

УДК 519.711.3:669.053.4

В.В. Жуков, Ю.В. Шариков, И. Турунен

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ТИОСУЛЬФАТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА В РЕАКТОРЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Использование в качестве выщелачивающего агента тиосульфата натрия является многообещающей технологией, нуждающейся в проработке и оценке эффективности процесса. В данной статье представлена математическая модель периодического процесса выщелачивания золота из концентрата в тиосульфатном растворе. Результаты могут быть применены для создания моделей процесса в аппарате периодического действия и в каскаде проточных аппаратов смешения, масштабирования процесса и планирования производства по данной технологии.

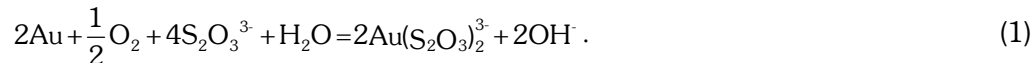
Ключевые слова: моделирование, выщелачивание, тиосульфат, золото, вакуумная фильтрация.

Данная работа осуществляется в рамках развития международного сотрудничества между Национальным Минерально-Сырьевым Университетом «Горный» и Лаппеенрантским Технологическим Университетом и является частью программы, называемой «Green Mining», которая обеспечивается компанией Tekes [1, 2].

Тиосульфатное выщелачивание золота, как технология, имеет ряд преимуществ перед цианированием, о чем свидетельствуют многочисленные публикации [3—6]. Замена цианирования, как метода извлечения золота, произойдет, когда технология тиосульфатного выщелачивания будет доведена до совершенства. Данная технология уже внедрена в промышленности и успешно действует в Казахстане на золотоизвлекательном комплексе на Кумыстинском поле [7]. Одним из недостатков для воплощения данной технологии в жизнь является более высокий (в 2-3 раза) расход тиосульфатов по сравнению с цианированием. Однако это окупается безопасностью и дешевизной тиосульфатных реагентов [7]. Следует отметить, что пока такие примеры единичны, что говорит о необходимости проведения исследований как практических, так и теоретических. Следовательно, проведение математического моделирования с целью определения оптимальных параметров процесса и осуществление последующего масштабирования являются актуальными задачами для исследований.

Описание процесса

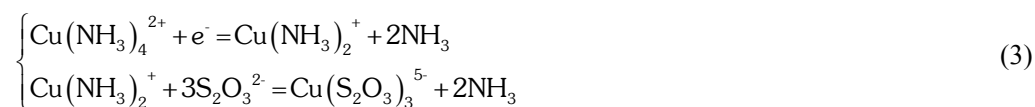
Тиосульфатное выщелачивание золота выполняется при подаче воздуха в тиосульфатный раствор в присутствии ионов аммония и меди. По реакции, показанной ниже, золото формирует прочный анионный комплекс с тиосульфатом [8]:



Согласно многочисленным публикациям [3—6] процесс тиосульфатного выщелачивания представляет собой электрохимическую реакцию окисления зо-

лота с образованием анионного комплекса с одной стороны и восстановление двухвалентной меди $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ до одновалентной меди $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ с другой [3].

Общую схему протекания процесса можно описать уравнениями, показанными ниже [3]:



3. Описание руды

Для проведения эксперимента был взят промышленный концентрат, предварительно окисленный, с целью удаления серы. Элементный состав концентрата представлен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав исследуемого концентрата

Элемент	Содержание % (масс.)	Элемент	Содержание % (масс.)
Ag	0.0045	Mn	0.0396
As	18.8227	Mo	0.0012
Au	0.0121	Ni	0.0254
Cd	0.0007	Pb	0.0315
Co	0.0114	S	21.1177
Cr	0.0261	Sb	0.2221
Cu	0.0520	Zn	0.0385
Fe	59.5945		

Средний диаметр частиц в концентрате 10 мкм был определен посредством гранулометрического анализа, проведенного в Лаппеенрантском Технологическом Университете на анализаторе размеров частиц LS™ 13 320 MW фирмы Beckman Coulter, подробные результаты которого отражены в табл. 2.

Таблица 2

Гранулометрический состав исследуемого концентрата

Распределение	Размер частиц, мкм
< 10 %	1,152
< 25 %	2,449
< 50 %	5,285
< 75 %	9,605
< 90 %	16,393

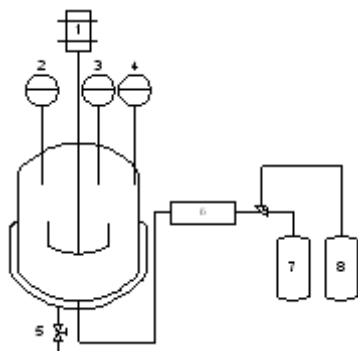


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – перемешивающее устройство с приводом, 2 – система контроля и индикации температуры в реакторе, 3 – датчик pH/ окислительно-восстановительного потенциала, 4 – датчик содержания растворенного кислорода, 5 – устройство пробоотбора, 6 – система контроля и индикации подачи газа в реактор, 7 и 8 – баллоны с воздухом и азотом соответственно

4. Описание экспериментальной установки. Условия экспериментов

Выщелачивание проводилось в лабораторном реакторе периодического действия общим объемом 1 литр с механическим перемешивающим устройством при атмосферном давлении. Конструкция позволяла осуществлять питание газами с нижней части реактора – кислородом и азотом. В крышке реактора были размещены следующие датчики для получения информации о ходе процесса: 1 – температуры смеси в реакторе, 2 – pH и окислительно-восстановительного потенциала, 3 – растворенного кислорода. Аэрация осуществлялась как воздухом, так и азотом с различными значениями по расходу газов. Реактор также оборудован устройством пробоотбора для проведения анализа промежуточных проб в ходе выщелачивания.

Эксперименты проводились при различных условиях. Факторами для варьирования были концентрации компонентов системы, расход подаваемого газа, скорость перемешивания пульпы в реакторе. Условия проведения экспериментов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Условия проведения экспериментов по тиосульфатному выщелачиванию

№	Подача газа, л/мин	Концентрация $S_2O_3^{2-}$, кмоль/м ³	Концентрация NH_3 , кмоль/м ³	Концентрация Cu^{2+} , кмоль/м ³	Температура в реакторе, °С	Скорость перемешивания, об/мин
4	0,2 O ₂	0,4	0,4	0,0472	25	700
5	0,2 O ₂	0,2	0,1	0,0157	30	400
7	0,2 O ₂	0,2	0,2	0,0157	30	400
8	0,2 O ₂	0,2	0,2	0,0157	30	1000
9	0,2 O ₂	0,2	0,2	0,0157	30	700
10	0,4 O ₂	0,2	0,2	0,0157	30	700
11	0,2 O ₂	0,2	0,2	0,0157	30	700
12	0,8 O ₂	0,2	0,2	0,0157	30	700
13	0,2 N ₂	0,2	0,2	0,0157	30	700
14	0,2 O ₂	0,1	0,2	0,0157	30	700

Постоянными факторами были: водородный показатель pH = 9÷10, средний размер частиц 10 мкм, содержание твердого в пульпе 40 масс.%, начальный объем загрузки в реакторе 0,85 литра.

5. Анализ. Выводы

Анализ полученных проб осуществлялся сразу же после их получения из реактора и подвергался анализу и обработке по описанному ниже алгоритму. Проба

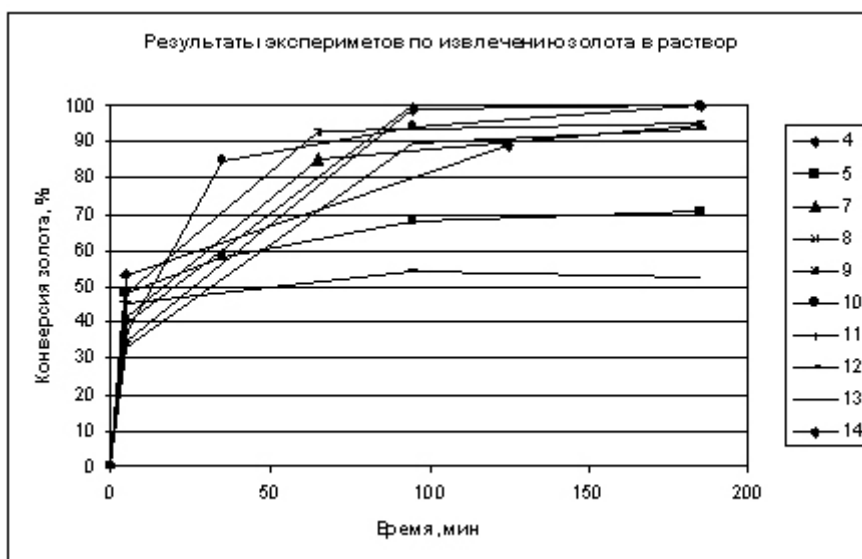


Рис. 2. Экспериментальные данные по извлечению золота. Результаты анализа

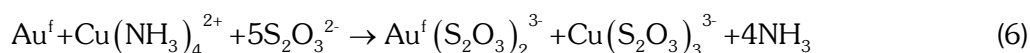
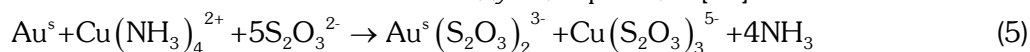
суспензии из реактора подвергалась вакуумной фильтрации. После чего, $120 \cdot 10^6$ л фильтрата разбавлялось до 100 мл дистиллированной водой для анализа концентрации металлов меди и $5 \cdot 10^3$ л для анализа концентраций металлов золота и серебра на атомно-абсорбционном спектрофотометре (ААС) iCE 3300 AA Spectrometer фирмы Thermo Scientific. Сразу после фильтрации твердые частицы подвергались промывке дистиллированной водой и сушке в печи при 70°C для дальнейшего анализа и хранения. Другая часть фильтрата, в количестве $120 \cdot 10^6$ л разбавлялась до 100 мл дистиллированной водой для анализа концентраций сульфат- и тиосульфат ионов на жидкостную ионную хроматографию в модульную систему Advanced IC фирмы Metrohm AG.

Как показали предварительные опыты с этим же концентратом, длительное выщелачивание проводить не целесообразно, так как процесс завершается, в зависимости от условий его проведения, после 3 часов. Результаты, показанные на рис. 2, подтверждают предположение ученых [9], которые проводили эксперименты с похожим концентратом, что процесс условно можно разделить на две стадии: «быструю» и «медленную». Как видно из рисунка 2 от 32 % до 53 % золота извлекается в первые 20-25 минут после начала процесса. По-видимому, эта часть золота является легко- и быстро доступной для выщелачивания, дальнейший процесс идет уже с гораздо меньшей скоростью. При подаче азота в опыте № 13 вместо кислорода, как в опыте № 11, процесс тиосульфатного выщелачивания практически не осуществляется, после извлечения «быстрого» золота. Результаты показывают необходимость более подробного исследования начала процесса извлечения, для чего требуется проводить пробоотбор чаще, примерно, раз в 15-25 мин, особенно первые полтора часа – это прояснит поведение и характер системы на начальной стадии извлечения. Для более частого пробоотбора и, соответственно, анализа необходимо проводить эксперименты как минимум вдвоем, данные эксперименты осуществлялись единолично.

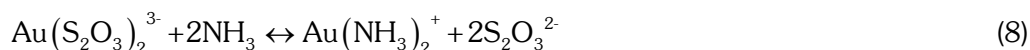
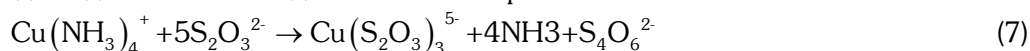
6. Описание модели

В качестве инструмента для моделирования использовался программный комплекс ReactOp Cascade 3.20 [10]. Он позволяет оценивать параметры скорости сложных химических реакций, основываясь на экспериментальных данных; моделировать химические реакторы и каскады реакторов, основываясь на относительных математических моделях, механизмах реактора и операционных условиях; моделировать химические реакторы.

Для описания химизма процесса в программном комплексе ReactOp Cascade 3.20 были использованы следующие реакции [11]:



где индексы s и f – «медленное» и «быстрое» золото соответственно



В ReactOp Cascade 3.20 используется уравнение Аррениуса для описания кинетических параметров реакций:

$$\begin{cases} K(T) = \exp\left(\ln(K_0) - \frac{E}{RT}\right), \\ K_0 = \exp(\ln(K_0)) \end{cases} \quad (9)$$

где K — константа скорости реакции, $[(\text{м}^3/\text{кмоль})^2 \cdot \text{мин}^{-1}]$; K_0 — предэкспоненциальный множитель, $[(\text{м}^3/\text{кмоль})^2 \cdot \text{мин}^{-1}]$; E - энергия активации, $[\text{кДж/моль}]$; R — универсальная газовая постоянная, $[\text{кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$; T — температура, $[\text{К}]$.

Кинетические параметры, представленные в таблице ниже, используются в модели:

Таблица 4

Кинетические параметры модели

№	$\ln(K_0)$, [min]	$\ln(K_{e0})$, [min]	E , [kJ/mol]	E_e , [kJ/mol]
(5)	8,8	-	58	-
(6)	12,5	-	58	-
(7)	39,5	-	112	-
(8)	20	50	40	30

Индекс e обозначает принадлежность к обратной реакции. Данные, указанные в таблице были получены вычислениями путем решения обратной задачи в программном комплексе ReactOp с использованием экспериментальных данных, приведенных в литературе [11]. В реакциях с золотом, как с «быстрым», так и с «медленным» используется порядок реакции равный 2/3 по текущей концентрации золота, что соответствует модели сферического сжимающегося ядра с допущением, что частицы имеют сферическую форму.

7. Постановка обратной задачи

Полученная система уравнений (9) требует решения обратной задачи для определения кинетических параметров по экспериментальным данным. В качестве экспериментальных данных использовали кинетические кривые конверсии золота в течение опыта, а также начальных условия соответствующего опыта. В программном комплексе ReactOp создана подпрограмма Experiment Wizard, позволяющая использовать описанные выше экспериментальные данные для моделирования тиосульфатного выщелачивания с параметрами модели, указанными в табл. 4.

8. Сопоставление экспериментальных полученных данных с данными моделирования

В программном комплексе ReactOp создана подпрограмма Estimation Wizard, позволяющая по экспериментальным данным определять вектор кинетических параметров из условия минимального рассогласования экспериментальных и расчетных данных, полученных из решения системы кинетических уравнений путем численного интегрирования дифференциальных кинетических уравнений. В качестве метода интегрирования использовался метод численного решения LSODA, позволяющий решать «жесткие» системы дифференциальных уравнений, что соответствует разным скоростям одновременно протекающих реакций. Для поиска минимума функции рассогласования использовался метод наискорейшего спуска.

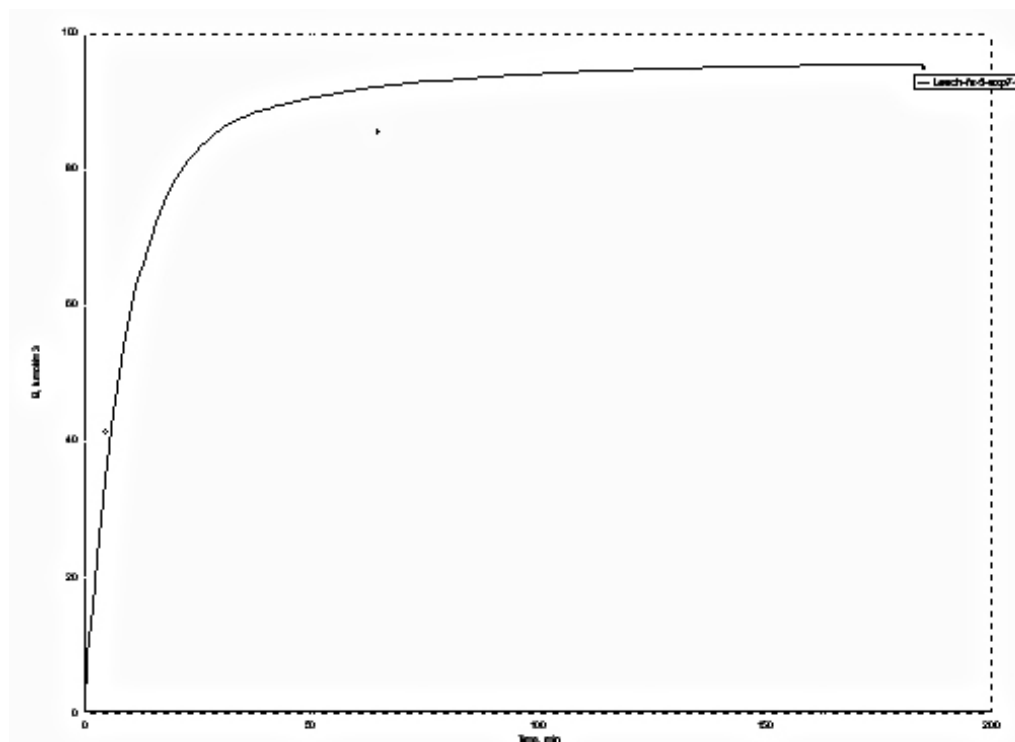


Рис. 3. Пример сравнения экспериментальных и расчетных значений (эксперимент 7)

В подпрограмме Estimation Wizard происходило варьирование одновременно трех предэкспоненциальных множителей для реакций 5-7 для каждого отдельного опыта. Подобранные множители достаточно точно описывают отдельные опыты. Конечные параметры обобщенной модели и результаты статистического анализа представлены в таблице ниже:

Таблица 5

Кинетические параметры модели после использования подпрограммы Estimation Wizard

Параметр	Реакция (5)	Реакция (6)	Реакция (7)
$\ln(K_0)$, [min]	11,65	14,07	42,53
E , [kJ/mol]	58	58	112

Пример работы модели с параметрами, указанными в табл. 5 для опыта № 7.

На рис. 3 показано сопоставление экспериментальных и расчетных данных и видно, что рассогласование между экспериментальными и расчетными данными лежит в пределах погрешности экспериментальных данных.

Заключение

Были проведены лабораторные опыты по тиосульфатному выщелачиванию окисленного золотоносного концентрата с целью определения реальных экспериментальных данных. Создана математическая модель, с хорошей точностью описывающая процесс выщелачивания золота тиосульфатным раствором в периодическом реакторе.

Статистический анализ подтверждает адекватность модели с вычисленными значениями констант. Следовательно, кинетическую модель можно использовать как основу для создания моделей процесса выщелачивания в реакторах различного типа – в реакторе периодического действия, в проточном реакторе полного смешения и в каскаде аппаратов полного перемешивания, а также для масштабирования процесса на промышленные условия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cooperation with Russia in the Green Mining Programme* [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.lut.fi/web/en/news/-/asset_publisher/IGh4SAywhcPu/content/cooperation-with-russia-in-the-green-mining-programme.
2. *Green Mining – Projects* [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.tekes.fi/programmes/GreenMining/Projects?id=10673726>.
3. *Aylmore M.G.* Thiosulphate leaching of gold – a review / M.G. Aylmore, D.M. Muir // *Minerals Engineering* — Elsevier, 2001 – Vol. 14, № 2 — P. 135—174.
4. *Breuer P.* A Review of the Chemistry, Electrochemistry and Kinetics of the Gold Thiosulfate Leaching Process / P. Breuer and M. Jeffrey // *Proc. 5th Int. Conf.: Hydrometallurgy 2003.* — TMS, Vancouver (Canada), 2003 – № 1. — P. 139—154.
5. *Feng D.* Leaching Behaviour of Sulphides in Ammoniacal Thiosulphate Systems / D. Feng and J.S.J. van Deventer // *Hydrometallurgy* – Elsevier, 2003 — № 63-2. — P. 189—200.

6. Grosse A. et al. Leaching and Recovery of Gold Using Ammoniacal Thiosulfate Leach Liquors (a review) / A. Grosse, G. Dicoski, M. Shaw and P. Haddad // Hydrometallurgy – Elsevier, 2003- № 69 P. 1-21.

7. Бегалинов А.Б. и др. Тиосульфатное выщелачивание золота (производственный опыт) / А.Б. Бегалинов, Ч.К. Медеуов, О.Т. Абдуллаев // Горный журнал – Руда и Металлы, 2008 — № 3. — С. 50—52.

8. Hilson G. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? / G. Hilson, A.J. Monhemius // Journal of Cleaner Production – Elsevier, 2006 – № 14 P. 1158 – 1167.

9. Шариков Ф.Ю. Исследование процесса окислительного выщелачивания золота из концентрата бедной руды с использованием калориметрии Кальве. Постановка задачи и первые результаты / Ф.Ю. Шариков, В.В. Жуков, М. Лампинен // Исследование материалов с использованием методов термического анализа, калориметрии и сорбции газов. Доклады международной конференции. – Полторацк, 2012 – с. 59-61.

10. Шариков Ю.В., Белоглазов И.Н. Моделирование систем. Часть 2. Методы численной реализации математических моделей: — СПб.: Санкт-Петербургский государственный горный университет, 2001, 118 с.

11. Abbruzzese C. et al. Thiosulphate Leaching for Gold Hydrometallurgy / Abbruzzese C., Fornari P., Massidda R., Veglio F. and Ubaldini S. // Hydrometallurgy – Elsevier, 1995 — № 39 P. 265—276. **ИЗБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Жуков В.В. — Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Лаппеенрантский технологический университет, vladimir.zhukov.spb@mail.ru

Шариков Ю.В. — Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», rectorat@spmi.ru,

Турунен И. — Лаппеенрантский технологический университет.



ГОРНАЯ КНИГА



Собрание сочинений. Том 7. Флотация. Реагенты-собиратели

А.А. Абрамов

2012 год

656 с.

ISBN: 978-5-98672-291-7

UDK: 622.765

Рассмотрены требования теории флотации к реагентам-собираателям и предложена новая гипотеза, обосновывающая необходимый состав адсорбционного слоя собирателя на поверхности флотируемого и депрессируемого минералов. Приведен анализ физико-химических свойств органических соединений, которые могут быть использованы в качестве собирателей, закономерностей их изменения в результате внутри- и межмолекулярных взаимодействий и показаны пути создания собирателей с заданными свойствами, сформулированы принципы конструирования селективных собирателей. Теоретически обоснованы методы совершенствования технологии применения собирателей, обеспечивающие оптимизацию их расхода, повышение селективности и интенсификацию процесса флотации.