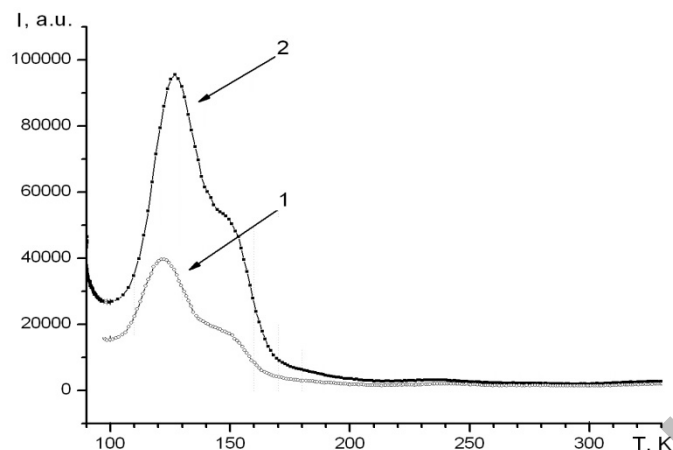


жағдайда 120К аралығында айқын көрінеді. 140 – 155К аралығындағы төменгі температуралық шыңда «иін» түрінде жаңа шың пайда болады. Ал 180К және 290К температурадағы ТЫЛ шыңдары толығымен бәсеңдетілген.



4-сурет. Рентген кванттарымен сәулелендіру ұзақтығы (1)  $t=10$  мин және (2)  $t=30$  мин болғанда KDP-  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  кристалы үшін ТЫЛ қисықтары

Сонда таза KDP кристалының ТЫЛ қисығы бойынша басым жарық жиынтығы максимумдары 180К және 290К болатын рекомбинациялық люминесценцияның шыңдарында жинақталатынын айтуға болады. Ал 110 – 130К аралығындағы ТЫЛ шыңдарының жарық жиынтықтары елеусіз болып табылады. Сол себептен берілген ТЫЛ қисығында полиморфты сегнетоэлектрик-параэлектрик фазалық ауысуымен байланысты болатын эффектілер байқалмады [4]. Өтпелі метал иондарымен белсендірілген кристаллофосфорды рентген кванттарымен сәулелену уақытын арттырған кезде төменгі температуралық ТЫЛ шыңының интенсивтілігінің жоғары температуралық ТЫЛ шыңының интенсивтілігіне қатынасының артуы байқалады. KDP кристалды металдың сульфат тұздарымен белсендірген жағдайда сияқты 140К температурада байқалатын максимумы 125К болатын ТЫЛ қисығында «иін» пайда болады. Берілген құбылыс екі валентті кобальт иондары KDP кристал торының В-радикалдарының термиялық тұрақтылығын артуына әкеледі деп айтуға болады.

#### Әдебиеттер:

1. Исмаилов Ж.Т., Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К. Фазовые переходы и рентгенолюминесценция в  $\text{LiKSO}_4$  // Матер. Уральского семинара по сцинтилляционные материалы и их применение.- Екатеринбург, 2000.- С.23.
2. Preeti Singha, Mohd. Hasmuddina, N. Vijayanb, M.M. Abdullaha,c, Mohd. Shakira, M.A. Wahaba, Investigation on growth features and crystal structures of pure and metal ion ( $\text{Mn}^{2+}$ ) doped KDP single crystals Optik 124 (2013) P.1609– 1613.
3. Baltabekov A.S., Tagaeva B. S., Koketajtegi T.A., Kim L.M. The nature of the color centers in KDP crystals// «International Conference Functional Materials and Nanotechnologies FMNT – 2011». - Рига, 2011. -295 p.
4. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Тагаева Б.С., Балтабеков А.С. Особенности рекомбинационных процессов в KDP в температурном диапазоне 100-130К//Вестник ЕНУ им.Л.В.Гумилева.-2009.-№2(69).-С.91-95.

## К ВОПРОСУ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНОГО ЗОЛОТОМЫШЬЯКОВОГО СЫРЬЯ

Копылов Н.И.,

ведущий научный сотрудник

ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

(моб. 8-913-773-84-21; E-mail: [kolyubov@narod.ru](mailto:kolyubov@narod.ru))

На основании анализа работ Химико-металлургического института (г. Караганда) и Института «Гидроцветмет» (г.Новосибирск) в докладе рассматривается возможность безотвальной комплексной переработки золотомышьякового сырья по схеме, включающей предварительный окислительно-

сульфидизирующий обжиг с выводом мышьяка в устойчивой форме и последующую плавку получаемого огарка на коллектор с концентрацией в нём благородных металлов.

*Ключевые слова:* окислительно-сульфидизирующий обжиг, плавка, золото-мышьяковое сырьё, сульфидно-мышьяковые возгоны, коллекторный расплав.

В период формирования земных недр, по мере продолжающегося охлаждения планеты из образовавшихся массивов гидротермальных флюидов в силу характерных химических свойств, высокого сродства с халькогенами тяжёлых цветных, благородных и редких металлов происходило образование различных по составу и объёму твёрдофазных структур в форме халькогенидов этих металлов, формирующих массивы их рудных месторождений.

Так распорядилась природа, что на территории Казахстана она сосредоточила основную часть природных запасов этого вида металлургического сырья Советского Союза (в частности, ~90% свинцовых, ~50% медных и цинковых руд). Что обусловило в своё время создание в Казахстане ряда крупных металлургических комплексов в районах рудодобычи (Восточный Казахстан, Балхаш, Жесказган и др.).

Уже к середине XX столетия промышленная практика показала, что в условиях истощения природных ресурсов переработка добываемого, зачастую некондиционного, сырья с наличием в нём вредных примесей, в частности, таких как мышьяк (спутник халькогенов, близкий их аналог по физико-химическим свойствам), требует новых технологических подходов и научно обоснованных решений [1].

Для решения поставленных задач по комплексному освоению природных ресурсов, разработке новых процессов, в том числе по переработке некондиционного и мышьяк содержащего сырья, необходимо проведение фундаментальных исследований по химизму разрабатываемых новых технологий, получения новых научных данных для их обоснования, расширение знаний в области химии халькогенов и халькогенидов, включая мышьяк и его соединения. Для этой цели в г. Караганде были образованы научно-исследовательский Химико - металлургический институт и Университет с профильными факультетом и кафедрами. Перед новым Карагандинским Научным Центром (КНЦ) в ряду основных задач были обозначены: научное обеспечение подходов к решению вставших перед металлургической отраслью проблем и создание на основе полученных результатов исследований новых эффективных процессов. По прошествии непродолжительного времени в результате плодотворной работы коллектива на базе этого Центра образовалась Научная Школа с признанным её руководителем – энергичным организатором, молодым талантливым исследователем Евнеем Арстановичем Букетовым.

По результатам работ этой Научной Школы КНЦ в профильном его направлении: химия и технология халькогенов и халькогенидов, в скором времени стал одним из ведущих в отрасли Страны. В качестве головного НИИ по данному направлению Центром, начиная с 1978 года, было проведено 5 Всесоюзных совещаний по материалам исследований в рамках курируемой тематики. Программы совещаний включали следующие основные разделы:

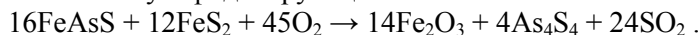
- термодинамика и кинетика химических процессов с участием халькогенов и халькогенидов;
- химические свойства соединений на основе халькогенидов;
- электрохимия халькогенсодержащих веществ в водных средах;
- технология переработки халькогенсодержащих материалов;
- аналитическая химия и вопросы охраны окружающей среды [2].

Большой вклад в проведении работ по проблеме мышьяка внесли исследователи КНЦ в рамках Всесоюзной отраслевой программы МП-16/20 (МЦМ СССР) [2-7 и др.]. Особый интерес по данному разделу работ представляют исследования по выводу мышьяка из процесса при переработке упорных мышьяксодержащих концентратов окислительно-сульфидизирующим обжигом с переводом его в нетоксичную сульфидную форму.

Разработка этого направления была осуществлена в лаборатории одного из учеников Е.А. Букетова, профессора Исабаева С.М. в ХМИ Каз.АН (г. Караганда, Казахстан) [4-7 и др.]. На основании большого объёма исследований по химической термодинамике арсенатов щелочных и тяжёлых металлов, мышьяковых возгонов, кинетики гетерогенных реакций с участием газовой фазы были выявлены закономерности физико-химических превращений при термообработке неорганических соединений мышьяка в смеси с серой, пиритом и сернистым газом. Это позволило разработать новую технологию извлечения мышьяка в малотоксичной сульфидной форме – окислительно - сульфидизирующий обжиг мышьяксодержащих золотоносных, медных и

полиметаллических концентратов в режиме противотока шихты и газового потока, на установках типа шахтной печи.

В основу технологии положена реакция сульфидирования арсенопирита пиритом при температурах не менее 550<sup>0</sup>С, осуществляемая в печи шахтного типа. Суммарная реакция процесса окислительно-сульфидизирующего обжига описывается следующей схемой:



Опытные испытания окислительно-сульфидизирующего обжига были проведены на шахтной установке производительностью 450кг/сутки по огарку): на мышьяковистых (6,7-7,0% As) золотосодержащих концентратах Бестюбинской обогатительной фабрики ГОКа Каззолото; углистых золотосодержащих гравии- и флотоконцентратах Бакырчикского ГМК; коллективных концентратах (8,8% ) Солнечного ГОКа, на конвертерных пылях (17,8 % As) УК СЦК; медно-мышьяковистом шламе (20-25% As) Джезказганского медного завода.

На опытно-промышленной установке НПО «Джесказганцветмет» проведены испытания по переработке бестюбинского концентрата. Степень удаления мышьяка составила 95-96%. Возгоны сульфидов мышьяка, содержащие 68-69% As, улавливали на 96% в виде порошка в конденсаторах и остальное – в скруббере. Для медного концентрата при 650-700<sup>0</sup>С извлечение мышьяка составило 95% при остаточном содержании его в огарке от 0,21 до 0,35%.

На опытно-промышленной установке Нежданского рудника (Якутия) из углистых гравии- и флотоконцентратов, содержащих 7,2% As, достигнуто извлечение мышьяка до 97% при температуре в зоне обжига 550-750<sup>0</sup>С. Конденсация сульфидов мышьяка в камерах проходила как в жидком, так и в порошкообразном состояниях, с содержанием 73,3 и 70% As.

Далее, был разработан проект и проводились работы по строительству цехавывода мышьяка из концентратов на Бестюбинском руднике ГОКа Каззолото. На Нежданском руднике была внедрена опытно-промышленная установка по окислительно-сульфидизирующему обжигу. На основании полученных результатов для нежданских концентратов ГИПРОЦветметом велось проектирование промышленной установки.

Однако, несмотря на успешные результаты опытно-промышленных испытаний, подтверждённых актами внедрения (Бакырчикский ГМК; НОМЦ, Нежданский рудник и др.), широкое использование данной технологии сдерживается ситуацией, обусловленной переходом с плановой социалистической экономики на рельсы «свободного» рынка.

В сложившихся на рубеже XXI века условиях истощения запасов россыпного и богатого рудного золотосодержащего сырья представляется актуальным поиск нетрадиционных решений. Создание на их основе новых технологий получения золота из сложного, упорного и некондиционного сырья – технологий, исключающих использование реагентов и переделов, приводящих к образованию отравляющих окружающую среду токсичных отходов[1]. Кроме этого, новые технологии должны обеспечивать комплексность извлечения в товарную продукцию максимального числа составляющих компонентов шихты, использовать минимально материальные, энергетические и транспортные ресурсы. Этим требованиям могут отвечать технологии совместной переработки золотосодержащих материалов, подвергшихся окислительно-сульфидизирующему обжигу, с концентратами цветных металлов на базе современных эффективных процессов. При этом образующиеся в процессе расплавы металла, штейна выполняют роль коллектора благородных металлов.

С целью проверки возможности создания технологии комплексной переработки промпродуктов цветных и благородных металлов в едином процессе с максимальным извлечением всех ценных компонентов и выводом мышьяка в удобной для хранения форме – сульфида, на пробах упорных промпродуктов ряда месторождений Сибири в институте «Гидроцветмет» (МЦМ СССР, г.Новосибирск) были проведены лабораторные опыты и укрупнённые испытания, включая окислительно- сульфидизирующий обжиг и плавку получаемых огарков на коллектор[8-11].

Так, при обогащении и последующем цианировании золотоносных концентратов Токурского месторождения (Амурская область) вследствие субмикроскопического и химически связанного характера находящихся в них драгметаллов (так называемого «невидимого» золота) их не удаётся извлечь полностью в товарный продукт[12]. В хвостах остаётся  $\geq 10\text{г/т Au}$  и  $\geq 10\text{г/т Ag}$ , что вынуждает передавать их на металлургические заводы для последующей доработки. Однако высокие концентрации мышьяка (от 3 до 25%) в концентратах и промпродуктах делают практически невозможным их переработку на металлургических переделах, т.к. приводят к загрязнению мышьяком продукты плавки. При этом происходит резкое ухудшение качества продукции (катодной меди, серной кислоты и др.). Для получения товарного промпродукта необходимо предварительное удаление мышьяка из этих концентратов. В связи с этим, на материалах различной стадии

переработки были проведены исследования по отработке технологии очистки от мышьяка продуктов Токурского месторождения.

Лабораторные исследования показали, что при термолизе всех исследованных материалов арсенопирит практически нацело разлагается в интервале  $560 - 700^{\circ}\text{C}$  при слабом потоке инертного газа над поверхностью материала. При наличии в материале высоких концентраций пирита, разложение которого с выделением серы начинается раньше ( $450-560^{\circ}\text{C}$ ) арсенопирита, термолиз последнего происходит с образованием только полисульфидов мышьяка, их отгонкой и конденсацией в холодной зоне реактора в виде стекловидного плавленного материала (при  $t > 310^{\circ}\text{C}$ ) или смеси его с включениями небольшого количества пыли (в основном  $\text{As}_4\text{S}_4$ ). В этом случае образование арсенида железа (типа лёллингита) полностью исключено.

По результатам исследования был выполнен технологический регламент на технологию очистки от мышьяка токурских золотомышьяковых концентратов и подготовлен и согласован с экологической службой Амурской области экологический паспорт на данную технологию. По данным регламента была спроектирована и изготовлена укрупнённая установка (производительностью  $1\text{т/сут.}$ ) и на базе ОХМЦ ин-та «Гидроцветмет» проведены укрупнённые испытания. Испытание проводили на пробе концентрата состава, %: 21,5 Fe; 22,6 S; 6,6 As; 57,7 г/т Au; 55,6 г/т Ag. Температуру обжига варьировали от  $550^{\circ}\text{C}$  в начале до  $850^{\circ}\text{C}$  в конце испытаний. Полученные на стадии обжига огарки, представляющие гранулированный материал, содержали 0,31-0,52% As. Сульфидно-мышьяковые возгоны, представляющие аморфный порошок с изменением цветов от оранжевого до буро-оранжевого, содержали 61,2% As и 33,7% S. Золото и серебро в возгонах не обнаружено.

В связи с этим, в продолжение работ по выводу мышьяка из концентратов Токура, были проведены исследования по переводу благородных металлов (Au, Ag) в коллектор и дальнейшему извлечению их в золото-серебряный сплав (сплав Доре), получению отвальных шлаков с возможным их использованием в качестве стройматериалов.

В качестве коллектора был выбран свинец. Для его получения в плавку вводили смесь оксида свинца с необходимым количеством кокса (из расчёта использования свинцовых пылей, глёта купелирования и др. промпродуктов при промышленном освоении). Опыты по плавке огарков на свинцовый коллектор проводили на смесях огарков грави- и флотоконцентратов с введением в шихту флюсов, восстановителя и оксида свинца. В продуктах плавки золото распределяется следующим образом, % : в свинец – 95-95,7; в штейн – 4,2-4,9; в отвальный шлак  $\leq 0,1$ . Серебро, соответственно, % : 90,8-91,5; 8,3-9,1 и 0,1-0,2.

Результаты опытов по купелированию свинцового коллектора, полученного при плавке огарков окислительно-сульфидирующего обжига, показали, что в сплаве Доре концентрируется до 98,4 – 98,8% Au и 97,2 – 97,8 % Ag. В глёте остаётся лишь до 2% благородных металлов.

На основании результатов проведенной работы была предложена технология плавки на свинцовый коллектор (с получением сплава Доре) продуктов обжига золотомышьяковых концентратов Токурского месторождения.

Одним из достоинств данного способа (в отличие от иных известных способов) является высокое извлечение благородных металлов в сплав Доре (96-98 %) независимо от формы существования его в исходном сырье. Поэтому он может эффективно использоваться для переработки продуктов, содержащих «упорное» золото в форме тонкодисперсных, коллоидных частиц или химически связанного в структуре матричных материалов [12]. Это было проверено на примере средней пробы хвостов обогащения Аллах-Юньского месторождения (Южная Якутия) [11], содержащей, % : 5,1 As; 15,6 S; 15,7 Fe; 0,4 Zn; 0,024 Bi; 0,12 Pb; 0,16 Cu; 49,5  $\text{SiO}_2$ ; 18,0 г/т Au; 37,0 г/т Ag. Если в россыпной пробе исходных хвостов при просмотре под микроскопом отдельных частиц золота не наблюдалось, то в продуктах обжига при их доистирания и отмучивания чётко просматривались отдельные чешуйки золота величиной до 25-50 мкм. Однако при столь высокой дисперсности частиц, как показала практика и проведенные дополнительно опыты, существующие методы извлечения драгметаллов (гравитации, амальгамирования, цианирования и др.) малоэффективны, что снижает извлечение металлов и приводит к их большим потерям.

Проведенные плавки на свинцовый коллектор (высокотемпературная с получением отвального шлака, содовая и низкотемпературная щелочная) с введением в шихту в качестве исходного свинцового материала глёта или галенитовой монофракции свинцовой руды месторождения Менкече (Якутия) хорошо подтвердили ранее полученные результаты.

Опыты по обжигу-плавке на пробах отвала Кировской ЗИФ Джалиндинского месторождения (север Амурской обл.) [10], содержащих кроме благородных другие тяжёлые цветные металлы,

показали возможность использования в качестве коллектора для золота и серебра – штейна, образующегося при плавке огарка сульфидизирующего обжига. Извлечение золота и серебра достигает от ~95 до 99 %. Цветные металлы ~на 90 % концентрируются в штейне. До 90 % цинка, имеющегося в концентрате, переходит в шлак.

Таким образом, проведенные в ин-те «Гидроцветмет» исследования показали широкие возможности решения проблемы переработки упорных сульфидно-мышьяковых золотосодержащих руд, концентратов и промпродуктов. Кардинальным решением этой проблемы является внедрение технологий, включающих предварительный деарсенирующий обжиг с полным выводом мышьяка в форме сульфида и получением огарка, в котором концентрируются благородные и другие цветные металлы. Последующая плавка шихты, включающей огарок деарсенирующего обжига и концентрата металла-коллектора, в зависимости от состава исходного сырья, технических и экономических условий может быть осуществлена как по высокотемпературной технологии автогенных процессов (КИВЦЭТ-ЦС, ПЖВ и др.), восстановительной плавки на отвальный шлак и свинцовый, сурьмяный и медно-штейновый коллекторы, так и по низкотемпературным технологиям содовой (1100<sup>0</sup>С) или щелочной ( ≤ 700<sup>0</sup>С) плавок. При этом достигается полная комплексность использования добываемого сырья, включая упорное, мышьяксодержащее, которое не может быть эффективно переработано используемыми в настоящее время технологиями. Кроме высокого извлечения цветных и благородных металлов, содержащихся в исходной руде, в результате предварительного окислительно-сульфидизирующего обжига в голове процесса удаляется мышьяк в нетоксичной (IV категории опасности) сульфидной форме, который как товарный химреактив может складироваться и в дальнейшем многотоннажно использоваться в народном хозяйстве: в с/хозяйстве, для консервации древесины, противообрастающих покрытиях корпусов морских судов. Образующиеся нетоксичные минеральные отвальные продукты могут быть использованы в дорожном и гражданском строительстве.

#### Литература:

1. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. – Мышьяк – Новосибирск: Сибир. универ. изд-во – 2004 – 367с.
2. Химия и технология халькогенов и халькогенидов /Тезисы док-в Всесоюзных Совещаний – Караганда: ХМИ – 1978, 1982, 1986, 1990, 1995гг – 317-446сс.
3. Букетов Е.А., Касенов Б.К., Пашинкин А.С., Исабаев С.М. – Фазовые равновесия и термодинамические св-ва арсенатов щелочных металлов – Алма-Ата: Наука – 1985 – 104с.
4. Исабаев С.М., Пашинкин А.С., Мильке Э.Г., Жамбеков М.И. – Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений – Алма-Ата: Наука – 1986 – 184с.
5. Исабаев С.М. – Сульфидирование мышьяксодержащих соединений и разработка способов вывода мышьяка из концентратов и промпродуктов цветной металлургии /Автореф. дис...докт. техн. наук – Иркутск: Ирк.поли.тех. ин-т. – 1991 – 39с.
6. Исабаев С.М., Ковальчук В.А., Мильке Э.Г., Клименко В.А. //Цветные металлы – 1983 – №2 – 30-31.
7. Исабаев С.М., Полукаров А.Н., Чунаева В.Д., Мильке Э.Г., Шайхудинов Ж.М. //Комплексное использование минерального сырья – 1986, №5, С.45-50.
8. Каминский Ю.Д., Копылов Н.И. – Технологические аспекты извлечения золота из руд и концентратов – Новосибирск: Изд-во СО РАН – 1999 – 124с.
9. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. //Химия в интересах устойчивого развития -2001 – Т.9, вып.3 – с.433.
10. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Мусин Д.Ю. // Цветные металлы – 1999 – №3 – С.24.
11. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Маценко Ю.А. // Цветные металлы – 1997 – № 11-12 – С.31.
12. Genkin A., Bortnikov N., Cabri L. et al. //Economic Geology–1998– V.93– P.463.

### DESCRIPTION OF *NIPTUS HOLOEUCULUS* FALDERMANN (COLEOPTERA, PTINIDAE) FOUND IN SALT MINE «WIELICZKA» IN POLAND

Kośny L. \*; Jackowski J. \*\*; Kita W. \*\*; Pusz W. \*\*

\*Natural Museum in Jelenia Góra, ul. Cieplicka 11 A, 58-560 Jelenia Góra, Poland;

\*\*Wrocław University of Environmental and Life Sciences;

Department of Plant Protection, pl. Grunwaldzki 24 A, 50-363 Wrocław, Poland

Salt mine Wieliczka, located near Kraków (N49°58,966', E020°03,374'), is one of the most valuable monuments of mining industry in Poland and it has been included, since 1978, in the World Heritage List of UNESCO. The mining works and salt excavation had been conducted in Wieliczka already in 13<sup>th</sup> century.