

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*

Латтеенрантский 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.

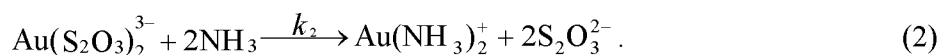
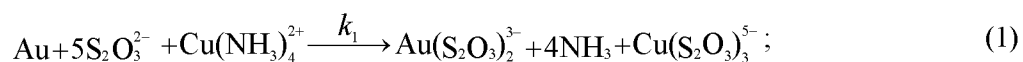
Ключевые слова: экстракция золота, тиосульфат натрия, кинетика выщелачивания, обратная кинетическая задача, математическое моделирование, оптимальное управление.

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.

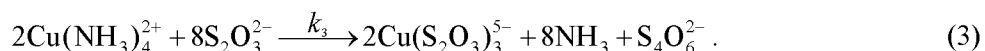
Технология тиосульфатного выщелачивания золота имеет ряд преимуществ перед цианированием, о чем свидетельствуют многочисленные публикации [4-11].

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.

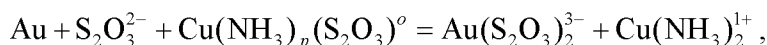
Тиосульфатное выщелачивание золота осуществляется при взаимодействии золота с ионом тиосульфата по реакциям:



Восстановление двухвалентной меди происходит по реакции



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



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

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

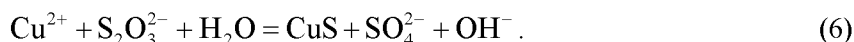
$$1 - (1 - X)^{1/3} = (bkC/pr)t = k_{ss}t; \quad (4)$$

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

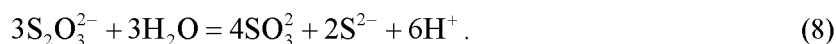
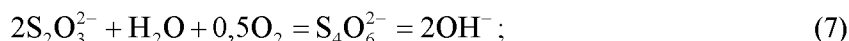
где X – массовая доля реагирующего золота во время t , с; b – стехиометрический фактор поверхности $A(s) + bB(\text{top})$; k – константа скорости поверхностной реакции, мс^{-1} ; C – концентрация реагента, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$; D – коэффициент диффузии реагента через пористый слой, образованный на поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; r – радиус частицы с принятой сферической формой, м; q – молярная плотность золота, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$, k_{ss} и k_{sc} – кажущиеся константы скорости для сжимающейся сферы и модели ядра, 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 °C кинетика образования сульфидной пленки очень быстрая и затрудняет растворение золота. Увеличение температуры от 25 до 60 °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):

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

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 концентрата.

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 °С.

Как видно из рисунков, повышение температуры от 25 до 40 °С 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-

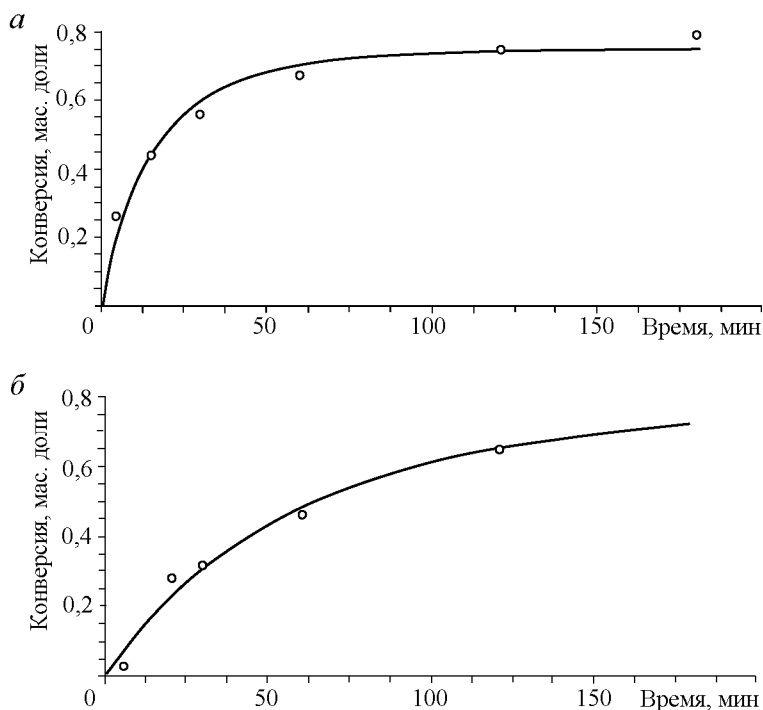


Рис.1. Сопоставление кинетических данных с результатами моделирования при температуре 25 °С. Сплошная кривая – результаты моделирования конверсии по математической модели, кружки – экспериментальные данные по конверсии золота в раствор при 25 °С (а) и 40 °С (б)

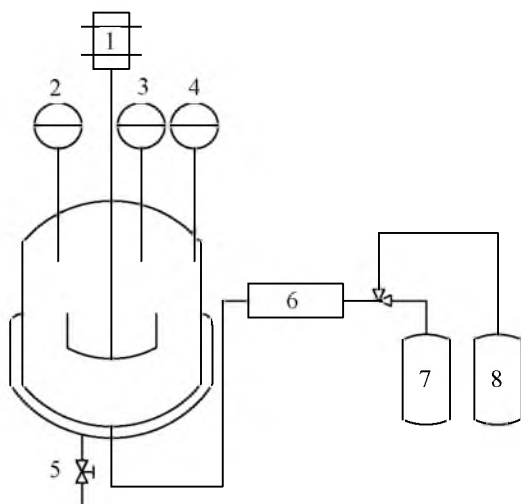


Рис.2. Схема экспериментальной установки

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 «Metrohm 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 аппаратном 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:

Таблица 2
Кинетические параметры модели

Номер реакции	$\ln(K_0)$	$\ln(K_{e0})$	E	E_e
	мин	мин	кДж/моль	кДж/моль
(1)	8,8	–	58	–
(2)	12,5	–	58	–
(3)	39,5	–	112	–
(4)	20	50	40	30

Примечание. Индекс e обозначает принадлежность к обратной реакции.

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

где $Cf(j)$ – концентрация j -го компонента на входе, кмоль/м³; $C(j)$ – концентрация j -го компонента на выходе, кмоль/м³; $R(j)$ – скорость реакции j -го компонента, кмоль/(м³ · мин); v – расход реакционной смеси, м³/мин; V – объем реактора, м³; T – температура, К; t – время, мин.

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 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.

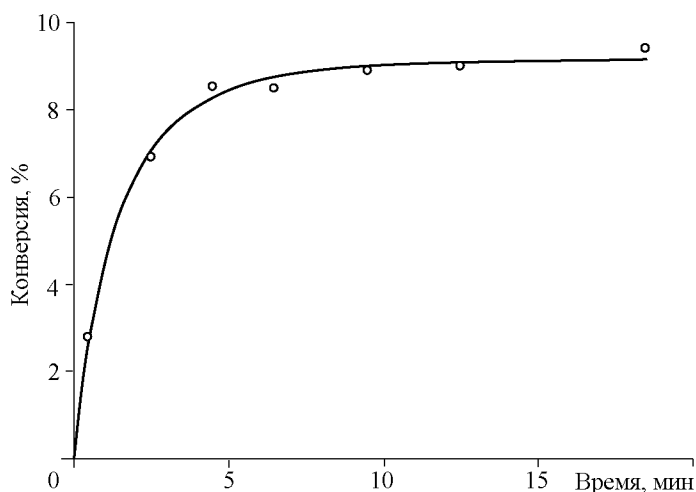


Рис.3. Сопоставление экспериментальных данных (кружки) и результатов моделирования (сплошная кривая) с найденными значениями кинетических параметров

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

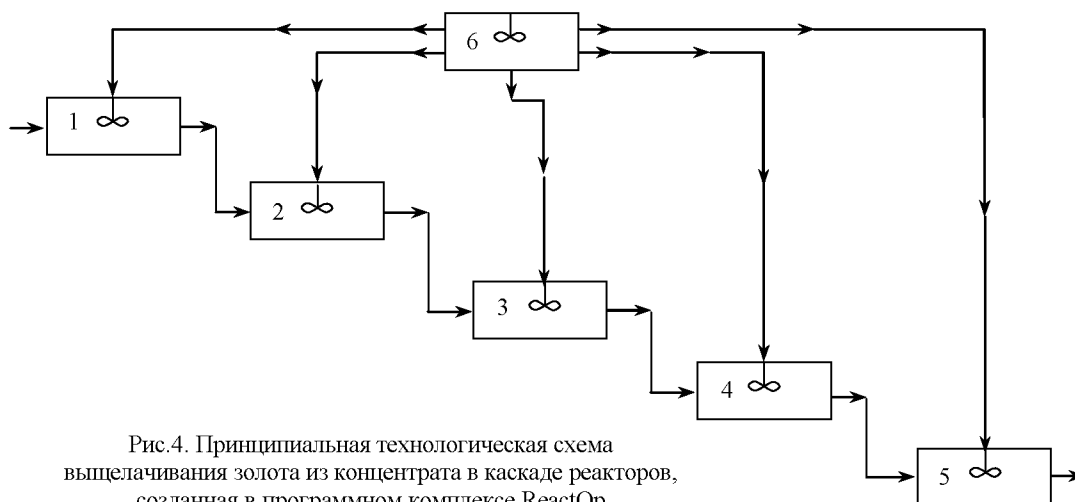


Рис.4. Принципиальная технологическая схема выщелачивания золота из концентрата в каскаде реакторов, созданная в программном комплексе ReactOp

Таблица 3

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

Число реакторов	Объем каждого реактора, м^3	Общий объем каскада, 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.

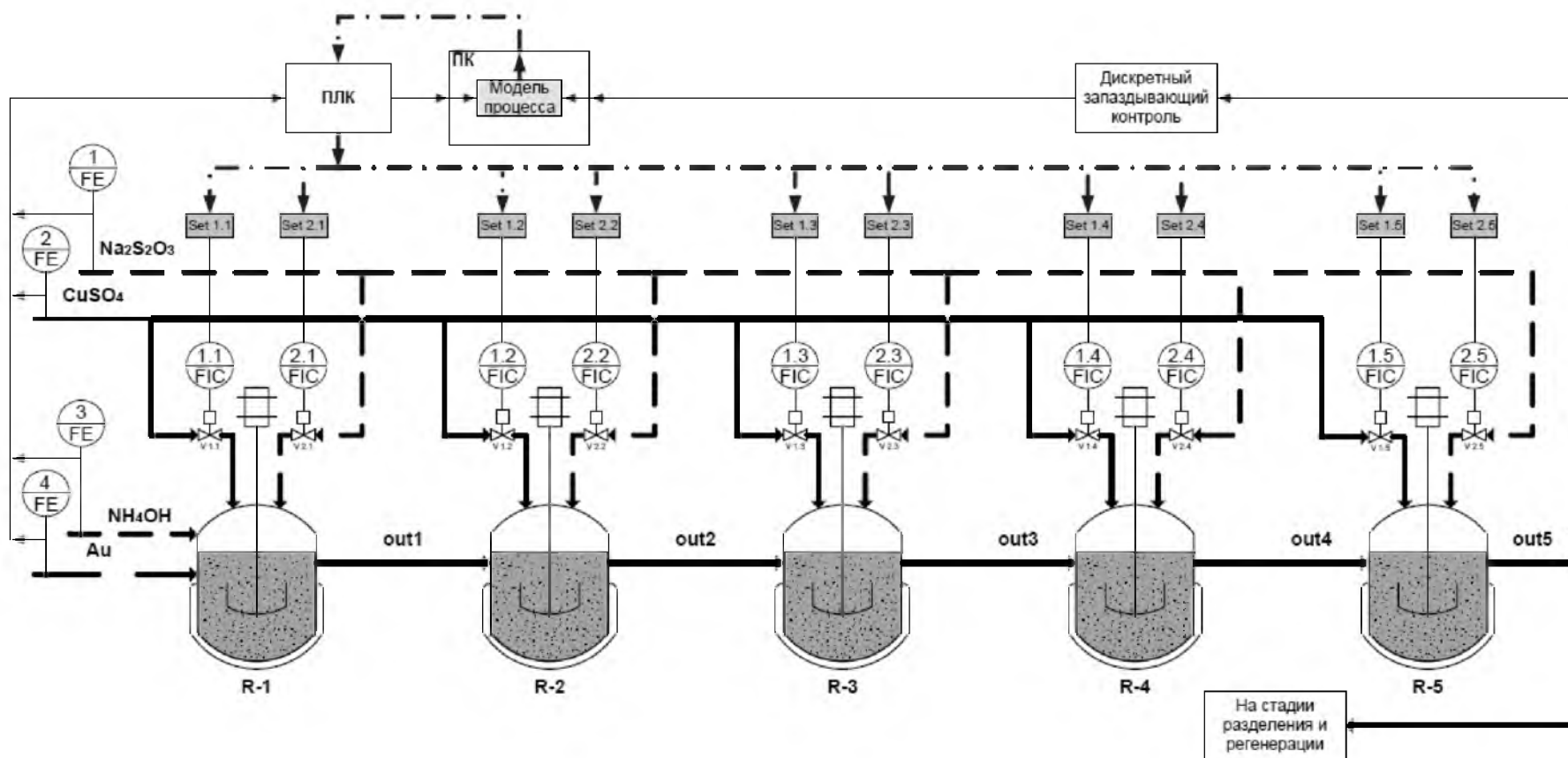


Рис.5. Структурная схема управления процессом экстракции золота из руды тиосульфатом натрия

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 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 междунар. конференции. СПб: Полтораки, 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 / СПбГУ. 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-сырьевой 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 Engineering, 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. Senanayake Gamini. Review 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 chryolite ore / D.Zipperian, S.Raghavan // Hydrometallurgy. 1988. Vol.19. P.361-375.

REFERENCES

1. Sharikov F.Ju., Zhukov V.V., Lampinen M. Issledovanie processa oksislitel'nogo vyshchelachivaniya 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 sorbcii 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'evyj 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. Senanayake Gamini. Review 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 chryolite 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.