

## РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО МЕТОДА ЭКСТРАКЦИИ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ РУД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТА

**Ю.В.ШАРИКОВ,** д-р техн. наук, профессор, *yvshar@mail.ru*

*Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия*

**ИЛККА ТУРУНЕН,** профессор, *ilkka.turunen@lut.fi*

*Лаппеэнрантский технологический университет, Финляндия*

В работе представлены результаты разработки математической модели процесса выщелачивания золота, полученной на основе анализа химизма протекающих реакций с учетом массообменных процессов. На основе созданной кинетической модели экстракции и гидродинамической модели полного смешения была создана математическая модель процесса тиосульфатного выщелачивания в реакторах различного типа периодического действия, проточного аппарата полного смешения, каскада реакторов полного смешения с различным числом аппаратов в каскаде. Исследовано влияние числа реакторов в каскаде и выбрана оптимальная степень секционирования. На основании исследования процесса с использованием его математической модели разработана структура системы управления, обеспечивающая максимальную конверсию на выходе из каскада реакторов.

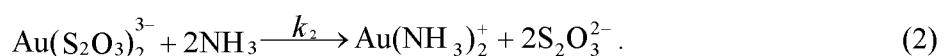
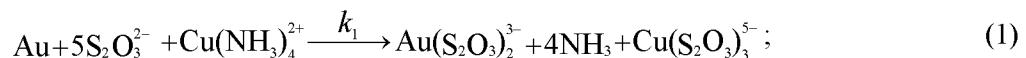
**Ключевые слова:** экстракция золота, тиосульфат натрия, кинетика выщелачивания, обратная кинетическая задача, математическое моделирование, оптимальное управление.

В настоящее время цианирование является распространенным методом выделения благородных металлов из руд. Несмотря на достаточно высокую эффективность извлечения и отработанную технологию регенерации использованных компонентов, этот метод имеет существенные недостатки – высокое токсическое воздействие на окружающую среду и обслуживающий персонал. В связи с этим с 1980-х гг. значительное внимание уделяется научным исследованиям по созданию альтернативного способа выщелачивания с использованием тиосульфата натрия.

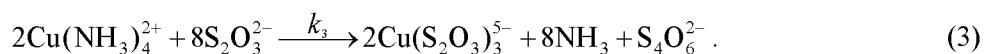
Технология тиосульфатного выщелачивания золота имеет ряд преимуществ перед цианированием, о чем свидетельствуют многочисленные публикации [4-11].

Замена цианирования, как метода извлечения золота, возможна в случае, если технология тиосульфатного выщелачивания будет доведена до совершенства. Данная технология уже внедрена в промышленность и успешно реализуется в Казахстане на золотоизвлекательном комплексе на Кумыстинском поле. Однако пока такие примеры единичны, что подтверждает необходимость проведения практических и теоретических исследований.

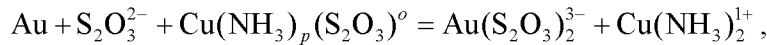
Тиосульфатное выщелачивание золота осуществляется при взаимодействии золота с ионом тиосульфата по реакциям:



Восстановление двухвалентной меди происходит по реакции



Вместо реакции (1) может быть использована реакция, которая учитывает сорбцию реагентов на поверхности руды или концентратта:



где индексы  $p$  и  $o$  означают, что соответствующие ионы сорбированы на поверхности концентратра.

Реакция (1) может быть описана моделью «сжимающейся сферы» или «ядра» [9]. Интегральная форма моделей «сжимающейся сферы» и «ядра» имеет вид

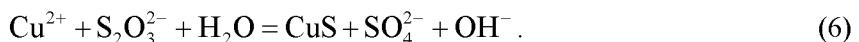
$$1 - (1 - X)^{1/3} = (bkC/\rho r)t = k_{ss}t, \quad (4)$$

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = (6bDC/\rho r^2)t = k_{sc}t, \quad (5)$$

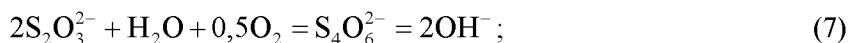
где  $X$  – массовая доля реагирующего золота во время  $t$ , с;  $b$  – стехиометрический фактор поверхности  $A(s) + bB(\text{top})$ ;  $k$  – константа скорости поверхностной реакции,  $\text{мс}^{-1}$ ;  $C$  – концентрация реагента, моль· $\text{м}^{-3}$ ;  $D$  – коэффициент диффузии реагента через пористый слой, образованный на поверхности,  $\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $r$  – радиус частицы с принятой сферической формой, м;  $q$  – молярная плотность золота, моль· $\text{м}^{-3}$ ,  $k_{ss}$  и  $k_{sc}$  – кажущиеся константы скорости для сжимающейся сферы и модели ядра,  $\text{с}^{-1}$ .

Одно из требований модели сжимающейся сферы – концентрация реагента ( $C$ ), ответственного за поверхностную реакцию, остается постоянной во времени. Таким образом, изменение  $X$  во времени является следствием уменьшения поверхности, вовлеченной в реакцию. В случае модели ядра диффузия реагента остается постоянной во время испытания. Однако в случае выщелачивания золота смесью  $\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  должны приниматься во внимание осложнения, вызванные взаимодействиями присутствующих в растворе ионов и реакциями восстановления-окисления присутствующих в растворе ионов меди [8].

Зависимость скорости экстракции от температуры связана с побочными реакциями, например:



При  $60^\circ\text{C}$  кинетика образования сульфидной пленки очень быстрая и затрудняет растворение золота. Увеличение температуры от 25 до  $60^\circ\text{C}$  способствует потерям тиосульфата путем разложения его в соединения серы; при этих условиях только малая доля тиосульфата остается для комплексообразования с золотом [7, 8]:



Образовавшиеся сульфид меди и сера могут вызывать пассивацию поверхности золота и затруднять экстракцию золота. Поэтому кинетическая модель процесса выщелачивания должна содержать кинетические уравнения процесса выщелачивания и кинетику реакций в растворе между компонентами реакционной смеси. Для описания процессов выщелачивания очень тонкоизмельченных частиц может быть использована модель «сжимающейся сферы» [5].

Уравнение скорости для модели «сжимающейся сферы» может быть получено путем дифференцирования уравнения (4):

$$\frac{dX}{dt} = k_{ss} 3(1 - X)^{2/3} = \frac{bk}{\rho r} 3(1 - X)^{2/3} C_{\text{S}_2\text{O}_3} C_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4} . \quad (9)$$

Текущие значения концентраций тиосульфат-иона и медной соли аммония вычисляются по реакциям, происходящим в растворе. Поэтому кинетическая модель процесса выщелачивания должна содержать кинетические уравнения процесса выщелачивания и кинетику реакций, т.е. уравнения реакций (1)-(8), происходящие в растворе, и уравнение процесса (9), происходящего на поверхности концентратора.

В программном комплексе ReactOp [2, 3] с помощью этих уравнений модели была создана математическая модель процесса выщелачивания в реакторе полного смешения периодического действия. Для проверки адекватности математической модели и определения ее параметров были использованы экспериментальные данные, полученные в работах [4, 6, 8].

Путем решения обратной задачи с использованием метода нелинейного программирования были определены параметры математической модели. Как показала статистическая оценка адекватности модели, содержащаяся в программном комплексе ReactOp, разработанная кинетическая модель адекватно описывает экспериментальные данные с найденными значениями кинетических параметров. Модель соответствует экспериментальным данным. Сумма квадратов отклонений: остаток – 0,001652; число степеней свободы – 5; регрессия – 1,104; число степеней свободы – 2; процентная доля точки – 0,05; критерий Фишера (расчетный) – 668,2; критерий Фишера (табличный) – 2,571; число степеней свободы – 5;  $\sigma^2 = 1,653 \cdot 10^{-3}$ ;  $\sigma = 4,065 \cdot 10^{-2}$ . Параметры модели:  $E_1 = 68,69$ ;  $E_2 = 112$ ;  $n_1 = 0,67$ .

В табл.1 приведены результаты статистического анализа, выполненные программным комплексом ReactOp.

Таблица 1

Результаты статистического анализа процедуры оценки

| Параметр      | Оценка параметра | Стандартное отклонение | Доверительные интервалы |          | Единица измерения параметра |
|---------------|------------------|------------------------|-------------------------|----------|-----------------------------|
|               |                  |                        | Минимум                 | Максимум |                             |
| $\ln(K_{01})$ | +15,1            | +0,1238                | +14,78                  | +15,41   | мин                         |
| $\ln(K_{02})$ | +41,94           | +0,1616                | +41,52                  | +42,35   | мин                         |

Полученная модель с найденными значениями кинетических параметров была использована для оценки влияния температуры на скорость экстракции золота при различных температурах. На рис.1 представлены кинетические кривые конверсии при температурах 25 и 40 °C.

Как видно из рисунков, повышение температуры от 25 до 40 °C понижает скорость конверсии золота. Это объясняется тем, что энергия активации поверхностной реакции растворения золота ( $E_1 = 68,69$  кДж/моль) меньше, чем энергия активации скорости восстановления двухвалентной меди ( $E_3 = 112$  кДж/моль), что приводит к уменьшению текущей концентрации восстановителя и снижает скорость конверсии золота. На снижение скорости экстракции золота оказывают влияние также перечисленные побочные реакции, описанные уравнениями (6)-(8). Для адаптации модели к условиям переработки конкретной руды необходимо провести кинетические эксперименты, чтобы уточнить значение предэк-

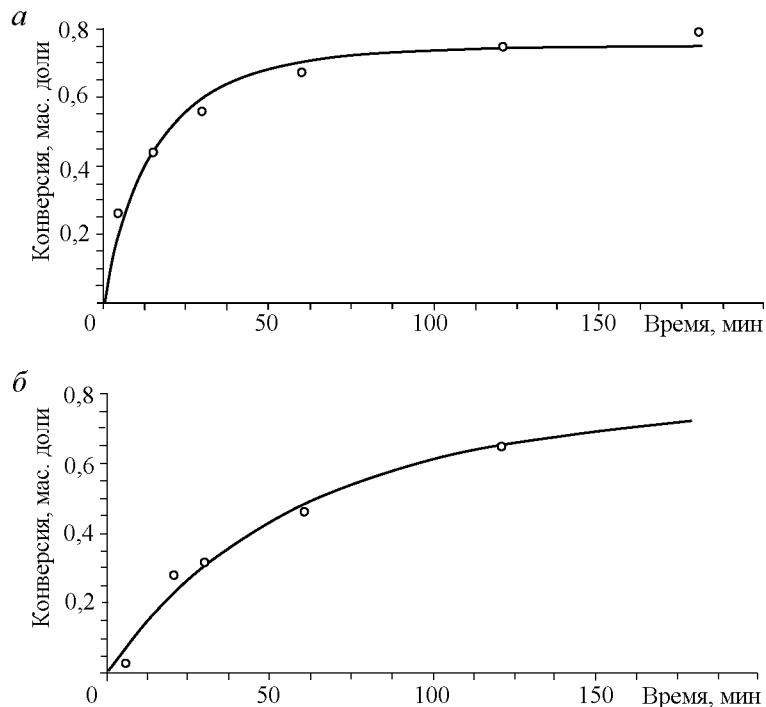


Рис.1. Сопоставление кинетических данных с результатами моделирования при температуре 25 °C. Сплошная кривая – результаты моделирования конверсии по математической модели, кружки – экспериментальные данные по конверсии золота в раствор при 25 °C (a) и 40 °C (б)

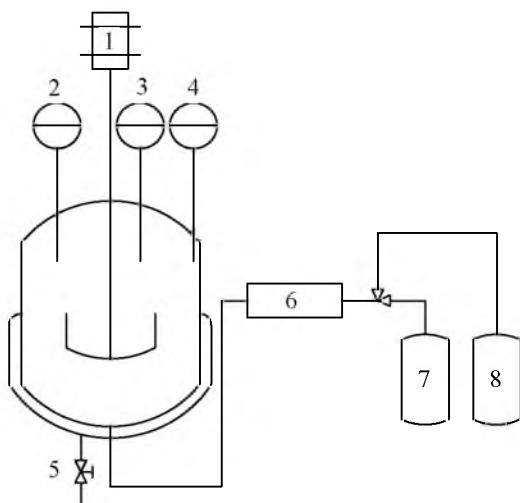


Рис.2. Схема экспериментальной установки

1 – перемешивающее устройство с приводом; 2 – система контроля и индикации температуры в реакторе; 3 – датчик Eh 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

дальнейшего анализа и хранения. Другая часть фильтрата ( $120 \cdot 10^{-6}$  л) разбавлялась до 100 мл дистиллированной водой для анализа концентраций сульфат- и тиосульфат ионов с использованием жидкостной ионной хроматографии в модульной системе Advanced IC фирмы «Metrokhm AG».

Анализ полученных кинетических кривых, как и ранее [1], показал, что в пробах имеется два типа золота – легкодоступное, растворяющееся с большой скоростью, и расположенное в более глубоких слоях руды, растворение которого сопряжено с диффузионным торможением транспорта реагента к внутренней поверхности.

Кинетические параметры, найденные нами при решении обратной задачи по экспериментальным данным, приведенным в литературе, приведены в табл.2.

На рис.3 приведено сопоставление экспериментальных данных с использованием двух типов золота и результатов моделирования по соответствующей модели с найденными по экспериментальным данным константами.

Найденные кинетические параметры позволяют создать детальную кинетическую модель процесса тиосульфатного выщелачивания золота для моделирования особенностей протекания процесса экстракции при различном аппаратурном оформлении процесса.

С помощью модели идеального перемешивания для описания структуры потока в аппарате промышленных размеров была создана математическая модель процесса выщелачивания с использованием тиосульфатного выщелачивающего реагента в следующем виде:

Кинетические параметры модели

Таблица 2

$$\begin{cases} \frac{dC(j)}{dt} = \frac{v}{V} (Cf(j) - C(j)) + R(j), \\ T = T(t) \end{cases}, \quad (7)$$

где  $Cf(j)$  – концентрация  $j$ -го компонента на входе, кмоль/м<sup>3</sup>;  $C(j)$  – концентрация  $j$ -го компонента на выходе, кмоль/м<sup>3</sup>;  $R(j)$  – скорость реакции  $j$ -го компонента, кмоль/(м<sup>3</sup> · мин);  $v$  – расход реакционной смеси, м<sup>3</sup>/мин;  $V$  – объем реактора, м<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К;  $t$  – время, мин.

*Примечание.* Индекс  $e$  обозначает принадлежность к обратной реакции.

Полученная модель была использована для оценки влияния секционирования и времени пребывания компонентов системы в реакторах на достигаемую конверсию золота в реакторах каскада. Общий объем аппаратов был принят  $500 \text{ м}^3$ . С помощью изменения питающего расхода выполнялось варьирование времени пребывания частиц в реакторах. Было исследовано поведение каскада аппаратов при изменении количества реакторов от 1 до 5 включительно при сохранении постоянным общего реакторного объема. Общее время пребывания реакционной смеси в каскаде изменялось от 90 до 180 мин с интервалом в 30 мин.

На рис.4 показана структура каскада реакторов, предусматривающая подачу компонентов выщелачивающего раствора дополнительно в отдельные реакторы каскада. Результаты моделирования приведены в табл.3.

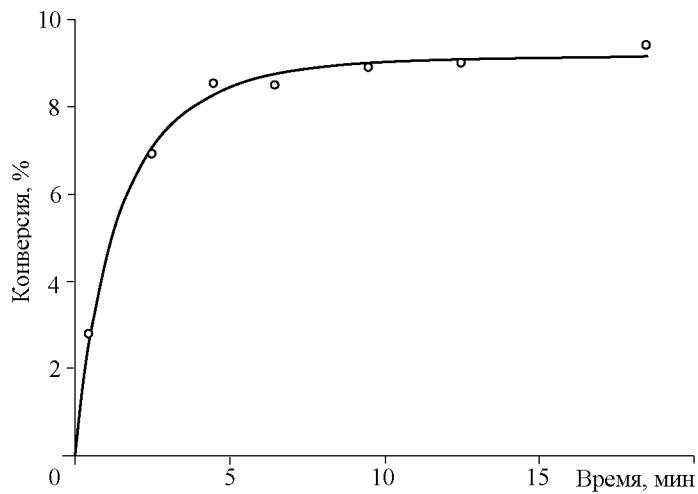


Рис.3. Сопоставление экспериментальных данных (кружки) и результатов моделирования (сплошная кривая) с найденными значениями кинетических параметров

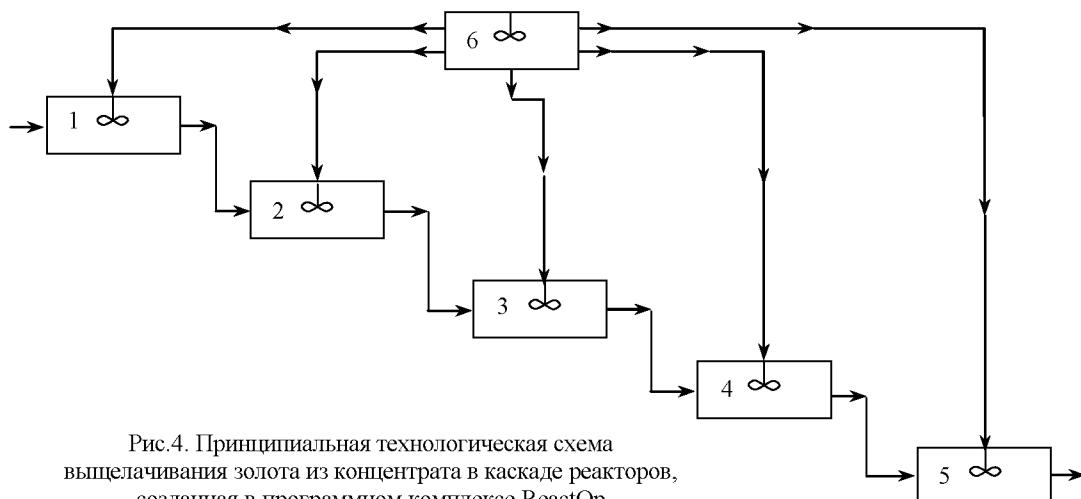


Рис.4. Принципиальная технологическая схема выщелачивания золота из концентрата в каскаде реакторов, созданная в программном комплексе ReactOp

Таблица 3

Результаты моделирования влияния числа аппаратов в каскаде на достигаемую конверсию при сохранении общего реакторного объема

| Число реакторов | Объем каждого реактора, $\text{м}^3$ | Общий объем каскада, $\text{м}^3$ | Максимальная конверсия, % |       |       |       |       |
|-----------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                 |                                      |                                   | 1                         | 2     | 3     | 4     | 5     |
| 1               | 1                                    | 1                                 | 93,16                     | —     | —     | —     | —     |
| 2               | 0,5                                  | 1                                 | 91,33                     | 98,15 | —     | —     | —     |
| 3               | 0,33                                 | 1                                 | 89,63                     | 97,76 | 99,37 | —     | —     |
| 4               | 0,25                                 | 1                                 | 88,03                     | 97,27 | 99,27 | 99,77 | —     |
| 5               | 0,20                                 | 1                                 | 86,51                     | 96,73 | 99,12 | 99,74 | 99,92 |

Примечание. Объемная скорость потока  $0,0054 \text{ м}^3/\text{мин}$ ; время пребывания 185 мин.

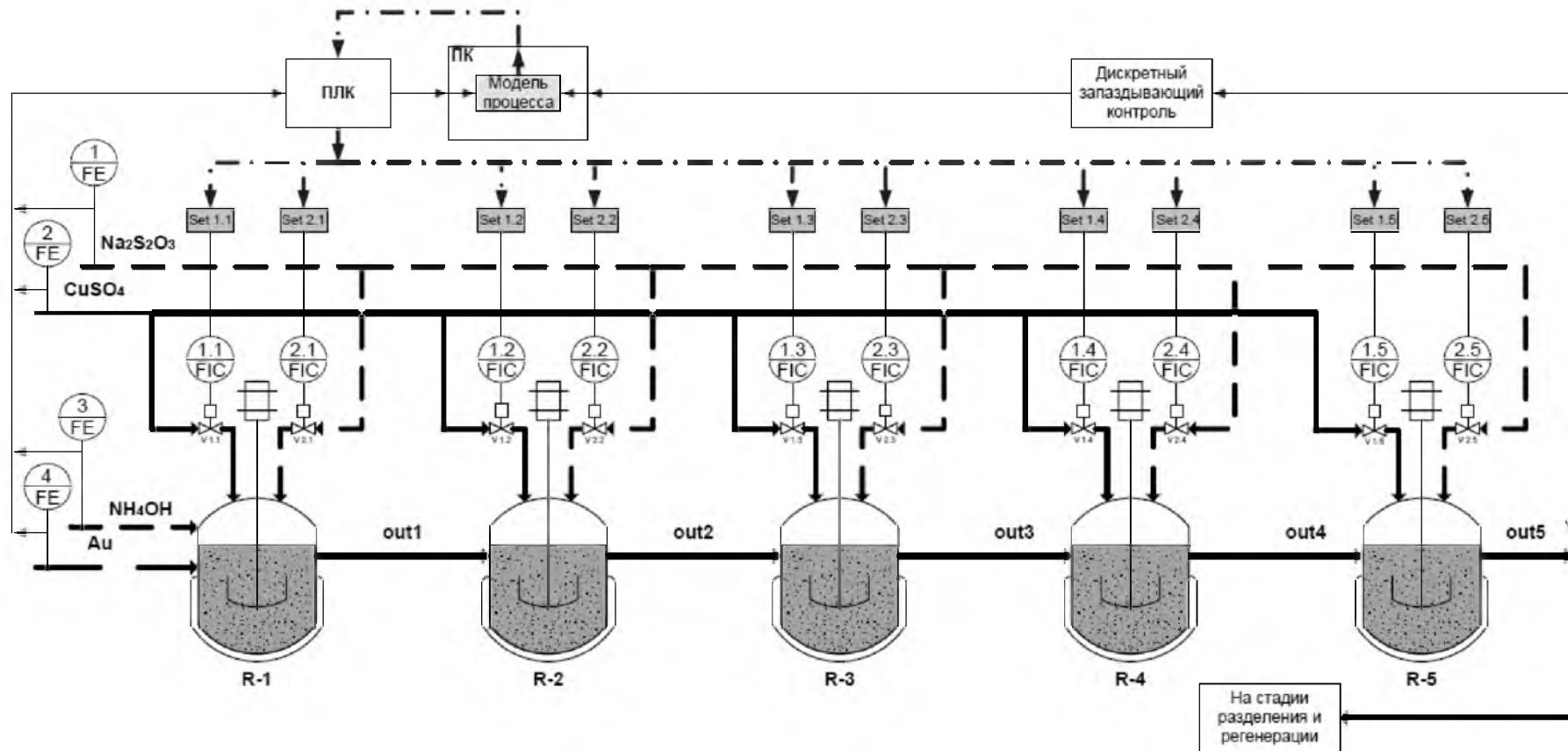


Рис.5. Структурная схема управления процессом экстракции золота из руды тиосульфатом натрия

С помощью созданной модели была исследована система управления процессом в каскаде аппаратов (рис.5). Разработанная схема обеспечивает поддержание заданной степени конверсии на выходе.

Таким образом, исследование кинетики и разработка математической модели процесса позволяют определить оптимальные условия проведения процесса и разработать структуру системы управления, способную поддерживать найденный оптимальный режим.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шариков Ф.Ю. Исследование процесса окислительного выщелачивания золота из концентраты 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 междунар. конференции. СПб: Полторак, 2012. С.59-61.
2. Шариков Ю.В. Моделирование систем. Ч.1. Синтез моделей технологических объектов на базе уравнений гидродинамики и химической кинетики / Ю.В.Шариков, И.Н.Белоглазов / СПГТУ. СПб, 2011. 108 с.
3. Шариков Ю.В. Моделирование систем. Ч.2. Методы численной реализации математических моделей / Ю.В.Шариков, И.Н.Белоглазов / Национальный минерально-сырьевая университет «Горный». СПб, 2012. 118 с.
4. Abbruzzese C. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy / C.Abbuzzese, P.Fornari, R.Massidda, F.S.Veglio, S.Ubaldini // Hydrometallurgy. 1995. Vol.39. P.265-276.
5. Abbruzzese C. Nuove prospettive per il recupero dell'oro dai minerali: la lisciviazione con tiosolfato / C.Abbuzzese, P.Fornari, R.Massidda, S.Ubaldini // Indust. Miner., 1994. Vol.4. P.10-14.
6. Bagdasaryan K.A. Kinetics of gold and silver dissolution in sodium thiosulfate solutions. Izv. / K.A.Bagdasaryan, M.L.Episkoposyan, K.A.Ter-Arakelyan, G.G.Babayan // Nonferrous metals, 1983. Vol.5. P.64-68.
7. Breuer P.L. Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia / P.L.Breuer, M.I.Jeffrey // Minerals Ingineering, 2000. Vol.13. N 10-11. P.1071-1081.
8. Breuer P.L. The reduction of copper(II) and the oxidation of thiosulfate and oxysulfur anions in gold leaching solutions / P.L.Breuer, M.I.Jeffrey // Hydrometallurgy, 2003. Vol.70. P.163-173.
9. Senanayke Gamini. Rewiew of rate constants for thiosulfate leaching of gold from ores and flat surfaces: Effect of host minerals and pH // Hydrometallurgy. 2003. Vol.70. P.180-185.
10. Umetsu Y. Dissolution of gold in ammoniacal sodium thiosulphate solution / Y.Umetsu, K.Tosawa // Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall., 1972. Vol.28. P.15-16.
11. Zipperian D. Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulphate leaching from a crhyolite ore / D.Zipperian, S.Raghavan // Hydrometallurgy. 1988. Vol.19. P.361-375.

## REFERENCES

1. Sharikov F.Ju., Zhukov V.V., Lampinen M. Issledovanie processa okislitel'nogo vyshhelachivanija zolota iz koncentrata bednoj rudy s ispol'zovaniem kalorimetrii Kal've (*The Study of oxidizing leaching process from pure ore concentrates using calve's calorimetry*). Postanovka zadachi i pervye rezul'taty. Issledovanie materialov s ispol'zovaniem metodov termicheskogo analiza, kalorimetrii i sorbciij gazov. St Petersburg: Poltorak, 2012, p.59-61.
2. Sharikov Ju.V., Beloglazov I.N. Modelirovanie sistem. Ch.1. Sintez modelei tekhnologicheskikh ob"ektov na baze uravnenii gidrodinamiki i khimicheskoi kinetiki (*System modeling. Part 1. Synthesis of mathematical models of technological objects on base of hydrodynamic and chemical kinetics equations*). SPbGGU. St Petersburg, 2011, p.108.
3. Sharikov Ju.V., Beloglazov I.N. Modelirovanie sistem. Ch.2. Metody chislennoi realizatsii matematicheskikh modelei (*System modeling. Part 2. Methods of numerical implementation of mathematical models*). Nacional'nyj mineral'no-syr'evoj universitet «Gornyj». St Petersburg, 2012, p.118.
4. Abbruzzese C., Fornari P., Massidda R., Veglio F.S., Ubaldini S. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. Hydrometallurgy, 1995. Vol.39, p.265-276.
5. C.Abbuzzese, P.Fornari, R.Massidda, S.Ubaldini. Nuove prospettive per il recupero dell'oro dai minerali: la lisciviazione con tiosolfato. Indust. Miner., 1994. Vol.4, p.10-14.
6. Bagdasaryan K.A., M.L.Episkoposyan, K.A.Ter-Arakelyan, G.G.Babayan. Kinetics of gold and silver dissolution in sodium thiosulfate solutions. Nonferrous metals, 1983. Vol.5, p.64-68.
7. Breuer P.L., Jeffrey M.I. Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia. Minerals engineering, 2000. Vol.13. N 10-11, p.1071-1081.
8. Breuer P.L., Jeffrey M.I. The reduction of copper (II) and the oxidation of thiosulfate and oxysulfur anions in gold leaching solutions. Hydrometallurgy, 2003. Vol.70, p.163-173.
9. Senanayke Gamini. Rewiew of rate constants for thiosulfate leaching of gold from ores and flat surfaces: Effect of host minerals and pH. Hydrometallurgy, 2003. Vol.70, p.180-185.
10. Umetsu Y., Tosawa K. Dissolution of gold in ammoniacal sodium thiosulphate solution. Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall., 1972. Vol.28, p.15-16.
11. Zipperian D., Raghavan S. Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulphate leaching from a crhyolite ore. Hydrometallurgy, 1988. Vol.19, p.361-375.

---

---

## **DEVELOPMENT OF AN ENVIRONMENTALLY SAFE GOLD EXTRACTION METHOD FROM REFRACTORY ORES USING SODIUM THIOSULFATE AS AN EXTRACTANT**

**Y.V.SHARIKOV**, Dr. of Engineering Sciences, Professor, *yvshar@mail.ru*  
National Mineral Resources University (Mining University), St Petersburg, Russia  
**ILKKA TURUNEN**, Professor, *ilkka.turunen@lut.fi*  
Lappeenranta University of Technology, Finland

The article presents the results of a mathematical model development for the process of gold leaching from gold-containing ores and concentrates. A mathematical model has been developed by analyzing the chemistry of reactions and mass transfer processes. On the base of a kinetic extraction model and a hydrodynamic complete mixing model a mathematical model of thiosulfate leaching process in various types batch reactors, complete mixing flow process vessels and complete mixing reactor columns with different numbers of vessels in a column has been developed. The effect of the number of reactors in a column has been investigated and optimal segmentation conditions have been found. Based on the investigation of the process using the mathematical model a control system structure has been designed to provide maximum conversion at the exit area of a reactor column.

**Key words:** gold extraction, sodium thiosulfate, leaching, kinetics, inverse kinetic problem, mathematical modeling, optimal control.