

УДК 662.7:662.242

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-22-34>

Научная статья

Research article



Перспективы переработки упорного золотосульфидного сырья

В.А. Григорьева, А.Я. Бодуэн

АО «НПО «РИВС»

199155, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Железноводская, 11, лит. А

✉ Виктория Александровна Григорьева (viktoriia.grigoreva98@mail.ru)

Аннотация: Мировая минерально-сырьевая база золота на 30 % представлена упорным по отношению к цианиду сырьем. На фоне глобальной тенденции к снижению добычи богатых и легкообогатимых руд в переработку вовлекается низкокачественное сырье, в том числе и с высоким содержанием серы и мышьяка. Авторами оценены основные факторы, затрудняющие процесс выщелачивания упорного золота: влияние форм нахождения золота в сырье, наличие эффекта прег-роббинга, влияние на процесс выщелачивания минералов-цианисидов, в частности пирротина. Сульфидные минералы оказывают значительное влияние на кинетику процесса выщелачивания золота, а также на расходы реагентов. Поведение Fe_5S_6 описывается понятием «химическая депрессия». В условиях цианидного выщелачивания пирротин активно вступает в прямое взаимодействие с $NaCN/KCN$, подвергается реакциям поверхностного окисления растворенным в пульпе кислородом с образованием ферроцианидных комплексов, роданидов, не проявляющих выщелачивающую способность в отношении золота. На сегодняшний день существуют два подхода к способам повышения технологических показателей технологии переработки упорного сырья. Первый метод предполагает включение в технологическую схему операций подготовки к цианированию, нацеленных на раскрытие заключенного в сульфидную матрицу золота (гидрометаллургические и пирометаллургические технологии окисления, механоактивация). Альтернативным подходом является использование в качестве выщелачивателя иных реагентов (наиболее известные из них – тиомочевина, тиосульфаты натрия и аммония, галоиды). В статье рассматриваются способы модификации технологического процесса извлечения золота при значительных содержаниях пирротина в составе руд или продуктов обогащения.

Ключевые слова: золото, упорные руды, цианирование, прег-роббинг, пирротин, пирит, арсенопирит, выщелачивание.

Для цитирования: Григорьева В.А., Бодуэн А.Я. Перспективы переработки упорного золотосульфидного сырья. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(6):22–34. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-22-34>

Prospects for refractory gold-sulfide ore processing

V.A. Grigoreva, A.Ya. Boduen

JSC NPO “RIVS”

11 lit. A Zheleznovodskaya Str., Saint Petersburg 199155, Russia

✉ Viktoriya A. Grigoreva (viktoriia.grigoreva98@mail.ru)

Abstract: Cyanide-refractory ores constitute 30 % of the world's gold mineral resource base. With the global decrease in the availability of high-grade and free-milling ores, low-quality ores, including those rich in sulfur and arsenic, are increasingly being processed. The authors have conducted an assessment of the primary factors complicating the leaching process of refractory gold. These factors include the influence of gold distribution within the ore, the presence of preg-robbing effects, and the impact of cyanicidal minerals, notably pyrrhotite, on the leaching process. Sulfide minerals significantly affect the kinetics of gold leaching and associated reagent costs. The behavior of Fe_5S_6 is elucidated through the concept of “chemical depression”. Under cyanide leaching conditions, pyrrhotite actively and directly reacts with $NaCN/KCN$, undergoing surface oxidation by dissolved oxygen in the pulp. This leads to the formation of ferrocyanide complexes and rhodanides, which are unable to leach gold. Presently, there are two approaches to enhance the process parameters of refractory ore processing technology. The first approach involves the inclusion of preparation operations for cyanidation, aimed at liberating

gold from the sulfide matrix (including hydrometallurgical and pyrometallurgical oxidation technologies and mechanical activation). An alternative approach is to use alternative reagents as leaching agents (notably thiourea, sodium and ammonium thiosulfates, and halides). The article explores means of modifying the technological process for gold extraction when ores contain substantial amounts of pyrrhotite or concentrates.

Keywords: gold, refractory ores, cyanidation, preg-robbing, pyrrhotite, pyrite, arsenopyrite, leaching.

For citation: Grigoreva V.A., Boduen A.Ya. Prospects for refractory gold-sulfide ore processing. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(6):22–34. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-22-34>

Введение

Золотодобыча — международный бизнес, который ведется на всех материках, за исключением Антарктиды, и относится к приоритетным отраслям промышленности. Ежегодное наращивание темпов добычи и потребления золота неминуемо приводит к сокращению кондиционных запасов, экономически пригодных для вовлечения в переработку известными способами [1]. Согласно данным государственного доклада «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году» [2] лидирующую позицию по производству золота занимает Китай, доля которого в мировом производстве составляет 12 %. Россия входит в тройку стран-производителей, ее доля в общемировом производстве составляет 10 % [2]. В 2020 г. выпуск аффинированного металла по сравнению с данным показателем предыдущего года снизился до 340,2 т; что составило менее 1 % (рис. 1).

За последние 25 лет большая часть разработок в области цианирования золота произошла в ответ

на снижение качества месторождений, переход от открытой добычи к подземной, усложнение обработки и озабоченность экологическими ограничениями. Согласно данным рис. 2 можно утверждать, что основные тенденции в инновациях золотодобычи относятся к трем химическим агентам: тиосульфату, цианиду и галоидам/HCl [3]. Оценивая технологии извлечения золота, внедряемые на современных промышленных предприятиях, наиболее популярным остается использование цианида.

Значительная часть запасов (около 30 % от общемировых) проявляет упорность по отношению к NaCN, и процесс характеризуется крайне низкими показателями. Существуют два основных подхода к решению данной проблемы [4]:

- с сохранением цианистой технологии;
- с применением альтернативных реагентов-выщелачивателей, по отношению к которым материал проявляет меньшую упорность.

Классическим подходом до недавнего времени являлось окисление сульфидной составляющей руд или концентратов обжигом. Однако данная технология снижает свою актуальность ввиду высоких затрат на газо- и пылеочистку образующихся мышьяк- и серосодержащих газов [20]. Современными способами предварительной подготовки сырья к цианированию являются гидрометаллургические процессы: автоклавное окислительное выщелачивание [5–7], биовыщелачивание [8–10], окисление в атмосферных условиях предварительно тонкоизмельченного материала (процесс Albion, кислородно-известковое молоко) [11; 12].

С открытием новых месторождений происходит изменение минерального состава сырья, и все чаще специалисты сталкиваются с проблемами, вызванными значительным содержанием пирротина в рудах. Вовлечение в переработку низкосортных золотосодержащих ресурсов является неотъемлемой частью развития золотодобывающей промышленности и сохранения производства металла на достигнутом уровне.

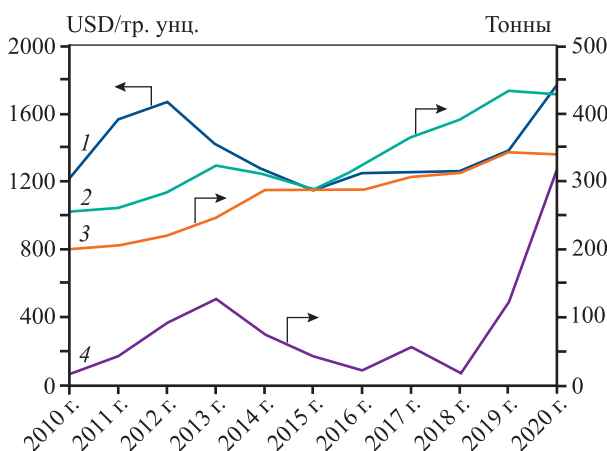


Рис. 1. Динамика показателей цены (1), объемов добычи (2), производства из минерального сырья и скрапа (3) и экспорта золота (4) РФ

Fig. 1. Dynamics of the price (1), mining volumes (2), production from minerals and scrap (3), and gold exports (4) of the Russian Federation

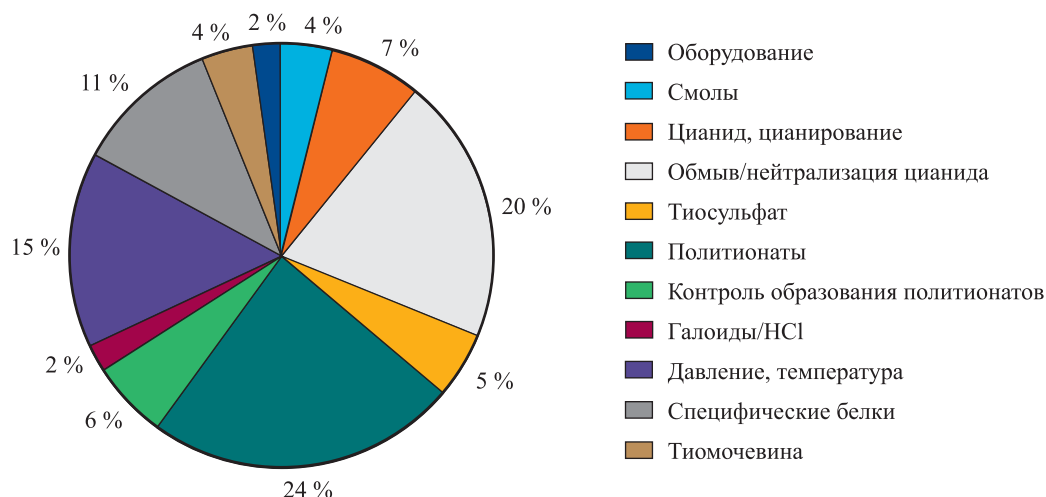


Рис. 2. Доля патентов США по теме выщелачивания золота, разделенных по заявленным подходам к выщелачиванию или реагентам [3]

Fig. 2. Percentage of U.S. patents on gold leaching categorized by leaching approaches or reagents [3]

Пирротин является химическим депрессором, цианисидом, и реализация процесса цианирования по обычному режиму не обеспечивает удовлетворительных результатов. Обогащение пирротинсодержащих руд флотацией также затруднительно. В работе [13] отмечается, что в связи с высокой скоростью окисления пирротина в стандартных для данного метода условиях получаемые отвальные продукты богаты по ценному компоненту, что влечет за собой значительные потери при переработке руд.

Низкое извлечение объясняется как присутствием минералов, поглощающих цианидный радикал и растворенный в пульпе кислород, тем самым ингибируя процесс растворения золота, так и наличием сорбционно-активного углеродистого вещества, вызывающего эффект прег-роббинга [14]. Помимо прочего, ряд исследователей [15] рассматривают возможность адсорбции аурионан-ионов поверхностью сульфидных минералов (пиритом, пирротинном, сульфидами меди), кварца и слоистых силикатов. Цианисиды способны хорошо растворяться раствором NaCN и образовывать вторичные пленки на поверхности золотин. Сам пирротин не только расходует цианид, но и, как в случае меди, выделяет в раствор сульфидный анион. Стехиометрический расход цианида на взаимодействие только с 1 % (10 кг/т) пирротина в руде или концентрате составляет 38,9 кг [16].

Снижение качества поступающего в переработку сырья непосредственно приводит к увеличению количества отходов золотоизвлекательных

фабрик, которые, как известно, являются причиной ухудшения состояния окружающей среды, загрязняя воду и почву [17]. Разработка ресурсосберегающих технологий, позволяющих сократить количество выбросов и улучшить рабочие условия персонала при увеличении технико-экономических показателей переработки, — один из ключевых вопросов, стоящих перед специалистами горнодобывающей промышленности [18].

Цель работы заключалась в определении степени изученности вопроса переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов, а также оценке эффективности применения общеизвестных технологий переработки для пирротинового сырья.

Влияние вещественного состава сырья

Значительная часть месторождений золотосодержащих руд представлена сырьем сложного вещественного состава — труднообогатимыми кварцевыми, карбонатными или сульфидными рудами, для которых характерно наличие тонковкрапленного золота в минералах-носителях. Для определения направления технологических исследований в части разработки эффективной технологии переработки проводят анализ вещественного состава в соответствии со схемой, изображенной на рис. 3. Оценки воздействия данных факторов на процесс должны быть приняты во внимание на ранней стадии исследований во избежание негативного влияния на экономику конкретного процесса.



Рис. 3. Блок-схема подготовки золотосодержащего сырья к исследованиям

Fig. 3. Framework for gold-bearing ore preparation for investigation

В.В. Лодейщиков в материалах совещания [21] предложил классификацию упорных золотосодержащих руд, разделив их на 4 группы (рис. 4). Руды, не вызывающие осложнений и перерабатываемые по традиционной цианидной технологии, относятся к группе *A* — легкоцианируемые. К группе *B* отнесены руды с тонковкрапленным золотом в иные минеральные формы, что создает сложности для проникновения раствора и его контакта с частицами золота. Руды, в состав которых входят цианиды (потребляющие в ходе реакции растворения цианид с образованием неактивных комплексов для выщелачивания целевого компонента — золота), а также минералы, способствующие образованию пленки на поверхности золота, включает группа *B*. И наконец, к группе *Г* относятся руды, в состав которых входят вещества (органического и неорганического происхождения), обладающие выраженной сорбционной активностью.

Особое внимание при изучении вещественного состава уделяется фазовому анализу форм нахождения золота. Его «поведение» при цианировании зависит от ряда факторов, но главным образом от ассоциации золота с рудными и порообраз-

зующими минералами и наличия органического углерода в составе [21–23]. Металлическое золото присутствует в рудах и концентратах в основном в следующих четырех формах:

- свободное;
- в ассоциации с рудными минералами (в виде сростков);
- тонковкрапленное и субмикроскопическое, как правило, в кварце и сульфидах;
- покрытое поверхностными пленками.

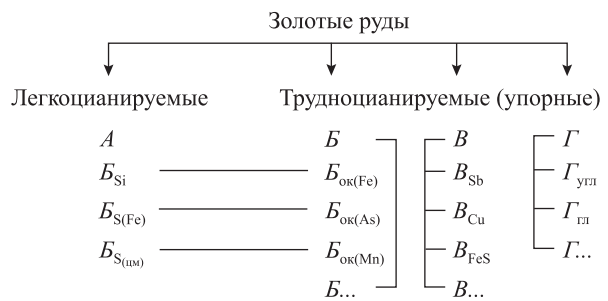


Рис. 4. Классификация золотых руд по степени и характеру их технологической упорности [21]

Fig. 4. Classification of gold ores by the degree and nature of their technological refractoriness [21]

Известно, что арсенопирит и пирит являются наиболее распространенными сульфидными минералами, входящими в состав упорного золотосодержащего сырья [24]. Любое из вышеперечисленных состояний может стать причиной недоизвлечения или повышенных расходов реагентов [25; 26]. Присутствие крупных свободных золотинок может увеличить требуемое время выщелачивания золота для его полного растворения. Тонкая вкрапленность золота в сульфиды или кварц препятствует доступу выщелачивающего раствора к металлу, в связи с чем цианид и/или кислород расходуется на реакции с другими минеральными формами [27–29]: арсенопиритом, пирротинном, сульфидами меди, стибнитом, реальгаром и аурипигментом.

Определение ассоциации золота с мышьяксодержащими минералами в рудах месторождения Kanowna Belle Gold Mine (Западная Австралия) стало причиной для обоснования необходимости окисления мышьяксодержащих сульфидных минералов перед операцией цианирования.

Влияние пирротина на цианидное выщелачивание

Быстроокисляющиеся сульфиды железа, а именно пирит, марказит и пирротин, относят к категории активных химических депрессоров 1-го рода. Исследованиям по взаимодействиям пирротина в щелочных растворах цианистых соединений посвящены работы отечественных ученых — В.Я. Мостовича, Г.В. Иллювниевой, И.Н. Масленицкого.

В пирротине содержится избыточное количество серы, структура дефектна. Существует высокая вероятность его разложения с образованием серной кислоты, сульфата / карбоната / основного сульфата железа, а также гидратов в процессе добычи руды. Пирротин имеет один слабоудерживаемый атом серы, который легко взаимодействует с цианидом, образуя тиоцианат и сульфид железа, который быстро окисляется под действием кислорода до сульфата, а он, в свою очередь, вступает во взаимодействие с цианидом с формированием ферроцианида:



Таким образом, пирротин является не только минералом-цианисидом, но и потребляет из пульпы и растворов кислород, необходимый для протекания реакции растворения золота (рис. 5, 6).

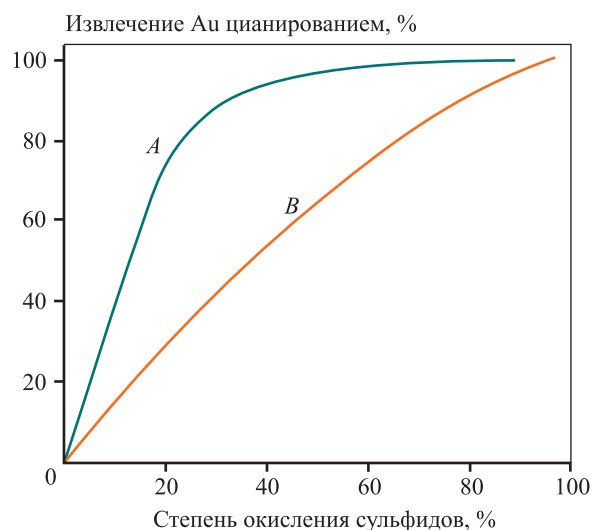


Рис. 5. Влияние степени окисления на извлечение золота, в зависимости от минерального состава сырья [30]

A: 82 % пирит, 15 % арсенопирит, 3 % пирротин, Au преимущественно с арсенопиритом
B: 91 % пирит, 6,5 % арсенопирит, 0,5 % пирротин, 2 % сфалерит, Au ассоциировано с пиритом и арсенопиритом

Fig. 5. Effect of oxidation rate on gold recovery, depending on the ore compositional varieties [30]

A: 82 % pyrite, 15 % arsenic pyrite, 3 % pyrrhotine, Au mostly with arsenic pyrite
B: 91 % pyrite, 6.5 % arsenic pyrite, 0.5 % pyrrhotine, 2 % sphalerite, Au is associated with pyrite and arsenic pyrite

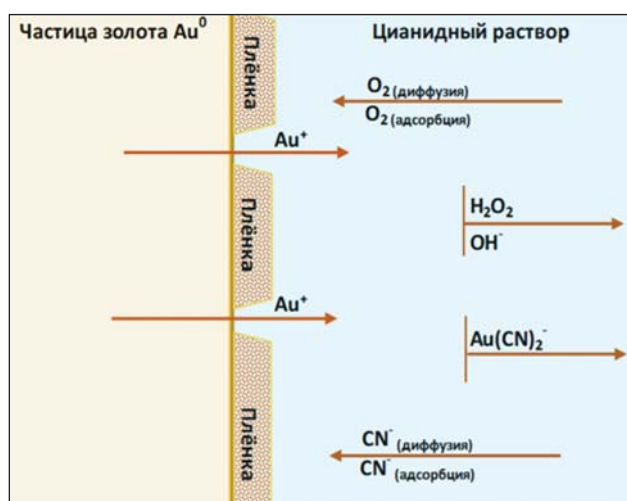


Рис. 6. Процесс растворения частицы золота

Fig. 6. Process of the gold particle dissolution

Существует практика применения предварительной аэрации руды/концентрата в щелочной среде, в процессе которой образуется защитная пленка на поверхности пирротина, которая ингибирует протекание реакции между минералом и цианидным раствором.

Эффект прег-роббинга

Еще одной распространенной причиной упорности при стандартном цианидном процессе является наличие сорбционно-активных и глинистых веществ [31; 32]. Хотя первоначально термин «прег-роббинг» [33; 34] использовался для обозначения углеродсодержащего материала, который конкурирует с активированным углем за адсорбцию комплексов цианида золота. В последние десятилетия данное понятие было расширено за счет включения минералов, глин и других углеродных соединений, которые могут не только поглощать растворимое золото, но и восстанавливать до его элементарной формы. Присутствие органического углерода может указывать на необходимость применения обжига, который позволяет избавиться от сорбционно-активного вещества, поглощающего золото на этапе цианирования.

В зависимости от природы материала, вызывающего данный эффект, отличается и механизм, по которому золото теряется в процессе цианирования (табл. 1).

Выделяют также и хлоридный прег-роббинг, предполагающий сорбцию золота в процессе автоклавного окисления в виде хлоридного комплекса с золотом $[AuCl_4]^-$ [35; 36].

Существующие способы переработки упорного золотосульфидного сырья

Универсальная технология, позволяющая рентабельно перерабатывать данный тип сырья, на сегодняшний день отсутствует [37]. Зачастую для каждого конкретного месторождения необходима разработка уникальной технологической схемы, что обусловлено различиями общего химического, вещественного и фазового составов руд: соотношения цианируемых и нецианируемых форм золота, содержания минералов-цианисидов и химических депрессоров [38]. С учетом указанных особенностей рациональные варианты технологий обогащения и металлургической переработки для различных месторождений могут существенно различаться.

На сегодняшний день известны два подхода для решения проблемы переработки упорного золотосодержащего сырья. Первый способ предполагает сохранение цианидного процесса при дополнении технологической схемы операциями кондиционирования руд/концентратов. Наиболее распространенные и нашедшие промышленное применение способы подготовки сырья отражены на рис. 7.

Иной подход предполагает проведение выщелачивания золота в нецианидных средах, в которых материал проявляет меньшую упорность, или же в специальном режиме [40–42].

Особое внимание уделяется кондиционированию и переработке упорных сульфидных и углеродистых руд [43], гравито- или флотоконцентратов. Как правило, значительное снижение потерь золота с хвостами достигается применением тонкого и сверхтонкого измельчения упорных руд [44]. Ме-

Таблица 1. Описание механизма прег-роббинга в зависимости от материала, вызывающего данный эффект
 Table 1. Mechanisms of preg-robbing depending on the material responsible for the effect

Материалы	Механизм
Углерод	Поверхностная адсорбция из раствора комплекса с золотом
Тяжелые углеводороды	Незначительное снижение эффекта прег-роббинга за счет покрытия углерода
Органические кислоты (гуминовые вещества)	Образование комплексов с золотом; низкая степень поверхностной адсорбции
Кероген	Физическая инкапсуляция золота (по-настоящему не является эффектом прег-роббинга)
Железосодержащие минералы (пирит, халькопирит), силикаты	Восстановление до элементарного состояния золота и адсорбция на поверхности
Глины	Адсорбция из богатых растворов

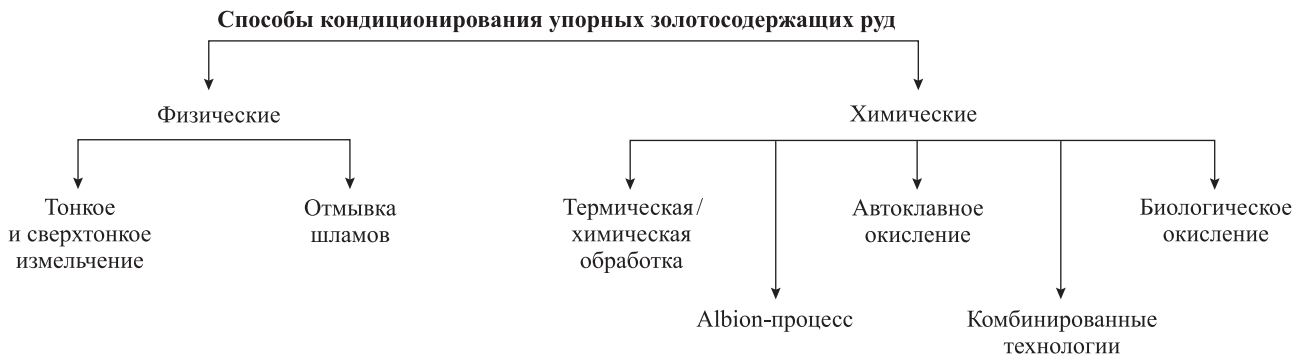


Рис. 7. Классификация способов кондиционирования [39]

Fig. 7. Classification of conditioning methods [39]

ханическое воздействие способствует изменениям в структуре минералов на молекулярном уровне, поэтому данный способ относят к механохимическим. Однако тонкое измельчение без последующей окислительной обработки рационально применять лишь для несульфидных материалов. Подготовка к цианированию сырья арсенопирит-пиритного состава механохимическим способом низкоэффективна вследствие неполного раскрытия тонкодиспергированных частиц золота и повышения химической активности измельченных сульфидов.

Целью окислительного вскрытия сырья является превращение сульфидов в оксиды или сульфаты [45]. Таким образом происходит разрушение сульфидной «матрицы», и выщелачивающий раствор способен проникать к ранее недоступным частицам золота и легко их растворять [46].

В табл. 2 отражены основные способы подготовки сульфидных концентратов к цианированию, а также некоторые особенности проведения данной операции. Зачастую эти технологии отличаются низкой эффективностью с точки зрения экономики, что связано с высокими расходами реагентов и/или электроэнергии, длительностью процесса и т.д. Большое число исследований за последние годы направлены на разработку альтернативных технологий для извлечения золота из упорных сульфидных продуктов, основанных на применении ультратонкого измельчения материала [47; 48]. Так, в работе [46] описан процесс оптимизации цианидного выщелачивания пирротинового концентрата: определены три ключевые зависимости показателя выщелачивания золота:

- от предварительного доизмельчения до крупности $P_{80} = 10$ мкм;

- от количества подводимого кислорода в систему;
- от добавляемого нитрата свинца.

Основными технологическими факторами, влияющими на выбор золотодобывчиками гидрометаллургических технологий предварительной подготовки сырья к операции выщелачивания золота, являются [37]:

- снижение качества вовлекаемого в переработку сырья (увеличение содержаний вредных компонентов, а именно мышьяка и серы);

- применение пирропроцессов как способов подготовки сырья влечет за собой потребность в установке дорогостоящих систем газоочистки и необходимость утилизации образующихся в ходе обжига/пиролиза дымовых газов и их тепла;

- низкие технико-экономические показатели процесса переработки упорного сырья по прямой цианидной технологии.

Пирротин, часто встречающийся во многих золотых рудах совместно с пиритом и/или арсенопиритом, вызывает ряд проблем при переработке упорного сырья, поскольку он является сульфидом железа, наиболее потребляющим цианид и кислород, и в отличие от пирита имеет тенденцию вести себя как реакционноспособный анод [49].

Проведение окислительного вскрытия включающих золото минералов в щелочных условиях является довольно логичным в силу отсутствия необходимости защелачивания после проведения процессов окисления в кислой среде перед операцией цианирования, осуществляемой при значении водородного показателя свыше 10,5. Щелочной процесс применим для вскрытия таких минералов, как пирит, арсенопирит, селениды или теллуриды.

В рамках изучения исследователями процесса окисления на основании технологии Albion (ультратонкое измельчение материала с последующим окислением) были рассмотрены взаимодействия, характерные для сульфидных минералов, а именно для пирита и арсенопирита [51; 52] (механизм окисления пирротина в данных условиях не рассматривался). На основании ранее проводимых экспериментальных работ выявлено, что окисление арсенопирита протекает интенсивнее при значении $pH \approx 7$. Данные исследования отличаются от запатентованных технологий окисления золотосодержащего материала в щелочной среде с предварительным ультратонким помолом [50;

53]. Механизм окисления пирротина мало изучен и требует проведения ряда экспериментальных исследований для описания физико-химической модели процесса.

В работе авторов [54] отражено, что доизмельчение упорного золотосодержащего материала с включениями пирротина с использованием керамической среды способствует более эффективному извлечению золота (в 3 раза выше, чем при помощи стальной мелющей среды). Причина в том, что гальванические взаимодействия между ковальной стальной средой и пирротинном могут приводить к образованию гидроксида железа, который, в свою очередь, реагируя со свободным

Таблица 2. Способы обработки упорного золотосодержащего сырья [49]

Table 2. Methods for treating refractory gold-bearing ores [49]

Процессы		Базовые принципы	Примечания
Пирометаллургические	Стандартный обжиг [55]	S, As и C в рудах окисляются и улетучиваются, а минеральная структура, включающая золото, разрушается	Этот процесс надежен, но требует больших инвестиций и довольно сложной системы очистки для удаления отходящих газов
	Обжиг под действием микроволнового излучения [56; 57]	Материал, состоящий из полярных молекул, лучше поглощает микроволны и преобразует их в тепло	Высокая скорость удаления примесей; тепловая эффективность; сложное и дорогостоящее оборудование; образование отходящего газа
	Обжиг с добавками [58]	Введение добавок изменяет процесс фазового превращения или реакции с образованием новых фаз во время обжига	Пустоты кальцита и обнажение золота увеличиваются, сера и мышьяк фиксируются в кальцине
Гидрометаллургические	Кислотное выщелачивание [59]	Включения в минералах разрушаются кислотой (например, серной, соляной)	Обычно за этим следует обработка обжигом; операция проста, но плохо адаптируема к сырью
	Щелочное выщелачивание [60; 61]	Сульфиды или оксиды, которые серьезно влияют на процесс выщелачивания золота и инкапсулируют золото, разрушаются щелочными соединениями (например, гидроксидом или сульфидом натрия)	Процесс отличается высокой эффективностью, не выделяет вредных газов и характеризуется низкими энергозатратами, но плохо адаптируется к оксидным рудам
	Выщелачивание под давлением [62; 63]	Это обычно достигается путем увеличения давления выщелачивания (выщелачивание под давлением) и тонкого измельчения (механическая активация)	Хорошо адаптируется к сырью и способствует повышению эффективности извлечения золота, однако оборудование является сложным и дорогостоящим
	Биологическое выщелачивание [64]	Сульфиды или вредные элементы в минералах растворяются микроорганизмами, чтобы облегчить извлечение ценных элементов	Метод экономичен и производит мало отходов, однако высокая продолжительность процесса приводит к чрезмерным эксплуатационным расходам; плохая адаптивность к сырью.

цианидом, образует ферроцианид, не способный растворить золото (т.е. 75 % свободного цианида было превращено в ферроцианид). Кроме того, гальванические взаимодействия также значительно снижают содержания растворенного кислорода и цианида, а следовательно, выщелачивание золота происходит сложнее. Усовершенствование процесса механической активации может повысить степень извлечения этого металла.

Заключение

Тенденции снижения качества добываемого сырья непрерывно усиливаются, что приводит к необходимости переработки руд с более низким содержанием целевого компонента и сложным химико-минералогическим составом. На сегодняшний день золотодобывающая промышленность вполне успешно работает с упорными рудами, в которых золото диспергировано в пирите и арсенопирите. Для этого используют преимущественно био- и автоклавное окисление с последующим цианидным выщелачиванием. Однако все чаще в золотосодержащих рудах помимо традиционных сульфидных минералов встречается пирротин. Поведение последнего в технологическом процессе значительно отличается от хорошо изученных пирита и арсенопирита. В процессе цианидного выщелачивания он вступает во взаимодействие с NaCN/KCN и растворенным в пульпе кислородом, что приводит к повышенным расходам реагентов, падению скорости растворения золота и снижению эффективности технологии в целом.

На сегодняшний день для уменьшения негативного влияния пирротина на процесс цианирования применяются предварительная известково-воздушная обработка руды или концентрата. Данная операция характеризуется достаточно низкой интенсивностью и, несмотря на то, что ее использование в технологической цепочке позволяет улучшить показатели процесса, она имеет потенциал для усовершенствования.

Проведенный литературный анализ позволяет сделать вывод о том, что физико-химические превращения пирротина при окислении в щелочной среде изучены в недостаточной степени. Расширение знаний в этом вопросе позволит осуществлять более эффективное управление процессом и повысить его эффективность. В связи с этим актуальной научно-практической задачей на будущее является

более детальное изучение механизма окисления пирротина в зависимости от различных технологических параметров.

Список литературы/References

1. Ince Ceren. Reusing gold-mine tailings in cement mortars: Mechanical properties and socio-economic developments for the Lefke-Xeros area of Cyprus. *Journal of Cleaner Production*. 2019;238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117871>
2. Петров Е.И., Тетенькин Д.Д. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году. Государственный доклад. Москва, 2021. URL: https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_2020/ (дата обращения: 28.04.2023).
3. Вайнштейн М.Б., Смолянинов В.В., Абашина Т.Н., Шехватова Г.В. Выщелачивание золота: тенденции и предложения. *Золото и технологии*. 2015;1:100–103. Vainshtein M.B., Smolianinov V.V., Abashina T.N., Shehvatova G.V. Gold leaching: Trends and proposals. *Zoloto i tekhnologii*. 2015;1:100–103. (In Russ.).
4. Захаров Б. А., Меретуков М. А. Золото: Упорные руды. М.: Руда и металлы, 2013. 452 с.
5. Adams M.D. *Advances in gold ore processing*. The Netherlands, Elsevier, 2005. Vol. 15. 1076 p.
6. Богинская А.С., Маркелов А.В., Шнеерсон Я.М., Петров Г.В. Применение метода математического моделирования для расчета процесса автоклавного окисления упорного сульфидного золотосодержащего флотоконцентрата. *Фундаментальные исследования*. 2014;3-4:706–710. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2002-36-4-44-47> Boginskaia A.S., Markelov A.V., Shneerson Ja.M., Petrov G.V. Application of the mathematical modeling method for calculating the process of autoclave oxidation of a persistent sulfide gold-containing flotation concentrate. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2014;3-4:706–710. (In Russ.). <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2002-36-4-44-47>
7. Strauss J.A., Bazhko V., Ventruiti G., Ligu X., Gomez M.. Arsenic behavior during the treatment of refractory gold ores via POX: Characterization of Fe–AsO₄–SO₄ precipitates. *Hydrometallurgy*. 2021;203(2):11. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.10561>
8. Van Niekerk J.A., Van Buuren C.B., Olivier J.W. Bioprocessing of refractory gold ores: The BIOX, MesoTHERM, and ASTER processes. In: *Biominer Technologies: Extracting and Recovering Metals from Ores and Wastes*. Cham: Springer International Publishing, 2022. P. 67–88.

9. Van Aswegen P.C., Van Niekerk J., Olivier W. The BIOX™ process for the treatment of refractory gold concentrates. *Biomining*. 2007;1—33.
10. Cheng K.Y., Acuña C.C.R., Boxall N.J., Li J., Collinson D., Morris C., Plessis C.A., Streltsova N., Kaksonen A.H. Effect of initial cell concentration on bio-oxidation of pyrite before gold cyanidation. *Minerals*. 2021;11:834. <https://doi.org/10.3390/min11080834>
11. Clary R., DiNuzzo P., Hunter T., Varghese S. Making the right selection: a comparative analysis for the treatment of refractory gold concentrates. *The Minerals, Metals & Materials Series*. 2021:1327—1338. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_108
12. Хмельницкая О.Д., Чикина Т.В., Ланчакова О.В., Сидоров И.А. Способ извлечения благородных металлов из упорного сульфидсодержащего сырья: Патент 2598742 (РФ). 2014.
13. Chen Y., Shi Q., Feng Q., Lu Y., Zhang W. The effect of conditioning on the flotation of pyrrhotite in the presence of chlorite. *Minerals*. 2017;7(7):125. <https://doi.org/10.3390/min7070125>
14. Van den Berg R. Inhibition of the pregrobbing phenomenon in gold ores: Theses of Dissertations. Cape Town, Mowbray, Cape Peninsula University of Technology 2000. 135 p. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/148364834.pdf> (accessed: 28.04.2023).
15. Ng W.S., Wang Q., Chen M. A review of Preg-robbing and the impact of chloride ions in the pressure oxidation of double refractory ores. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2022;43(1):1—28. <https://doi.org/69-96.10.1080/08827508.2020.1793142>
16. Переработка упорных руд. URL: <https://zolotodb.ru/article/12832> (дата обращения: 28.04.2023).
17. Сивцева А.В., Степанова К.В. Возможности использования отходов добычи золота для изготовления сварочных материалов. *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова*. 2009; 6(2):138—140.
Sivtseva A. V., Stepanova K.V. The possibility of using gold mining waste for the manufacture of welding materials. *Vestnik Severo-Vostochnogo federal'nogo universiteta im. M.K. Ammosova*. 2009;6(2):138—140. (In Russ.).
18. Litvinenko V., Bowbrick I., Naumov I., Zaitseva Z. Global guidelines and requirements for professional competencies of natural resource extraction engineers: Implications for ESG principles and sustainable development goals. *Journal of Cleaner Production*. 2022:130530. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130530>
19. Дурягина А.М., Таловина И.В., Либервирт Х., Илалова Р.К. Морфометрические параметры сульфидных руд как основа селективной рудоподготовки сырья. *Записки Горного института*. 2022;256:527—538. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.76>
20. Качор О.Л., Сарапулова Г.И., Богданов А.В. Исследование возможности иммобилизации подвижных форм мышьяка в техногенных субстратах. *Записки Горного института*. 2019;239:596—602. <https://doi.org/10.31897/pmi.2019.5.596>
Kachor O.L., Sarapulova G.I., Bogdanov A.V. Investigation of the possibility of immobilization of mobile forms of arsenic in technogenic substrates. *Zapiski Gornogo instituta*. 2019;239:596—602. (In Russ.). <https://doi.org/10.31897/pmi.2019.5.596>
21. Лодейщиков В.В. Гидрометаллургия золота. М.: Наука, 1980. 194 с.
22. Hui Li, Zhihang Li, Jianping Jin, Yuexin Han, Yanjun Li. Pore evolution in refractory gold ore formed by oxidation roasting and the effect on the cyanide leaching process. *ACS Omega*. 2022;7(4):3618—3625. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06248>
23. Kaksonen A.H., Perrot F., Morris C., Rea S., Benvie B.Э., Austin P., Hackl R. Evaluation of submerged bio-oxidation concept for refractory gold ores. *Hydrometallurgy*. 2014;141:117—125.
24. Ahtiainen R., Liipo J., Lundström M. Simultaneous sulfide oxidation and gold dissolution by cyanide-free leaching from refractory and double refractory gold concentrates. *Minerals Engineering*. 2021;170:1—8. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107042>
25. Афанасова А.В., Абурова В.А., Прохорова Е.О., Лушина Е.А. Исследование влияния депрессоров на флотоактивные пороодообразующие минералы при флотации сульфидных золотосодержащих руд. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2022;(6-2):161. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_62_0_161
Afanasova A.V., Aburova V.A., Prohorova E.O., Lushina E. A. Investigation of the effect of depressors on photoactive rock-forming minerals during flotation of sulfide gold-bearing ores. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*, 2022; (6-2):161. (In Russ.). https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_62_0_161
26. Aleksandrova T., Nikolaeva N., Afanasova A., Romashev A., Aburova V., Prokhorova E. Extraction of low-dimensional structures of noble and rare metals from carbonaceous ores using low-temperature and energy impacts at succeeding stages of raw material transformation. *Minerals*. 2023;13(1):84. <https://doi.org/10.3390/min13010084>

27. Bulaev A., Melamud V., Boduen A. Bioleaching of non-ferrous metals from arsenic-bearing sulfide concentrate. *Diffusion and Defect Data. Pt.B: Solid State Phenomena*. 2020;299:1064–1068. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.1064>
28. Булаев А.Г., Бодуэн А.Я., Украинцев И.В. Биоокисление упорного золотосодержащего концентрата месторождения Бестобе. *Обогащение руд*. 2019;6:9–15. <https://doi.org/10.17580/or.2019.06.02>
- Bulaev A.G., Boduen A.Ja., Ukraincev I.V. Biooxidation of persistent gold-containing concentrate of the Bestobe deposit. *Obogashhenie rud*. 2019;6:9–15. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/or.2019.06.02>
29. Bulaev A., Boduen A. Carbon sources as a factor determining the resistance of microbial population oxidizing sulfide concentrate biooxidation to thermal stress. *Minerals*. 2021;12:110. <https://doi.org/10.3390/min12020110>
30. Marsden J., House I. The chemistry of gold extraction. 2006. SME. 682 p.
31. Dyson D., Yopps S., Langhans J., Dimov S., Brian Hart. Near-technical limit gold recovery from a double refractory carlin-type ore after pre-treatment by high-temperature pressure oxidation. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2022;39:1563–1570. <https://doi.org/10.1007/s42461-022-00638-5>
32. Seisembayev R.S., Kozhakhmetov S.M., Kvyatkovsky S.A., Semenova A.S. Extraction of gold from refractory gold-bearing ores by means of reducing pyrometallurgical selection. *Metallurgist*. 2020;64(7-8):788–795. <https://doi.org/10.1007/s11015-020-01055-z>
33. Elkina Y., Melamud V. Effect of carbon sources on pyrite-arsenopyrite concentrate biooxidation and growth of microbial population in stirred tank reactors. *Microorganisms*. 2021;9:2350. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9112350>
34. Ahtiainen R., Lundström M., Liipo J. Preg-robbing verification and prevention in gold chloride-bromide leaching. *Minerals Engineering*. 2018;128:153–159. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.037>
35. Ofori-Sarpong G., Osseo-Asare K. Preg-robbing of gold from cyanide and non-cyanide complexes: Effect of fungi pretreatment of carbonaceous matter. *International Journal of Mineral Processing*. 2013;119:27–33. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.12.007>
36. Adams M.D., Burger A.M. Characterization and blinding of carbonaceous preg-robbars in gold ores. *Minerals Engineering*. 1998;11(10):919–927. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(98\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00079-X)
37. Залесов М.В., Григорьева В.А., Трубилов В.С., Бодуэн А.Я.. Разработка технических решений для повышения эффективности переработки высокомедистой золотосодержащей руды. *Горная промышленность*. 2021;5:51–56. <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2021-5-51-56>
- Zalesov M.V., Grigoreva V.A., Trubilov V.S., Boduen A.Ya. Designing of engineering solutions to enhance efficiency of high-copper gold-bearing ore processing. *Gornaya promyshlennost'*. 2021;5:51–56. (In Russ.). <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2021-5-51-56>
38. Lee S., Sadri F., Ghahreman A. Enhanced gold recovery from alkaline pressure oxidized refractory gold ore after its mechanical activation followed by thiosulfate leaching. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2022;8:186–196. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00476-7>
39. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. Т. 1. М.: Руда и металлы, 2005. 432 с.
40. Xie Feng, Chen J., Jian W., We W. Review of gold leaching in thiosulfate-based solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (Eng. Ed.). 2021;31(11):3506–3529. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65745-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65745-X)
41. Wang J., Xie F., Wang W., Bai Y., Fu Y., Dreisinger D. Eco-friendly leaching of gold from a carbonaceous gold concentrate in copper-citrate-thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy*. 2019;105204. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105204>
42. Liu X., Jiang T., Xu B., Zhang Y., Li Q., Yang Y., He Y. Thiosulphate leaching of gold in the Cu–NH₃–S₂O₃–H₂O system: An updated thermodynamic analysis using predominance area and species distribution diagrams. *Minerals Engineering*. 2021;151:106336. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106336>
43. Qiang Y., Mei L., Zhong Y., Jin Y. The oxidation pretreatment of a sulfidic refractory gold ore with pyrolusite. *Advanced Materials Research*. 2012;454:285–291. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.550-553.2891>
44. Lichter J.K.R., Davey G. Selection and sizing of ultrafine and stirred grinding mills. *Mineral Processing Plant Design, Practice and Control*. 2002. 1807 p.
45. Ljubetic K., Liu W. limitations of gold leaching in ferric chloride media. Pt. I: Batch reactor studies. *Minerals Engineering*. 2022;178: 107397. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107397>
46. Deschênes G. Advances in the cyanidation of gold. In: *Gold Ore Processing*. 2016. P. 429–445. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63658-4.00026-8>
47. Dosmukhamedov N., Kaplan V., Zholdasbay E., ArgynA., Kuldeyev E., Koishina G., Tazhiev Y. Chlorination treatment for gold extraction from refractory gold-copper arsenic-bearing concentrates. *Sustainability*. 2022;14:11019. <https://doi.org/10.3390/su141711019>

48. González-Anaya J.A., Nava-Alonso F., Pecina-Treviño E.T. Gold recovery optimization of a refractory concentrate by ultrafine grinding — A laboratory study. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2011; 28(2):94–101. <https://doi.org/10.1007/bf03402394>
49. Qin H., Guo X., Tian Q., Yu D., Zhang L. Recovery of gold from sulfide refractory gold ore: Oxidation roasting pretreatment and gold extraction. *Minerals Engineering*. 2021;164:106822. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106822>
50. Ofori-Sarpong G., Osseo-Asare K. Preg-robbing of gold from cyanide and non-cyanide complexes: Effect of fungi pretreatment of carbonaceous matter. *International Journal of Mineral Processing*. 2013;119:27–33. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.12.007>
51. Яхонтова Л.К., Грудев А.П. О механизме окисления арсенопирита. *Новые данные о минералах СССР*. 1973;22:172–181.
Jakhontova L.K., Grudev A.P. On the mechanism of arsenopyrite oxidation. *Novye dannye o mineralakh SSSR*. 1973;22:172–181. (In Russ.).
52. Плаксин И.Н. Гидрометаллургия. Избранные труды. М.: Наука. 1972. 278 с.
53. Васильев А.А. Разработка технологии переработки золотосодержащего тонкоизмельченного сырья с использованием атмосферного окисления: Автореферат дис. канд. техн. наук. Иркутск: Иргиредмет, 2011.
54. Rabieh A., Eksteen J.J., Albijanic B. The effect of grinding chemistry on cyanide leaching of gold in the presence of pyrrhotite. *Hydrometallurgy*. 2017;173:115–124. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.08.013>
55. Hammerschmidt J., Güntner J., Kerstiens B. Roasting of gold ore in the circulating fluidized-bed technology. In: *Gold Ore Processing* (Second Edition). 2016. P. 393–409. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00024-4>
56. Nanthakumar B., Pickles C. A., Kelebek S. Microwave pretreatment of a double refractory gold ore. *Minerals Engineering*. 2017;20 (11):1109–1119. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.003>
57. Amankwah R.K., Pickles C.A. Microwave roasting of a carbonaceous sulphidic gold concentrate. *Minerals Engineering*. 2009;22(13):1095–1101. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.02.012>
58. Liu X., Li Q., Zhang Y., Jiang T., Yang Y., Xu B., He Y. Improving gold recovery from a refractory ore via Na₂SO₄ assisted roasting and alkaline Na₂S leaching. *Hydrometallurgy*. 2019;185:133–141. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.008>
59. Zhang S.H., Zheng Y.J., Cao P., Li C.H., Lai S.Z., Wang X.J. Process mineralogy characteristics of acid leaching residue produced in low-temperature roasting-acid leaching pretreatment process of refractory gold concentrates. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2018; 25:1132–1139. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1664-x>
60. Ubaldini S., Veglio F., Fornari P., Abbruzzese C. Process flow-sheet for gold and antimony recovery from stibnite. *Hydrometallurgy*. 2000; 57 (3): 187–199. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00107](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00107)
61. Celep O., Alp İ., Paktunç D., Thibault Y. Implementation of sodium hydroxide pretreatment for refractory antimonial gold and silver ores. *Hydrometallurgy*. 2011;108(1-2):109–114. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.005>
62. Celep O., Yazici E.Y. Ultra fine grinding of silver plant tailings of refractory ore using vertical stirred media mill. *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*. 2013;23(11):3412–3420. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62882-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62882-4)
63. Guzman I., Thorpe S.J., Papangelakis V.G. Redox potential measurement during pressure oxidation (POX) of a refractory gold ore. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2018;57(4):382–389. <https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1386363>
64. Konadu K.T., Mendoza D.M., Huddy R.J., Harrison S.T., Kaneta T., Sasaki K. Biological pretreatment of carbonaceous matter in double refractory gold ores: A review and some future considerations. *Hydrometallurgy*. 2020;196:105434. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105434>

Информация об авторах

Виктория Александровна Григорьева – инженер-технолог 1-й категории департамента гидрометаллургии АО «НПО «РИВС».

<https://orcid.org/0000-0002-3039-1925>

E-mail: viktoriiia.grigoreva98@mail.ru

Анна Ярославовна Бодуэн – к.т.н., директор департамента гидрометаллургии АО «НПО «РИВС».

<https://orcid.org/0000-0003-3580-4394>

E-mail: bodyen-anna@mail.ru

Information about the authors

Viktoriya A. Grigoreva – Engineer-Technologist of the Hydro-metallurgy Department, JSC NPO “RIVS”.

<https://orcid.org/0000-0002-3039-1925>

E-mail: viktoriiia.grigoreva98@mail.ru

Anna Ya. Boduen – Cand. Sci. (Eng.), Director of the Hydro-metallurgy Department, JSC NPO “RIVS”.

<https://orcid.org/0000-0003-3580-4394>

E-mail: bodyen-anna@mail.ru

Вклад авторов

В.А. Григорьева – работа с литературой, анализ, аккумулярование и систематизация данных, подготовка графического материала, написание текста рукописи, оформление рукописи.

А.Я. Бодуэн – создание и обоснование концепции работы (формулирование идеи), аннотирование данных, формулировка заключения, редактирование текста рукописи.

Contribution of the authors

V.A. Grigoreva – work with literature, analysis, accumulation and systematization of data, preparation of graphic material, writing the manuscript, manuscript design.

A.Ya. Boduen – creation and validation of the concept of the work (formulation of the idea), annotation of data, formulation of the conclusion, revision of the manuscript text.

Статья поступила в редакцию 18.05.2023, доработана 24.09.2023, подписана в печать 25.09.2023

The article was submitted 18.05.2023, revised 24.09.2023, accepted for publication 25.09.2023