

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ КОАГУЛЯЦИИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ЧАСТИЦ В ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЯХ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

**З.Г. Салихов**

*Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН*

Россия, 117997, Москва, Профсоюзная ул., 65

E-mail: [zuf1940@yandex.ru](mailto:zuf1940@yandex.ru)

**Ключевые слова:** нестационарность целевых компонентов, гидролиз и адсорбция мелкодисперсных частиц, динамическая идентификация.

**Аннотация:** В связи с быстрым развитием современной тенденции автоматического видеоконтроля состава и физико-химических характеристик сырья, поступающего на переработку, и ужесточения требований к экологичности производства резко актуализировалось решение вопросов возвращения мелкодисперсных целевых компонентов гидрометаллургических процессов в производство. В связи с этим, в настоящее время возобновляется разработка и идентификация математических моделей слабо изученных процессов адсорбирования и коагуляции мелкодисперсных частиц в вязких растворах гидрометаллургии цветных металлов. Результаты этих работ могут значительно оптимизировать проектные размеры узлов сброса или утилизации отработанных растворителей.

## 1. Введение

Производство цветных и редких металлов характеризуется многостадийностью технологических процессов, нестационарностью концентрации компонентов в перерабатываемом сырье и неоднозначностью технологических схем их извлечения. Кроме того, кислая или щелочная среда протекания многих процессов производства этих металлов существенно снижает сроки службы и точность автоматических информационных средств контроля и автоматического управления. Актуальность и значимость информационного обеспечения и автоматического управления производством цветных и редких металлов обострилась тем, что в 21-ом веке более активно стали вовлекать в переработку различные металлургические отходы, а к конечным продуктам предъявляются более жесткие требования к их чистоте при одновременном снижении расхода жидких фаз (воды, кислоты, щелочи и различных интенсификаторов процессов коагуляции). По существу, коагуляция (флокулообразование) – это процесс укрупнения мелкодисперсных частиц приращением их к более крупным с целью их разделения в растворе целевых компонентов перерабатываемого сырья путем осаждения образующихся коагулянтов или флокул в сгустителях-осветителях с поверхностями в сотни квадратных метров. В свою очередь, такие сгустители-осветители являются особо экологически вредными источниками.

Рассматриваемые проблемные задачи могут быть решены без крупных финансовых расходов, если пользоваться прогнозирующими настраиваемыми математическими мо-

делями с динамической их идентификацией с учетом реальных нестационарностей корреляционных зависимостей и действий неконтролируемых возмущений.[1-3]. В этом случае значительные инерционности таких процессов могут быть компенсированы опережающим прогнозом координат состояния и их своевременной корректировкой.

Анализ работ [3, 4] и статистические наши исследования показывают, что коагулообразование достаточно сильно коррелируется с условиями протекания реакции гидролиза примесей в нейтральной и кислой среде выщелачивания целевых компонентов, в частности, значением рН среды, содержанием двухвалентного и трехвалентного железа в растворе, а также со степенью избытка нейтрализующего твердого реагента в нейтральном растворе и коагуляции доли кремниевой кислоты, например, при выщелачивании цинкосодержащих отходов (пыли пиро- и гидрометаллургии).

Основная цель настоящей работы – построение математической модели слабо изученных процессов адсорбирования и коагуляции мелкодисперсных частиц в вязких растворах гидрометаллургии цветных металлов.

## 2. Разработка математической модели процессов коагуляции

Активными исследованиями установлено, что скорость реакции гидролиза  $\xi$ -ой мелкодисперсной примеси в пределах требований достоверности может быть описана выражением:

$$(1) \quad V_{\xi}^{\Gamma} = dC_{\xi\text{OH}} / dt = K_{\xi}' C_{\xi} - K_{\xi}'' C_{\text{H}} + C_{\xi\text{OH}},$$

где  $C_{\xi\text{OH}}$  – весовая концентрация гидроокиси  $\xi$ -ой примеси в растворе;  $K_{\xi}'$  – константа скорости прямой реакции гидролиза;  $K_{\xi}''$  – константа скорости обратной реакции;  $C_{\xi}$  – весовая концентрация  $\xi$ -ой примеси в растворе.

Проведенные автором просвечивания растворов коллимационным световым пучком с целью обеспечения видеоконтроля и изучение химико-металлургических процессов [3, 4] позволяют предложить следующий механизм флокулообразования в продуктах выщелачивания.

Коллоидные частицы гидроксидов металлов, образующиеся со скоростью, определяемой из (1), и скоагулированные частицы кремниевой кислоты, адсорбируются на поверхность твердых частиц взвеси в растворе. Отдельные такие частицы взвеси слипаются друг с другом, образуя агрегаты частиц – флокулы. Частицы гидроксидов металлов и скоагулированной кремниевой кислоты служат при этом клеевыми мостиками между отдельными частицами взвеси. Процесс адсорбции состоит из переноса адсорбируемого вещества (адсорбтива) к адсорбенту и фиксации этого вещества на поверхности последнего. Скорость адсорбции  $\xi$ -ого гидроксида пропорциональна некоторой константе  $K_{\xi}^{\text{A}}$ . Согласно [5], вероятность столкновения адсорбтива со свободной поверхностью адсорбента определяется объемной концентрацией адсорбтива  $C_{\xi\text{OH}}^{\text{V}}$  и свободной долей поверхности адсорбента  $S_{\xi}$ . Тогда скорость адсорбции в растворе можно определить по формуле

$$(2) \quad V_{\xi\text{OH}}^{\text{A}} = K_{\xi}^{\text{A}} C_{\xi\text{OH}}^{\text{V}} S_{\xi}.$$

Свободная доля поверхности адсорбента  $S_{\xi}$  находится в зависимости от количества твердых частиц и флокул в пульпе  $N$ , эквивалентного диаметра частиц  $d_0$  и диаметра образующихся флокул  $D_{\text{фл}}$ . Учитывая, что количество твердых частиц пропорциональ-

но объемной концентрации твердых частиц ( $\rho/\gamma_T$ ) и приняв зависимость между искомыми и независимыми переменными в виде степенных функций, имеем:

$$(3) \quad S_\xi = K_\xi (\rho/\gamma_T)^{\alpha_{\xi,1}} (D_{\text{фл}}/d_0)^{\alpha_{\xi,2}},$$

где  $\rho$  – количество твердой фазы в единице объема пульпы, г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_T$  — плотность частиц, г/см<sup>3</sup>.

Скорость адсорбции зависит также от скорости перемешивания раствора в реакторе [4]. Следовательно, скорость адсорбции  $\xi$ -го гидроксида в растворе запишется в виде:

$$(4) \quad V_{\xi\text{OH}}^A = dC_{\xi\text{OH}}^A / dt = K_\xi^A C_{\xi\text{OH}}^A (\rho/\gamma_T)^{\alpha_{\xi,1}} (D_{\text{фл}}/d_0)^{\alpha_{\xi,2}} (1+L)^{\alpha_{\xi,3}},$$

где:

$$(5) \quad K_\xi^A = K_\xi K_\xi' K_\xi'';$$

$L$  – число псевдооживления;  $K_\xi$  – коэффициент пропорциональности;  $K_\xi''$  – коэффициент, переводящий весовую концентрацию  $\xi$ -ой примеси ( $C_{\xi\text{OH}}$ ) в объемную ( $C_{\xi\text{OH}}^V$ );  $C_{\xi\text{OH}}^A$  – концентрация  $\xi$ -го гидроксида, адсорбированного на поверхности твердых частиц; цифры 1, 2, 3 в показателях степени обозначают номера слоев раствора.

Аналогично, получим скорость адсорбции кремниевой кислоты из раствора на поверхность твердых частиц и флокул:

$$(6) \quad V_{\text{SiO}_2}^A = dC_{\text{SiO}_2}^A / dt = K_{\text{SiO}_2}^A C_{\text{SiO}_2} (\rho/\gamma_T)^{\alpha_{\text{SiO}_2,1}} (D_{\text{фл}}/d_0)^{\alpha_{\text{SiO}_2,2}} (1+L)^{\alpha_{\text{SiO}_2,3}},$$

где  $C_{\text{SiO}_2}$  – концентрация растворенной кремниевой кислоты;  $C_{\text{SiO}_2}^A$  – концентрация адсорбированной кремниевой кислоты.

Скорость флокулообразования определим из выражения:

$$(7) \quad V_{\text{фл}} = d(D_{\text{фл}}/d_0) / dt = K_{\text{пр}} V_{\text{пр}}^A + K_{\text{АГ}} (dN/dt) = b_{\text{SiO}_2}' (dC_{\text{SiO}_2}^A / dt) + \sum_{\xi=1}^M b_\xi' (dC_{\xi\text{OH}}^A / dt) + K_{\text{АГ}} (dN/dt).$$

Здесь:

$$(8) \quad V_{\text{пр}}^A = \sum_{\xi=1}^M b_\xi (dC_{\xi\text{OH}}^A / dt) + b_{\text{SiO}_2} (dC_{\text{SiO}_2}^A / dt);$$

$V_{\text{пр}}^A$  – скорость адсорбции примесей;  $K_{\text{пр}}$ ,  $K_{\text{АГ}}$  – коэффициенты пропорциональности;  $b_\xi$ ,  $b_{\text{SiO}_2}$  – весовые коэффициенты, зависящие от физико-химических свойств примесей и кремниевой кислоты;  $b_{\text{SiO}_2}' = K_{\text{пр}} b_{\text{SiO}_2}$ ;  $b_\xi' = K_{\text{пр}} b_\xi$ .

Следует учитывать также, что в процессе агрегации количество флокул в растворе уменьшается со скоростью  $dN/dt = -K_N N$ , где  $K_N$  – постоянная величина для конкретного химического состава раствора.

Для нахождения коэффициентов и показателей степеней при безразмерных комплексах в выражениях (1), (4) и (7) были проведены эксперименты на промышленной установке нейтрального выщелачивания цинкового огарка в кипящем слое [4, 5]. При экспериментальных исследованиях определяли: химический состав раствора, содержание твердой фракции в пульпе, объемную концентрацию флокул, плотность флокул, эквивалентный диаметр флокул.

Для определения количества  $\xi$ -го металла, связанного в гидроксид, осветленную часть раствора по мере понижения границы осадка отбирали в отдельную колбу. Часть этого раствора (раствор 1) анализировали сразу после отбора пробы, а другую часть (раствор 2) – после суточного отстоя. После отделения осадка в растворе 2 определяли

количество металла, не подвергнувшегося гидролизу, так как принималось, что весь гидроксид после суточного отстоя выпадал в осадок. Количество гидроксида, образовавшегося за время перемещения раствора на высоту  $\Delta X_j$ , можно определить разностью:

$$(9) \quad C_{\xi\text{OH}} = (C_{\xi,j,[2]} - C_{\xi,j-1,[2]})(MB_{\xi\text{OH}} / MB_{\xi}),$$

где  $C_{\xi,j,[2]}$  – соответственно, концентрация  $\xi$ -го металла раствора 2 в пробе №2, отобранной в  $j$ -ой и  $(j - 1)$ -ой высоте слоя раствора после нейтрального выщелачивания;  $MB_{\xi\text{OH}}$ ,  $MB_{\xi}$  – молекулярный вес  $\xi$ -го гидроксида и  $\xi$ -го металла соответственно.

Количество гидроксида, не адсорбированного в  $j$ -ой высоте слоя раствора  $C_{\xi\text{OH},j}$ , определяется:

$$(10) \quad C'_{\xi\text{OH},j} = C_{\xi,j,[1]} - C_{\xi,j,[2]}(MB_{\xi\text{OH}} / MB_{\xi}).$$

Следовательно, количество адсорбированного гидроксида за время перемещения раствора снизу вверх на величину  $\Delta X_j$  будет равно

$$(11) \quad C_{\xi\text{OH},j}^A = C_{\xi\text{OH},j} - C'_{\xi\text{OH},j}.$$

Для нахождения скорости гидролиза и адсорбции в уравнениях (1), (4) и (7) представим производные в разностной форме:

$$(12) \quad V_{\xi,j}^{\Gamma} = dC_{\xi\text{OH},j} / dt = (C_{\xi,j,[2]} - C_{\xi,j-1,[2]}) / \Delta t_j,$$

$$(13) \quad V_{\xi\text{OH},j}^A = dC_{\xi\text{OH},j}^A / dt = (C_{\xi\text{OH},j}^A - C_{\xi\text{OH},j-1}^A) / \Delta t_j,$$

$$(14) \quad V_{\xi\text{SiO}_2,j}^A = dC_{\xi\text{SiO}_2,j}^A / dt = (C_{\xi\text{SiO}_2,j}^A - C_{\xi\text{SiO}_2,j-1}^A) / \Delta t_j,$$

где  $\Delta t_j = (S_j \Delta X_j) / W_{\text{п}}$  – время перемещения раствора на высоту  $\Delta X_j$ ;  $W_{\text{п}}$  – расход пульпы в осветляющий слой;  $S_j$  – сечение реактора в  $j$ -ой зоне осветляющего слоя.

С использованием приведенных математических представлений механизма процессов определим зависимости количества гидролизовавшихся и адсорбировавшихся примесей от времени пребывания цинк-сульфатного раствора, полученного после нейтрального выщелачивания обожженных цинковых концентратов в кипящем слое эксперимента в реальном процессе.

При этом отметим, что для экспериментального определения скорости флокулообразования соотношения (10) и (12)-(14) без учета  $\Delta t_j$  или без адаптивной идентификации неприемлемы, так как время пребывания цинкового огарка и образующихся флокул в кипящем слое определяются гидродинамикой последнего.

Согласно [2, 5], скорость направленного движения флокул в восходящем потоке  $V_j$  определяется из соотношения:

$$(15) \quad V_j = V_{\text{ж},j}^{\text{cp}} - (D_{\text{фл},j}^2 / dt)(\gamma_{\text{фл}} - \gamma_{\text{ж}})(g / \mu)[(1 - C_{\text{фл},j}^V)^4 / (1 + C_{\text{фл},j}^V)^2],$$

где  $\gamma_{\text{фл}}$ ,  $\gamma_{\text{ж}}$  – плотность флокул и раствора соответственно;  $V_{\text{ж},j}^{\text{cp}}$  – скорость движения жидкой фазы;

$$(16) \quad \gamma_{\text{фл}} = \gamma_{\text{ж}} + (\rho / C_{\text{фл}}^V)(1 - \gamma_{\text{ж}} / \gamma_{\text{т}});$$

$g$  – ускорение свободного падения;  $\mu$  – вязкость жидкой фазы;  $C_{\text{фл},j}^V$  – объемная концентрация флокул в  $j$ -ой зоне.

При нейтральном выщелачивании цинковых огарков (в агитаторах и аппаратах кипящего слоя) было установлено, что зависимость между ростом объемной концентрации флокул и их диаметром носит линейный характер:

$$(17) \quad C_{\text{фл}}^V / C_0^V = 0,38(D_{\text{фл}} / d_0),$$

где  $C_0^V$  – объемная концентрация твердых частиц до начала флокулообразования.

Учитывая (16) и (17), можно описать, соответственно, материальные балансы для объемных концентраций флокул и твердых частиц в виде:

$$(18) \quad \Delta V_j (dC_{\text{фл},j}^V / dt) = 0,38 \Delta V_j V_{\text{фл},j} + V_{j-1}^{\text{сп}} S_{j-1} C_{\text{фл},j-1}^V + V_j^{\text{сп}} S_j C_{\text{фл},j}^V + \\ + S_{j-1} R_{j-1} (C_{\text{фл},j-1}^V - C_{\text{фл},j}^V) / \Delta X_{j-1} - S_j R_j (C_{\text{фл},j}^V - C_{\text{фл},j+1}^V) / \Delta X_j,$$

$$(19) \quad \Delta V_j (d\rho_j / dt) = V_{j-1}^{\text{сп}} S_{j-1} \rho - V_j^{\text{сп}} S_j \rho_j + (S_{j-1} R_{j-1} / \Delta X_{j-1}) (\rho_{j-1} - \rho_j) - \\ - S_j R_j / \Delta X_j (\rho_j - \rho_{j+1}),$$

где  $R_j$  – коэффициент перемешивания в  $j$ -ой зоне аппарата и для стационарных режимов;  $dC_{\text{фл},j}^V / dt = 0$ ;  $d\rho_j / dt = \text{var}$ .

Система уравнений (15), (16), (18) и (19) позволяет рассчитать (прогнозировать) значения  $V_{\text{фл}}$  при различных стационарных режимах работы выщелачивателей.

Разработанная математическая модель процессов коагуляции рассматривается как базовая основа настраиваемой адаптивной математической модели этих процессов. Эта настраиваемая адаптивная модель образуется путем параметризации разработанной математической модели с помощью вектора переменных параметров. Значение этого вектора периодически определяется по измерениям входных и выходных переменных моделируемого процесса, принадлежащих текущему (скользящему) интервалу времени.

### 3. Заключение

В докладе предложен метод идентификации процессов коагуляции мелкозернистых частиц в вязких растворах гидрометаллургии цветных металлов.

Предварительные экспериментальные исследования этого метода показали, что его использование на реальных объектах позволяет достичь точности прогнозирования скорости флокулообразования 5-8%.

Дальнейшее развитие исследований по моделированию процессов коагуляции мелкодисперсных частиц в вязких растворах гидрометаллургии цветных металлов предлагается осуществлять на основе идей, подходов и методов, изложенных в настоящей работе и работах [6-12].

### Список литературы

1. Снурников А.П. Гидрометаллургия цинка. М.: Металлургия. 1981. С. 143-155.
2. Коротич В.И., Набойченко С.С., Сотников А.Н., Грачев С.В. Фурман Е.Л., Ляшко В.Б. Металлургия // Екатеринбург: УГТУ, 2001. С. 69, 154-161.
3. Буровой И.А., Ибраев А.К., Ефимов А.Г., Салихов З.Г. Оптимальное проектирование гидрометаллургических процессов в кипящем слое // Автоматизация технологических процессов цветной металлургии. Сборник LXXII. М.: Металлургия. 1972. С.28-34.
4. Вятчинов В. П., Буровой И. А., Салихов З.Г. Экспериментальное исследование макрокинетики окисления закисного железа пиролюзитом в растворах серноокислого цинка // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1977. № 1. С. 52-55.
5. Грабчак Э. Ф., Кузьмина И. С., Горячева Ю. А., Леонов А. С., Лапшин Д. А. Оптимизация процессов извлечения металлов платиновой группы из серноокислотных растворов переработки медных и никелевых электролитных шламов // Цветные металлы. 2013. № 6. С. 79-83.

6. Салихов З.Г., Гинсберг К.С. Исследование эволюции в области идентификации математических моделей металлургических процессов при создании реальных систем автоматического управления // Цветные металлы. 2016. № 11. С. 105-112.
7. Салихов З.Г., Стрижко Л.С., Новаковская А.О. Нейросетевой подход к разработке прогнозирующих моделей в системах управления процессами биосорбции серебра // Управление большими системами : сб. трудов (электронный журнал). М.: ИПУ РАН, 2012. Вып. 36. С. 248-261.
8. Набойченко С.С. Гидрометаллургия: состояние и перспективы применения в России // Екатеринбург. Материалы конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 26-30 сентября 2016. С. 43-44 .
9. Карлссон Т., Колубус Ю.Б., Steenari M., Цао Я. Исследование кинетики и морфологии продуктов цементации, образующихся при очистке синтетического электролита сульфата цинка // Гидрометаллургия. 2018. Т. 181. С. 169-179.
10. Си Ф., С. Ли. М.В., Я. Дей, Я. Чэнь, Вэй К., Се К., Ву Дж., Дин З. Удаление примесей из металлургического кремния с помощью химического выщелачивания // Гидрометаллургия. 2018. Т. 178. С. 250-255.
11. Джавед Т.Е., Asselin Ha, Се М. Факторы, влияющие на осаждение гематита и характеристику продукта из смоделированных сульфатно-хлоридных растворов при 150<sup>0</sup>С // Гидрометаллургия. 2018. Т. 179. С. 8-19.
12. Гинсберг К.С., Генкин А.Л. К основам научной методологии структурной идентификации для цели создания реальных систем автоматического управления с требуемыми свойствами // Вестник Череповецкого государственного университета. 2018. № 3 (84). С. 24-30.