

УДК 622.775

Ю.И. Рубцов, Ю.Н. Резник, А.Д. Федотов

**К ОБОСНОВАНИЮ ЭМПИРИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ
КИНЕТИКИ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА
ИЗ ОКИСЛЕННЫХ РУД**

Общий характер временной зависимости выщелачивания золота при его кучном выщелачивании известен. Это выполаживающая кривая с разным уклоном в начальной стадии выщелачивания, который характеризует начальную скорость процесса. Для качественной оценки скорости выщелачивания золота можно воспользоваться известным уравнением для гетерогенных процессов [1, 2],

$$dX/dt = k(1-X), \quad (1)$$

согласно которому количество золота, вступающее в реакцию пропорционально количеству непрореагированного золота. Принципиально это так, но процесс кучного выщелачивания золота осложняется многими естественными и технологическими факторами. К естественным факторам относятся геологические условия формирования золотосодержащих месторождений, форма нахождения золота в руде, прочность вмещающих руд, изменяющаяся с глубиной залегания, криогенное воздействие и так далее. К технологическим факторам следует отнести крупность дробления руды, количество свободного и частично вскрытого золота, концентрацию реагентов (цианида натрия и кислорода) в растворе, режим орошения, длительность выщелачивания, концен-

трацию цианида золота в продукционных растворах. На полноту извлечения золота оказывают влияние плотные поверхностные пленки адсорбционного характера, переходящие в видимые пленки, в случае наличия в растворе химических соединений меди, мышьяка, сурьмы и других элементов.

Кучное выщелачивание рекомендуется прежде всего для менее упорных окисленных кварцитовых руд. В данной работе рассматривается кинетика выщелачивания золота из окисленных, полуокисленных и сульфидных руд. Оценка применимости уравнений кинетики наиболее полно рассмотрена для окисленной руды месторождения "Погромное". Обрабатывались экспериментальные данные выборки из 17 исследований [3]. Эксперименты и опытно-полевые испытания проведены в разных условиях выщелачивания золота из окомкованной дробленой руды: на воздухе в условиях капельного и поршневого режима орошения, с накислороживанием растворов, с частичным или полным вводом цианида натрия при окомковании руды, после криогенного воздействия на хвосты цианирования или руду, добытую с разной глубины залегания. В последующем, с целью краткости изложения, приво-

дятся ссылки на одни и те же исследования из указанной выборки.

Прежде всего, необходимо определить, какая форма кинетики наиболее приемлема для описания процесса кучного выщелачивания золота – обычная (дифференциальная) или интегральная [4]. Скорость выщелачивания золота определяли как $V_{\text{Au эксп}} = -\Delta \varepsilon_{\text{Au эксп}} / \Delta t$, где $\Delta \varepsilon_{\text{Au}}$ – приращение степени извлечения золота (доли единицы) за продолжительность выщелачивания Δt (сутки). Согласно уравнению (1) зависимость изменения $V_{\text{Au эксп}}$ от $(1-X)$ должна быть линейной, но в связи со сложным характером выщелачивания золота, это можно констатировать далеко не ко всем исследованиям (рис. 1). Для выборки из 17 исследований величина КОРРЕЛ, характеризующая сопоставимость данных по $V_{\text{Au эксп}}$ и $V_{\text{Au рассч}}$ по уравнению (1), невысокая – 0,715. Анализ экспериментальных данных указывает на то, что скорость выщелачивания золота в каждом отдельно взятом исследовании изменяется по-разному и зависит от многих факторов.

Примеры обработки экспериментальных данных по интегральному уравнению кинетики (2) представлены на рис. 2.

$$X = 1 - e^{-kt} \quad (2)$$

Соответствующее среднее значение КОРРЕЛ для 17 исследований составило 0,9733.

Интегральная форма отражения кинетики кучного выщелачивания золота более приемлема для восприятия, чем дифференциальная. Корреляция между расчетной степенью выщелачивания золота и общей продолжительности процесса указывает на значимость фактора времени.

Недостатком уравнения (2) является завышение степени выщелачивания

золота ($X_{\text{Au эксп}}$), которая в заключительной стадии процесса достигала 5–15 %, а для одного исследования – 30 %. Именно по этой причине уравнение (2) не представляло особой значимости для описания кинетики кучного выщелачивания золота.

Известны рекомендации по использованию эмпирических уравнений для более точного отражения кинетики сложных процессов, к которым следует отнести логарифмическое интегральное уравнение кинетики (3), в котором авторы учли фактор времени в виде логарифмического выражения $\ln 1/t \cdot (1/(1-1/t))$.

$$\varepsilon_{\text{Auрасч}} = k \cdot \ln(1/t \cdot (1/(1-1/t))) + b. \quad (3)$$

Примеры обработки данных исследований представлены на рис. 3. Согласно уравнению (3), расчетные данные по степени выщелачивания золота удовлетворительно согласовывались с экспериментальными. Существенным недостатком уравнения (3) по сравнению с (1) является наличие дополнительной постоянной b , которая не коррелировалась с константой выщелачивания k (рис. 4), то есть не являлась функцией физико-химических и технологических параметров кучного выщелачивания золота.

Таким образом, уравнение (3) хотя и подтверждало важность фактора времени и описывало в каждом отдельном случае процесс, но не обладало свойством общности и, вследствие этого обстоятельства, не могло принципиально использоваться для оценки кинетики кучного выщелачивания золота.

В последующем разработку уравнения кинетики связывали с влиянием диффузионного фактора. При этом предполагалось, что диффузия кислорода тормозит реакцию, поскольку концентрация цианида натрия в рас-

творе, направляемом на выщелачивание золота, намного превышала стехиометрически необходимое количество. Концентрацию кислорода на поверхности золотин приняли равной 0.

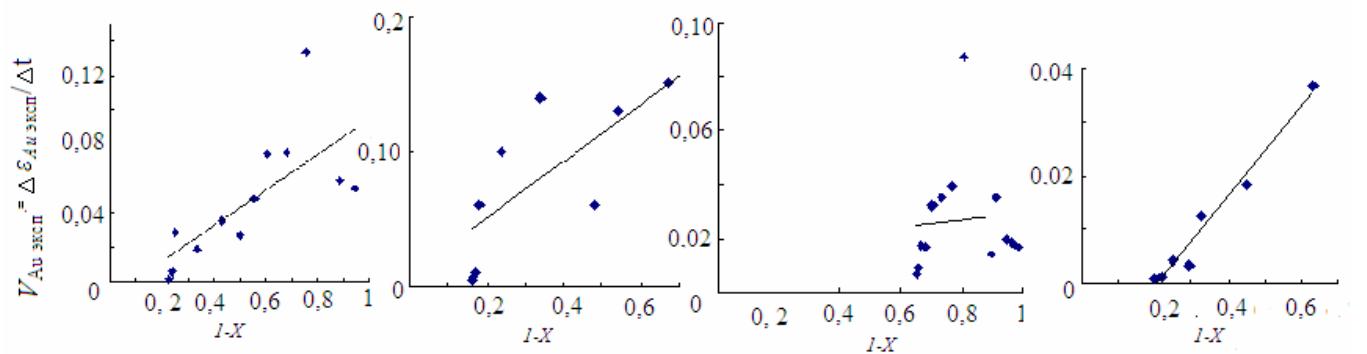


Рис. 1. Зависимость $V_{Au\text{ эксп}}$ от $(1-X)$ в соответствии с уравнением (1)

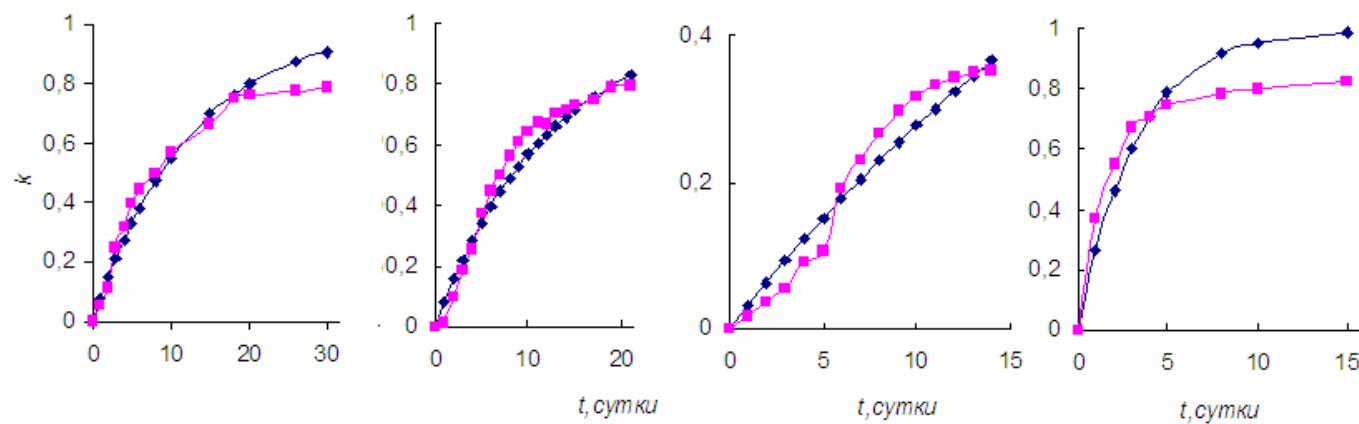


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (■) и рассчитанных (◆) по интегральному уравнению кинетики (2) данных для степени выщелачивания золота

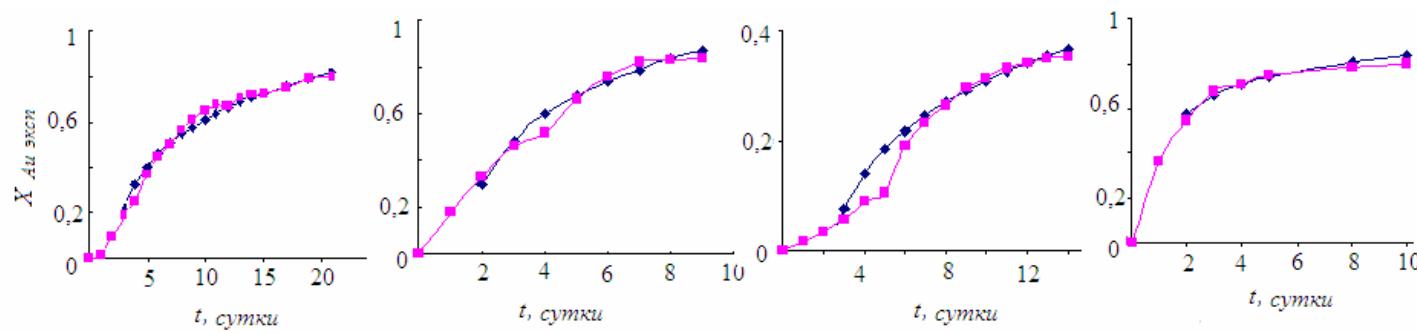


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (■) и расчетных (◆) по интегральному уравнению кинетики (3) данных для степени выщелачивания золота

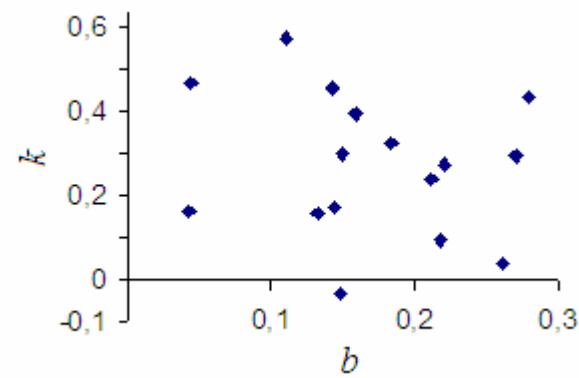


Рис. 4. Отсутствие корреляции между константой выщелачивания k и константой b в уравнении (3) для 17 исследований по кучному выщелачиванию золота

В случае установившегося массообмена градиент концентрации кислорода в порах рудных гранул предполагался стационарным. Для отражения скорости процесса использовалась правая часть уравнения (1). Фактор времени учитывали в соответствии с уравнением Ильковича [5], согласно которому можно принять, что диффузионный поток кислорода Q к уменьшающейся сферической поверхности золотины и определяющий скорость процесса, зависит от концентрации растворенного кислорода C_{O_2} , коэффициента диффузии D и времени в соответствии с уравнением (4):

$$Q = k C_{O_2} D^{1/2} t^{1/6}. \quad (4)$$

Тогда можно полагать, что между количеством золота, выщелачиваемым в единицу времени, и количеством реагента, диффундируемым к поверхности золотины, имеет место линейная зависимость (5):

$$k(1-X) \sim C_{O_2} D^{1/2} t^{1/6} \text{ или}$$

$$(1-X) \sim t^{1/6} \quad (5)$$

Эта зависимость действительно имела место для всей выборки исследований по кучному выщелачиванию золота и, в частности, для приводимых выше примеров (рис. 5, 6).

Полученное уравнение (6) имеет теоретическое обоснование, на основании которого фактор времени отражается выражением $t^{1/6}$, учитывающим диффузию реагентов и механизм "сжимающей сферы" выщелачиваемых золотин. Уравнение кинетики (6) описывает процесс более точно, чем уравнение (1).

$$X = -k t^{1/6} + b$$

$$\text{или } X = -k t^{0,16} + b \quad (6)$$

К несовершенству уравнения (6) следует отнести невысокую корреляцию между константой выщелачивания k и постоянной уравнения b (рис. 7).

Недостатки рассмотренных уравнений вызвали необходимость разработки нового эмпирического уравнения, в котором выявись бы отмеченные выше положительные моменты: использование логарифмической функции, учет диффузии реагентов через пограничную плёнку, связанную с фактором времени в виде выражения $t^{1/6} \approx t^{0,16}$, учет фактора геометрического соответствия для частиц неидеальной формы. Уместно отметить, что поверхность золотин в дробленой руде далека от сферической, это предполагает при равной массе и количества частиц большую их поверхность и степень выщелачивания X . В связи с этим $X_{\text{реальн}} > X$, а показатель α при $(1-X_{\text{реальн}})^{\alpha}$ должен $< 1/3$. Предположим, для идеальных условий степень выщелачивания золота $X=0,4$ в соответствии с фактором геометрического соответствия продолжительность процесса $t=(1-0,4)^{1/3}$ [6]. Предположим, что в реальных условиях, степень извлечения золота $X_{\text{реальн}}=0,67$. Тогда $t=(1-0,67)^{\alpha}$. Чтобы идеальная модель соответствовала предполагаемой реальной, должно удовлетворяться равенство: $(1-0,4)^{1/3} = (1-0,67)^{\alpha}$. Отсюда

$$\alpha = (1/3 \ln(0,6)) / \ln(0,33) = 0,153,$$

или в 2 раза меньше, чем для сферических частиц. В соответствии с указанными замечаниями получено эмпирическое уравнение (7):

$$(1-X)^{0,15} = k / (\lg(t^{0,16} + g)) \text{ или}$$

$$X = 1 - (k / (\lg(t^{0,16} + g)))^{1/0,15} \text{ или}$$

$$X = 1 - (k / (\lg(t^{0,16} + g)))^{6,667} \quad (7)$$

Примеры соответствия экспериментальных и рассчитанных по уравнению (7) данных по степени выщелачивания золота представлены на рис. 8.

Проверена корреляция между константой выщелачивания k и постоянной g в уравнении (7), которую для

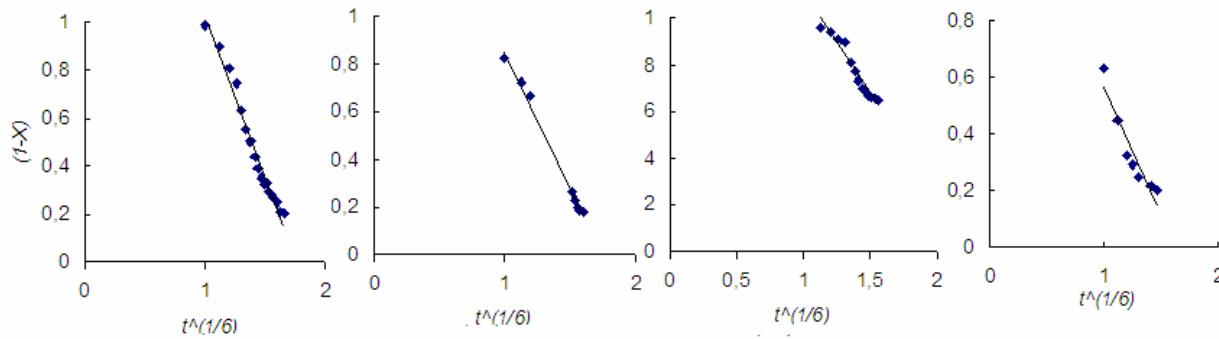


Рис. 5. Зависимость $(1-X)$ от $t^{1/6}$

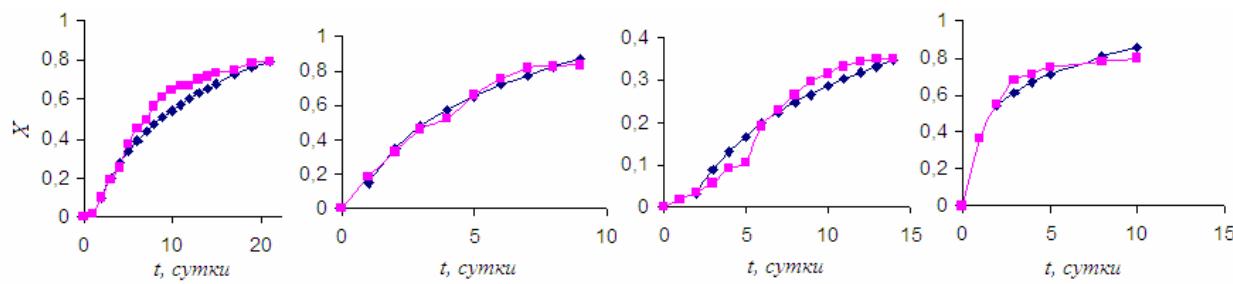


Рис. 6. Сравнение экспериментальных (■) и расчетных (◆) по интегральному уравнению кинетики (5) данных для степени выщелачивания золота

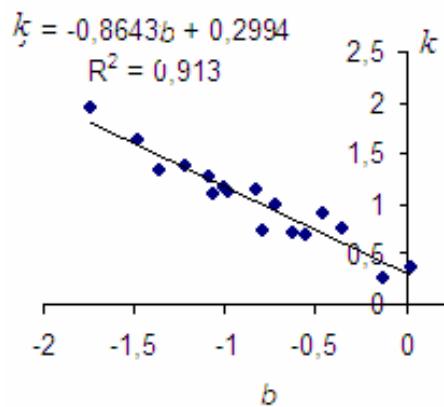


Рис. 7. Корреляция между константой выщелачивания k и константой b в уравнении (6) для 17 исследований по кучному выщелачиванию золота

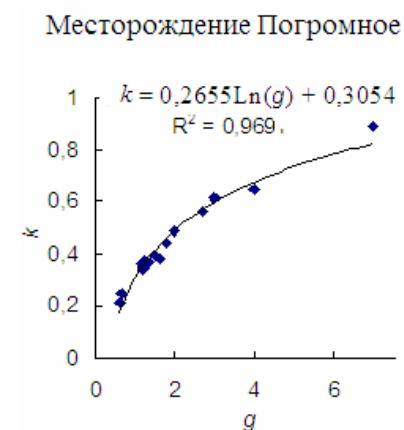


Рис. 9. Корреляция между константой выщелачивания k' и постоянной g в уравнении (7) для 17 исследований по кучному выщелачиванию золота

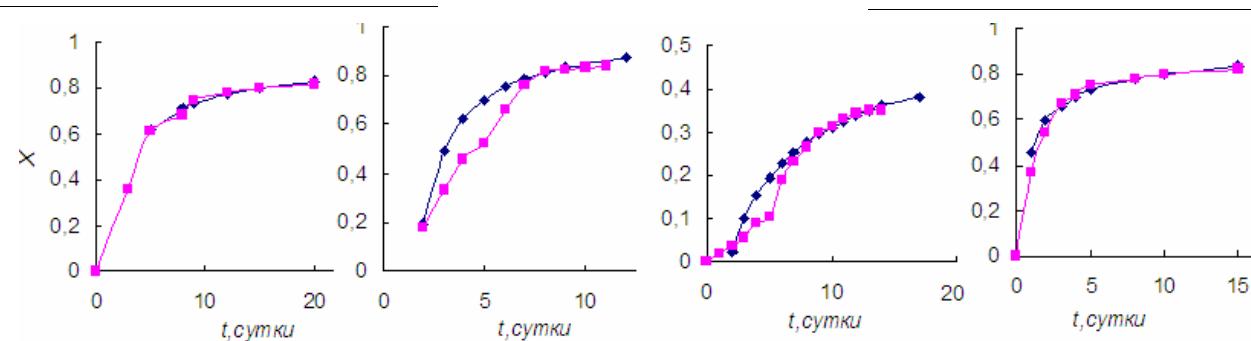


Рис. 8. Сравнение экспериментальных (■) и расчетных (♦) по интегральному уравнению кинетики (7) данных для степени выщелачивания золота

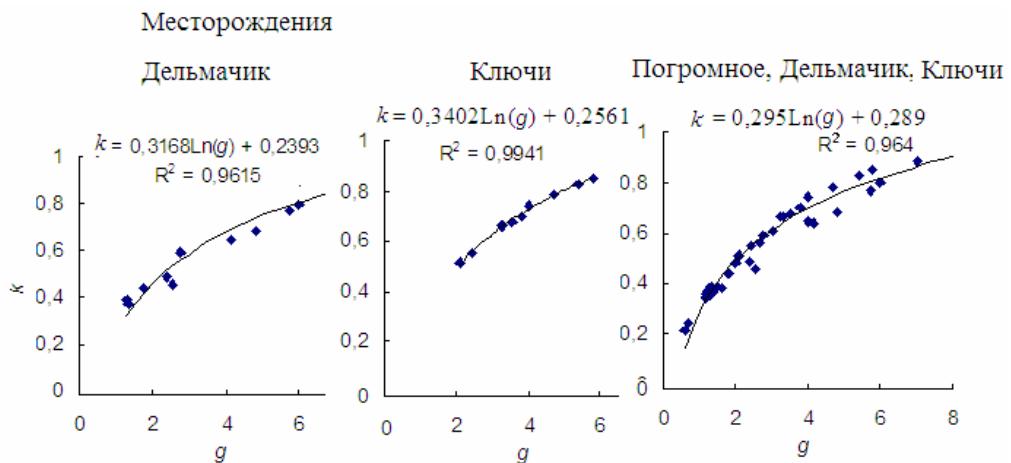


Рис. 10. Зависимость константы выщелачивания k' и постоянной g в уравнении (7) при выщелачивании золота из руд разных месторождений

исследований с разными условиями и параметрами выщелачивания золота можно признать удовлетворительной (рис. 9).

Из рис. 7 видно, что постоянная уравнения g на порядок больше k и, следовательно, более чувствительна к параметрам выщелачивания золота, к условиям рудоподготовки, к форме нахождения золота в руде, к петрографическому строению руды и т. д. В связи с тем, что кучное выщелачивание золота из окисленных руд контролируется внутренней диффузией, постоянная g названа параметром внутридиффузионного торможения.

Так как уравнение (7) описывало кинетику выщелачивания золота не только из окисленных, но и из полуокисленных и коренных малосульфидных руд, проведена оценка зависимости параметра внутридиффузионного торможения g от константы выщелачивания k при выщелачивании золота из руд разных месторождений (рис. 10). Общий коэффициент корреляции составил 0,964, что позволяет констатировать четкую зависимость

между параметрами g и k . Следовательно, можно утверждать, что уравнение (7) отражает общие закономерности кинетики кучного выщелачивания золота. Уравнение (7) может быть использовано для оценки динамики кучного выщелачивания золота из руд с разными геологическими условиями формирования, с отличающимися условиями рудоподготовки и технологическими параметрами.

Выводы

1. Классическое уравнение кинетики гетерогенных процессов с одной константой описывает процесс извлечения золота неудовлетворительно.

2. Проведена оценка уравнений кинетики с одной константой и одной постоянной и отмечены их достоинства и недостатки.

3. Разработано новое уравнение кинетики кучного выщелачивания золота $X = 1 - (k / (\lg(t^{0,16} + g)))^{6,667}$, которое учитывало преимущества уравнений с одной константой и одной постоянной.

4. Постоянная уравнения или параметр внутридиффузионного тор-можения g на порядок чувствительнее константы выщелачивания k и более точно отражает изменение степени выщелачивания золота от изменения

естественных и технологических факторов.

5. Разработанное уравнение применимо для окисленных, полуокисленных и неокисленных малосульфидных кварцитовых руд и может быть использовано для оценки динамики кучного выщелачивания золота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихонов О.Н. Введение в динамику массопереноса процессов обогатительной технологии/ Л. Недра. 1973. –240 с.

2. Мешеряков Н.Ф. Кондиционирующие и флотационные аппараты и машины/ М. Недра. 1990. –237 с.

3. Рубцов Ю.И. О формализованной динамике скоростного кучного выщелачивания золота из окисленных кварцитовых

руд// Цветные металлы. Вып. 5. М. 2007. – С.26-30.

4. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики/ М. Мир. 1984. –484 с.

5. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т.3/ М. 1977. –488 с.

6. Левеншпиль Щ. Инженерное оформление химических процессов/ Химия. – М. 1969. –624 с. ГИАБ

Коротко об авторах

Рубцов Ю.И., Резник Ю.Н., Федотов А.Д. – Читинский государственный университет.

Рецензенты д-р техн. наук, проф. В.М. Лизункин, д-р геол.-минера. наук А.Г. Секисов.



ДИССЕРТАЦИИ

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	Название работы	Специальность	Ученая степень
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР РАН			
ИВАНОВА Валентина	Определение возможных темпов роста производственной мощности горных предприятий компаний в зависимости	25.00.21	к.т.н.

Владимировна	от состояния ее минерально-сырьевой базы		
--------------	--	--	--