УДК 66.011, 669.213.634

В.В.ЖУКОВ, *аспирант, vladimir.zhukov.spb@mail.ru*
Ю.В.ШАРИКОВ, *д-р техн. наук, профессор, uvshar@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург
ИЛККА ТУРУНЕН, *профессор, Ilkka.Turunen@lut.fi*
АРТО ЛААРИ, *доцент, Arto.Laari@lut.fi*
Лаппеенрантский технологический университет, Финляндия

V.V.ZHUKOV, *post-graduate student, vladimir.zhukov.spb@mail.ru*
Y.V.SHARIKOV, *Dr. in eng. sc, professor, uvshar@mail.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg
ILKKA TURUNEN, *professor, Ilkka.Turunen@lut.fi*
ARTO LAARI, *associate professor, Arto.Laari@lut.fi*
Lappeenranta University of Technology, Finland

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА ЦИАНИРОВАНИЕМ

Представлена кинетическая модель выщелачивания золота, основанная на методе сокращающегося ядра. Описанная модель учитывает эффект внутренней диффузии, поверхностной реакции и количество непрореагировавшего золота в ходе периодического процесса. Параметры модели рассчитаны путем минимизации рассогласования между экспериментальными данными и результатами численного расчета полученной кинетической модели с использованием программного комплекса ReactOp.

Ключевые слова: моделирование периодического процесса, цианирование, выщелачивание золота.

MODELING OF BATCH GOLD LEACHING PROCESS BY CYANIDATION

A kinetic gold leaching model, based on the well-known shrinking core model, is presented in this work. The model considers the effects of internal diffusion, surface reaction and unreacted amount of gold in the concentrate particle during leaching. The model parameters are estimated by minimization of mismatching between experimental data and results of numerical computation of kinetic model made by using ReactOp software.

Keywords: modeling, gold leaching, cyanidation, batch process simulation.

Цианирование золота в щелочных растворах цианида в присутствии кислорода или воздуха – широко используемая доминирующая техника по извлечению золота. Золото окисляется в присутствии подходящего реагента – цианида и растворяется с образованием комплекс-иона $[Au(CN)_2]^-$ и поглощением кислорода согласно уравнению Эльснера [1–6]:

$$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 4Au(CN)_2^- + 4OH^-. \quad (1)$$

Кинетика процесса выщелачивания золота изучается постоянно и предлагается достаточно большое количество уравнений скорости выщелачивания, основанных на экспериментах с различными параметрами. Однако ранее предложенные уравнения по моделированию промышленного цианирования золота имеют ограничения, обусловленные сложностью измерения точной площади поверхности частиц золота в руде и толщины граничного слоя Нернста [1]. В простом уравнении скоро-

сти выщелачивания руда имеет псевдогомогенное поведение [1]. В данной работе изучены влияния концентраций реагентов, pH раствора и размер частиц концентрата на скорость выщелачивания золота. Однако представленное в этой работе уравнение не принимает во внимание размер частиц руды. Более позднее уравнение [3] рассматривает полную константу скорости реакции как функцию размера частиц.

Целью данной работы является разработка модели выщелачивания золота для периодического процесса, используя программу ReactOp (Reactor Optimization) для расчета кинетики реакций. Уравнение скорости реакции должно учитывать количество золота, концентрации цианида и кислорода, а также площадь поверхности частиц руды. Данные для моделирования об условиях проведенных экспериментов взяты из публикации [7]:

Опыт	Давление, бар	Газ	$[CN^-]$, мг/л	$[O_2]$, мг/л
1	1	Кислород	3000	40
2	1	Воздух	3000	8
3	4	Кислород	10000	160
4	1	Кислород	10000	40
5	10	Кислород	10000	400

Кинетические модели. В данной работе предлагается уравнение скорости выщелачивания золота, основанное на кинетике выщелачивания. Для создания модели требуется принять во внимание следующие допущения: отсутствие сопротивления при массопереносе твердое – жидкость и побочных реакций, кроме реакции взаимодействия цианида с примесями в растворе, описанной кинетической моделью потребления цианида. Используется модель сжимающегося ядра, концентрация цианида избыточна, а система находится в псевдостационарном состоянии. Реакция цианирования золота рассматривается как реакция, протекающая на поверхности частицы. Также принято, что скорость реакции зависит от количества непрореагировавшего золота. Концентрация золота представляет собой разность между действующей концентрацией золота и остатком непрореагировавшего золота после бесконечного времени выщелачивания. Изменение концентрации золота можно определить следующим уравнением:

$$dC_{Au}/dt = -r_1 A_i. \quad (2)$$

Скорость растворения золота при цианировании

$$r_1 = K_1 (C_{CN^-})^{n11} (C_{O_2})^{n11} (C_{Au} - C_{Au\,inf})^{n13}. \quad (3)$$

Реакция взаимодействия цианида с различными примесями в растворе описана кинетической моделью потребления цианида:

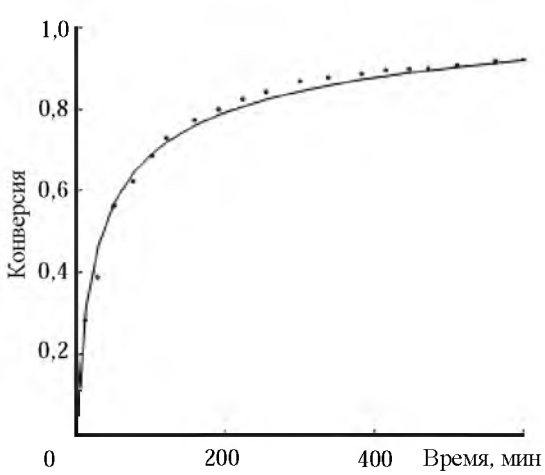
$$dC_{CN^-}/dt = -r_2 A_i; \quad (4)$$

$$r_2 = K_2 C_{CN^-}^{n21} C_{O_2}^{n22}. \quad (5)$$

В соответствии с моделью сжимающегося ядра реагирующая поверхность уменьшается по мере проникновения реагента глубже в слои частицы концентрата. Следовательно, активная площадь поверхности частицы постоянно уменьшается по мере протекания реакции.

Расчет параметров модели. Модели имеют следующие параметры: полная константа скорости реакций для растворения золота и расхода цианида соответственно – K_1 и K_2, порядки реакции растворения золота для цианида – n_{11}, для кислорода – n_{12}, для золота – n_{13}. Реакции расхода для цианида – n_{21}, для кислорода – n_{22}. Эти параметры взяты из литературы [8], они были рассчитаны с помощью компьютерной программы Modest и получены путем приближения модели к экспериментальным данным, взятым из опубликованных статей [1,3]. Кинетические параметры модели с использованием программы ReactOp для периодического процесса первого из пяти экспериментов: $\ln(K_1)$ = 20,5 мин; E_1 = 15 кДж/моль; n_{13} = = 1,87; n_{H2O} = 2; n_{11} = 0,52; n_{12} = 0,36; $\ln K_2$ = = 20,7 мин; E_2, = 15 кДж/моль; n_{21} = 1,12; n_{22} = 0,2.

Результаты. Были получены параметры модели для уравнений (3) и (5), проведено моделирование. Расчетные кривые, полученные в результате решения уравнений модели с найденными значениями кинетических констант, достаточно хорошо описывают экспериментальные данные (см.рисунок). По-видимому, выщелачивание золота также зависит от количества частиц золота в концентрате. Результаты показывают, что выщелачивание золота зависит от концентраций цианида и кислорода. В полученных уравнениях скорости степень зависимости скорости выщелачивания от этих концентраций очевидна: скорость выщелачивания более чувствительна к



Результаты моделирования периодического процесса выщелачивания золота (сплошная линия – результаты моделирования, точки – экспериментальные данные)

концентрации цианида, чем к концентрации кислорода. Практика показывает, что полностью золото из частиц экстрагировать невозможно. Это означает, что в частицах остается часть золота, не подверженная к извлечению. Поэтому в модели концентрация золота не может рассматриваться как постоянная, и концентрация золота определяется как разность между текущей концентрацией и неизвлекаемым остатком. Кроме того, уравнения скорости показывают, что непрерывно уменьшающаяся площадь реагирующей поверхности имеет важный эффект для выщелачивания золота. Поэтому те уравнения, в которых площадь реагирующей поверхности принята постоянной или отсутствует, не могут полноценно описывать выщелачивание золота. Все параметры определены с небольшой вероятностью разброса и не имеют рассогласования. Результаты показывают, что внутренняя диффузия имеет незначительное влияние на скорость выщелачивания. Поэтому в данном случае скорость выщелачивания контролируется кинетикой поверхностной реакции.

Выводы

Для моделирования процесса цианирования золота была разработана математическая модель сжимающегося ядра.

Параметры моделей выщелачивания золота были рассчитаны на основании экспериментальных данных, опубликованных в литературе, с использованием компьютерной программы ReactOp. Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными подтверждает адекватность разработанной модели и возможность ее использования для моделирования промышленного процесса цианирования при условиях, обеспечивающих выполнение принятых допущений. С помощью разработанной модели было исследовано влияние параметров выщелачивания: концентрации растворенного кислорода, цианида и разности текущей концентрации золота к остатку золота после определенного времени выщелачивания. Модель учитывает порядки реакции по золоту (около 2), цианиду (около 1), размер частиц руды и давление воздуха. Очевидно, что разработка единой модели для выщелачивания золота сталкивается со сложным влиянием природы руды в целом. Тем не менее изученная модель имеет некоторые ограничения, обусловленные тем, что не рассматривались побочные реакции и сопротивления массопереноса твердое – жидкое.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ling P., Papangelakis V.G., Argyropoulos S.A. et al.* An Improved Rate Equation for Cyanidation of a Gold Ore // Canadian Metallurgical Quarterly. 1996. Vol. 35. N 3.

2. *Kondos P.D., Deschênes G., Morrison R.M.* Process Optimization Studies in Gold Cyanidation // Hydrometallurgy. 1995. Vol 39.

3. *de Andrade Lima, L.R.P., Hodouin D.* A Lumped Kinetic Model for Gold Ore Cyanidation // Hydrometallurg. 2005. Vol. 79.

4. *Crundwell F.K., Godorr S.A.* A Mathematical Model of the Leaching of Gold in Cyanide Solutions // Hydrometallurgy. 1997. Vol. 44.

5. *Marsden J., House I.* The Chemistry of Gold Extraction // West Sussex, England: Ellis Horwood. 1992.

6. *Senanayake G.* Kinetics and Reaction Mechanism of Gold Cyanidation: Surface Reaction Model via Au(I)-OH-CN Complexes // Hydrometallurgy. Vol. 80.

7. *Srithammavu, W.* Modeling of gold cyanidation. Master's Thesis. Lappeenranta. Lappeenranta University of Technology.

8. *Srithammavut W., Luukkanen S., Laari A. et al.* Kinetic Modelling of Gold Leaching and Cyanide Consumption in Intensive Cyanidation of Refractory Gold Concentrate // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. 2011. Vol. 46. N 2.