

tration 200 mg/L and adsorption time is 10 min, in addition, no effect of pH and at adsorption temperature. Only using 0.09 g of adsorbent (dendritic PS) in a 1L solution of 50 mg/L of Cu (II) concentration at contact time 10 min, which produce Cu removal percent is 92.5 %.

Bibliography:

- [1] Arkas M., Tsiourvas D., Paleos C.M. Organosilicon dendritic networks in porous ceramics for water purification.: Chemical Materials, 2005. - 3439 p.
- [2] Avram A., Frentiu T., Horovitz O., Mocanu A., Goga F., Tomoaia-Cotisel M. Hydroxyapatite for removal of heavy metals from wastewater.: Studia Ubb Chemia, 2017. - 93 p.
- [3] Bekiari V., Lianos P. Poly (sodium acrylate) hydrogels as potential pH-sensitive sorbents for the removal of model organic and inorganic pollutants from water.: Global Nest Journal, 2010. - 262 p.
- [4] Hanna B., Sergey R., Paolo N., Marco B., Vitaly B. Optimization of chemical displacement deposition of copper on porous silicon.: Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012. - 1 p.
- [5] Ho Y.S., McKay G., Wase D.A.J., Foster C.F. Study of the sorption of divalent metal ions on to peat.: Adsorption Science and Technology, 2000. - 639 p.
- [6] Kashyout ABEH, Nabil M. Production of high throughput nano-porous silicon (NPS) powder with different architectures.: Materials Chemistry and Physics, 2018. - 454 P.
- [7] Nabil N., Motaweh H.A. Porous silicon powder as an adsorbent of heavy metal (nickel): AIP Conference Proceedings, 2018. - 020005 p.
- [8] Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust.: Journal of Hazardous Materials, 2009. - 969 P.
- [9] Sheha R.R. Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatites.: Journal Colloid Interface Science, 2007. - 18 p.
- [10] Sinhal T., Ahmaruzzaman M. Green synthesis of copper nanoparticles for the efficient removal (degradation) of dye from aqueous phase.: Environmental Science and Pollution Research, 2015. - 1 p.

УДК 541.124.7

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА АЦЕТИЛТИОМОЧЕВИННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ НИЖНЕГО ГОРИЗОНТА ДЖИЖИКРУТСКОГО МЕТОРОЖДЕНИЯ

Холов Холмахмад Исроилович

*аспирант Института химии им. В.И. Никитина
Академии наук Республики Таджикистан, г. Душанбе*

Квятковская Лариса Викторовна

*кандидат химических наук, доцент
Таджикский национальный университет, г. Душанбе*

Самихов Шонавруз Рахимович

*доктор технических наук, главный научный сотрудник Института химии им. В.И. Никитина
Академии наук Республики Таджикистан, г. Душанбе*

DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2019.1.61.3](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.1.61.3)

АННОТАЦИЯ

В данной статье приведены полученные результаты экспериментальных и кинетических исследований по изучению общих закономерностей процесса растворения золота в кислых растворах ацетилтио мочевины с последующей разработкой технологии извлечения металлов из хвостов флотации включая кинетические закономерности протекания процесса, влияние продолжительности времени выщелачивания и влияние температуры на основе ацетил-тио мочевинового выщелачивания. На основе кинетических экспериментов и расчётов, определены порядок химической реакции, константа скорости реакции и энергия активации.

ABSTRACT

This article presents the results of experimental and kinetic studies on the general laws of the process of dissolution of gold in acid solutions of acetylthiourea, followed by the development of technology to extract metals from flotation tailings, including the kinetic laws of the process, the effect of temperature based on acetylthiourea leaching. Based on the kinetic experiments and calculations, the order of the chemical reaction, the reaction rate constant and the activation energy are determined.

Ключевые слова: ацетилтио мочевины, кинетика, температура, графический метод Вант-Гоффа, порядок химической реакции, константа скорости реакции и энергия активации.

Keywords: acetylthiourea, kinetics, temperature, graphical Vant-Hoff method, chemical reaction order, reaction rate constant and activation energy.

Ацетилтио мочевиновый выщелачивание применяется при выщелачивании хвостов флотации золото-сурьмяно-ртутных руд, является весьма сложным процессом [1, с. 7]. Проблемой данного способа является сложность подбора оптимальных

условий извлечения золота из продукта, удовлетворяющей требованиям технологического процесса [2, с. 35]. Поэтому для строгой оптимизации процесса необходимы кинетические исследования.

Результаты по выщелачиванию золота подробно освещены в соответствующих публикациях

[3, с. 22]. Поэтому здесь мы ограничимся лишь изложением главных выводов и рекомендаций, касающихся основных вопросов кинетики ацетилтиомочевинного выщелачивания золота из хвостов флотации, имея ввиду прежде всего возможность использования этого процесса.

Опыты проводились с хвостами флотации, содержание золота в которых – 1,8 г/т.

Экспериментальная часть

Серией экспериментов изучена кинетика растворения золота в ацетилтиомочевинных растворах для определения зависимости скорости процесса от основных технологических параметров – концентрации H_2SO_4 , температуры и т.д. В связи с этим были проведены кинетические исследования.

В таблице 1 приведены экспериментальные данные растворения золота в ацетилтиомочевинных растворах при различных температурах. Представление интегральные кинетические кривые, отражающие зависимость степени извлечения золота от продолжительности ацетилтиомочевинного выщелачивания при различной концентрации сульфата железа, серной кислоты и pH среды. Условия проведения эксперимента: испытание проводилась в 1 %-ном растворе ацетилтиомочевинной в присутствии 1,38 % серной кислоты и 0,5 % трёхвалентного сульфата железа. Длительность время опытов 8 часов, pH среды – 1,2-6,0 [5, с. 86].

Таблица 1. Извлечение золото при ацетилтиомочевинном выщелачивании хвосты флотации нижнего горизонта Джижикрутского месторождения

Время, ч	Условия опыта						Концентрация Au в растворе, мг/л	Извлечение Au, %
	руда, г	вода, мл	$CH_3CONHCSNH_2$, г	H_2SO_4 (конц.), мл.	$Fe_2(SO_4)_3$, г	pH		
Начало а)								
	100	200	2	1,5	1,5			
2				1,0		5,8	0,165	19,4
4						6,1	0,174	20,5
6						5,8	0,175	20,6
8						5,8	0,177	20,8
Хвосты флотации после обжига при 200 °С б)								
	100	200	2	1	1			
2						5,3	0,144	16,9
4						5,3	0,152	17,9
6						5,8	0,168	19,8
8						5,8	0,166	19,5
Хвосты флотации после обжига при 400 °С в)								
	100	200	2	1	1			
2						5,6	0,162	19,0
4						5,9	0,173	20,3
6						6,2	0,181	21,3
8						6,0	0,184	21,6
Хвосты флотации после обжига при 600 °С г)								
	100	200	2	1	1			
2						6,2	0,338	39,8
4						6,4	0,379	44,6
6						6,2	0,381	44,8
8						6,8	0,384	45,2
Хвосты флотации после обжига при 600 °С д)								
	100	200	2	20	1			
2						1,6	0,631	74,2
4						1,4	0,663	78,0

6						1,4	0,700	82,3
8						1,2	0,708	83,3
Хвосты флотации после обжига при 600 °С + обработка H ₂ SO ₄ е)								
	100	200	2	20	1			
2						2,4	0,648	76,2
4						2,8	0,685	80,6
6						2,6	0,730	85,9
8						2,6	0,732	86,1

Как видно из рисунка 1 и таблица 1 с повышением температуры, уменьшением pH среды и обработка с серной кислотой в ацетилтиомочевинных растворах скорость растворения золота возрастает. Степень извлечения возрастает от 45,2 до 86,1 %.

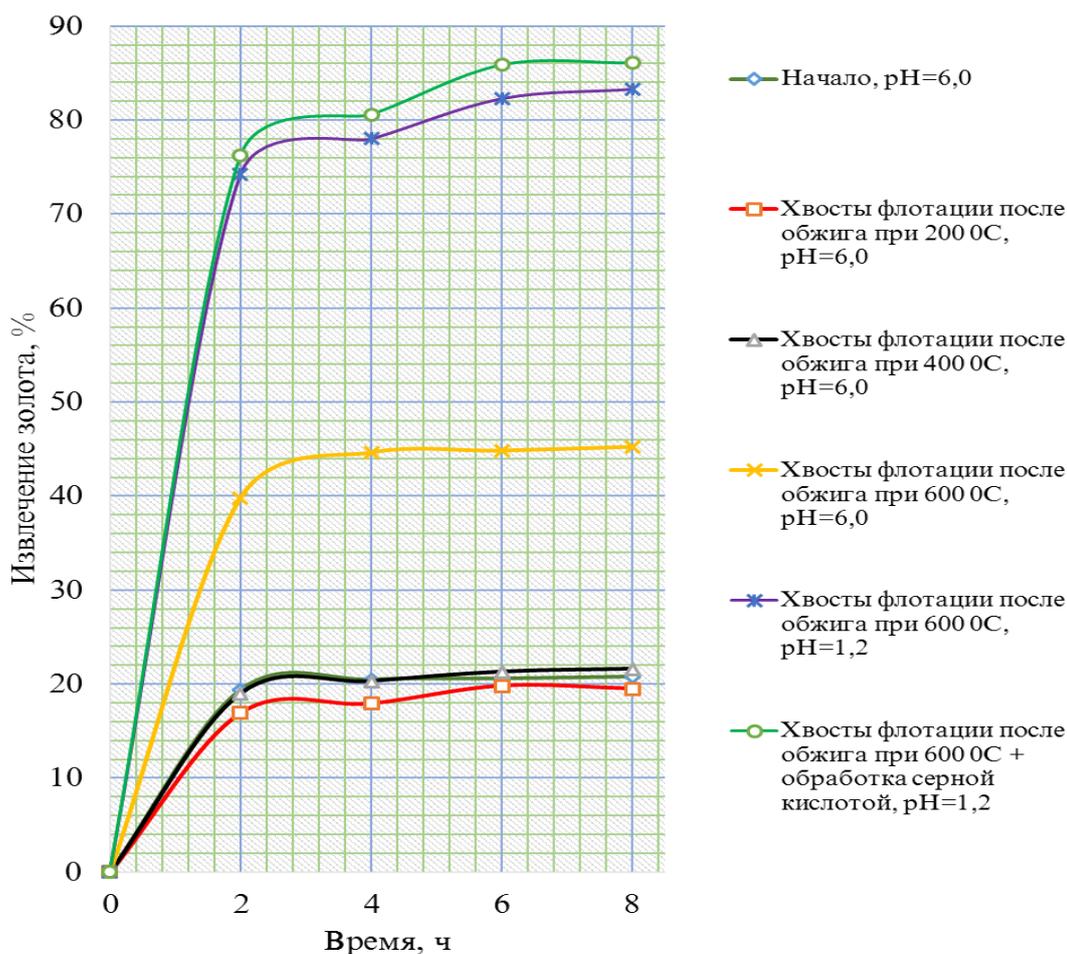


Рисунок 1. Зависимость процентного извлечения золота от продолжительности выщелачивания

Для выяснения механизма химической реакции и расчета константы скорости обязательно надо знать порядок реакции по реагирующим веществам и суммарный порядок данной реакции. Существуют специальные экспериментальные приемы, позволяющие определять, как порядки по отдельным компонентам, так и общий порядок реакции [4, с. 12].

Воспользуемся данные таблицы 1 и рассчитаем n для разных промежутков времени. Для этого необходимо рассчитать $\text{tg } \alpha_1$ и $\text{tg } \alpha_2$.

Для определения порядка реакции используем графический метод Вант-Гоффа, который позволяет определить порядок реакции по уравнению

$$n = \lg \frac{g_1}{g_2} / \lg \frac{a_1}{a_2}.$$

Таблица 2. Таблица порядка реакции по методу Вант – Гоффа

№ таблицы	$\text{tg } \alpha_1$	$\text{tg } \alpha_2$	a_1	a_2	n
1	0,17	0,169	79,5	79,4	2,6
2	0,232	0,230	80,2	80,1	3,7
3	0,9	0,6	81	80,15	3,8
4	0,608	0,6	55,4	55,2	2,5
5	0,988	0,922	17,7	17,4	3,33
6	0,072	0,71	14,1	13,9	2

Порядок химической реакции, рассчитанные по экспериментальным данным, близки по значению, следовательно, данная реакция подчиняется уравнению для реакций третьего порядка.

Обсуждение результатов для третьего порядка:

Порядок реакции может выражаться как целыми числами 0,1,2,3, так и дробными [6, с. 74]. Дробные порядки всегда служат при знаком сложности и многостадийности изучаемой реакции.

Для реакций третьего порядка скорость реакции пропорциональна произведению концентраций трех реагирующих веществ.

Рассмотрим более простой случай, когда концентрации всех реагирующих веществ равны, то есть $a=v=c$. В этом случае

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3. \quad (1)$$

Исходя из формулы (1)

$$\frac{1}{(a-x)^2} = 2kt + \frac{1}{a^2} \quad (2)$$

Последнее выражение служит для определения константы скорости реакции третьего порядка при равенстве концентраций реагирующих веществ друг другу. Кинетическая кривая, представленная в координатах $1/(a-x)^2$ по уравнению (2), должна преобразоваться в прямую линию с тангенсом угла наклона, равным $2k_3$. На таблицах 3 и рисунок 3 зависимости $1/(a-x)^2$ от t хорошо показана.

Таблица 3. Таблица определение порядок реакции

№	(100-x)	$\frac{1}{(a-x)^2}$	τ	№	(100-x)	$\frac{1}{(a-x)^2}$	τ
а)				б)			
1.	80,6	$1,539 \times 10^{-4}$	2	1.	83,1	$1,448 \times 10^{-4}$	2
2.	79,5	$1,581 \times 10^{-4}$	4	2.	82,1	$1,482 \times 10^{-4}$	4
3.	79,4	$1,587 \times 10^{-4}$	6	3.	80,2	$1,554 \times 10^{-4}$	6
4.	79,2	$1,593 \times 10^{-4}$	8	4.	80,5	$1,549 \times 10^{-4}$	8
в)				г)			
1.	81,0	$1,524 \times 10^{-4}$	2	1.	60,2	$2,759 \times 10^{-4}$	2
2.	79,7	$1,572 \times 10^{-4}$	4	2.	55,4	$3,258 \times 10^{-4}$	4
3.	78,7	$1,615 \times 10^{-4}$	6	3.	55,2	$3,295 \times 10^{-4}$	6
4.	78,4	$1,626 \times 10^{-4}$	8	4.	54,8	$3,329 \times 10^{-4}$	8
д)				е)			
1.	25,8	$1,502 \times 10^{-3}$	2	1.	23,8	$1,765 \times 10^{-3}$	2
2.	22	$2,066 \times 10^{-3}$	4	2.	19,4	$2,066 \times 10^{-3}$	4
3.	17,7	$3,191 \times 10^{-3}$	6	3.	14,1	$3,191 \times 10^{-3}$	6
4.	16,7	$3,585 \times 10^{-3}$	8	4.	13,9	$3,585 \times 10^{-3}$	8

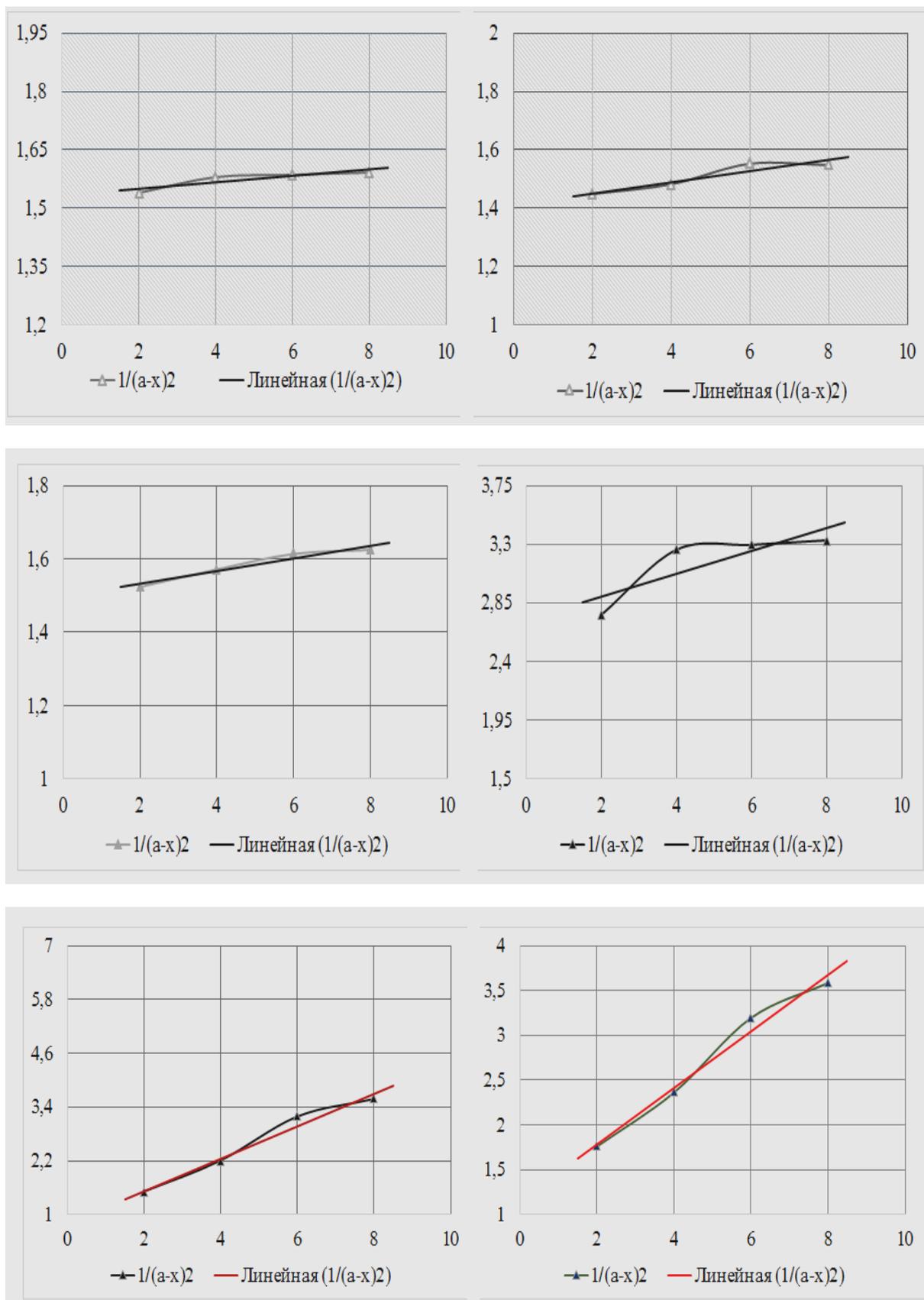


Рис. 3. Графическое определение константы скорости реакции

Определение порядка что по начальным скоростям не помогут так как неизвестно начальное концентрация A_0 . Расчетные данные на основе экспериментально полученных данных представлены в таблице 4.

Таблица 4. Расчетные данные для определения констант скорости реакции

№ таблицы	$\frac{1}{(a-x)^2}$	
	$\text{tg } \alpha$	k
1.	0,003	0,0015
2.	0,01617	0,008085
3.	0,002275	0,011375
4.	0,02025	0,010125
5.	0,3372	0,1686
6.	0,3033	0,15165

Одинаковые начальных концентрации наблюдаются только для второй, третий и четвертый части таблицы 1 подходит для наших исследований. Поэтому определяем энергия активации. Рассчитаем по методу наименьших квадратов тангенсы углов наклона прямых, которые соответствуют константам скоростей при различных температурах (таблица 5).

Таблица 5. Расчетные данные для определения энергии активации

№	t, °C	T, K	$\frac{1}{T}$	K	lnk
1.	200	473,15	0,0021135	0,008085	- 4,8177
2.	400	673,15	0,0014855	0,011375	- 4,25633
3.	600	873,15	0,0011453	0,02025	- 3,89960

Далее построим график зависимости константы скорости от температуры в координатах уравнения Аррениуса и рассчитываем энергия активации:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT};$$

$$\text{tg } \alpha = \frac{2,2}{0,0023} = 956,522.$$

$$E = R \times \text{tg } \alpha = 8,3144 \times 956,522 = 7952,906 \text{ Дж} = 7,9529 \text{ кДж}.$$

Из графика зависимости $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ (рис. 7) следует, что $\ln A = -2,8$. Энергию активации находим по тангенсу угла наклона прямой: $E_a = 7952,906 \text{ Дж/моль} = 7,96 \text{ кДж/моль}$.

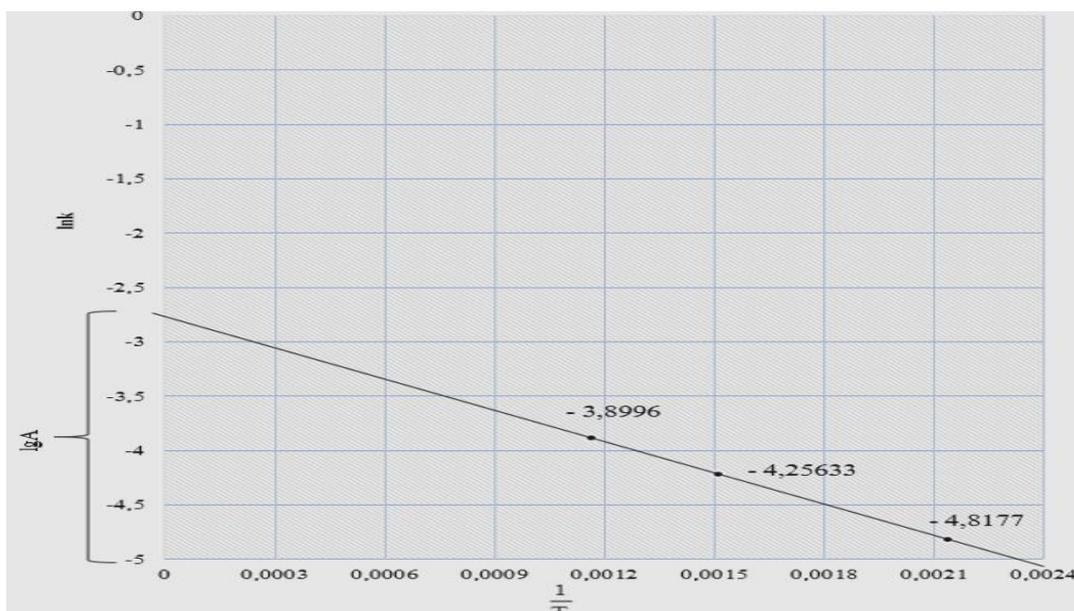


Рис. 7. Линеаризация по уравнению Аррениуса

Выводы: Таким образом, определены значения энергии активации, которая равна 7,9529 кДж/моль, что свидетельствует о быстро протекании реакции.

Полученные данные могут быть использованы при исследовании различных руд, содержащих серебро и проектировании золото-извлекательных фабрик, где предусмотрено ацетилтиомочевинного выщелачивания.

Литературы

1. Kh.I. Kholov, Sh.R. Samikhov., Acetylthiourea leaching gold from tails of flotation deposit Dzhiki-krut. – Norwegian Journal of Development of the International Science. – Global Science Center LP. – 2019. – Oslo. Vol. 3., p.70 – 76.

2. Л.С. Стрижко, И.Р. Бобоев, Ш. Бобозода, Г.А. Ващенко. Кинетические исследования аммиачно-цианидного выщелачивания золота. Наука и мир. ООО Изд-во «Научное образование». – 2014. – № 11 (15). – с. 49 – 52.

3. Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко. Кинетика разложения сульфидно – мышьяковых концентратов месторождения Чоре. Вестник Таджикского технического университета. – 2009. – № 8. – с. 21 – 24.

4. М.М. Мансуров. Кинетика химических реакций. Учебно-методическое пособие к лабораторным занятиям по физической химии. – Душанбе: Таджикском госуниверситете имени В.И. Ленина, 1975. – 40 с.

5. Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Б.А. Бобохов. Изучение кинетики процесса цианирования золотосодержащих руд Таджикистана. Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2012. – Т. 146, № 1. – с. 85 – 91.

6. Н.А. Колпакова, С.В. Романенко, В.А. Колпаков. Сборник задач по химической кинетике. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. — 280 с.