

УДК 669.213

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ПРОЦЕССА АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ УПОРНОГО СУЛЬФИДНОГО ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА

<sup>1</sup>Богинская А.С., <sup>2</sup>Маркелов А.В., <sup>2</sup>Шнеерсон Я.М., <sup>1</sup>Петров Г.В.

<sup>1</sup>Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, e-mail: boginskaya\_as@mail.ru;

<sup>2</sup>ООО «НИЦ Гидрометаллургия», Санкт-Петербург, e-mail: Markelov@gidrometall.ru

Представлены результаты лабораторных кинетических опытов по автоклавному окислению упорного сульфидного золотосодержащего флотоконцентрата. Выбран оптимальный режим проведения автоклавного окисления для данного материала – температура 225 °С и парциальное давление кислорода 7 бар. По результатам опытов по модели кинетической функции, основанной на зависимости доли нерастворившегося компонента от относительного времени, рассчитаны кинетические характеристики, кажущийся порядок реакции при температуре 225 °С составил 0,87, кажущаяся энергия активации составила 74,6 кДж/моль. Полученные данные с использованием программного приложения дали возможность рассчитать основные показатели проведения опыта в полупромышленном масштабе – отношение ж:т по секциям, тепло химических реакций, долю нерастворившего компонента, парциальное давление кислорода, количество тепла, пошедшее на нагрев оборотного раствора и охлаждающей воды, количество тепла, пошедшее на испарение воды или выделившееся при конденсации. Результаты полупромышленных испытаний подтвердили корректность расчета с помощью модели.

**Ключевые слова:** математическое моделирование, автоклавное окисление, упорные руды, кинетическая функция

## APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELING FOR CALCULATION OF AUTOCLAVE LEACHING PROCESS OF REFRACTORY SULFIDE AURIFEROUS FLOTATION CONCENTRATE

<sup>1</sup>Boginskaya A.S., <sup>2</sup>Markelov A.V., <sup>2</sup>Shneerson Y.M., <sup>1</sup>Petrov G.V.

<sup>1</sup>National mineral resources university (University of mines), St.Petersburg, e-mail: boginskaya\_as@mail.ru;

<sup>2</sup>S&R Center Hydrometallurgy, St.Petersburg, e-mail: Markelov@gidrometall.ru

Some laboratory kinetics experiments of autoclave oxidative leaching of refractory sulfide auriferous flotation concentrate have been carried out. The optimal conditions of such process is temperature of 225 °C and partial oxygen pressure of 7 bar. From the results of these experiments by using the model of kinetic function, the kinetic characteristics were calculated. The kinetic function is based on dependence between percentage of insoluble component and relative time. The order of the reaction is 0,87 at a temperature 225 °C, energy of activation is 74,6 kJ/mol. These data was used for calculation of basic parameters of the experiment in pilot scale such as liquid:solid ratio, the heat of chemical reactions, percentage of insoluble component. Results of pilot experiment confirmed the correctness of the calculation by using model.

**Keywords:** mathematical modeling, autoclave oxidation, refractory, ores, kinetic function

В ресурсной базе современной золото-добывающей промышленности заметное место занимают упорные руды, которые характеризуются недостаточным извлечением золота при традиционных условиях цианидного выщелачивания. Золото в таких рудах находится в состоянии тонкой диспергации в сульфидных минералах, чаще всего в пирите и арсенопирите. Помимо этого, часть сульфидных руд содержит «активный» углерод, сорбирующий золото на стадии цианирования (явление прег-роббинга), что также отрицательно влияет на показатели извлечения золота. Доля руд, содержащих упорное золото, составляет более 30% от общих запасов золота в мире. Переработка упорных руд для повышения извлечения на цианировании предполагает предварительную обработку.

Автоклавное окислительное выщелачивание является эффективным способом вскрытия упорного золотосодержащего сырья. Технологическая схема переработки включает в себя предварительную декарбонизацию исходного флотоконцентрата, непосредственно автоклавное окисление, обезвоживание окисленной пульпы, нейтрализацию кека с последующим цианированием. Результаты лабораторного исследования материала, а также математическое моделирование процесса служат основанием для алгоритма проведения опытов в полупромышленном масштабе [4]. В данной работе рассматривается автоклавное окисление золотосульфидного флотоконцентрата в лабораторном масштабе, определение кинетических характеристик, построение математической модели процесса, апробация ее в полупромышленном масштабе.

### Лабораторные исследования

Исходный материал представлял собой сульфидный флотоконцентрат. Химический состав материала: Fe – 30,5%, S<sub>общ</sub> – 33,9%, S (SO<sub>4</sub>) – 0,2%, S<sub>2</sub> – 33,7%, As – 0,4%, Au – 66,3 г/т. Предварительные расчеты свидетельствуют, что опробованный флотоконцентрат содержит сульфидной серы в количестве, достаточном для промышленной реализации выщелачивания в автогенном режиме.

Лабораторные опыты проводили в титановом автоклаве фирмы Buchi Glass Uster

(Швейцария) объемом 1,1 литра. В автоклав загружали навеску концентрата и расчетное количество воды. После разогрева до заданной температуры в автоклав подавали кислород и начинали отсчет времени. В процессе опыта непрерывно фиксировался расход кислорода (расходомер фирмы Bronkhorst). Температура, давление и скорость вращения мешалки (800 об/мин) регулировались автоматически. В соответствии с методикой проведения кинетических опытов все опыты по автоклавному выщелачиванию проводили при Ж:Т равном 20.

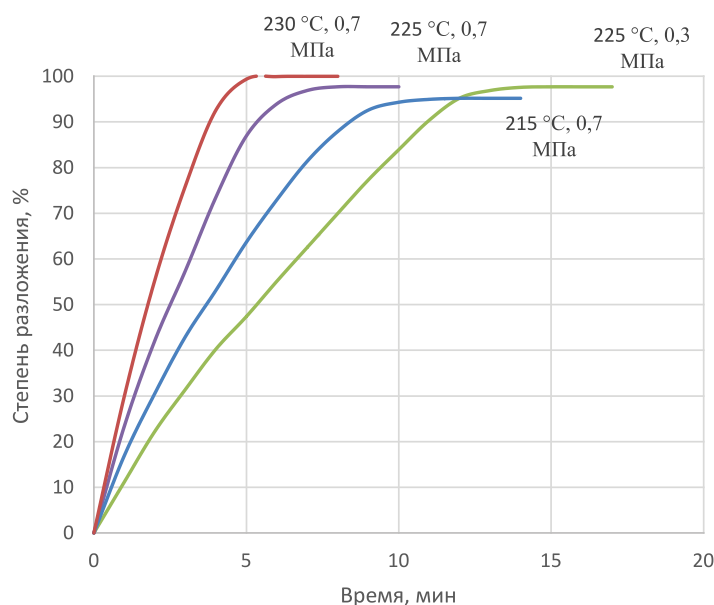


Рис. 1. Кинетика окисления флотоконцентрата при различных параметрах температуры и парциального давления кислорода

В каждом опыте получали зависимости степени окисления материала, которая пропорциональна расходу кислорода, от времени проведения процесса. Примеры таких зависимостей приведены на рис. 1. Результаты выполненных исследований свидетельствуют, что проведение процесса при температуре 225 °C и парциальном давлении кислорода 0,7 МПа обеспечивает быстрое и полное окисление сульфидов (рис. 1).

Следует отметить, что в окислительных автоклавных процессах, где присутствует или образуется элементарная сера, последняя часто вызывает нарушения, связанные с образованием серо-сульфидных гранул. В настоящей работе ни в одном из опытов образования гранул не наблюдалось. Это объясняется проведением автоклавного выщелачивания при температурах выше

200 °C, что, как известно, является наиболее действенным средством предотвращения образования гранул. Таким образом, проведение процесса при температуре 225 °C и парциальном давлении кислорода 0,7 МПа обеспечивает быстрое и полное окисление сульфидов.

### Расчет кинетических характеристик процесса

Результаты лабораторных опытов использовали для построения математической модели, основанной на понятии кинетической функции, то есть зависимости доли нерастворившегося компонента  $\omega$  от безразмерного времени  $x$ , равного отношению продолжительности растворения  $t$  к времени полного (максимально достижимого) растворения  $\tau$  ( $x = t/\tau$ ) [1, 5]:

$$\omega(x) = (1-x)(1+1,14x + 0,971 x^2 - 0,075 x^3 - 1,97x^4). \quad (1)$$

В основу расчета порядков реакции по концентрации активных реагентов и энергии активации положено уравнение:

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{P_0}{P} \right)^{\alpha_0} \cdot \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (2)$$

где  $t$  – время полного растворения меди при температуре  $T$ , парциальном давлении кислорода  $P$ ;  $\tau_0$  – то же при  $T_0, P_0$ ;  $E$  – кажущаяся энергия активации процесса;  $\alpha_0$  – порядок реакции по кислороду;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

$T_0, P_0$  соответствуют «стандартным» условиям, которые выбираются произвольно.

Рассчитанный кажущийся порядок реакции по кислороду для температуры 225 °С составил 0,87. Кажущаяся энергия активации составила 74,6 кДж/моль.

### Математическая модель каскада реакторов

Математическое описание процесса в соответствии с [1] представлено в урав-

$$\omega_i(x) = \frac{1}{a_i} \cdot \exp \left( \frac{x}{a_i} \right) \cdot \int_x^1 \omega_{i-1}(x) \exp \left( -\frac{x}{a_i} \right) dx. \quad (5)$$

Время полного растворения  $\tau_k$  зависит от технологических условий  $k$ -й ступени – температуры  $T_k$  и концентрации активных реагентов  $C_k$  и  $P_{Ek}$  и определяется по уравнениям (1 и 2). Значения  $T_k, C_k$  и  $P_{Ek}$  во всех ступенях каскада изначально неизвестны, так как они связаны с неизвестными величинами  $\mu_k$ .

Связь между  $T_k$  и  $\mu_k$  устанавливается уравнениями теплового баланса, а связь между  $C_k, P_{Ek}$  и  $\mu_k$  – уравнениями материального баланса. Из этого следует, что уравнения теплового и материального балансов должны войти в математическое описание процесса наряду с уравнениями (2), (3), (4) и (5). В модель заложены уравнения, позволяющие учесть влияние конструкции автоклава, интенсивности аэрации, отношения Ж:Т пульпы и температуры на величину скорости абсорбции кислорода раствором.

В настоящее время данная математическая модель оформлена в виде программного продукта для ПК.

С помощью математической модели были проведены расчеты режимов и технологических показателей полупромышленного 4-секционного автоклава в непрерывном режиме. Тепловой баланс в автоклаве регулируется подачей холодной («острой») воды в секции аппарата. Теплообменники в автоклаве отсутствуют из-за возможности образования на их поверхности отложений,

ухудшающих теплообмен. Для обеспечения лучшего теплового баланса первой секции автоклава она имеет двойной объем. В эту секцию подается большее количество окисляющейся твердой фазы и выделяется большее количество тепла. При этом большая доля избыточного тепла расходуется на нагрев исходной пульпы.

$$\mu_k = \frac{1}{a_k} \int_0^1 \omega_{k-1}(x) \exp \left( -\frac{x}{a_k} \right) dx, \quad (3)$$

где  $\omega_{k-1}(x)$  – кинетическая функция материала, покидающего  $(k-1)$ -ую ступень;  $a_k$  – безразмерное среднее время пребывания в  $k$ -й ступени каскада ( $\tau_k$  – время полного растворения в технологических условиях  $k$ -й ступени,  $\Theta_k$  – среднее время пребывания в  $k$ -й ступени):

$$a_k = \frac{\Theta_k}{\tau_k}. \quad (4)$$

Соответствующее уравнение для определения кинетической функции на выходе из  $i$ -й ступени каскада при известной кинетической функции на входе в эту ступень имеет вид:

ухудшающих теплообмен. Для обеспечения лучшего теплового баланса первой секции автоклава она имеет двойной объем. В эту секцию подается большее количество окисляющейся твердой фазы и выделяется большее количество тепла. При этом большая доля избыточного тепла расходуется на нагрев исходной пульпы.

Для расчета автоклавного окисления сульфидного флотоконцентрата были приняты следующие технологические параметры:

- ♦ температура исходной пульпы и острой воды – 20 °С;
- ♦ содержание кислорода в исходном газе – 98 %;
- ♦ степень использования кислорода – 89 %;
- ♦ температура в автоклаве – 225 °С;
- ♦ парциальное давление кислорода – 0,7 МПа;
- ♦ общее давление в автоклаве – 3,25 МПа;
- ♦ исходное – Ж:Т = 1

Производительность автоклава, принятая в опыте, результаты которого представлены ниже, составила 4,76 килограмм в час. Стехиометрический расход кислорода для данного состава концентрата составляет 19,83 моль/кг, суммарный тепловой эффект реакции окисления сульфидов составляет 8706,15 кДж/кг.

Результаты расчета приведены в таблице.

Результаты математического моделирования

Номер ступени	$P_3/P_{O_2}$	$\omega, \%$	$Q_{хим}, \text{ккал/кг}$	$Q_n, \text{ккал/кг}$	$Q_{исп}, \text{ккал/кг}$	Ж:Т	$P_{O_2}, \text{МПа}$
1	0,73	17,3	7204,3	5488,9	633,5	6,03	0,535
2	0,92	6,36	948,6	928,1	16,76	7,1	0,316
3	0,98	1,9	388	254,8	-140,8	7,48	0,443
4	0,99	0,57	116,1	61,2	-41,9	7,57	0,436

Примечания:

$\omega$  – нерастворившаяся доля минералов;  $Q_{хим}$  – тепло химической реакции;  $Q_n$  – количество тепла, пошедшего на нагрев оборотного раствора и охлаждающей воды;  $Q_{исп}$  – количество тепла, пошедшего на испарение воды или выделившегося при конденсации;  $P_{O_2}$  – Парциальное давление кислорода в ступени.

Отношение  $P_3/P_{O_2}$  характеризует область протекания процесса: при  $P_3/P_{O_2}$  близком к 0 скорость лимитируется транспортом кислорода из газовой фазы в объем раствора, при  $P_3/P_{O_2}$  близком к 1 внешне-диффузионные ограничения несущественны. Степень окисления материала равна

100% за вычетом доли нерастворившегося компонента  $\omega$ .

Пилотные испытания

Математическая модель была подтверждена в ходе пилотных испытаний. Аппаратурная схема АПУ представлена на рис. 2 [2].

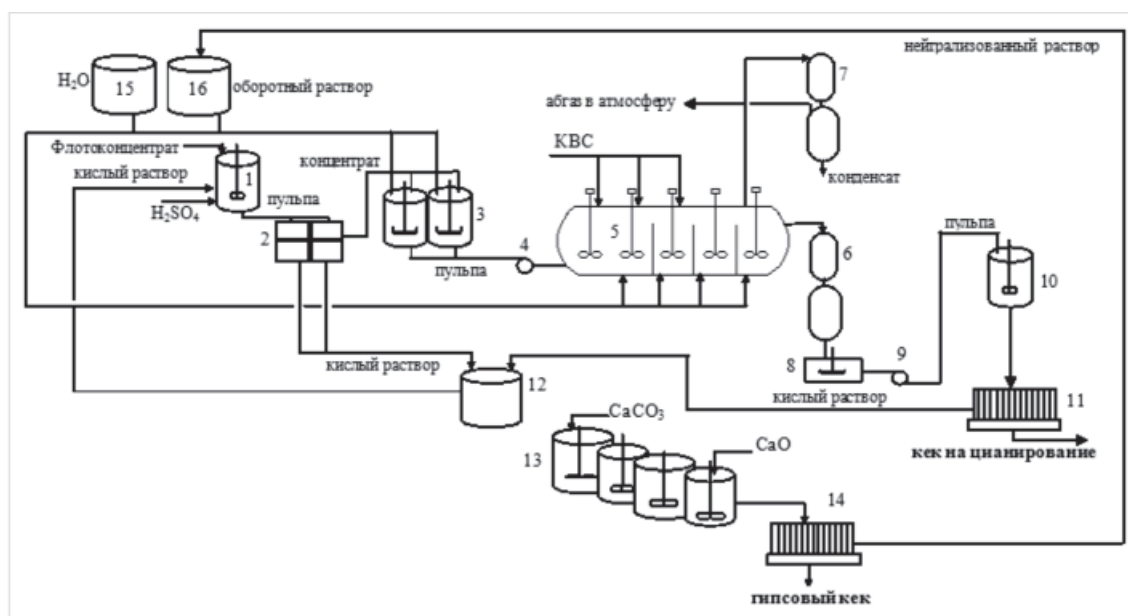


Рис. 2. Схема цепи аппаратов АПУ:

- 1 – реактор кислотной обработки;
- 2 – нутч-фильтры;
- 3 – реакторы репульсации;
- 4 – насос высокого давления;
- 5 – горизонтальный автоклав;
- 6 – сосуды выгрузки пульпы;
- 7 – сосуды выгрузки абгаза;
- 8 – приемник пульпы;
- 9 – насос;
- 10 – реактор кондиционирования;
- 11, 14 – фильтр-пресс;
- 12 – сборник кислых растворов;
- 13 – реакторы нейтрализации растворов;
- 15 – сборник дистиллированной воды;
- 16 – сборник оборотных растворов

Автоклавное выщелачивание, проведенное при указанном выше режиме, обеспечивает высокую степень окисления сульфидов. Автоклавные остатки содержали  $< 0,9\% Ss_2$ . По результатам химического анализа твердых остатков строилась зависимость окисления серы по секциям каскада, которая потом сравнивалась с модельными

данными. На рис. 3 приведена графическая зависимость степени окисления сульфидов по секциям.

Из представленных выше рисунков видно, что результаты расчетов с применением математической модели достаточно хорошо совпадают с реальной степенью окисления сульфидов в ходе непрерывного процесса.

Небольшие отклонения связаны с недостаточной точностью фазового анализа сульфидной серы в кеках выщелачивания.

Таким образом, математическое моделирование автоклавного окисления золотосодержащего сульфидного концентрата позволяет вполне надежно и корректно перенести результаты лабораторного эксперимента на более представительный масштаб (полупромышленный, промышленный) технологии. Одновременно появляется воз-

можность определить основные показатели операции (технологической схемы) в зависимости от параметров, типа или конструкции аппарата, оптимизировать процесс, обеспечить базу для разработки алгоритма автоматической системы управления. В итоге существенно сокращаются продолжительность, объем и затраты на проведение научно-исследовательских, проектных и конструкторских работ, повышается надежность полученных результатов [3].

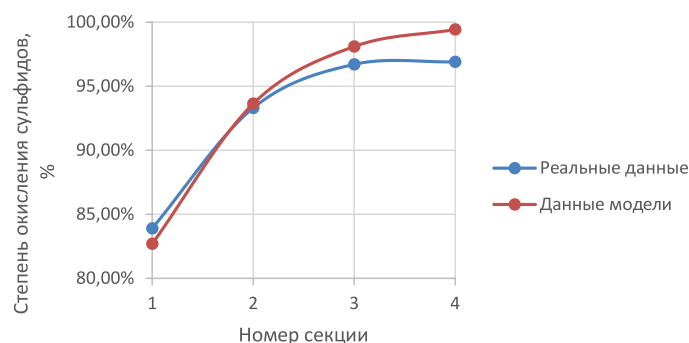


Рис. 3. Сравнение модели и реальных данных

### Список литературы

1. Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. – Л.: Химия, 1971.
2. Лях С.И., Клементьев М.В., Шнеерсон Я.М. Автоклавная пилотная установка для проведения полупромышленных испытаний по окислению сульфидных флотационных концентратов золотосодержащих руд // Цветные металлы 2012: сборник докладов четвертого международного конгресса. – Красноярск, 2012. – С. 584–589.
3. Набойченко С.С., Шнеерсон Я.М. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Т. 3. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009.
4. Шнеерсон Я.М., Жунусов М.Т., Чугаев Л.В., Маркелов А.В., Дроздов С.В. Комплексная технология переработки золотосодержащих концентратов: биовыщелачивание и автоклавное доокисление. // Цветные металлы 2012: сборник докладов четвертого международного конгресса. – Красноярск, 2012. – С. 576–583.
5. Zhmarin E.E. Mathematical modeling of continuous leaching process in reactor train. In the Proceedings of the 8th International Conference on Environment and Mineral Processing, June 24–26, 2004. VSB – TU OSTRAVA, Czech Republic.
6. Vlgdorzhik E.M., Sheynin A.B. Matematicheskoe modelirovanie nepreryvnykh protsessov rastvorenija[Mathematical modeling of the continuous processes of dissolution]. – L.: Khimiya, 1971.
7. Lyakh S.I., Clementyev M.V., Shneerson Ya.M. Autoclave pilot facility for pilot tests on oxidation of sulfide flotation concentrated products of gold-containing ores. – Krasnoyarsk, 2012. – P. 424–428.
8. Naboychenko S.S., Shneerson Ya.M. Avtoklavnaya gidrometallurgiya tsvetnykh metallov[Autoclave hydrometallurgy of non-ferrous metals]. – Ekaterinburg, 2009.
9. Shnttrson Ya.M., Zhunusov M.T., Chugaev L.V., Markelov A., Drozdov S. Complete technology for processing gold-bearing concentrates: bioleaching and additional autoclave oxidation. – Krasnoyarsk, 2012. – P. 417–423.
10. Zhmarin E.E. Mathematical modeling of continuous leaching process in reactor train. In the Proceedings of the 8th International Conference on Environment and Mineral Processing, June 24–26, 2004. VSB – TU OSTRAVA, Czech Republic.

### References

1. Vlgdorzhik E.M., Sheynin A.B. Matematicheskoe modelirovanie nepreryvnykh protsessov rastvorenija. L.: Himija, 1971.
2. Ljakh S.I., Klement'ev M.V., Shneerson Ja.M. Avtoklavnaya pilotnaja ustanovka dlja provedenija polupromyshlennykh ispytaniy po okisleniju sul'fidnykh flotacionnykh koncentratov zolotosoderzhashhih rud // Cvetnye metally 2012: sbornik

dokladov chetvertogo mezhdunarodnogo kongressa. Krasnojarsk, 2012. pp. 584–589.

3. Naboychenko S.S., Shneerson Ja.M. Avtoklavnaya gidrometallurgija cvetnyh metallov. T. 3. Ekaterinburg: GOU VPO UGTU-ŪPI, 2009.

4. Shneerson Ja.M., Zhunusov M.T., Chugaev L.V., Markelov A.V., Drozdov S.V. Kompleksnaja tehnologija pererabotki zolotosoderzhashhih koncentratov: biovyshchelachivanie i avtoklavnoe dookislenie. // Cvetnye metally 2012: sbornik dokladov chetvertogo mezhdunarodnogo kongressa. Krasnojarsk, 2012. pp. 576–583.

5. Zhmarin E.E. Mathematical modeling of continuous leaching process in reactor train. In the Proceedings of the 8th International Conference on Environment and Mineral Processing, June 24–26, 2004. VSB TU OSTRAVA, Czech Republic.

6. Vlgdorzhik E.M., Sheynin A.B. Matematicheskoe modelirovanie nepreryvnykh protsessov rastvorenija[Mathematical modeling of the continuous processes of dissolution]. L.: Khimiya, 1971.

7. Ljakh S.I., Clementyev M.V., Shneerson Ja.M. Autoclave pilot facility for pilot tests on oxidation of sulfide flotation concentrated products of gold-containing ores. Krasnojarsk, 2012. pp. 424–428.

8. Naboychenko S.S., Shneerson Ja.M. Avtoklavnaya gidrometallurgija tsvetnykh metallov[Autoclave hydrometallurgy of non-ferrous metals]. Ekaterinburg, 2009.

9. Shnttrson Ja.M., Zhunusov M.T., Chugaev L.V., Markelov A., Drozdov S. Complete technology for processing gold-bearing concentrates: bioleaching and additional autoclave oxidation. Krasnojarsk, 2012. pp. 417–423.

10. Zhmarin E.E. Mathematical modeling of continuous leaching process in reactor train. In the Proceedings of the 8th International Conference on Environment and Mineral Processing, June 24–26, 2004. VSB TU OSTRAVA, Czech Republic.

### Рецензенты:

Черемисина О.В., д.т.н., профессор кафедры общей и физической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Министерство образования и науки Российской Федерации, г. Санкт-Петербург;

Бричкин В.Н., д.т.н., заведующий кафедрой металлургии, ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Министерство образования и науки Российской Федерации, г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 06.03.2014.