# ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ПИРРОТИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Григорьева В.А. AO «НПО «РИВС», г. Санкт-Петербург, Россия viktoriia.grigoreva98@mail.ru

Цианирование по-прежнему остается одним из наиболее распространенных способов извлечения золота, несмотря на ужесточение экологических требований.

Около 25 % общемировых запасов золота представлены упорными (трудноцианируемыми) рудами (рис. 1), а том числе золотосульфидными с высоким содержанием серы.

Месторождения золотоносных руд характеризуются разнообразием вещественного состава. Поиск рентабельного способа переработки золотосодержащих руд неразрывно связан с комплексом исследований, направленных на изучение состава руды, форм нахождения полезных компонентов, включая оценку влияния примесных элементов на процесс прямого извлечения золота, либо обогащения руды.

Активное применение в промышленности нашли технологии кондиционирования (подготовки) сырья перед цианированием, включающие в себя операции сверхтонкого измельчения, окислительного атмосферного вскрытия, обжига, бактериального и автоклавного окисления, а также комбинирования этих операций.

В докладе рассмотрены особенности поведения пирротина в условиях предварительной обработки, цианидного выщелачивания, освещены общеизвестные технические решения по по-



Рисунок 1 – Распределение МСБ золота

давлению негативного влияния данного минерала. Приводятся результаты исследований, направленных на изучение особенностей вещественного состава, а также экспериментальные данные, полученные при оценке влияния следующих факторов на процесс цианирования: уровня водородного показателя, добавки свинецсодержащих соединений, применения предварительной воздушной обработки.

Наличие сульфидных минералов в составе перерабатываемого сырья оказывает значительное влияние не только на скорость и глубину протекания процесса выщелачивания золота, но и на расходы реагентов. Пирротин является быстроокисляющимся сульфидом и его относят к категории активных химических депрессоров 1-го рода.

При перемешивании пульпы, компонентами которой являются: измельченное пирротинсодержащее сырье или материал, в состав которого входят иные активные сульфиды железа, соль, образованная синильной кислотой и щелочными металлами, растворенный кислород и ионы ОН-, возникают благоприятные условия для формирования ферроцианистого комплекса одновалентного металла (уравнение 3), элементарной серы (уравнение 1) и целого ряда серосодержащих анионов: SCN<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> и др.

$$Fe_{n}S_{n+1(TB)} + 2nO_{2} + 2nOH^{-} \rightarrow nFe(OH)_{2} + SO_{4}^{2-}(p-p) + S^{0}\downarrow (1)$$

$$\operatorname{Fe}_{n}S_{n+1({}_{\operatorname{TB}})}+\operatorname{CN}_{(p-p)}\rightarrow n\operatorname{Fe}S_{({}_{\operatorname{TB}})}+\operatorname{SCN}_{(p-p)}(2)$$

$$nFeS_{(TB)} + 2O_{2(p-p)} + 6CN^{-}_{(p-p)} \rightarrow \Rightarrow [Fe(CN)_{6}]^{4-}_{(p-p)} + SO_{4}^{2-}_{(p-p)} (3)$$

 $S^0 + CN^- \rightarrow SCN^-$  (4)

В трудах Х. Wang и др. [1] и К. Osseo-Asare [2] оценивается термодинамическая вероятность образования различных комплексов в условиях цианидного выщелачивания, и наиболее вероятным является образование и существование ферроцианидного комплекса. Несмотря на это, Gardiner [3] и Н.G. Linge [4] рассматривали возможность протекания реакции окисления пирротина в накислороженных цианидных пульпах по механизму, описываемому уравнениями 5, 6 и 7.

$$4Fe_{n}S_{n+1(TB)} + (4n+4)CN_{(p-p)}^{-} + 3nO_{2(p-p)} + + 6 n H_{2}O \rightarrow 4 n F e (OH)_{3(TB.)}\downarrow + + (4+4n)SCN_{(p-p)}^{-} (5)$$

$$4 \operatorname{Fe}_{n} S_{n+1(TB)} + (9n+6)O_{2(p-p)} + (10n+4)H_{2}O \rightarrow 4n\operatorname{Fe}(OH)_{3(TB.)} \downarrow + (4n+4)SO_{4}^{2-}(p-p) + (8n+8)H^{+}(p-p) (6)$$

$$\begin{split} 4 \mathrm{Fe}_{\mathrm{n}} \mathrm{S}_{\mathrm{n+1(TB)}} + (9\mathrm{n+2}) \mathrm{O}_{2} + (8\mathrm{n+4}) \mathrm{OH}^{-} + \\ + (2\mathrm{n-2}) \mathrm{H}_{2} \mathrm{O} &\Rightarrow 4 \mathrm{n} \mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_{3(\mathrm{TB.})} + 4 \mathrm{n} \mathrm{SO}_{4}^{2-} + \\ &\quad + 2 \mathrm{S}_{2} \mathrm{O}_{3}^{2-} \end{split} \tag{7}$$

Несмотря на то, что в уравнениях 6 и 7 сульфат-ион фигурирует, как конечный продукт, его образование происходит через ряд переходных серосодержащих продуктов, таких как тиосульфат (уравнение 8), политионаты и др. Ниже рассматриваются возможные реакции окисления (уравнения 9 - 11) и сульфурирования (12-13) в условиях цианидного выщелачивания:

$$2S^{2-} + 2O_2 + H_2O \Rightarrow S_2O_3^{2-} + 2OH^-$$
 (8)

$$10S_{2}O_{3}^{2-} + 17 O_{2} + 16 OH^{-} \rightarrow 4 SO_{3}^{2-} + S_{2}O_{6}^{2-} + 12 SO_{4}^{2-} + 8H_{2}O^{-}$$
(9)

$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$$
 (10)

$$S_2O_6^{2-} + \frac{1}{2}O_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O(11)$$

$$S_2O_3^{2-} + CN^- \rightarrow SCN^- + SO_3^{2-}$$
 (12)

$$S_n O_6^{2-} + (n-2)CN^- \rightarrow (n-2)SCN^- + 2SO_3^{2-} (13)$$

При образовании значительных количеств серосодержащих соединений в растворе помимо нежелательных взаимодействий с цианидом наблюдается высокий расход извести из-за образования нерастворимых сульфитов и сульфатов (уравнения 14, 15).

$$SO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_3 \tag{14}$$

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4$$
 (15)

Таким образом, лабильный атом серы, входящий в состав пирротина является препятствием для реализации процесса цианирования в стандартных условиях, так как выступает в роли активного поглотителя кислорода и циан-ионов, а образующиеся серосодержащие ионы вызывают перерасход защитной извести.

Исходя из экономических соображений, а также в связи с утверждением более строгих норм по охране окружающей среды, направленных на контроль количества и качества отходов, образующихся при добыче и переработке полезных ископаемых традиционно применяемый пирометаллургический способ обработки упорного золотосодержащего сырья утратил свою актуальность.

эффективными Иными методами деструкции сульфидной матрицы на сегодняшний день являются: автоклавное выщелачивание, биологическое окисление, атмосферная обработка материала ультратонкого помола и т.д. Гидрометаллургические способы, устраняющие недостатки обжиговой технологии предварительной подготовки, совершенствуются и корректируются с учетом особенностей вещественного состава вовлекаемого в переработку сырья.

Освещенные в научных работах способы интенсификации технологий переработки упорных золотосульфидных материалов, включающих пирротин, условно подразделяются на две принципиальные категории: проведение операций по предварительному окислению сырья или же непосредственная модификация процесса цианидного выщелачивания/ корректировка этапа рудоподготовки. Принцип биоокисления и его применимость для упорных пирротинсодержащих руд/концентратов описана в работах S. Ubaldini [5] и Pieter C. van Aswegen [6]. Оптимальный диапазон работы при pH 1,2– 1,8, регуляторами среды в зависимости от фиксируемого отклонения являются серная кислота или известь.

Ключевая особенность переработки биологическим окислением – высокая продолжительность, при этом для пирротинового сырья наблюдается расходование кислоты в ходе растворении  $Fe_nS_{n+1}$ , в то время как в процессе биоокисления пиритсодержащего сырья кислота образуется.

Также при растворении пирротина в кислых условиях происходит высвобождение двухвалентного железа и элементарной серы в избытке, не окисляющейся в полной мере в данных условиях, что влечет за собой увеличение потребления цианида, защитной щелочи и снижение извлечения золота.

Автоклавное окисление напротив, характеризуется высокой интенсивностью процесса и полнотой протекания реакций, описывающих разрушение сульфидной матрицы. Однако, лимитирующими факторами применимости данного способа для высокосульфидного материала являются:

- необходимость работы на сильно разбавленных пульпах для соблюдения допустимого температурного режима работы автоклава и предотвращения перегревов;
- высокая стоимость и сложность эксплуатации автоклавных реакторов.

Расчет разбавления определяется по уравнению 16.



Рисунок 2 – Влияние на процесс цианирования количества растворенного кислорода и применения предварительной известково-воздушной обработки

Содержание твердого в пульпе, % масс. =  $(0,295 \cdot C_{S^{2-}} + 0,825)^{-1} \cdot 100$  (16)

Наиболее распространенным способом, нашедшим промышленное применение, является окисление измельченной пульпы в щелочной среде при стандартных условиях.

Основные реакции, протекающие на этапе воздушно-известковой обработки:

$$4Fe_{n}S_{n+1(TB)} + 9n O_{2} + 8nOH^{2} + 2n H_{2}O \rightarrow 4nFe(OH)_{3(TB.)} + 4nSO_{4}^{2^{2}} + 4 S^{0} \downarrow$$
(17)

$$nS^0 + S^2 \to S_{n+1}^{2-}$$
 (18)

$$4S^{0} + 6OH^{-} \rightarrow S_{2}O_{3}^{2^{-}} + 2S^{2^{-}} + 3H_{2}O$$
 (19)

a 
$$S_n^{2-}$$
 + bO<sub>2</sub> + cOH<sup>-</sup>  $\rightarrow$  d  $S_nO_6^{2-}$  +  $S_2O_3^{2-}$  +  
+ $SO_4^{2-}$  +  $H_2O$  (20)

$$S_2O_3^{2-} + 17 O_2 + 16 OH^- \rightarrow 4 SO_3^{2-} + S_2O_6^{2-} + 12 SO_4^{2-} + 8H_2O$$
 (21)

$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$$
 (22)

$$\mathrm{SO}_3^{2-} + \mathrm{Ca}^{2+} \to \mathrm{Ca}\mathrm{SO}_3 \tag{23}$$

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4 \tag{24}$$

В работе G. Deschênes et al [7] приводятся результаты исследований по оценке влияния предварительного окисления в щелочной среде при накислороживании пульпы. Рисунок 2 отражает возможность повышения извлечения золота либо за счет увеличения концентрации растворенного кислорода в пульпе, либо за счет применения предварительной известково-воздушной продувки.

Добавка соединений свинца в пульпу обеспечивает связывание продуктов растворения сульфидов в виде осадка PbS (уравнение 26). Наиболее доступным для применения в промышленных масштабах является глет.

$$Na_2S + PbO + H_2O = PbS + 2NaOH$$
(26)



Рисунок 3 – Фрагмент дифрактограммы пирротинсодержащей руды. Условные обозначения: 1–полевые шпаты; 2–пирротин; 3–кварц; 4–слюды; 5–хлорит; 6–амфибол; 7–гидроксиды железа, 8–пирит, марказит, 9–кальцит.

## Таблица 1 – Химический состав пробы руды

					Содер	жание				
Продукт					%					г/т
	Fe <sub>общ</sub>	S <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Cu	MgO	Au
Исходная руда	22,0	10,9	41,5	15,86	1,40	5,13	0,62	0,19	2,40	4,39

#### Таблица 2 – Минеральный состав руды

Минералы, группы минералов	Массовая доля, %
Пирротин	18,2
Халькопирит	0,28
Пирит, марказит	2,34
Гидроксиды железа (гетит)	6,0
Ярозит	0,61
Сумма рудных минералов	27,43
Полевые шпаты (плагиоклаз, микроклин)	34,96
Кварц	13,29
Слюды (мусковит, биотит, флогопит)	19,52
Кальцит	0,31
Гипс	0,42
Хлорит	3,23
Амфибол	0,84
Сумма нерудных минералов	72,57
Итого	100,0

Положительный эффект от добавки нитрата свинца рассматривается в статье G. Deschênes [19]. За 24 часа выщелачивания извлечение золота составило 93,9% (при добавлении 50 г/т Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) по сравнению с 78,1% (без добавления Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) при снижении удельного расхода цианида.

Экспериментальные исследования проводились на пробе пирротинсодержащей руды. Для определения элементарного (таблица 1) и фазового состава были использованы современные физико-химические методы анализа, СЭМ, РФДА.

Согласно данным рентгенофазового анализа в пробе руды основными минеральными фазами являются полевые шпаты, пирротин, кварц и слюды (рис 3).

Суммарная доля рудных минералов составляет 27,43 % с существенным преобладанием сульфидов (20,82 %). Основным рудным минералом является пирротин – его относительное содержание достигает 18,2% (таблица 2), он наблюдается преимущественно в виде свободных зерен и в срастании с нерудными минералами.

За базовый эксперимент принят тест по прямому выщелачиванию пирротинсодержащих руды, который в послед-



Рисунок 4 — Концентрация кислорода в пульпе при цианировании пирротинсодержащей руды

ствии послужили индикатором оценки эффективности применения той или иной операции по минимизации влияния реакционноспособных сульфидных минералов. В таблице 3 представлены основные параметры и показатели процесса. Подбор оптимальных крупности материала (85% - 71 мкм), продолжительности выщелачивания (24 ч), концентрации NaCN (1 г/л), плотности пульпы (Ж:T=1,5) осуществлен на начальном этапе исследований, данные параметры приняты для выполнения всех опытов, направленных на снижение расхода реагентов.

Высокий расход цианида и извести, а также низкий показатель извлечения золота и количество растворенного кис-

Таблица 3 – Результаты анализа г	продуктов	цианирования	при п	роведении
тестового опыта по цианированик	0			

	Содержан	ние Au, г/т	<sup>€</sup> Au		
Наименование			Раствор	Кек	
продукта	ИСХ	кек	%	%	
Руда (18,2 % пирротина, 0,28% халькопирита, 2,34% пирит, марказит)	4,39	0,90	79,5	20,5	

Удельный расход реагентов приведен на тонну руды в пересчете на 100% активного вещества: NaCN – 15,80 кг/т, CaO – 23,32 кг/т





Рисунок 5 — Схема известково-воздушной обработки

Рисунок 6 — Схема проведения предварительного окисления



лорода в пульпе в процессе выщелачивания (рис. 4) подтверждают наличие значительного количества активного цианисида в пробе руды - пирротина моноклинной модификации. Рекомендуемая рабочая концентрация O<sub>2</sub> в жидкой фазе пульпы в процессе цианирования должна составлять не менее 3 мг/л.

Рисунок 7 – Изменение концентрации кислорода и окислительно-восстановительного потенциала при стадийном окислении пирротинсодержащей руды (атмосферные условия)

На примере руды с содержанием пирротина 18,2 % была проведена оценка влияния на процесс цианирования следующих факторов: уровень pH, введение добавки глета, способ предварительного окисления. Снижение рабочего уровня pH с 11 до 10 не дало положительного эффекта: несмотря на снижение удельного расхода CaO с 17,87 кг/т до 13,48 кг/т наблюдался прирост потребления цианида с 6,82 кг/т до 7,54 кг/т при извлечении золота на том же уровне.

Из опытов по оценке влияния добавки PbO следует, что при расходе глета 0,5 кг/т сокращается потребление цианида на 7,5% (относительно теста без добавки окиси свинца), CaO - на 10,65 %, при приросте извлечения золота в раствор на 7,7%.

При проведении воздушно-известковой обработки по схеме, обозначенной на рис. 5, было замечено, что высокий расход СаО связан с протеканием в первые часы реакций окисления с высвобождением кислоты. На рис. 6 представлена измененная схема переработки, включающая окисление при естественном pH, фильтрацию пульпы с возвращением раствора на операцию окисления, распульповку кека и его известково-воздушную обработку. При реализации подготовки руды с высоким содержанием пирротина по данной схеме удалось снизить продолжительность процесса окисления, расходы реагентов при цианировании CaO с 20,00 до 15,68 кг/т, NaCN с 7,54 до 7,18 кг/т, извлечение золота составило 82 %, вместо 77,44 %. Подбор продолжительности операций окисления оценивался по накислороженности пульпы и изменению окислительно-восстановительного потенциала (рис. 3).

Вовлечение в переработку низкосортных золотосодержащих ресурсов является неотъемлемой частью развития золотодобывающей промышленности и сохранения производства металла на достигнутом уровне. Усовершенствование процессов механической активации, предварительного окисления сульфидной матрицы может повысить степень извлечения золота при снижении затрат на производство.

#### Список литературы

- 1 X. Wang, K.S.E. Forssberg, The chemistry of cyanide-metal complexes in relation to hydrometallurgical processes of precious metals, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2007, 6(1):81-125. https://doi.org/10.1080/08827509008952658
- 2 Osseo-Asare, K. A., Xue, T., & Ciminelli, V. S. T.. Solution chemistry of cyanide leaching systems. In Unknown Host Publication Title, 1984, pp. 173-197. Metallurgical Soc of AIME.
- 3 B.L. Gardiner, Discussion, in: J.H. French, H. Jones Eds. Production Works Practice at Morro Velho, Ž. Brazil, Trans. Inst. Min. Metall. Vol. 12 1933, pp. 251–254.
- 4 H.G. Linge, Anodic oxidation of pyrrhotite in simulated CIP liquors, Miner. Eng., 1998, 8 795–806
- 5 Ubaldini, S., Veglio, F., Beolchini, F., Toro, L., & Abbruzzese, C. Gold recovery from a refractory pyrrhotite ore by biooxidation. International journal of mineral processing, 2000, 60(3-4), 247-262. https://doi.org/10.1016/ S0301-7516(00)00019-3
- 6 Van Aswegen, P. C., Van Niekerk, J., & Olivier, W. The BIOX™ process for the treatment of refractory gold concentrates. Biomining, 2007, 1-33.
- 7 Deschênes, G., Hall, D., & Fulton, M. Cyanidation of a pyrrhotite-bearing gold ore. European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection, 2003, 3(3).

## SPECIFIC ASPECTS OF GOLD EXTRACTION FROM PYRRHOTITE-CONTAINING MATERIALS

*Grigoreva V.A.* JSC NPO RIVS, St. Petersburg, Russia <u>viktoriia.grigoreva98@mail.ru</u>

Cyanidation is still one of the most common ways to extract gold, despite stricter environmental standards.

About 25% of all gold in the world is represented by persistent ores (difficult to cyanidation) (Figure 1), including goldsulfide ores with a high sulfur content.

The search for a profitable method of processing gold-bearing ores is associated with study the composition of ore, the forms of finding useful components, as well as the influence of impurity elements on the process of direct extraction of gold, or ore enrichment.

Technologies for conditioning (preparation) of raw materials before cyanidation, which include operations of ultra-fine grinding, oxidative atmospheric opening, roasting, bacterial and autoclave oxidation, as well as combining these operations, have found active application in industry.

Sulfide minerals in the processed feedstock have a great influence not only on the speed and depth of the gold leaching process, but also on the consumption of reagents. Pyrrhotine is a rapidly oxidizing sulfide and is classified as active chemical depressor of the first kind.

Pyrrhotine and another active iron sulfides, alkali metal cyanides, dissolved oxygen and hydroxide ions that are in the slurry affect the formation of the ferrocyanide complex (Equation 3), elemental sulfur (Equation 1) and a number of sulfur-containing anions. Global mineral resource base, %



- (resources) Refractory gold-bearing ores (reserves)
- Non refractory gold-bearing ores (reserves)

Figure 1 – Distribution of gold ores

$$Fe_{n}S_{n+1(s)} + 2nO_{2} + 2nOH \rightarrow nFe(OH)_{2} + +SO_{4}^{2-}(aq) + S^{0} \downarrow$$
(1)

$$\operatorname{Fe}_{n}S_{n+1(s)} + \operatorname{CN}_{(aq)} \rightarrow n\operatorname{Fe}S_{(TB)} + \operatorname{SCN}_{(aq)}(2)$$

$$nFeS_{(s)} + 2O_{2(aq)} + 6CN_{(aq)} \rightarrow \rightarrow [Fe(CN)_{6}]^{4-}_{(aq)} + SO_{4}^{2-}_{(aq)}$$
(3)

$$S^0 + CN^- \rightarrow SCN^-$$
 (4)

X. Wang et al. [1] and K. Osseo-Asare [2] describe the thermodynamic probability of formation of  $[Fe(CN)_6]^4$  complex under cyanide leaching conditions. On the other hand, Gardiner [3] and H.G. Linge [4] considered the possibility of an oxidation reaction of pyrrhotine in cyanide slurries with oxygen purging according to the mechanism described in equations 5, 6 and 7.

$$4Fe_{n}S_{n+1(s)} + (4n+4)CN_{(s)}^{-} + 3nO_{2(aq)} + 6nH_{2}O \rightarrow 4nFe(OH)_{3(s)}\downarrow + (4+4n)SCN_{(aq)}^{-}$$
(5)

 $\begin{array}{rl} 4Fe_{n}S_{n+1(s)}+&(9n+6)O_{2}\ (aq)\ +\ (10n+4)\\ H_{2}O \rightarrow 4nFe(OH)_{3(s.)}\downarrow+&(4n+4)SO_{4}^{2-}(aq)\ +\ (8n+8)H^{+}_{(aq)}\ (6) \end{array}$ 

 $\begin{array}{rl} 4Fe_{n}S_{n+1(s)} &+ & (9n+2)O_{2} &+ & (8n+4)\\ OH^{-}+(2n-2)H_{2}O \rightarrow 4nFe(OH)_{3(s)} + 4nSO_{4}^{2-}\\ &+ 2S_{2}O_{3}^{2-} & (7) \end{array}$ 

In equation 6, the sulfate ion appears as the final product, its formation occurs through a number of transition sulfurcontaining products, such as thiosulfate (equation 8), polythionates, etc. Equations 9-11 show possible oxidation reactions, and equations 12-13 show sulfurization processes under cyanide leaching conditions:

$$2S^{2-} + 2O_2 + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2OH^{-}$$
(8)

$$10S_{2}O_{3}^{2-} + 17 O_{2} + 16 OH^{-} \rightarrow$$
  
  $\rightarrow 4SO_{3}^{2-} + S_{2}O_{6}^{2-} + 12SO_{4}^{2-} + 8H_{2}O^{-} (9)$ 

$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$$
 (10)

 $\mathrm{S_2O_6^{2-} + {}^1/_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O} \ (11)$ 

$$S_2O_3^{2-} + CN^- \rightarrow SCN^- + SO_3^{2-}$$
 (12)

$$S_nO_6^{2-} + (n-2)CN^{-} \rightarrow (n-2)SCN^{-} + 2SO_3^{2-} (13)$$

Given the significant amounts of sulfurcontaining compounds in the solution, in addition to undesirable interactions with cyanide, a high consumption of lime is observed due to the formation of insoluble sulfites and sulfates (Equations 14, 15).

$$SO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_3 \tag{14}$$

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4$$
 (15)

The traditional pyrometallurgical method of processing stubborn goldbearing raw materials has lost its relevance, taking into account the high cost of processes and stricter environmental control of waste.

Today, more effective methods are in demand - autoclave leaching, biological oxidation, atmospheric treatment grinding material, of ultra-fine etc. methods Hydrometallurgical eliminate disadvantages of roasting technology of raw material preparation and are constantly improved taking into account peculiarities of material composition involved in raw material processing.

There are two methods for intensifying technologies for processing resistant gold sulfide materials, including pyrrhotine:

- carrying out operations for preliminary oxidation of raw materials;
- modification of cyanide leaching process or correction of ore preparation stage.

The principle of biooxidation for persistent pyrrhotine-containing ores and concentrates is described in S. Ubaldini [5] and Pieter C. van Aswegen [6]. Disadvantages of this method are the high duration, increased consumption of cyanide, protective alkali and reduced gold recovery due to excess ferrous iron and elemental sulfur produced by pyrrhotine dissolution

Autoclave oxidation is characterized by high intensity of the process and completeness of reactions describing the destruction of the sulfide matrix. The disadvantages of this method are:

- the need to work on highly diluted slurrys to comply with the permissible temperature mode of operation of the autoclave and prevent overheating;
- high cost and complexity of autoclave reactors operation.

The dilution calculation is determined by Equation 16.

Solids content in slurry,  $wt\% = (0,295 \cdot C_{S^{2-}} + 0,825)^{-1} \cdot 100$  (16)

The most common method that has found commercial use is the oxidation of slurry after grinding in an alkaline solution under standard conditions.

The main reactions occurring at the stage of air-lime treatment:

$$4Fe_{n}S_{n+1(s)} + 9n O_{2} + 8nOH^{-} + 2nH_{2}O \rightarrow \rightarrow 4nFe(OH)_{3(s)} + 4nSO_{4}^{2-} + 4S^{0} \downarrow$$
(17)

$$nS^0 + S^2 \rightarrow S_{n+1}^2$$
 (18)

$$4S^{0} + 6OH^{-} \rightarrow S_{2}O_{3}^{2-} + 2S^{2-} + 3H_{2}O$$
 (19)

$$aS_n^{2-} + bO_2 + cOH^- \rightarrow AS_nO_6^{2-} + S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$
 (20)

$$\begin{split} &S_2 O_3^{2^-} + 17 \ O_2 + 16 \ OH^- \\ & \rightarrow 4 \ SO_3^{2^-} + S_2 O_6^{2^-} + 12 \ SO_4^{2^-} + 8H_2 O \quad (21) \end{split}$$

 $2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$  (22)

 $SO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_3$  (23)

 $SO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4$  (24)

 $S_2O_6^{2-} + \frac{1}{2}O_2 + 2OH^{-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O$  (25)

G. Deschênes et al [7] have presented the results of studies about the effect of pre-oxidation in an alkaline solution. **102**  In this experiment oxygen was supplied to the slurry possibility to increase gold extraction due to increase of dissolved oxygen concentration in slurry or due to application of preliminary lime-air purging is shown in Figure 2.

The addition of lead compounds to the slurry provides the binding of sulfides as PbS precipitate (Equation 26). The most available for industrial use is lead oxide. Also described is the positive effect of gold leaching when adding  $Pb(NO_3)_2$  in Article G. Deschênes [19].

 $Na_2S + PbO + H_2O = PbS + 2NaOH$  (26)

The studies were performed on a sample of pyrrhotine-containing ore. The modern physicochemical methods of analysis, scanning electron microscopy, X-ray difractometry were used to determine the chemical (Table 1) and mineralogical composition in the ore sample.

The main mineral phases are feldspars, pyrrhotine, quartz and mica according to the analysis by x-ray difractometry (Figure 3).

The total share of ore minerals is 27.43% with a significant predominance of sulfides, the relative content of pyrrhotine reaches 18.2% (Table 2).

The basic experiment was used as a test for direct leaching of the studied ore, with the help of which the effectiveness of using various operations to minimize the influence of reactive sulfide minerals was assessed. Table 3 presents the main parameters and indicators of the process. The selection of optimal conditions was carried out at the initial stage of research and includes:

- material size (85% 71 μm)
- leaching time (24 h)
- concentration of NaCN (1 g/L)
- slurry density (S/L = 1.5)



Figure 2 – Effect on cyanidation process of dissolved oxygen quantity and application of preliminary lime-air treatment



Figure 3 – X-ray diffractogram of pyrrhotine-gold ore: 1-feldspars; 2-pyrrhotine; 3-quartz; 4-mica; 5-chlorite; 6-amphibole; iron 7-hydroxides, 8-pyrite, marcasite, 9-calcite.



Figure 4 – Concentration of oxygen in the slurry during cyanidation of pyrrhotine-containing ore

## Table 1 – Chemical composition of pyrrhotite-gold ore

					Con	tent				
Product	%									g/t
	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Cu	MgO	Au
Pyrrhotine-gold ore	22,0	10,9	41,5	15,86	1,40	5,13	0,62	0,19	2,40	4,39

## Table 2 – Mineralogy analysis of pyrrhotine-gold ore

Mineral	%
Pyrrhotine	18,2
Chalcopyrite	0,28
Pirite, marcazite	2,34
Iron hydroxides (goethite)	6,0
Jarosite	O,61
Sum of ore minerals	27,43
Feldspars (plagioclase, microcline)	34,96
Quartz	13,29
Mica (muscovite, biotite, phlogopitis)	19,52
Calcite	O,31
Plaster	0,42
Chlorite	3,23
Amphibole	0,84
Sum of non-metallic minerals	72,57
Total	100,0

## Table 3 – Gold content and recovery in cyanidation products

	Content .	Аи, г/т	εAu		
Material		aa ka	Solution	cake	
	ore	Саке	%	%	
Pyrrhotine-gold ore	4,39	0,90	79,5	20,5	

The specific consumption of reagents is given per ton of ore in terms of 100% active substance: NaCN - 15.80 kg/t, CaO - 23.32 kg/t



Figure 5- Diagram of lime-air treatment





Figure 7 – Change in oxygen concentration and redox potential during stage oxidation of pyrrhotinecontaining ore (atmospheric conditions)

These parameters are accepted for all experiments to reduce the consumption of reagents.

High consumption of cyanide and lime, low gold recovery, concentration of dissolved oxygen in the slurry (Figure 4) confirm the presence of pyrrhotine in the ore sample and its negative impact on the leaching process. The recommended operating content of  $O_2$  in the liquid phase of the slurry should be at least 3 mg/l.

Using the example of ore with a pyrrhotine content of 18.2%, cyanidation parameters were studied:

1. Lowering the operating pH from 11 to 10 had no positive effect. With a decrease in specific CaO consumption from 17.87 kg/t to 13.48 kg/t, an increase in cyanide consumption was observed from 6.82 kg/t to 7.54 kg/t, the level of gold recovery did not change

2. With the addition of lead oxide 0.5 kg/t, the consumption of cyanide is reduced by 7.5% (relative to the test without an additive) and CaO - by 10.65%, the extraction of gold into the solution increases by 7.7%.

3. The scheme of air-lime treatment is shown in Figure 5. In this test, a high

consumption of calcium oxide was recorded, which is associated with the course of oxidation reactions to form an acid. Figure 6 shows the modified processing scheme. It consists of oxidation at natural pH, filtration of the slurry with the return of the solution to the oxidation operation, transfer of cake back to the slurry and further limeair treatment. With the help of this scheme, it was possible to reduce the duration of the oxidation process, reduce the consumption of reagents during the cyanation of CaO from 20.00 kg/t to 15.68 kg/t, NaCN from 7.54 kg/t to 7.18 kg/t, and increase the gold recovery from 77.44% to 82%. The duration of oxidation was estimated by the content of oxygen in the slurry and the change in the redox potential (Fig. 7).

The involvement of low-grade goldbearing resources in processing is an integral part of the development of the gold mining industry and the saving of metal production at the achieved level. Improvement of mechanical activation processes, preoxidation of the sulfide matrix can increase the degree of gold recovery while reducing production costs.

## References

1 X. Wang, K.S.E. Forssberg, The chemistry of cyanide-metal complexes in relation to hydrometallurgical processes of precious metals, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2007, 6(1):81-125. https://doi.org/10.1080/08827509008952658

3 B.L. Gardiner, Discussion, in: J.H. French, H. Jones Eds. Production Works Practice at Morro Velho, Ž . Brazil, Trans. Inst. Min. Metall. Vol. 12 1933 , pp. 251–254.

<sup>2</sup> Osseo-Asare, K. A., Xue, T., & Ciminelli, V. S. T.. Solution chemistry of cyanide leaching systems. In Unknown Host Publication Title, 1984, pp. 173-197. Metallurgical Soc of AIME.

<sup>4</sup> H.G. Linge, Anodic oxidation of pyrrhotite in simulated CIP liquors, Miner. Eng. ,1998, 8 795–806

<sup>5</sup> Ubaldini, S., Veglio, F., Beolchini, F., Toro, L., & Abbruzzese, C. Gold recovery from a refractory pyrrhotite ore by biooxidation. International journal of mineral processing, 2000, 60(3-4), 247-262. https://doi.org/10.1016/ S0301-7516(00)00019-3

<sup>6</sup> Van Aswegen, P. C., Van Niekerk, J., & Olivier, W. The BIOX™ process for the treatment of refractory gold concentrates. Biomining, 2007, 1-33.

<sup>7</sup> Deschênes, G., Hall, D., & Fulton, M. Cyanidation of a pyrrhotite-bearing gold ore. European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection, 2003, 3(3).