УДК 669.2

**Ю.В.ШАРИКОВ**, *д-р техн. наук, профессор, yvshar@mail.ru*
**Н.А.КАРАСТЕЛЕВ**, *магистрант, rus.nick@mail.ru*
*Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург*

**Yu.V.SHARICOV**, *Dr. in eng. sc., professor, yvshar@mail.ru*
**N.A.KARASTELEV**, *undergraduate student, rus.nick@mail.ru*
*National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg*

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД В КАСКАДЕ РЕАКТОРОВ ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Рассмотрен способ вскрытия упорных сульфидных руд путем автоклавного окисления золотосодержащего сырья. Исследованы основные окислительные процессы, предложено математическое описание процесса окисления сульфидов в гетерогенной системе жидкое – твердое, с использованием программы ReactOp решена обратная задача – определение кинетических параметров ($E$ = 112 кДж/моль, ln($K$) = 20 м/с) по экспериментальным данным. На основе определенных параметров составлена и исследована модель каскада аппаратов идеального перемешивания.

***Ключевые слова***: окисление сульфидных руд, извлечение благородных металлов, моделирование процесса окисления, каскад аппаратов идеального смешения.

# MODELING OF THE OXIDATION OF SULFIDE ORES WITH THE AID OF A CASCADE OF CONTINUOUS STIRRED-TANK REACTORS

The method of recovery the refractory sulfide ores with the aid of pressure oxidation was examined. The basic processes of oxidation was discovered and the mathematical description of the process of sulfide oxidation in a heterogeneous system, the liquid – solid, was suggested. The ReactOp allowed to solve inverse problem – determination of kinetic parameters ($E$ = 112 kJ/mol, ln($K$) = 20 m/s) from the experimental data. On the basis of defined parameters is made and investigated the cascade of continuous stirred-tank reactors.

***Key words***: pressure oxidation of sulfide ores, extraction of precious metals, modeling the oxidation process, a cascade of continuous stirred-tank reactors.

Закономерное уменьшение запасов высокочистых золотосодержащих руд вызывает повышенный интерес к упорному золотосодержащему сырью, составляющему, по оценкам экспертов, около 30 % от мировых запасов золота в недрах. Как правило, упорные руды содержат значительное количество пирита ($FeS_2$) или арсенопирита (FeAsS) в качестве основных сульфидов, поэтому извлечение благородных металлов по традиционной схеме (цианирование) малоэффективно. Одним из перспективных способов извлечения золота и серебра, применимых к данному роду сырья, является метод гидрометаллургического автоклавного окисления сульфидных концентратов в кислой среде, который обеспечивает высокую скорость химических реакций, окисление сульфидов и перевод мышьяка в нетоксичные продукты.

На данный момент существует ряд публикаций, которые по ряду проведенных опытов рассматривают кинетику процесса окисления в автоклавных установках, а также предлагают эмпирически найденную зависимость степени конверсии основных

сульфидов от времени протекания процесса. Однако расчет такого рода процесса предполагает учет кинетики и теплового баланса в трехфазной системе (выбор объема реактора и его секционирование) и поддержания оптимального автотермического режима при заданной производительности (учет входного потока, температуры и давления кислорода). Исследовать взаимосвязь перечисленных факторов нам позволило предварительное моделирование процесса в программном комплексе ReactOp (Reactor Optimization – инструмент для оценки кинетики и оптимизации химических реакторов).

Этапы моделирования процесса окисления, протекающего в многостадийном реакторе, предполагают проведение кинетического анализа основных реакций и принятие допущений о структуре потока. Отправными данными для работы послужили результаты исследования процесса окисления в проточном автоклаве, рассмотренные в работах [2, 3]. Объект исследования (рис.1) представлен проточным многостадийным реактором, входными потоками которого являются концентрат целевой руды и барботирующий сквозь суспензию воздух.

Образованная в реакционном пространстве гетерогенная система газ – твердое вещество – жидкость описывается следующими основными процессами:

1. Окисление сульфидных материалов:

$$2FeS_{2(тв)} + 7O_{2(жид)} + 2H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow 2Fe^{2+}{}_{(жид)} + 4HSO_4^-{}_{(жид)};$$

$$4FeAsS_{(тв)} + 13O_{2(жид)} + 6H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 4H_3AsO_4 + 4Fe^{2+}{}_{(жид)} + 4SO_4^{2-}{}_{(жид)}.$$

2. Дальнейшее окисление $Fe^{2+}$ до $Fe^{3+}$ в жидкой фазе:

$$2Fe^{2+} + 1/2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O.$$

Кроме этого, учитывается перенос газообразного кислорода в жидкую фазу:

$$O_{2(газ)} \rightarrow O_{2(жид)}.$$

Для некаталитических реакций твердых частиц, окруженных жидкостью, предложены две простые идеализированные модели: квазигомогенная и частицы с уменьшающимся ядром [1]. Последняя в большинстве случаев достаточно хорошо описывает действительную картину явления, поэтому при составлении кинетических уравнений процесса будем исходить из этой модели. При этом скорости массопередачи кислорода (газообразный кислород мгновенно растворяется по всему объему), внешней и внутренней диффузии жидкого реагента к поверхности твердой частицы превосходят скорость протекания химической реакции на поверхности непрореагировавшего ядра. Рассмотрим математическую модель частицы с уменьшающейся поверхностью реакции на при-

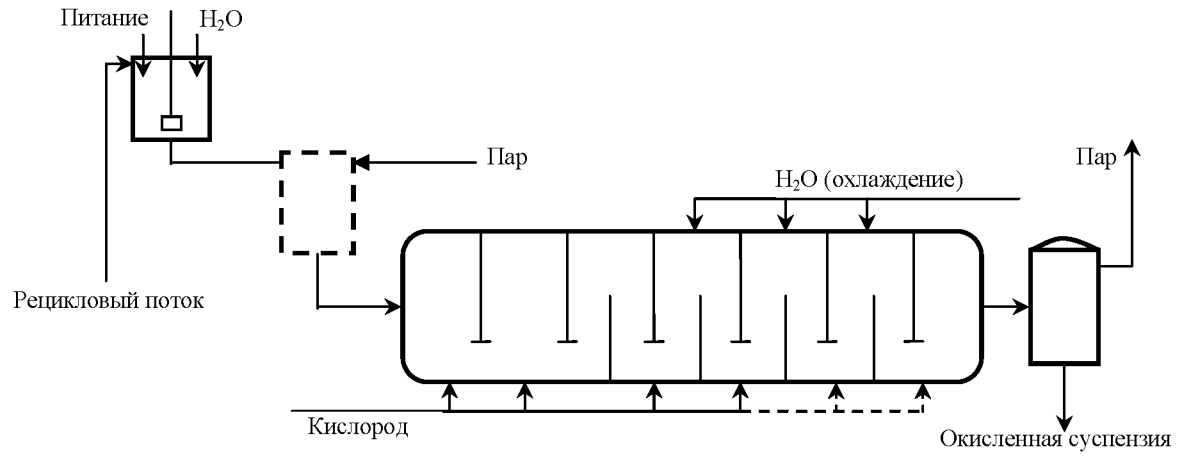



Рис.1. Схема стадии окисления сульфидных руд в многостадийном горизонтальном автоклаве

мере растворения одиночной частицы [4]. Приняв за лимитирующую стадию процесса поверхностную химическую реакцию, в соответствии с закономерностями гетерогенной кинетики, уравнение скорости растворения одиночной частицы запишем в виде

$$-\frac{dM_{\text{тв.ч}}}{dt} = kAC_{\text{ж}},$$

где $t$ – время, с; $A$ – поверхность частицы, м$^2$; $C_{\text{ж}}$ – концентрация жидкого реагента вблизи поверхности, кмоль/м$^3$; $M_{\text{тв.ч}}$ – молекулярная масса растворяющейся частицы, кг/кмоль; $k$ – константа скорости гетерогенной реакции, м/с.

Поверхность сферической частицы можно выразить через массу следующим образом:

$$A = 4\pi\left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{2}{3}} M_{\text{тв.ч}}^{\frac{2}{3}},$$

$$A = M_{\text{тв.ч}}^{\frac{2}{3}}.$$

Тогда, приняв

$$C_{\text{ж}} = P_{O_2} K,$$

где $K$ – коэффициент пропорциональности (константа Генри); $P_{O_2}$ – парциальное давление кислорода в воздухе, атм, уравнение, описывающее скорость растворения твердой частицы пирита, запишем в виде

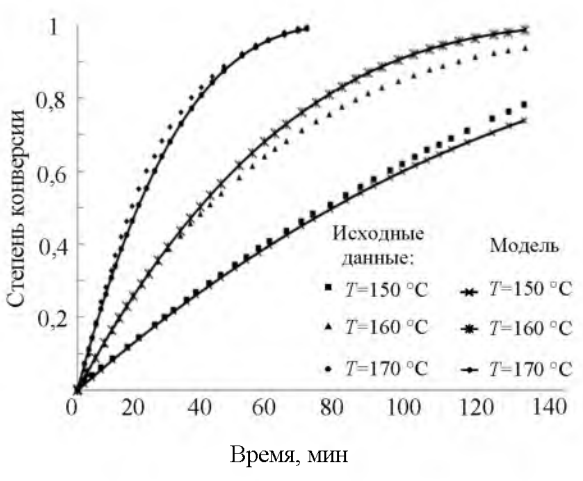



Рис.2. Степень конверсии сульфидов по исходным данным и результатам моделирования

$$-\frac{dM_{\text{тв.ч}}}{dt} = kM_{\text{тв.ч}}^{\frac{2}{3}}\left(\frac{P_{O_2}}{r_0}\right),$$

где $r_0$– радиус частицы в начальный момент времени, м.

Константа скорости гетерогенной реакции, как правило, определяется опытным путем. Исходные данные, описывающие степень конверсии пирита при $P_{O_2} = 1013$ кПа, приведены согласно [3]. Решение обратных задач – отыскание неизвестных параметров модели на основе данных о ряде проведенных опытов – значительно упрощает программный пакет ReactOp [1]. Точность построенной модели иллюстрирует рис.2, на котором приведен сравнительный анализ исходных данных с результатами, полученными при моделировании процесса.

Полученное математическое описание процесса окисления легло в основу создания проточной модели аппарата идеального смешения, однако полное представление о динамике процесса в многокамерном автоклаве отражает модель каскада реакторов идеального смешения. Последняя представляет собой несколько последовательно соединенных проточных реакторов (секций) идеального смешения, для каждого из которых принят ряд допущений: в результате интенсивного перемешивания устанавливаются абсолютно одинаковые условия в любой точке реактора; каждый последующий реактор не оказывает влияние на предшествующий. В качестве примера такой модели рассматривают не только систему последовательно расположенных отдельных аппаратов, но и проточный реактор, тем или иным образом разделенный внутри на секции, в каждой из которых осуществляется перемешивание реакционной смеси. Таким образом, многокамерный горизонтальный автоклав достаточно близок к математическому описанию каскада реакторов идеального смешения.

Программный пакет ReactOp позволяет создавать подобного рода последовательные серии ранее определенных моделей аппаратов, что даст возможность использовать найденную модель идеального перемешивания для исследования изменения степени конверсии по объему автоклава, а также подобрать оптимальный объем для каждой секции.

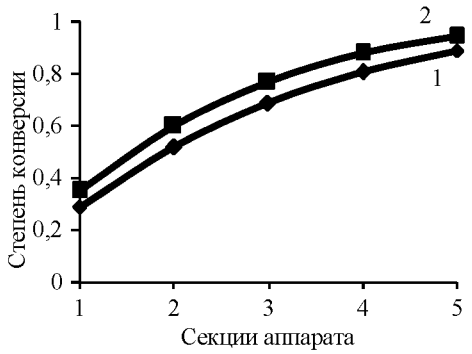



Рис.3. Степень превращения сульфидов по секциям аппарата при разном давлении кислорода
1 – 8 атм; 2 – 10 атм

Параметры каскада аппаратов идеального смешения: общий объем автоклава – 26 м$^3$; количество секций – 5; объем секции реактора ($V_{CSTR,u} = V_{CSTR}/6$) – 4,33 м$^3$; расход питания – 0,2 м$^3$/мин; давление кислорода – 10 атм.

В результате моделирования процесса заданная степень превращения достигается при суммарном объеме аппарата $V_{CSTR} = 26$ м$^3$. График, отражающий степень превращения пирита по каждой из стадий каскада при разном давлении кислорода, представлен на рис.3. Видно, что увеличение содержания кислорода заметно влияет на степень превращения, тогда как дальнейшее увеличение объема секции не дает значительного преимущества при том же расходе, а значит, и времени пребывания.

Этапы исследования процесса окисления сульфидных руд позволили последовательно разработать моделирование процесса окисления сульфидных руд в каскаде аппаратов идеального перемешивания. Данные стадии включали: математическое описание процесса окисления сульфидов в гетерогенной системе жидкое – твердое; определение кинетических параметров реакции окисления путем решения обратной задачи (для 1-й реакции $E = 112$ кДж/моль, $\ln(K) = 20$ м/с). На основе этого получена модель аппарата идеального смешения; исследован каскад аппаратов идеального смешения. Таким образом, процесс моделирования позволил составить более полное представление о динамике процесса и выявить ключевые факторы, влияющие на скорость процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Шариков Ю.В.* Моделирование систем. Методы численной реализации математических моделей / Ю.В.Шариков, И.Н.Белоглазов. СПб, 2012.

2. *Papangelakis V.G., Demopoulos G.P.* On the attainment of stable autothermal operation in continuous pressure leaching reactors // Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, December 12, 1991.

3. *Papangelakis V G., Demopoulos G.P.* Acid pressure oxidation of pyrite: reaction kinetics // Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, December 3, 1990.

4. *Levenspiel O.* Chemical reaction engineering // Department of Chemical Engineering Oregon State University. 1999.

## REFERENCES

1 *Sharikov U.V., Beloglazov I.N.* Modeling of systems. Methods of numerical implementation of mathematical models // Saint Petersburg State Mining University. Saint Petersburg, 2012.

2. *Papangelakis V.G., Demopoulos G.P.* On the attainment of stable autothermal operation in continuous pressure leaching reactors // Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, December 12, 1991.

3. *Papangelakis V G., Demopoulos G.P.* Acid pressure oxidation of pyrite: reaction kinetics // Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, December 3, 1990.

4. *Levenspiel O.* Chemical reaction engineering // Department of Chemical Engineering Oregon State University. 1999.