Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института, том XXXII, вып. 3, 1956 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИРРОТИНА СО ЩЕЛОЧНЫМИ ЦИАНИСТЫМИ РАСТВОРАМИ

Доц. *Г В. Иллювиева*

В значительной части золотосодержащих месторождений Советского Союза основными рудными минералами являются сульфиды железа — пирротин и пирит. Поэтому несомненный интерес представляет изучение поведения этих минералов в щелочных цианистых растворах, применяемых для извлечения золота из руды.

Среди работников золотой промышленности широко распространено мнение о том, что основной причиной высоких расходов цианистого калия при обработке некоторых руд или чрезвычайной длительности этой обработки является наличие пирротина. Однако детальных исследований поведения пирротина в процессе цианизации нет, что делает невозможным достаточно убедительное объяснение этого вредного влияния и выбор способов его устранения.

В настоящей работе приводятся результаты изучения кинетики взаимодействия пирротина одного из золотосодержащих месторождений с раствором цианистого калия, по составу близким к обычно применяемым в промышленности.

Исследования проводились путем определения изменений ионного состава раствора и анализа соединений, образующихся в процессе обработки на поверхности минерала. Выполнение этой работы потребовало корректировки существующих методов анализа ионного состава, ввиду чрезвычайной сложности и неустойчивости системы, и подбора метода рационального анализа соединений, образующихся на поверхности пирротина, что представляет значительные трудности вследствие малой химической устойчивости минерала.

Взаимодействие пирротина с раствором цианистого калия изучалось как в условиях, практически исключающих окисление минерала и раствора, так и при наличии контакта с воздухом, причем опыты показали резкое различие как характера происходящих процессов, так и количества израсходованного цианистого калия.

Проделанная работа позволила высказать предположение о механизме взаимодействия пирротина с раствором цианистого калия в различных условиях, и на этом основании предложить пути уменьшения расхода цианида. Основные наблюдения, проведенные при детальном исследовании поведения пирротина, а также предложенный метод уменьшения расхода цианида подтвердились при обработке синтетической смеси пирротина с халькопиритом и сульфидной руды, обогащенной пиритом, марказитом и содержащей одновременно все вышеуказанные сульфиды железа.

1. Исследуемые сульфиды

Большая часть опытов проводилась на магнитной фракции внешне чистого штуфного пирротина, отобранного вручную из сульфидной руды крупностью 3—5 *мм*. Для проверки основных выводов применялись также халькопирит и пробы сульфидной руды, обогащенной пиритом, марказитом и содержащей все перечисленные сульфиды одновременно (последняя в дальнейшем именуется просто «сульфидной рудой»). Состав указанных проб приведен в табл. 1. Содержание сульфидов вычислено по данным химического анализа.

Исходный материал, измельченный до крупности 1,2 *мм*, сохранялся в плотно закрытых стеклянных банках и перед каждым опытом измельчался 40 мин. в металлической шаровой мельнице при отношении Т Ж Ш = 1 1,33 10. Перед измельчением мельница каждый раз очищалась кварцем, а при измельчении была практически полностью заполнена шарами и пульпой. Измельченный в таких условиях материал имел крупность 85% — 100 меш и содержал около 28% класса — 300 меш.

2. Методы анализа

Определение ионного состава раствора

В растворе после взаимодействия с сульфидами определялось содержание ионов S^{-2}, SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$, SO_4^{-2}, CN^{-1}, CNS^{-1}, $Fe(CN)_6^{-4}$, $Fe(CN)_6^{-3}$ Fe^{+2}, Fe^{+3}, Cu^{+2} и, кроме того, — общее содержание серы и защитная щелочь или величина pH [1].

Таблица

Состав исследованных материалов

Наименование	Результат химического анализа, содержание, %				Содержание сульфидов (по расчету), %			
	Fe	Cu	S	нерастворимый остаток	пирротин	халькопирит	пирит	марказит
Пирротин (магнитная фракция)	58,84	0,26	36,75	1,82	95,55	0,75		
Халькопирит	28,84	24,66	28,00	11,24	11,65	71,30	—	—
Руда, обогащенная марказитом	35,28	0,72	36,45	3,93	12,65	2,08		57,80
Руда, обогащенная пиритом	43,37	0,38	40,41	4,69	29,35	1,10	53,80	
Сульфидная руда	39,55	0,70	25,27	5,68	63,20	2,02	0,50	

Выбор методики анализа затруднялся малой устойчивостью указанных ионов, что требовало немедленного и быстрого проведения анализа, и низкой концентрацией ионов при ограниченных по условиям опытов объемах растворов.

Определение $S_2O_3^{-}$ К пробе раствора прибавляется свежеприготовленный отмытый от щелочи и высушенный при 120° $PbCO_3$ до полного осаждения иона S^{-2} и образовавшийся коричневый осадок быстро отфильтровывается. Определяется количество раствора 0,1-н. H_2SO_4, необходимое для нейтрализации по метил-оранжу единицы объема получен-

[1] Предварительными испытаниями установлено, что ион CNO^{-1} в испытанных условиях не образуется, и поэтому содержание его не определялось.

ного фильтрата. К 25 *мл* фильтрата прибавляется 10 *мл* 4%-ного раствора формалина, быстро приливается необходимое для нейтрализации количество 0,1-н. раствора H_2SO_4 с избытком в 1 *мл* и полученный раствор вливается в отмеренный объем 0,01-н. раствора иода, подкисленного нормальным раствором уксусной кислоты. Избыток иода оттитровывается 0,01-н. раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. При наличии заметных количеств иона $Fe(CN)_6^{-4}$ титрование производится до перехода из синей окраски в зеленую.

Определение SO_3^{-2}. Производится как описано выше, но в отсутствии формалина. Содержание SO_3^{-2} определяется по разности полученного таким образом результата и количества $S_2O_3^{-2}$. В присутствии большого количества иона $Fe(CN)_6^{-4}$ конец титрования недостаточно четок.

Определение S^{-2}. О присутствии иона S^{-2} судят по появлению коричневого осадка при прибавлении $Pb(CH_3COO)_2$ в уксуснокислой среде. При наличии S^{-2} определяется количество 0,1-н. раствора H_2SO_4, необходимое для нейтрализации по метил-оранжу единицы объема раствора. Затем определение производится так же, как в случае иона SO_3^{-2}. Содержание иона S^{-2} определяется по разности между результатами этого титрования и содержанием ионов SO_3^{-2} и $S_2O_3^{-2}$.

Определение SO_4^{-2}. В случае низкого содержания иона и малых объемов раствора SO_4^{-2} определяется нефелометрически (точность 0,02 *г/л*). В остальных случаях — весовым путем в виде $BaSO_4$, после удаления SO_2 кипячением с HCl.

Определение общего содержания S. Производится весовым методом в виде $BaSO_4$ после окисления раствора бромной водой в присутствии HNO_3.

Определение CN^{-1} *(свободного)*. К 10 *мл* раствора, из которого предварительно удален ион S^{-2} добавлением сухого $PbCO_3$, с последующим фильтрованием, как указано выше, прибавляется 10 *мл* 5%-ного раствора иодистого калия и производится титрование разбавленным раствором $AgNO_3$ (1 *мл* соответствует 0,001 *г* KCN) до появления желтой опалесценции. Указанное количество KJ необходимо для устранения влияния иона $S_2O_3^{-2}$ [5]. При избытке иодистого калия против указанного количества результаты определения получаются заниженными. Титрование должно производиться в щелочной среде. В случае отсутствия защитной щелочи определению мешают ионы SO_3^{-2}, CNS^{-1}, $Fe(CN)_6^{-4}$.

Определение $Fe(CN)_6^{-4}$. К пробе раствора объемом 50—100 *мл*, подкисленной 20—25 *мл* 4-н. раствора H_2SO_4 и нагретой до кипения, прибавляется 20 *мл* насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и небольшое количество бумажной массы. Через 12—24 час. получившийся осадок $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ отфильтровывается, промывается водой, подкисленной H_2SO_4 (особенно тщательно необходимо вести промывание при наличии в растворе больших количеств CNS^{-1}), и растворяется в горячем 1%-ном растворе NaOH.

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12NaOH \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 3Na_4[Fe(CN)_6].$$

В случае отсутствия иона S^{-2} в исходной пробе раствор фильтруется, фильтрат подкисляется 4-н. раствором H_2SO_4 и титруется из микробюретки 0,1-н. раствором $KMnO_4$ в фарфоровом стакане до появления розового окрашивания.

$$10Na_4[Fe(CN)_6] + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightleftarrows K_2SO_4 + \\ + 2MnSO_4 + 10Na_3[Fe(CN)_6] + 5Na_2SO_4 + 8H_2O.$$

Чтобы конец реакции был более отчетлив, прибавляется несколько капель раствора железо-аммонийных квасцов концентрацией 1,4 *г/л*.

При наличии в исходной пробе иона S^{-2} осадок после обработки раствором NaOH отфильтровывается, тщательно промывается горячей водой и растворяется в соляной кислоте

$$Fe(OH)_3 + 3HCl \rightarrow FeCl_3 + 3H_2O.$$

Содержание железа определяется колориметрически в виде роданида, и затем вычисляется соответствующее ему количество иона $Fe(CN)_6^{-4}$ [1 *г* железа соответствует 4,96 *г* $K_4Fe(CN)_6$].

Определение $Fe(CN)_6^{-3}$. К 25 *мл* исходного раствора добавляется 10 *мл* концентрированной соляной кислоты, 10 *мл* насыщенного раствора хлористого калия и 10 *мл* раствора, содержащего 1000 *г* $ZnSO_4\ 7H_2O$ и 100 *г* KJ в 1 *л*. Иод, выделившийся по реакции

$$2K_3Fe(CN)_6 + 2KJ \rightarrow 2K_4Fe(CN)_6 + J_2,$$

титруется гипосульфитом в присутствии крахмала. В присутствии ионов $S_2O_3^{-2}$ часть иода связывается ими и содержание $Fe(CN)_6^{-3}$ может быть определено как сумма результата титрования и ранее определенного содержания S_2O_3. Остальные исследуемые ионы определению не мешают.

В большинстве исследованных растворов ион $Fe(CN)_6^{-3}$ отсутствовал.

Определение CNS^{-1}. После испытания всех указанных в литературе методов [1, 3, 4, 7], оказавшихся в обычном виде не пригодными для исследуемой сложной системы, был принят следующий.

Из пробы раствора 50—100 *мл* предварительно удаляется ион $Fe(CN)_6^{-4}$ указанным выше методом. К фильтрату после отделения $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ прибавляется 2—3 *г* сухого $NaHSO_3$, 2—3 *мл* раствора медного купороса концентрацией 200 *г/л* (при помешивании) и бумажная масса. По истечении 12—24 час. раствор фильтруется через обыкновенный фильтр, осадок CuCNS тщательно промывается 1%-ным раствором $(NH_4)_2SO_4$ и растворяется в горячем 2%-ном растворе NaOH. Образующийся при этом осадок CuOH отфильтровывается, промывается горячей водой и фильтрат, подкисленный 50 *мл* 4-н. раствора H_2SO_4, титруется 0,1-н. раствором $KMnO_4$ до розового окрашивания (1 *мл* 0,1-н. $KMnO_4$ соответствует 0,00168 *г* KCNS) [7].

Определение Fe^{+2} и Fe^{+3}. Производилось только в растворах, не содержащих цианистого калия, колориметрически в виде роданистого железа. Содержание иона Fe^{+2} вычисляется по разности между общим количеством железа, определенным после окисления $KMnO_4$ в кислой среде, и содержанием иона Fe^{+3}.

Определение Cu^{+2}. Раствор двукратно выпаривается в присутствии концентрированной азотной, а затем серной кислот. Остаток растворяется и в случае наличия синего окрашивания при прибавлении избытка раствора аммиака титруется 0,1%-ным раствором KCN до обесцвечивания.

Определение защитной щелочи. К пробе раствора после определения содержания CN^{-1} прибавляется избыток раствора $AgNO_3$ в 1 *мл*, несколько капель спиртового раствора фенол-фталеина и производится титрование разбавленным раствором щавелевой кислоты до обесцвечивания (1 *мл* раствора $H_2C_2O_4$ соответствует 0,001 *г* CaO).

Определение pH. В отсутствии защитной щелочи (слабо щелочные и кислые растворы) определение pH производится потенциометрическим методом с применением хингидронного электрода.

Определение состава соединений, образующихся на поверхности пирротина

Определение окислов железа. Метод, примененный ранее [2] для пирита, оказался непригодным, так как одновременно с окислами железа растворяется значительное количество пирротина, о чем свидетельствует резкий запах сероводорода и появление серы в растворе вместе с железом.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать следующий способ определения окисленных соединений железа на поверхности пирротина. Материал после измельчения или цианирования три раза промывается декантацией свежепрокипяченной (для удаления растворенных газов) водой при периодическом помешивании в стеклянном сосуде, до пробки заполненном пульпой. Промытый материал пять раз обрабатывается 2%-ным раствором уксусной кислоты, содержащей 0,1% уксуснокислой меди. Обработка ведется в стеклянных заполненных пульпой до пробки сосудах при механической агитации в течение 20 мин. Фильтрат анализируется на содержание серы и железа.

Результаты анализа свидетельствуют о том, что и при такой обработке происходит, правда незначительное, растворение самого пирротина, так как в растворе обнаруживается сера. Однако количество ее не превышает 10—20% от содержания железа.

Результаты исследования нескольких параллельных проб при условии предварительного отделения материала крупностью менее 20 μ (одновременно с промыванием) совпадают достаточно хорошо.

Определение роданидов и ферроцианидов тяжелых металлов. Материал после цианирования быстро отфильтровывается на вакуумной воронке Бюхнера и три раза промывается холодной, свежепрокипяченной дистиллированной водой. Промытый материал подвергается трехкратной обработке горячим 2%-ным раствором NaOH и затем три раза промывается горячей водой. В фильтрате описанными выше методами определяется содержание роданида и ферроцианида.

При наличии на поверхности минерала значительных количеств окисленных соединений железа (длительная обработка при доступе воздуха) полного разложения роданидов и ферроцианидов тяжелых металлов не происходит (расход цианистого калия оправдан данными анализа лишь на 50—70%). В этих случаях методика исследования усложняется. Минерал, обработанный 2%-ным раствором NaOH и промытый горячей водой, переводится в стеклянный сосуд и подвергается двукратной обработке теплым 2%-ным раствором виннокислого натрия, содержащим 1% NaOH при механическом перемешивании в течение часа, чем достигается растворение гидроокиси железа. В полученном фильтрате определяется содержание ферроцианида и роданида, а остаток на вакуумной воронке Бюхнера вновь три раза обрабатывается горячим 2%-ным раствором NaOH и промывается горячей водой. Фильтрат также анализируется.

Во всех случаях в растворах после обработки минерала обнаруживается значительное количество серы, которая при подкислении раствора образует обильный тонкодисперсный осадок. Появление серы свидетельствует о том, что при указанных обработках одновременно происходит разрушение пирротина.

3. Результаты исследования

Изменение пирротина при измельчении

Изменение состояния пирротина, измельчаемого в указанных выше условиях, определялось по изменению ионного состава раствора и количества окисленных соединений железа на поверхности минерала.

Таблица 2

Изменение пирротина при измельчении[1]

Номер опыта	Добавлено при измельчении		Состав раствора после измельчения											Содержание железа в виде окисленных соединений на поверхности минерала, *кг/т*
			г-экв/т							*г/л*				
	наименование	количество *г/л*	S^{-2}	SO_3^{-2}	$S_2O_3^{-2}$	SO_4^{-2}	KCNS	общее количество серы	Fe^{+2}	$K_4Fe(CN)_6$	KCN	CaO	pH	
112	Реагенты не добавлялись		Нет	0,12		2,89		2,97	0,28				5,95	2,37[2]
117	CaO	7,5	5,42	0,21	0,87	2,16		26,2	Нет	—		1,17		1,72
113	CaO	12,5	5,56	Нет	0,73	1,29		24,0				1,84		1,42
114	KCN	2,01	Нет	0,36	2,20	8,66	4,13	20,9		0,840	0,93		10,5	0,66
118	KCN CaO	2,01 7,5	0,41	0,36	0,61	3,20	12,25	27,6		Нет	1,02	0,98		1,51
115	KCN CaO	2,01 12,5	1,19	0,51		1,71	10,15	28,8			0,98	0,91	—	1,37
124	$CaSO_4$	30,3	Нет	0,41	0,18	41,2		41,3	0,11				7,7	4,05
125	$CaSO_4$	30,3		0,92	0,21	45,5		46,4	0,19				7,3	3,31
126	$CaCl_2$	6,13		0,33	0,10	3,89		3,78	1,67				5,4	3,34
127	$CaCl_2$	6,13		0,26	0,08	5,08		5,75	1,43				5,5	3,73
128	$MgSO_4$	6,90		0,65	0,18	66,4		70,5	—				6,0	4,11
129	$MgSO_4$	6,90		0,89	0,16	77,8	—	78,6	0,45				5,6	4,48

1 В этой и следующих таблицах состав раствора выражается в грамм-эквивалентах и килограммах на тонну твердого или в граммах на литр раствора.
2 Опыт повторялся три раза.

Проведенные исследования (табл. 2) позволили установить следующее:

1. Окисление пирротина в принятых условиях незначительно. При отсутствии в растворе ионов серы количество ионов SO_3^{-2} и $S_2O_3^{-2}$ составляет всего около 0,1 *г-экв/т*. Довольно высокое содержание в растворе ионов SO_4^{-2} (около 2,5 *г-экв/т*), повидимому, обусловлено наличием в минерале растворимых сульфатов. Это предположение подтверждается тем, что при неизменном значении pH раствора (около 6) и отсутствии ионов трехвалентного железа, количество ионов SO_4^{-2} в 3—5 раз превышает количество ионов Fe^{+2}. Общее содержание серы соответствует количеству ее в виде ионов SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$ и SO_4^{-2}. Содержание железа в виде окисленных соединений на поверхности пирротина составляет около 2 *кг/т*.

2. Введение извести (7—12 *г/л*) резко изменяет ионный состав раствора. При практически неизменном количестве ионов SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$ и SO_4^{-2} в растворе появляется значительное количество ионов S^{-2} (до 6 *г-экв/т*) и общее количество серы в растворе в 2—3 раза превышает содержание ее в виде указанных ионов (24—26 *г-экв/т*). Это свидетельствует об образовании еще каких-то иных растворимых соединений серы (табл. 3). Ионы железа из раствора, конечно, исчезают, а количество

Таблица 3

Содержание серы в растворе при измельчении пирротина

Номер опыта	Щелочность раствора		Общее количество серы *г-экв/т*	Содержание серы в виде ионов S^{-2}, SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$, SO_4^{-2}, CNS^{-1}	
	pH	содержание CaO, *г/л*		*г-экв/т*	% от общего количества серы
119	5,5		326	308,5	94,5
127	5,5		43,5	41,0	94,4
129	5,6		590	592	~100
112	5,95		22,3	21,7	97,4
128	6,0		533	508	95,4
114	10,5	—	157	115,2	73,2
115	—	0,91	216	100,8	46,7
118		0,98	207	122,4	59,2
116		1,16	203	82,1	40,5
117	—	1,17	196	65,2	33,3
111		1,25	176	64,6	36,7
113		1,32	180	56,7	31,5

Примечание. В опытах 119, 128, 129 при измельчении добавлялись сульфаты магния и кальция, что и обусловило увеличение общего количества серы в растворе.

окисленных соединений железа на поверхности минерала снижается до 1—1,5 *кг/т*. Возможно, впрочем, что изменяется не количество этих соединений, а их растворимость, что кажется более вероятным.

3. Введение цианистого калия (2 *г/л*) в отсутствии защитной щелочи (pH раствора 10—11) мало изменяет ионный состав раствора. Несколько повышается содержание иона SO_4^{-2} (до 8 *г-экв/т*), появляются ионы CNS^{-1} (около 4,1 *г-экв/т*) и $Fe(CN)_6^{-4}$ (около 1,1 *кг/т*) при отсутствии ионов S^{-2} и железа. Общее содержание серы несколько превышает содержание ее в виде анализируемых ионов (21 вместо 15 *г-экв/т*). Содержание (или растворимость) окисленных соединений железа на поверхности пирротина значительно ниже (0,6—0,7 *кг/т*).

Введение такого же количества цианистого калия в случае наличия защитной щелочи создает раствор, по составу ионов серы близкий к тому,

который имеет место при введении извести. Содержание железа в виде окисленных соединений на поверхности минерала также аналогично тому, которое наблюдалось при введении извести. Ионы ферроцианида из раствора исчезают, а количество ионов роданида значительно повышается (с 0,4 до 1,0 *кг/т*), однако наряду с этим в растворе имеются значительные количества свободных ионов CN^{-1} и S^{-2}.

Необходимо отметить, что при отсутствии защитной щелочи весь израсходованный цианид находится в растворе в виде роданида и ферроцианида; при наличии же защитной щелочи ферроцианид в растворе отсутствует, а в виде роданида находится лишь около 50% от израсходованного цианида (табл. 4).

Таблица 4

Расход цианистого калия в процессе измельчения пирротина

Номер опыта	Введено при измельчении, *г/л*		Содержание в растворе после измельчения, *г/л*				pH	Общий расход KCN *кг/т*	Расход KCN на образование $K_4Fe(CN)_6$ и KCNS	
	KCN	CaO	CaO	KCN	$K_4Fe(CN)_6$	KCNS			*/л*	% от общего расхода
114	2,01	Нет	Нет	0,93	0,84	0,30	10,5	1,44	1,09	100
118	2,01	7,5	0,98	1,02	Нет	0,85	—	1,32	0,57	57,6
115	2,01	12,5	0,91	0,98		0,73		1,37	0,49	47,6

4. Введение сульфатов кальция и магния, а также хлористого кальция при значении pH от 5,5 до 7,7 почти не изменяет ионного состава раствора. Общее количество серы в растворе совпадает с содержанием ее в виде ионов SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$ и SO_4^{-2} (ион S^{-2} в растворе отсутствует).

Количество (или растворимость) железа, находящегося на поверхности минерала в виде окисленных соединений, резко возрастает (с 2 до 3,5—4 *кг/т*).

Результаты исследования позволяют сделать следующие выводы.

Даже в случае незначительного окисления пирротин при измельчении претерпевает изменения, характер которых в значительной степени зависит от щелочности среды.

В слабо кислой и нейтральной среде сера минерала переходит в раствор только в виде ионов SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$ и SO_4^{-2}, причем на поверхности минерала в большей или меньшей степени сохраняются окислы или гидроокислы железа, прочно с ним связанные.

В щелочной среде происходит значительно более глубокое изменение поверхности, сопровождающееся появлением в растворе значительных количеств иона S^{-2} и еще какого-то растворимого окисла ее, вероятно, низкой степени окисления (см. табл. 3).

Количество железа в виде окисленных соединений, снимаемых с поверхности принятым методом, с повышением щелочности уменьшается. Это может объясняться как меньшей прочностью связи этих соединений с минеральной поверхностью, вследствие чего они переходят в шламы, так и меньшей растворимостью этих соединений, что не позволяет полностью снять их с поверхности минерала. Последнее предположение, как будто подтверждается увеличением количества этих соединений при введении сульфатов, что может объясняться, повидимому, только тем, что в этом случае окислы и гидроокислы железа коагулируют и легче отрываются от поверхности минерала.

Таблица 5

Номер опыта	Введенные реагенты			Продолжительность цианирования, час.	Состав раствора после цианирования						Содержание на поверхности пирротина, кг/т		Общий расход KCN кг/т	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов			
	при измельчении		при цианировании (общее количество), г/л		г-экв/т			г/л		кг/т	ферроцианиды в виде $K_4Fe(CN)_6$	роданиды в виде KCNS		кг/т			% от общего расхода
	наименование	количество г/л	KCN	CaO		S^{-2}	$SO_3^{-2}+S_2O_3^{-2}$	SO_4^{-2}	KCN	CaO	$K_4Fe(CN)_6$	KCNS			растворимых	нерастворимых	всего	
130	Не вводились		4,22	4,96	2	13,09	3,32	8,15	1,45	0,50	6,58	0,154	1,28	0,026	7,59	7,07	1,38	8,45	111,0
131	»	»	4,78	4,55	4	14,13	4,07	8,40	1,73	0,45	6,87	0,228	1,76	0,07	8,41	7,42	1,91	9,33	111,0
134	$CaSO_4$	12,1	4,63	5,43	2	10,80	3,14	111,0	1,19	0,75	5,67	0,103	1,10	Нет	8,46	6,07	1,16	7,23	85,5
135	$MgSO_4$	6,8	4,39	5,15	2	9,09	3,73	74,0	1,09	0,67	6,42	0,119	1,10	Нет	8,55	6,88	1,16	8,04	94,1

Примечания: 1. Цианистый калий вводился через каждые полчаса для поддержания постоянной концентрации его в растворе.
2. Избыточное количество цианистого калия в опытах 130 и 131 объясняется недостаточно тщательной промывкой остатка от цианирования перед обработкой щелочными растворами.

Обращает внимание также то, что в щелочной среде значительное количество цианида (практически при отсутствии окисления) расходуется на образование нерастворимых в воде соединений (см. табл. 4).

Цианирование пирротина при отсутствии контакта с воздухом

После измельчения пульпа переводится в стеклянные бутыли, добавляется нужное количество извести и цианистого калия. Бутыль доливается водой до пробки и затем помещается в аппарат для механического перемешивания. Переведение материала из мельницы в бутыль и заполнение последней занимает 10—15 мин. Известь добавляется сухая, тонко измельченная, содержащая 82,5% активной CaO. Цианистый калий подается в виде раствора концентрацией 5—10%.

После перемешивания материал отстаивается в закрытой бутыли в течение 10 мин., затем раствор сливается, быстро отфильтровывается и анализируется. Твердый остаток подвергается указанной выше обработке для определения содержания окисленных соединений железа или нерастворимых в воде роданидов и ферроцианидов. Во всех случаях употреблялась дистиллированная вода, предварительно прокипяченная в течение часа для удаления растворенных газов.

Результаты опытов (рис. 1, табл. 5) в основном сводятся к следующему:

1. Расход цианистого калия растет с увеличением продолжительности цианирования от 0,5 до 4 час., причем большая часть его расходуется в течение первых двух часов (около 90%).

Расход цианистого калия возрастает с увеличением концентрации раствора и составляет при единовременной загрузке цианистого калия (конечная концентрация 0,5—0,6 *г/л*) 5,5—6,1 *кг/т*, а при сохранении постоянной концентрации раствора (1,5—2,0 *г/л*) 7,6—8,4 *кг/т* за 2—4 часа (рис. 1).

2. При увеличении продолжительности цианирования концентрация сульфидных ионов возрастает, при практически постоянной относительно невысокой концентрации ионов SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$,

SO_4^{-2} и CNS^{-1} (рис. 1). Общее содержание серы в растворе совпадает с содержанием ее в виде перечисленных ионов, что указывает на отсутствие каких-либо иных растворимых серосодержащих соединений.

3. В растворе содержится значительное, возрастающее со временем, количество ферроцианида и незначительное постоянное количество роданида при наличии одновременно свободных ионов серы и циана (рис. 1).

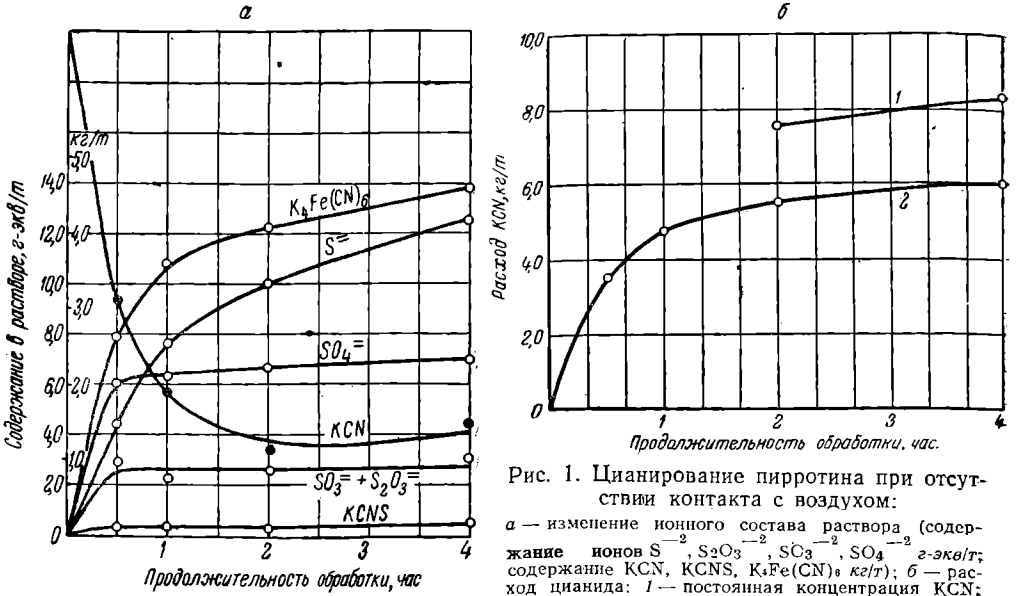


Рис. 1. Цианирование пирротина при отсутствии контакта с воздухом:

а — изменение ионного состава раствора (содержание ионов S^{-2}, $S_2O_3^{-2}$, SO_3^{-2}, SO_4^{-2} *г-экв/т*; содержание KCN, KCNS, $K_4Fe(CN)_6$ *кг/т*); *б* — расход цианида: *1* — постоянная концентрация KCN; *2* — постоянная загрузка KCN

Как показывают расчеты, около 80% израсходованного цианида находится в растворе в виде ферроцианида и роданида. Остальной цианид выделяется из раствора главным образом в виде ферроцианидов и отчасти роданидов тяжелых металлов.

4. Содержание железа в виде окисленных соединений на поверхности минерала во времени не изменяется и остается таким же, как при измельчении.

5. Введение сульфатов кальция и магния в измельчение не изменяет ионного состава раствора при цианировании, но несколько увеличивает расход цианистого калия (см. табл. 5).

Приведенные результаты опытов позволяют сделать вывод, что и в отсутствии окисления пирротин весьма энергично взаимодействует с цианидами в щелочной среде с образованием главным образом растворимых и нерастворимых ферроцианидов.

Отсутствие значительных количеств роданида при наличии свободных ионов серы и циана указывает на то, что для образования роданида в этих условиях необходимо наличие окисленных соединений серы.

Цианирование пирротина при наличии контакта с воздухом

После измельчения пульпа переводится в стеклянную цилиндрическую банку, причем объем ее увеличивается до 1,5—3 *л*. Пульпа подвергается механическому перемешиванию стеклянной, двухлопастной мешалкой. Концентрация KCN и CaO в растворе поддерживается постоянной.

При длительных опытах периодически отбираются пробы раствора на анализ, для чего перемешивание прекращается, материал отстаивается

3—5 мин. и от осветленной части раствора отбирается проба определенного объема, которая быстро отфильтровывается и анализируется. Отношение твердого к жидкому в этом случае в течение опыта изменяется [1]. Количество цианистого калия, выводимого с пробами, учитывается при расчете его расхода. После окончания цианирования раствор быстро отфильтровывается на вакуумной воронке Бюхнера и немедленно анализируется, а минерал подвергается обычной обработке для определения содержания нерастворимых в воде ферроцианидов и роданидов.

Результаты проведенных опытов сводятся к следующему.

1. Наличие контакта с воздухом резко изменяет ионный состав пульпы.

Сульфидные ионы в растворе отсутствуют, содержание ионов SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$ и SO_4^{-2} остается попрежнему низким и практически постоянным. Ферроцианид в растворе содержится в незначительном количестве лишь в первый час обработки. Количество роданида велико и растет с увеличением продолжительности обработки (рис. 2). Общее содержание серы в растворе невелико, но выше, чем суммарное содержание ее в виде ионов SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$, SO_4^{-2} и CNS^{-1}, что указывает на наличие каких-то иных растворимых соединений серы.

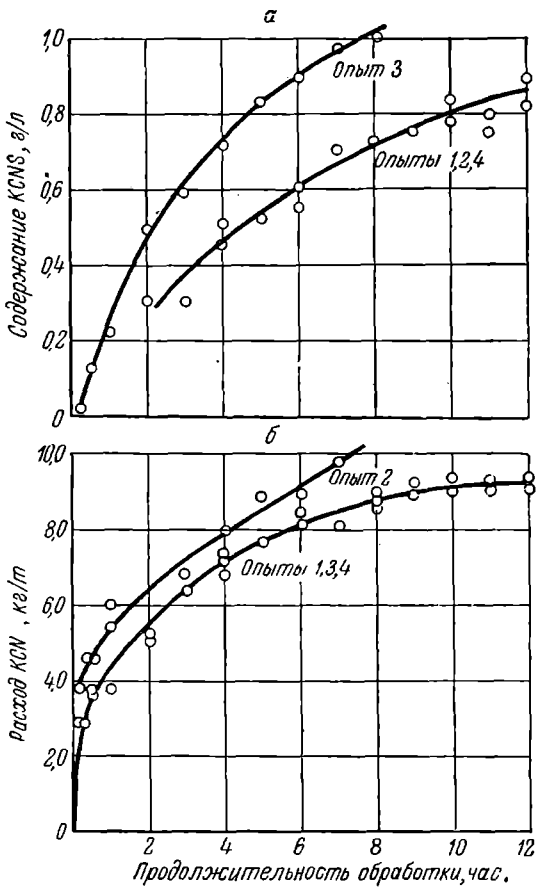


Рис. 2. Цианирование пирротина при наличии контакта с воздухом:

а — содержание роданида в растворе; *б* — расход цианида

2. Наличие контакта с воздухом примерно в два раза снижает общий расход цианистого калия. Исследование кинетики цианирования показывает, что и в этом случае расход цианистого калия со временем затухает, хотя и несколько более медленно. При 12-часовой обработке около 80% цианистого калия расходуется в первые 4—5 час. (см. рис. 2).

3. При наличии контакта с воздухом лишь 30—35% цианистого калия расходуется на образование растворимых в воде ферроцианидов и роданидов. Остальная часть израсходованного цианистого калия, повидимому, оседает из раствора в виде мало растворимых ферроцианидов и роданидов тяжелых металлов.

[1] В опытах *1, 2, 4* Т : Ж изменилось за 12 час. от 1 : 10 до 1 : 6. В опыте *3* Т : Ж за 8 час. изменилось от 1 : 10 до 1 : 4,4. Температура раствора в опыте *2* — 35°, в остальных 20° (рис. 2).

Разложение этих соединений щелочными растворами происходит чрезвычайно медленно, и трехкратная обработка позволяет обнаружить лишь около 50% израсходованного цианида (табл. 6, опыт 138), а четырехкратная обработка повышает это количество до 80% (опыт 151).

4. Введение в измельчение эквивалентных количеств различных сульфатов оказывает существенное влияние на последующий процесс цианирования (табл. 6). Введение сульфата магния и небольших количеств окиси кальция, образующей с имеющимися в растворе ионами SO_4^{-2} сульфат кальция, значительно снижает расход цианистого калия.

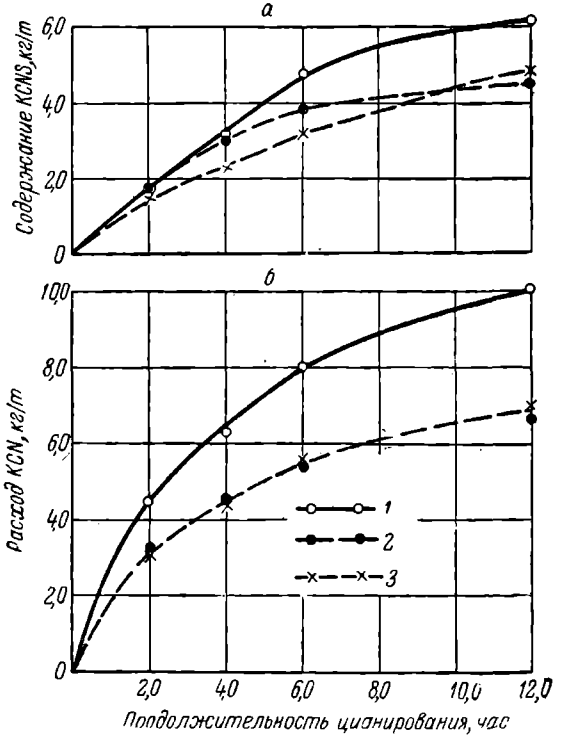


Рис. 3. Влияние сульфатов на процесс цианирования пирротина при наличии контакта с воздухом:

а — содержание роданида в растворе; *б* — расход цианида; *1* — без предварительной обработки; *2* — предварительная обработка $CaSO_4$; *3* — предварительная обработка $MgSO_4$

Введение больших количеств сульфата кальция практически не оказывает влияния на расход цианида и лишь несколько повышает содержание растворимых ферроцианидов.

Введение сульфата калия резко повышает расход цианида и вызывает значительное увеличение содержания в растворе ферроцианидов при одновременном уменьшении содержания роданида.

Введение всех перечисленных сульфатов повышает скорость разложения нерастворимых ферроцианидов и роданидов в щелочном растворе, и принятый метод обработки позволяет обнаружить весь израсходованный цианид.

Удаление раствора после измельчения полностью уничтожает влияние сульфатов на последующий процесс цианирования (табл. 7).

5. Предварительное перемешивание в присутствии сульфатов кальция и магния, проводимое в течение 10 мин. в тех же условиях, что и цианирование, оказывает такое же влияние на процесс цианирования, как и введение сульфатов в измельчение (табл. 8, 9, рис. 3). Предварительное перемешивание без введения сульфатов оказывает аналогичный эффект, повидимому, за счет имеющихся в минерале растворимых сульфатов или образующихся сульфатов железа.

Во всех указанных случаях предварительное перемешивание почти в два раза снижает общий расход цианистого калия главным образом за счет уменьшения количества нерастворимых ферроцианидов и роданидов, причем обычная обработка минерала позволяет обнаружить практически весь израсходованный цианид.

Производимое перемешивание не вызывает сколько-нибудь значительного окисления пирротина. В слабокислой среде (pH = 4,8—5) со-

Таблица 6

Влияние реагентов, вводимых при измельчении, на процесс цианирования пирротина при наличии контакта с воздухом

Номер опыта	Введенные реагенты: при измельчении, наименование	Введенные реагенты: при измельчении, количество г/л	Введенные реагенты: при цианировании, кг/т, KCN	Введенные реагенты: при цианировании, кг/т, CaO	Состав раствора после цианирования, г/л, KCN	Состав раствора после цианирования, г/л, CaO	Состав раствора после цианирования, г-экв/т, SO_3^{-2}	Состав раствора после цианирования, г-экв/т, $S_2O_3^{-2}$	Состав раствора после цианирования, г-экв/т, SO_4^{-2}	Состав раствора после цианирования, г-экв/т, общее количество серы	Состав раствора после цианирования, кг/т, KCNS	Состав раствора после цианирования, кг/т, $K_4Fe(CN)_6$	Содержание нерастворимых соединений (кг/т) в пересчете на, KCNS	Содержание нерастворимых соединений (кг/т) в пересчете на, $K_4Fe(CN)_6$	Общий расход KCN кг/т	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов, кг/т, растворимых	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов, кг/т, нерастворимых	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов, кг/т, всего	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов, % от общего расхода
138	Не вводились		11,37	33,34	1,98	1,27	4,21	1,24	1,95	56,5	2,32	Нет	0,29	0,50	4,55	1,56	0,72	2,28	50,2
151	»	»	10,98	33,34	1,78	1,20	Нет	2,60	4,07	45,8	1,08	1,16	0,09	1,21	4,68	1,90	1,77	3,67	78,3
149	CaO	1,58	11,02	33,34	2,21	0,92	1,26	1,52	4,24	85,0	3,26	Нет	0,39	0,14	3,60	2,18	0,41	2,59	72,0
136	$CaSO_4$	12,1	11,37	33,34	1,78	0,97	1,73	8,20	68,2	174,0	1,20	3,28	0,15	1,00	5,25	4,28	1,15	5,43	~100
152	$CaSO_4$	4,8	10,98	33,34	1,69	1,24	1,17	4,14	51,3	111,5	1,97	0,76	0,18	1,62	5,00	2,12	1,84	3,96	79,1
137	$MgSO_4$	6,8	11,37	33,34	2,21	1,00	2,59	5,02	53,2	103,0	1,83	0,24	0,24	1,48	2,76	1,48	1,72	3,20	~100
148	K_2SO_4	4,85	10,98	33,34	1,09	1,38	—	5,60	40,1	274,0	0,62	4,46	0,07	2,08	7,12	5,15	2,25	7,40	~100

Примечания: 1. Цианирование 2 часа, Т : Ж=1 : 3,5.
2. Цианистый калий и известь вводились в три приема.

Таблица 7

Влияние реагентов, вводимых при измельчении, на процесс цианирования пирротина при наличии контакта с воздухом (раствор после измельчения удален)

Номер опыта	Введенные реагенты: при измельчении, наименование	Введенные реагенты: при измельчении, количество г/л	Введенные реагенты: при цианировании, кг/т, KCN	Введенные реагенты: при цианировании, кг/т, CaO	Состав раствора после цианирования, г/л, KCN	Состав раствора после цианирования, г/л, CaO	Состав раствора после цианирования, г-экв/т, $SO_3^{-2} + S_2O_3^{-2}$	Состав раствора после цианирования, г-экв/т, SO_4^{-2}	Состав раствора после цианирования, г-экв/т, общее количество серы	Состав раствора после цианирования, кг/т, KCNS	Состав раствора после цианирования, кг/т, $K_4Fe(CN)_6$	Содержание нерастворимых соединений (кг/т) в пересчете на, KCNS	Содержание нерастворимых соединений (кг/т) в пересчете на, $K_4Fe(CN)_6$	Общий расход KCN кг/т	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов, кг/т, растворимых	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов, кг/т, нерастворимых	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов, кг/т, всего	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов, % от общего расхода
141	Не вводились		10,98	33,34	2,03	1,18	1,22	31,0	56,6	2,38	Нет	0,25	0,78	3,98	1,59	1,00	2,59	65,1
142	$CaSO_4$	4,82	10,98	33,34	1,98	1,16	1,69	3,97	47,6	1,92	»	0,07	0,63	4,15	1,29	0,72	2,01	48,5
143	$MgSO_4$	6,88	10,98	33,34	1,96	1,15	1,51	3,93	48,4	1,82	»	0,11	0,92	4,05	1,22	1,05	2,27	56,1

Примечания: 1. Цианирование 2 часа, Т Ж=1 3,5.
2. Цианистый калий и известь вводились в три приема.

Таблица 8

Влияние предварительного перемешивания с различными реагентами на процесс цианирования пирротина при наличии контакта с воздухом

Номер опыта	Введенные реагенты: при предварительном перемешивании, наименование	Введенные реагенты: при предварительном перемешивании, количество г/л	Введенные реагенты: при цианировании, кг/т KCN	Введенные реагенты: при цианировании, кг/т CaO	Состав раствора после цианирования, г-экв/т KCN	Состав раствора после цианирования, г-экв/т CaO	Состав раствора после цианирования, г-экв/т SO_3^{-2}	Состав раствора после цианирования, г-экв/т $S_2O_3^{-2}$	Состав раствора после цианирования, г-экв/т SO_4^{-2}	Состав раствора после цианирования, г-экв/т общее количество серы	Состав раствора после цианирования, кг/т KCNS	Состав раствора после цианирования, кг/т $K_4Fe(CN)_6$	Содержание нерастворимых соединений, кг/т в пересчете на KCNS	Содержание нерастворимых соединений, кг/т в пересчете на $K_4Fe(CN)_6$	Общий расход KCN кг/т	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов, кг/т растворимых	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов, кг/т нерастворимых	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов, кг/т всего	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов, % от общего расхода
144	Не вводились		11,02	33,34	2,50	0,83	2,00	Нет	1,91	50,2	2,06	Нет	0,33	0,34	2,61	1,38	0,58	1,96	75,1
153	$CaSO_4$	4,83	10,98	33,34	2,35	0,90	2,30	4,77	129,0	214,0	2,43	0,57	0,13	0,11	2,66	2,23	0,20	2,43	91,4
146	$MgSO_4$	6,88	10,98	33,34	2,42	0,88	Нет	2,80	160,0		1,66	0,97	0,24	0,09	2,42	2,14	0,25	2,39	98,9
147	CaO	8,34	10,98	20,01	1,61	1,29	0,37	1,80	3,73	136,5	5,73	Нет	0,56	0,04	5,30	3,84	0,42	4,26	80,5
150	CaO	8,34	10,98	20,01	1,21	1,33	Нет	2,80	1,72	156,5	6,94		0,86	0,05	6,52	4,64	0,64	5,28	81,1

Примечания:

Перемешивание 40 мин., Т : Ж=1 4.

2. Цианирование 2 часа, Т : Ж=1 : 3,5.

3. Цианистый калий и известь вводились в три приема.

4. В опыте 150 продолжительность предварительного перемешивания 2 часа.

5. В опытах 147 и 150 при перемешивании подавался диспергированный воздух.

Таблица 9

Влияние предварительного перемешивания с сульфатами на процесс цианирования при наличии контакта с воздухом

Номер опыта	Наименование материала	Условия подготовки	Введено при цианировании, *кг/т*		Содержание в растворе после цианирования								Содержание нерастворимых соединений, *кг/т*		Общий расход KCN, *кг/т*	Расход KCN на образование ферроцианидов и роданидов			
					г-экв/т				*кг/т*				в пересчете на			*кг/т*			% от общего расхода
			KCN	CaO	SO_3^{-2}	$S_2O_3^{-2}$	SO_4^{-2}	общее количество серы	KCN	CaO	KCNS	$K_4Fe(CN)_6$	KCNS	$K_4Fe(CN)_6$		растворимых	нерастворимых	всего	
154	Пирротин	Без подготовки	23,01	86,70	4,52	4,24	14,09	165,8	7,92	5,27	6,17	Нет	0,28	0,88	10,08	5,12	1,12	6,24	62,0
155		Перемешивание с $CaSO_4$	23,01	86,70	5,14	7,90	146,7	367,5	10,80	2,71	4,57	0,85	0,21	0,03	6,62	5,34	0,17	5,51	83,2
156		Перемешивание с $MgSO_4$	22,57	86,70	10,3	8,17	140,8	294,5	9,87	2,98	4,88	1,00	0,53	0,38	7,05	5,15	0,75	5,90	83,8
157	Пирротин (90%) и халькопирит (10%)	Без подготовки	22,20	86,70	6,82	7,98		—	6,48	5,25	6,13	Нет	0,42	0,49	11,30	4,82	0,79	5,61	49,7
158	То же	Перемешивание с $CaSO_4$	22,20	86,70	Нет	11,10	151,0	277,5	9,60	2,93	4,44	0,13	0,29	0,01	6,90	4,15	0,20	4,35	63,1
161	Руда, обогащенная марказитом	Без подготовки	14,66	26,62		9,90	34,1	70,0	6,72	5,29	1,29	0,24	0,03	0,32	4,52	1,37	0,35	1,72	38,0
163	То же	Перемешивание с $CaSO_4$	14,66	79,86	»	7,38	119,0	150,5	7,08	5,13	0,78	0,36	0,02	Нет	2,61	1,21	0,01	1,22	46,8
162	Руда, обогащенная пиритом	Без подготовки	15,39	20,0	1,25	5,52	18,8	27,6	7,73	5,85	0,58	0,57	Нет	0,96	4,57	1,35	1,02	2,37	51,8
164	То же	Перемешивание с $CaSO_4$	15,39	20,0	Нет	4,78	75,1	146,0	8,70	4,58	0,27	0,24	Нет	0,15	1,95	0,62	0,15	0,77	39,5
160	Сульфидная руда	Без подготовки	22,20	86,70		3,92	10,4	75,5	10,78	6,67	2,57	Нет	0,13	0,78	5,92	2,12	0,91	3,03	51,3
159	Сульфидная руда	Перемешивание с $CaSO_4$	22,20	86,70		5,25	153,0	228,0	12,80	2,45	2,45	0,15	0,10	0,18	3,07	2,39	0,26	2,65	86,5

Примечания: 1. Продолжительность перемешивания 40 мин.
2. Концентрация $CaSO_4$ 4,82 *г/л*, $MgSO_4$ 6,88 *г/л*, Т : Ж 1 : 5,3. Продолжительность цианирования 12 час. Т : Ж изменяется от 1 5,3 до 1 3,4.

держание окисленных ионов серы и двухвалентного железа остается низким, а ионов трехвалентного железа не появляется вовсе (табл. 10).

Таблица 10

Изменения пирротина при предварительном перемешивании

Номер опыта	Реагенты, вводимые при перемешивании		Состав раствора после перемешивания				
			г-экв/т				
	наименование	количество *г/л*	$S_2O_3^{-2}$	SO_4^{-2}	Fe^{+2}	CaO *г/л*	pH
144	Не вводились		Нет	7,50	4,40		
153	$CaSO_4$	4,83	0,76	33,80	6,20		4,80
146	$MgSO_4$	6,88	0,30	233,00	5,12	—	5,20
147	CaO	8,34	3,09	1,82	Нет	1,16	—
150	CaO	8,34	1,05	2,06	»	1,02	

Примечания: 1. Продолжительность обработки во всех опытах, кроме опыта 150, — 40 мин.; в опыте 150 — 2 часа.

2. В опытах 147,150 дополнительно подавался диспергированный воздух.

3. Во всех опытах ионы S^{-2}, SO_3^{-2} и Fe^{+3} в растворе отсутствуют.

6. Предварительное перемешивание в сильнощелочной среде при дополнительной подаче воздуха через пористый стеклянный фильтр значительно повышает расход цианида.

При последующем цианировании ферроцианиды практически не обнаруживаются, но значительно возрастает количество роданидов (см. табл. 8).

7. Положительное влияние предварительного перемешивания в присутствии сульфата кальция сохраняется в случае последующего цианирования синтетической смеси, состоящей из пирротина (90%) и халькопирита (10%), а также при цианировании сульфидной руды, обогащенной пиритом, марказитом и содержащей одновременно все указанные сульфиды железа (см. табл. 10, рис. 4). При обработке этих материалов введение предварительного перемешивания в присутствии сульфата кальция также почти в два раза снижает расход цианистого калия. При цианировании всех материалов значительная часть цианистого калия расходуется на образование малорастворимых ферроцианидов и роданидов тяжелых металлов, причем при принятой методике обработки полностью разложить их щелочами не удается.

Предварительное перемешивание не вызывает сколько-нибудь заметного окисления испытанных сульфидов. В растворах после 40-минутного перемешивания ионы S^{-2}, SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$ и железа не обнаружены. Раствор имеет pH = 6,95—7,5.

Полученные экспериментальные данные дают возможность сделать некоторые предположения о причинах наблюдаемых явлений и механизме процессов.

1. Метод цианирования пирротина оказывает значительное влияние на характер происходящих процессов.

При отсутствии контакта с воздухом в растворе образуется сравнительно большое, возрастающее во времени количество сульфидных ионов, несмотря на наличие свободных ионов циана. Количество роданида при этом чрезвычайно незначительно и остается практически постоянным.

Цианистый калий расходуется главным образом на образование ферроцианидов.

При контакте с воздухом сульфидные ионы в растворе не обнаруживаются, количество ионов сульфита, сульфата и гипосульфита незначительно и остается практически постоянным. Экспериментально доказано существование каких-то иных окисленных ионов серы, состав которых не установлен, причем количество этих ионов возрастает с увеличением щелочности среды. Ферроцианиды в растворе отсутствуют или содержатся в очень незначительных количествах. В растворе находится большое, возрастающее во времени количество роданида. Расход цианистого калия значительно ниже, чем при цианировании в отсутствии контакта с воздухом.

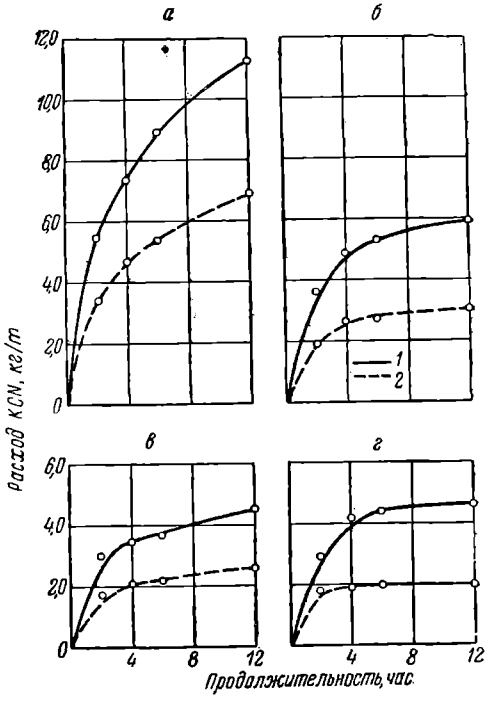


Рис. 4. Влияние сульфатов на расход цианида:
а — синтетическая смесь — пирротина 90%, халькопирита 10%; *б* — сульфидная руда; *в* — руда, обогащенная марказитом; *г* — руда, обогащенная пиритом; *1* — без предварительной обработки; *2* — предварительная обработка $CaSO_4$

2. Изменение ионного состава раствора при различных условиях обработки пирротина приводит к выводу, что образование ферроцианида происходит в результате непосредственного взаимодействия цианида с поверхностью пирротина. Для образования же роданида необходимо наличие окисленных ионов серы, повидимому, низших степеней окисления.

Этот вывод не противоречит известным положениям химии, согласно которым роданид может быть получен обработкой солей цианистоводородной кислоты многосернистыми щелочами при комнатной температуре, а тиосульфатом — только при кипячении [6].

В условиях опытов трудно предположить наличие многосернистых соединений (количество сульфидных ионов недостаточно), а тиосульфат при 20—25° не является источником образования роданида. Возможность образования роданида за счет иных окисленных ионов серы низших степеней окисления ранее не была исследована.

Этот вывод не находится в противоречии и с наблюдениями работников фабрики Норанда [8, 9], применявшими предварительную интенсивную аэрацию в сильно щелочной среде при цианировании сульфидных (преимущественно пирротиновых) руд. Они показывают, что подобная аэрация уменьшает количество роданидов. При интенсивной аэрации возможно образование соединений серы высокой степени окисления, не способных к образованию роданида.

3. Увеличение количества окисленных соединений железа, снимаемых с поверхности пирротина принятым методом, в результате введения в измельчение сульфатов, повидимому, следует объяснять увеличением (или ускорением) их растворимости, так как возможность окисления при измельчении практически исключена.

Изменение растворимости может объясняться тем, что тонкие пленки окисленных соединений, ранее прочно связанные с поверхностью пирротина, вследствие коагуляции сульфатами отрываются или разрыхляются. Некоторым подтверждением этого служит то, что при введении в измельчение сульфатов выход материала мельче 20 μ понижается с 9 до 1—0,2%.

4 .Скорость разложения щелочами ферроцианидов и роданидов тяжелых металлов также возрастает при предварительном введении в пульпу (при измельчении или просто перемешивании) сульфатов кальция или магния. В этом случае трехкратной обработкой пирротина щелочным раствором удается снять с поверхности минерала почти все образовавшиеся при цианировании продукты его взаимодействия с цианидом (расход цианистого калия оправдан полностью), тогда как при отсутствии сульфатов трехкратная обработка щелочным раствором позволяет обнаружить лишь 50% израсходованного цианида, а четырехкратная — повышает это количество только до 80%.

5. При взаимодействии с испытанными сульфидами железа и меди значительное количество цианида переходит в малорастворимые ферроцианиды и роданиды тяжелых металлов.

В случае отсутствия контакта с воздухом расход цианида на образование этих соединений при взаимодействии с пирротином составляет около 20%, а при наличии контакта с воздухом возрастает до 50 и даже 70% от общего количества прореагировавшего цианида. Этот вывод согласуется с наблюдениями работников фабрики Норонда [8, 9], которым удавалось обнаружить в растворе после цианирования сульфидной руды лишь 40—60% от израсходованного цианида, причем в случае введения предварительной аэрации это количество уменьшалось.

Установленное положение приводит к выводу, что уменьшение возможности образования ферроцианидов и роданидов тяжелых металлов представляет значительный практический интерес, как способ снижения расхода цианида.

6. Снижение расхода цианида путем предварительного введения сульфатов магния и кальция (при измельчении или перемешивании), повидимому, есть следствие уменьшения возможности образования ферроцианидов и роданидов тяжелых металлов. Это можно объяснить тем, что сульфаты вызывают коагуляцию тонкодисперсного материала, в том числе и продуктов окисления железа, препятствуя, таким образом, образованию малорастворимых ферроцианидов и роданидов железа.

Высказанное предположение подтверждается тем, что при проведении опытов в аналогичных условиях в случае отсутствия сульфатов уже через 2 часа растворимых ферроцианидов не обнаруживается, тогда как в присутствии сульфатов они сохраняются даже по истечении 12 час. Кроме того, количество образующихся нерастворимых ферроцианидов и роданидов в процессе цианирования при наличии контакта с воздухом, делающим возможным хотя бы незначительное окисление минеральной поверхности, в присутствии сульфатов значительно меньше.

Правильность высказанного предположения о снижении расхода цианида в результате коагуляции тонкодисперсных продуктов окисления минерала подтверждается тем, что удаление перед цианированием раствора, содержащего сульфаты, полностью уничтожает их положительное влияние, а введение сульфатов при отсутствии контакта с воздухом не оказывает влияния на процесс цианирования.

7 Коагулирующим ионом, повидимому, является катион, так как результаты действия сульфатов кальция и магния очень близки, а суль-

фат калия вызывает даже противоположный эффект. Положительный эффект предварительного перемешивания без введения сульфатов, повидимому, может объясняться коагулирующим действием образующегося при этом сульфата железа. Избыток малорастворимого сульфата кальция может свести на-нет его полезное влияние.

8. Коагуляция, повидимому, имеет место лишь в среде, близкой к нейтральной. Сильнощелочная среда вызывает стабилизацию тонкодисперсного материала. Предварительное перемешивание в сильнощелочной среде с дополнительной подачей диспергированного воздуха резко увеличивает расход цианида при последующем цианировании.

Итоги работы

1. Проверен и уточнен метод анализа ионного состава пульпы при цианировании сульфидных руд.

2. Предложен метод определения содержания окисленных соединений железа на поверхности пирротина и количества цианида, израсходованного на образование малорастворимых феррощианидов и роданидов железа.

3. Установлено, что метод проведения цианирования (отсутствие или наличие контакта с воздухом) существенно изменяет характер происходящих процессов и количество расходуемого цианида. Это обстоятельство должно быть принято во внимание при выборе правильной методики проведения испытаний по цианированию руд.

4. Установлено, что наиболее интенсивно процесс взаимодействия пирротина с цианистыми растворами происходит в первые 2—4 часа, когда расходуется около 80% цианида (от количества израсходованного за 12 час.). Значительная часть цианистого калия расходуется на образование малорастворимых и оседающих из раствора роданидов и феррощианидов тяжелых металлов.

5. Доказано, что в случае наличия контакта с воздухом при цианировании предварительное введение сульфатов кальция и магния позволяет приблизительно в два раза снизить расход цианистого калия при обработке пирротина, синтетической смеси пирротин-халькопирит и сульфидной руды, как обогащенной пиритом или марказитом, так и содержащей все указанные сульфиды железа одновременно. Это представляет несомненный практический интерес и требует дальнейшей детальной проверки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бьюкенен Дж. Г Цианистые соединения и их анализ. Госхимтехиздат, 1933.
2. Иллювиева Г. В. Роль предварительной аэрации пульпы при флотации сульфидов. Цветные металлы, 1946, № 2.
3. Кольтгоф И. Объемный анализ. Госхимиздат, 1932.
4. Руководство по анализу рабочих цианистых растворов на золотоизвлекательных фабриках и заводах. ОБТИ, 1938.
5. Сборник научно-исследовательских работ по металлургии золота. Под ред. Плаксина И. Н., ОНТИ, 1937, вып. II.
6. Тредвелл. Объемный анализ. ГОНТИ, 1931.
7. Rand Assay. Practice, 1923.
8. Mc-Lachlan Ames, Marison. Can. Min. Met. Bull., 1946, № 404.
9. Hedley N. (Disc.) Can. Min. Met. Bull., 1946, № 407.