

УДК 669.213.6+519.711.3

О.А. Півоваров, д-р техн. наук, проф.,  
М.І. Воробйова, магістр,  
І.А. Василенко, канд. техн. наук, доц.,  
Укр. держ. хім.-технол. ун-т, м. Дніпропетровськ

## МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ВИЛУГОВУВАННЯ ЗОЛОТА З РУДНИХ КОНЦЕНТРАТІВ РОЗЧИНАМИ, ВИГОТОВЛЕНИМИ НА ОСНОВІ ПЛАЗМОХІМІЧНО ОБРОБЛЕНОЇ ВОДИ

*О.А. Півоваров, М.І. Воробйова, І.А. Василенко. Математичне моделювання кінетики вилуговування золота з рудних концентратів розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води.* Із використанням математичних моделей гетерогенних процесів розроблено програму в середовищі Delphi 7 для визначення можливого механізму та розрахунку кінетичних параметрів процесу вилуговування золота з рудних концентратів розчинами, виготовленими з використанням води, обробленої під дією контактної нерівноважної плазми. На основі розрахованих констант, передекспоненціального множника та енергії активації отримано рівняння Ареніуса. Показано, що дані, отримані при використанні програми, цілком адекватні та корелюють з результатами розрахунку кінетичних параметрів, одержаних без її застосування.

*Ключові слова:* моделювання, кінетика, вилуговування, рудний концентрат, плазмохімічно оброблена вода.

*А.А. Пивоваров, М.И. Воробьева, И.А. Василенко. Математическое моделирование кинетики выщелачивания золота из рудных концентратов растворами, изготовленными на основе плазмохимически обработанной воды.* С использованием математических моделей гетерогенных процессов разработана программа в среде Delphi 7 для определения возможного механизма и расчета кинетических параметров процесса выщелачивания золота из рудных концентратов растворами, изготовленными с использованием воды, обработанной под действием контактной неравновесной плазмы. На основе рассчитанных констант, предэкспоненциального множителя и энергии активации получено уравнение Аррениуса. Показано, что данные, полученные при использовании программы, вполне адекватны и коррелируют с результатами расчета кинетических параметров, полученных без ее применения.

*Ключевые слова:* моделирование, кинетика, выщелачивание, рудный концентрат, плазмохимически обработанная вода.

*О.А. Pivovarov, M.I. Vorobyova, I.A. Vasilenko. Mathematical modeling of the kinetics of leaching gold from ore concentrates with the solutions prepared from plasma chemically-treated water.* Using mathematical models of heterogeneous processes the program in Delphi 7 environment has been developed to determine the possible mechanism and calculation of kinetic parameters of the process of leaching gold from ore concentrates with the solutions prepared by using water treated under the influence of contact nonequilibrium plasma. On the basis of the calculated constants, the pre-exponential factor and the activation energy the Arrhenius equation has been obtained. It is shown that the data obtained using the program are quite adequate and correlate with the results of the calculation of the kinetic parameters obtained without its application.

*Keywords:* modeling, kinetics, leaching, ore concentrate, plasma chemically-treated water.

Сучасний стан золотопереробної промисловості характеризується зниженням якості сировини та залученням до експлуатації упорних руд та концентратів, переробка яких із застосуванням традиційної технології вилучення золота ціануванням не забезпечує достатньо високих показників вилуговування дорогоцінних металів і супроводжується підвищеними витратами на

окремі технологічні операції [1]. Відомі методи, що дозволяють переробляти вказаний вид сировини, як правило, пов'язані із застосуванням додаткових технологічних операцій на різних стадіях процесу ціанування, що спричиняє підвищені економічні та експлуатаційні витрати. Тому пошук заходів інтенсифікації традиційної схеми ціанування, яка б дозволила переробляти даний вид сировини з високими технологічними показниками, наразі є актуальним.

Перспективним способом інтенсифікації вилучення дорогоцінних металів з упорних руд та концентратів є використання розчинів, оброблених за допомогою контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) [2]. Внаслідок обробки води КНП в рідині формуються пероксидні та надпероксидні сполуки, активні радикали та частки, які є активними компонентами процесу вилуговування дорогоцінних металів з мінеральної сировини. На основі результатів попередніх досліджень [3, 4] встановлено, що використання плазмохімічно оброблених розчинів при вилуговуванні дорогоцінних металів з упорних рудних концентратів сприяє зменшенню тривалості процесу в порівнянні з традиційними технологіями ціанування, дозволяє збільшити ступінь вилучення дорогоцінних металів і використання реагентів.

Тому для подальшої розробки технології вилучення дорогоцінних металів розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, є доцільним дослідження кінетичних закономірностей розчинення золота як цільового компонента рудного концентрату в розроблених системах вилуговування.

Дослідження проводилися за допомогою експериментальної установки, що складається зі скляного реактора діаметром 0,08 м і висотою 0,15 м, в який подавали 0,2 л ціанистого розчину, виготовленого на основі плазмохімічно активованої води. Об'єктом дослідження використовували рудний флотаційний концентрат. Співвідношення в реакторі ціанистого розчину до рудного концентрату становило 1:5.

Обробку води КНП проводили з використанням лабораторної установки [2]. Плазмохімічно активована вода в залежності від умов обробки вміщує 100...600 мг/л ( $0,3...2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л)  $H_2O_2$  і має рН 8,5...11. Реакційна здатність (стабільність) плазмохімічно активованої води зберігається впродовж 4...5 тижнів з моменту активації за умови зберігання в ємкостях, що виключають потрапляння на них прямих променів сонця. Концентрацію дорогоцінних металів визначали методом кількісного хіміко-спектрального аналізу із застосуванням способу поперемінного фотографування спектрів досліджуваної проби і робочого стандарту, чутливість якого становить 10 г/т, та методом атомно-абсорбційного аналізу за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра Selmi S115 FCM. Експерименти проводилися з дискретним відбором проб в адекватних умовах з триразовою повторністю.

При ціанидному вилуговуванні взаємодія дорогоцінних металів з розчинами відбувається на межі розподілу фаз "тверде тіло — рідина". Тому процес є типово гетерогенним, і його швидкість, відповідно до закономірностей, характерних реакціям даного типу, залежить від концентрації реагентів, швидкості перемішування, температури, поверхні твердої фази та інших чинників і здебільшого змінюється в ході процесу [5]. До того ж, відомо, що процес вилуговування є складним і включає, щонайменше, декілька послідовних стадій, що містять, окрім власне хімічної реакції, також стадії дифузії вихідних реагентів та продуктів реакції. Кожна з цих стадій може складатися з декількох ступенів. Відтак етап транспорту може вміщувати дифузію через прилеглий до поверхні твердої фази шар розчину і дифузію через шар твердих продуктів реакції або через пористий залишковий прошарок інертного матеріалу. Зазначені стадії характеризуються індивідуальною швидкістю, і будь-яка з них може виявитися найбільш повільною (лімітуючою) та визначати загальну швидкість процесу в цілому, в зв'язку з чим розробка математичної моделі з визначенням кінетичних параметрів, а відповідно і лімітуючої стадії процесу, є бажаною для встановлення оптимальних умов вилуговування дорогоцінних металів з рудних концентратів.

Для описання некаталітичних реакцій твердих часток, оточених газом або рідиною, обмежуються двома простими ідеалізованими моделями — квазігомогенною та частки з ядром, що не бере участі в хімічному перетворенні [6...8]. Квазігомогенна модель заснована на уявленні

про те, що реагент проникає вглиб частки та взаємодіє з її речовиною у всьому об'ємі та впродовж всього часу перебування частки в зоні реакції. При цьому швидкість реакції однакова на різних ділянках частки. Інша модель передбачає, що реакція в першу чергу протікає на зовнішній поверхні частки. Зона реакції поступово просувається вглиб її, залишаючи після себе повністю перетворений продукт та інертну частину твердої речовини. В ході реакції ядро твердої речовини поступово зменшується. Практика свідчить, що в переважній більшості випадків модель частки з ядром, що не взаємодіє з навколишнім середовищем, значно точніше відображає дійсну картину фізико-хімічних перетворень. У цьому випадку можна виділити найбільш типові етапи розвитку процесу: дифузія реагенту  $A$  крізь приповерхневий шар, що оточує частку, до поверхні речовини; проникнення та дифузія реагенту  $A$  крізь шар утвореного продукту  $S$  до поверхні свіжої речовини  $B$ ; хімічна взаємодія реагенту  $A$  з речовиною  $B$ ; дифузія продуктів реакції  $P$  через шар продукту  $S$  знову до поверхні частки; дифузія продуктів реакції  $P$  через приповерхневий шар назад до основного потоку речовини, що оточує частку. В реальних умовах деякі із зазначених етапів зазвичай відсутні. Оскільки вплив перелічених стадій відбувається в наведеній послідовності процесу, можна вважати що гальмує реакцію сума опорів окремих етапів проміжних реакцій. Внаслідок цього стадія з максимальним опором розглядається як чинник, що лімітує швидкість процесу. Опір процесу на різних стадіях може бути різним. Тому з числа чинників, що гальмують процес, в цілому часто можна вибрати один, в найбільшому ступені визначаючий швидкість взаємодії реагенту з часткою, що розчиняється. При аналізі процесу завжди необхідно знати, який чинник є лімітуючим і який найбільш чутливий до зміни умов ведення процесу.

Кінетичні рівняння, що використовують для опису хімічних перетворень процесу вилугування, можна класифікувати наступним чином [6]: рівняння, що описують розчинення сферичної частинки, а саме коли процес вилугування контролюється дифузією через приповерхневий шар; процес вилугування контролюється дифузією через непористий твердий продукт; процес вилугування контролюється хімічною реакцією; розчинення однокомпонентної частки; напівемпіричні рівняння, що використовуються для описання кінетики процесу вилугування.

Аналіз літературних даних вказує на різноманітність існуючих закономірностей, що використовують для описання процесу вилугування [5, 6]. Для вибору оптимальної математичної моделі та визначення кінетичних параметрів процесу результати експериментальних досліджень вилугування золота з рудного концентрату розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, оброблено за допомогою програми в середовищі Delphi 7, з використанням розглянутих кінетичних рівнянь, що застосовують для описання процесу вилугування (рис. 1) [7]

$$k_{\tau} = X_A, \quad (1)$$

$$k_{\tau} = X_A^{1/2}, \quad (2)$$

$$k_{\tau} = X_A^{1/3}, \quad (3)$$

$$k_{\tau} = X_A^{1/3}, \quad (4)$$

$$k_{\tau} = \ln X_A, \quad (5)$$

$$k_{\tau} = -\ln(1-X_A)^{1/2}, \quad (6)$$

$$k_{\tau} = -\ln(1-X_A)^{1/3}, \quad (7)$$

$$k_{\tau} = -\ln(1-X_A)^{1/4}, \quad (8)$$

$$k_{\tau} = -\ln(X_A / 1-X_A), \quad (9)$$

$$k_{\tau} = X_A^2, \quad (10)$$

$$k_{\tau} = (1-X_A) \ln(1-X_A) + X_A, \quad (11)$$

$$k_{\tau} = [1 - (1 - X_A)^{1/3}]^2, \quad (12)$$

$$k_{\tau} = (1 - 2/3 X_A) - (1 - X_A)^{2/3}, \quad (13)$$

$$k_{\tau} = 1 - (1 - X_A)^{1/2}, \quad (14)$$

$$k_{\tau} = 1 - (1 - X_A)^{1/3}, \quad (15)$$

$$k_{\tau} = -\ln(1 - X_A), \quad (16)$$

$$k_{\tau} = (1 - X_A)^{-1}, \quad (17)$$

$$k_{\tau} = (1 - X_A)^{-2}, \quad (18)$$

де  $k$  — константа швидкості;

$X_A$  — ступінь вилучення металу.

Приведені математичні моделі однаково справедливі стосовно досліджень взаємодії як в системі “тверде тіло — газ”, так і “тверде тіло — рідина” [8]. У програмі входять: модуль вибору рівняння розрахунку і модуль розрахунку енергії активації та кінетики реакції першого порядку.

Для встановлення адекватності розрахунків розробленої програми експериментальні результати ступеня вилуговування золота з рудного концентрату ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води в температурному інтервалі 20...60 °С, оброблено також без використання програмного забезпечення. Відтак для визначення порядку реакції побудовано залежності зміни ступеня вилуговування золота від часу при різних температурних режимах в координатах  $C$ ,  $\ln(C)$ ,  $1/C$ ,  $1/C^2 = f(\tau)$ , що відповідає нульовому, першому, другому і третьому порядку реакції. Критерієм відбору оптимальною математичної моделі також використовували максимальне значення коефіцієнта кореляції  $R$ .

Константи швидкості процесу вилуговування золота з рудного концентрату розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, розраховані з використанням розробленої програми та без її застосування, представлено в таблицях 1 і 2, відповідно.

Константи швидкості процесу вилуговування золота з рудного концентрату, отримані шляхом розрахунку за допомогою розробленої програми, свідчать, що в наближенні до реального процесу в більшій мірі задовольняють рівняння реакцій першого порядку (16) та реакції на границі розподілу фаз (13), (14) (табл. 1). Оскільки процес ціанідного вилуговування є типово гетерогенним і складається з декількох послідовних стадій, які вміщують, окрім власне хімічної реакції, також стадії дифузії вихідних реагентів та продуктів реакції, вибір конкретного кінетичного рівняння, що найбільш повно описує протікання процесу, є доволі складним. Проте на основі фізико-хімічної суті процесу з найбільшим ступенем достовірності можна стверджувати, що лімітуючою стадією такого процесу є хімічна реакція, що адекватно описується рівнянням першого порядку  $k_{\tau} = -\ln(1 - X_A)$ , яке було відібрано для подальших розрахунків. Розрахунки, виконані за допомогою програми підтверджуються і даними, отриманими при обробці експериментальних значень графічним методом. Виходячи з представлених результатів (табл. 2), максимальне значення коефіцієнта кореляції  $R$  спостерігається при обробці вхідних експериментальних даних у координатах  $\ln C = f(C)$ , такі результати свідчать про те, що реакція вилуговування золота з рудного концентрату ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, відповідає першому порядку ( $n = 1$ ).

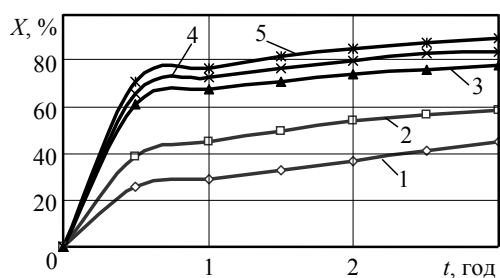


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення золота ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, від температури: 20 (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4); 60 °С (5)

Таблиця 1

Константи швидкості реакції вилуговування золота з рудного концентрату, розраховані за допомогою розробленої програми

Математична модель процесу	Константа швидкості, $k(R^2)$			
	Температура, °C			
	20	30	40	50
(1)	$2,136 \cdot 10^{-5}(0,902)$	$2,222 \cdot 10^{-5}(0,84)$	$1,77 \cdot 10^5(0,771)$	$1,95 \cdot 10^5(0,772)$
(2)	$1,809 \cdot 10^{-5}(0,797)$	$1,584 \cdot 10^{-5}(0,75)$	$1,063 \cdot 10^5(0,711)$	$1,12 \cdot 10^5(0,712)$
(3)	$1,439 \cdot 10^{-5}(0,751)$	$1,1898 \cdot 10^5(0,72)$	$7,526 \cdot 10^6(0,688)$	$7,84 \cdot 10^6(0,689)$
(4)	$1,179 \cdot 10^5(0,725)$	$9,472 \cdot 10^6(0,70)$	$5,816 \cdot 10^6(0,677)$	$6,02 \cdot 10^6(0,677)$
(5)	$6,162 \cdot 10^5(0,28)$	$4,533 \cdot 10^5(0,23)$	$2,546 \cdot 10^5(0,181)$	$2,58 \cdot 10^5(0,057)$
(6)	$4,464 \cdot 10^5(0,868)$	$5,389 \cdot 10^5(0,84)$	$6,66 \cdot 10^5(0,816)$	$9,00 \cdot 10^5(0,842)$
(7)	$4,901 \cdot 10^5(0,835)$	$5,729 \cdot 10^5(0,81)$	$6,86 \cdot 10^5(0,796)$	$9,21 \cdot 10^5(0,821)$
(8)	$5,132 \cdot 10^5(0,815)$	$5,905 \cdot 10^5(0,80)$	$6,97 \cdot 10^5(0,783)$	$9,31 \cdot 10^5(0,808)$
(9)	$6,162 \cdot 10^5(0,147)$	$4,533 \cdot 10^5(0,33)$	$2,54 \cdot 10^5(0,841)$	$2,58 \cdot 10^5(0,8)$
(10)	$5,55 \cdot 10^6(0,902)$	$8,666 \cdot 10^6(0,84)$	$1,084 \cdot 10^6(0,771)$	$1,28 \cdot 10^5(0,772)$
(11)	$9,38 \cdot 10^6(0,99)$	$1,534 \cdot 10^5(0,96)$	$2,1674 \cdot 10^5(0,898)$	$2,81 \cdot 10^5(0,906)$
(12)	$2,62 \cdot 10^6(0,991)$	$4,873 \cdot 10^6(0,97)$	$9,037 \cdot 10^6(0,934)$	$1,32 \cdot 10^5(0,949)$
(13)	$2,25 \cdot 10^6(0,99)$	$3,846 \cdot 10^6(0,9)$	$5,966 \cdot 10^6(0,911)$	$8,06 \cdot 10^6(0,922)$
(14)	$1,33 \cdot 10^5(0,92)$	$1,571 \cdot 10^5(0,87)$	$1,640 \cdot 10^5(0,815)$	$2,01 \cdot 10^5(0,827)$
(15)	$1,33 \cdot 10^5(0,92)$	$1,571 \cdot 10^5(0,87)$	$1,640 \cdot 10^5(0,815)$	$2,01 \cdot 10^5(0,827)$
(16)	0,10(0,99)	0,15(0,99)	0,2(0,98)	0,29(0,99)
(17)	0,065(0,98)	0,071(0,93)	0,05(0,94)	0,02(0,95)
(18)	0,089(0,95)	$0,091 \cdot 10^5(0,93)$	0,038(0,97)	0,05(0,96)

Таблиця 2

Константи швидкості реакції вилуговування золота з рудного концентрату, отримані розрахунками графічним способом

Температура	$K_C$ , моль/л хв ( $R^2$ )	$K_{lnC}$ , хв <sup>-1</sup> ( $R^2$ )	$K_{1/C}$ , л/моль ( $R^2$ )	$K_{1/C^2}$ , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ( $R^2$ )
20	12,37(0,809)	0,12(0,993)	0,077(0,94)	0,099(0,95)
30	15,85(0,707)	0,16(0,983)	0,08(0,967)	0,081(0,94)
40	19,28(0,871)	0,23(0,950)	0,069(0,901)	0,042(0,840)
50	20,92(0,574)	0,302(0,965)	0,034(0,877)	0,070(0,93)
60	22,28(0,575)	0,42(0,99)	0,074(0,96)	0,028(0,89)

Однією з основних величин, яка характеризує процес вилуговування, є енергія активації [8]. Для експериментального визначення енергії активації за рівнянням Арреніуса побудовано графіки залежності логарифма константи швидкості хімічної реакції вилуговування від оберненої температури і визначено значення енергії активації (рис. 2). Розрахована енергія активації процесу вилуговування складає 53,7 та 54,66 кДж/моль при використанні програми та розрахунків отриманих графічним способом, відповідно. Такі значення енергій активації вказують на те, що процес протікає в кінетичному режимі, в умовах якого швидкість процесу від інтенсивності перемішування не залежить і доставка реагентів до реакційної поверхні не є визначаючим чинником. Швидкість

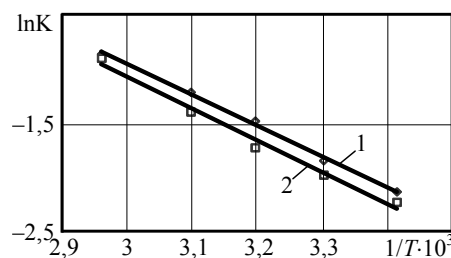


Рис. 2. Залежність логарифма константи швидкості вилуговування золота з рудного концентрату від оберненої температури, розрахована графічним способом (1) та з використанням програми (2)

процесу контролюється хімічною взаємодією. Передекспоненціальний множник дорівнює:  $K_{01}=5,0 \cdot 10^8$  та  $K_{02}=6 \cdot 10^8 \text{ хв}^{-1}$ . На основі розрахованих констант та експоненціального множника отримано наступне рівняння Арреніуса для реакції вилуговування золота з рудного концентрату розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води:  $K_1=5,0 \cdot 10^8 \exp(-53700/RT)$ ,  $K_2 = 6 \cdot 10^8 \exp(-54663/RT)$ .

Порівняння кінетичних параметрів, отриманих в результаті розрахунку з використанням програми та графічним способом, свідчать про адекватність розробленого програмного забезпечення.

### Література

1. Гучетль, И.С. Переработка упорных золотосодержащих руд и концентратов / И.С. Гучетль, Е.Н. Друкель, Л.В. Барышников. — М.: Цветметинформация, 1972. — 60 с.
2. Плаксин, И.Н. Metallurgiya blagorodnykh metallov / И.Н. Плаксин. — М.: Metallurgizdat, 1958. — 669 с.
3. Пивоваров, А.А. Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов / А.А. Пивоваров, А.П. Тищенко. — Днепропетровск: Грек, 2006. — 225 с.
4. Пивоваров, О.А. Кинетика розчинення дорогітнінх металів у плазмохімічно активованих розчинах / О.А. Пивоваров, М.І. Воробйова // Наук. вісті НТУУ “КПІ”. — 2012. — № 3. — С. 115 — 119.
5. Пивоваров, О.А. Кинетика розчинення срібла у плазмохімічно активованих розчинах / О.А. Пивоваров, М.І. Воробйова // Наук. вісті НТУУ “КПІ”. — 2013. — № 1. — С. 1 — 7.
6. Левеншпиль, О.И. Инженерное оформление химических процессов / О.И. Левеншпиль. — М.: Химия, 1969. — 621 с.
7. Арис, Р.В. Анализ процессов в химических реакторах / Р.В. Арис. — М.: Химия, 1967. — 225 с.
8. Хабаша, Ф.П. Основы прикладной металлургии / Ф.В. Хабаша. — М., Metallurgiya, 1975. — 130 с.

### References

1. Guchetl', I.S. Pererabotka upornykh zolotosoderzhashchikh rud i kontsentratov [Processing refractory gold ores and concentrates] / I.S. Guchetl', E.N. Drukel', L.V. Baryshnikov. — Moscow, 1972. — 60 p.
2. Plaksin, I.N. Metallurgiya blagorodnykh metallov [Precious Metals Metallurgy] / I.N. Plaksin. — Moscow, 1958. — 669 p.
3. Pivovarov, A.A. Neravnovesnaya plazma: protsessy aktivatsii vody i vodnykh rastvorov [Nonequilibrium plasma: the processes of activation of water and aqueous solutions] / A.A. Pivovarov, A.P. Tishchenko. — Dnepropetrovsk, 2006. — 225 p.
4. Pivovarov, O.A. Kinetyka rozchynennia dorohotsinnykh metaliv u plazmokhimichno aktyvovanykh rozchynakh [Kinetics of dissolution of precious metals in the plasma chemically activated solutions] / O.A. Pivovarov, M.I. Vorobiova // Nauk. visti NTUU “KPI” [Scientific News of NTUU “KPI”]. — 2012. — # 3. pp. 115 — 119.
5. Pivovarov, O.A. Kinetyka rozchynennia sribla u plazmokhimichno aktyvovanykh rozchynakh [Kinetics of dissolution of silver in the activated plasma chemical solutions] / O.A. Pivovarov, M.I. Vorobiova // Nauk. visti NTUU “KPI” [Scientific News of NTUU “KPI”]. — 2013. — # 1. pp. 1 — 7.
6. Levenshpil', O.I. Inzhenernoe oformlenie khimicheskikh protsessov [Engineering design of chemical processes] / O.I. Levenshpil'. — Moscow, 1969. — 621 p.
7. Aris, R.V. Analiz protsessov v khimicheskikh reaktorakh [Analysis of processes in the chemical reactors] / R.V. Aris. — Moscow, 1967. — 225 p.
8. Khabashi, F.P. Osnovy prikladnoy metallurgii [Fundamentals of Applied Metallurgy] / F.V. Khabashi. — Moscow, 1975. — 130 p.

Рецензент д-р хім. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 9 жовтня 2013 р.