrations in the compared samples. On the other hand, the increase of sulfur content in the composition of the sample leads to some attenuation of the physical properties (melting) of lead oxy-sulfates. Thus, the increase of the sulfur content in the charge more strongly stimulates the development of sulfidization process in the system, which takes place within 140-300 °C. Within the same next stage of thermal manifestation, sulfide formation in the system and activation of the lead compound interaction is directly related to sulfur. The scientific and practical significance of the investigation is in the possibility of the use of technical sulfur, waste oil industry for sulfiding lead dust.

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

*Поступила 11.04.2018.*