



Химия и химическая технология

Современные проблемы





КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ

**ХИМИЯ
И ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ**

Современные проблемы

Сборник обзорных статей ученых-химиков

ВЫПУСК 7

*Под общей редакцией
Академика МАН ВШ, профессора
З.А. Мансурова*

Алматы
«Қазақ университеті»
2022

УДК 54:66
ББК 24я5
Х 46

*Рекомендован к печати Ученым советом
Казахского национального университета имени аль-Фараби
(протокол № 6 от 26.01.2022 года)*

Редакционная коллегия:

З.А. Мансуров (председатель), М.М. Буркитбаев
(зам. председателя), Е.К. Онгарбаев (зам. председателя),
С.М. Алкенов, С.Н. Калугин,
Б.Н. Кенесов, Ф.Р. Султанов, М.И. Тулепов
Т.П. Дмитриев (ответ. секретарь)

Рецензенты:

РнД. К.А. Умбеткалиев
РнД. Р.Е. Бекенов

8 16 **Химия и химическая технология. Современные проб-**
лемы / сборник авторских статей ученых-химиков. – Вып. 7 /
под общ. ред. проф. З.А. Мансурова. – Алматы: Казак
университеті, 2022. – 355 с.
ISBN 978-601-04-5761-4

Настоящее издание является седьмым выпуском сборника в области химии и химической технологии. Целью издания является ознакомление читателей с современным состоянием развития различных областей химии, в том числе и в Республике Казахстан.

В сборнике помещены статьи и обзоры, посвященные теоретическим и прикладным проблемам химии и химической технологии ведущих зарубежных и казахстанских ученых.

Адресован всем, кто интересуется последними достижениями химии: научным сотрудникам, специалистам химической промышленности, преподавателям вузов, докторантам и магистрантам.

**УДК 54:66
ББК 24я5**

ISBN 978-601-04-5761-4

© Институт проблем горения, 2022.

Содержание

<i>З.А. Мансуров</i> Предисловие.....	5
<i>З.А. Мансуров</i> Роль цепных процессов в холодных пламенах и сажеобразовании.....	11
<i>В.С. Арутюнов</i> Теория разветвлено-цепных процессов Н.Н. Семенова и новые методы переработки углеводородных газов.....	34
<i>М. Alfe, V. Gargiulo, R. Di Capua</i> Старый, но полный жизни наноматериал: использование технического углерода для синтеза современных материалов.....	40
<i>P. Lodewyckx, L. Fernandez-Velasco, Y. Boutillara</i> Оценка срока эксплуатации фильтра с активированным углем для очистки воздуха.....	66
<i>С.В. Алексеенко, Л.И. Мальцев, И.В. Кравченко, А.А. Дектерев, В.А. Кузнецов</i> Технология приготовления водоугольного топлива и его сжигания в котлах малой мощности.....	89
<i>Ж. Каирбеков, И.М. Джелдыбаева, С.М. Суймбаева, А.Н. Сабитова</i> Современное состояние и перспективы переработки углей Республики Казахстан.....	115
<i>С.М. Адекенов</i> Инновационные технологии для фитохимического производства.....	146
<i>В.К. Ю. А.Ю. Тен, М.С. Муканова, Т.М. Сейлханов, И.А. Литвинов</i> Направленный синтез новых биологически активных производных 1-(дифенилметил)пиперазина.....	173
<i>Р.М. Искаков, Т.З. Ахметов</i> Полимерные материалы с потенциалом ионной проводимости катионов лития.....	193

Г.Т. Смагулова, Ф.Р. Султанов, А.А. Иماش, З.А. Мансуров
Получение активированных углей и
графеновых материалов из рисовой шелухи.....

*Ж.А. Сутиева, Г.Т. Смагулова,
В.В. Павленко, З.А. Мансуров*
Сорбция/десорбция золота (III) сорбентами
на активированных углях.....

А.К. Оспанова, Ж.Б. Бекисанова, Д.Т. Рахматуллаева
Глинистые материалы и перспективы их использования в
современной промышленности.....

*М.И. Тулепов, Ф.Ю. Абдракова, З.А. Мансуров, М.К. Атаманов,
Г.Т. Смагулова, Э. Матарадзе, И. Ахведиани, М.Н. Чекрадзе*
Локализация импульсов взрыва в замкнутом пространстве в
шахтах по добыче угля.....

ПРЕДИСЛОВИЕ

213

251

297

338

Данная книга является седьмым изданием в серии «Химия и химическая технология» и посвящена 125-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии, академика, дважды Героя Социалистического Труда Николая Николаевича Семёнова – создателя Института химической физики и основателя научного центра в г. Черноголовке, одного из руководителей советского Атомного проекта.



Юбилей лауреата Нобелевской премии академика Н.Н. Семенова, великого естествоиспытателя XX века – знаменательное событие для всего мирового научного сообщества. Своими открытиями и неутомимой научно-организационной, педагогической и общественной деятельностью академик Н.Н. Семенов, один из признанных создателей химической физики, внес неопределимый вклад в развитие физики, химии и биологии.

Николай Николаевич Семёнов является создателем уникальной, не имеющей мировых аналогов научной школы, из которой вышли сотни выдающихся ученых, среди которых около 50 только членов Академии наук. При его непосредственном участии создан ряд крупных научных и учебных центров в России и странах СНГ. Он является одним из основателей Московского физико-технического

- New J. Chem. 41 (2017) 13792–13797.
<https://doi.org/10.1039/C7NJ03136J>.
- [80] D.P. Narayanan, S. Sankaran, B.N. Narayanan, Novel rice husk ash - reduced graphene oxide nanocomposite catalysts for solvent free Biginelli reaction with a statistical approach for the optimization of reaction parameters, *Materials Chemistry and Physics*. 222 (2019) 63–74. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.078>.
- [81] Suresh, J.S. Sandhu, Past, present and future of the Biginelli reaction: a critical perspective, *Arkivoc*. 2012 (2011) 66–133. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0013.103>.
- [82] M.E. Mahmoud, N.A. Fekry, A.M. Abdelfattah, A novel nanobiosorbent of functionalized graphene quantum dots from rice husk with barium hydroxide for microwave enhanced removal of lead (II) and lanthanum (III), *Bioresource Technology*. 298 (2020) 122514. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122514>.
- [83] S. Bhattacharjee, DLS and zeta potential – What they are and what they are not?, *Journal of Controlled Release*. 235 (2016) 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>.
- [84] S.H. EL-Moslami, M.F. Elkady, A.H. Rezk, Y.R. Abdel-Fattah, Applying Taguchi design and large-scale strategy for mycosynthesis of nano-silver from endophytic *Trichoderma harzianum* SYA.F4 and its application against phytopathogens, *Sci Rep*. 7 (2017) 45297. <https://doi.org/10.1038/srep45297>.
- [85] M. Kumar, A. Sachdeva, R.K. Garg, S. Singh, Synthesis and Characterization of Graphene Prepared from Rice Husk by a Simple Microwave Process, *NHC*. 29 (2020) 74–83. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/NHC.29.74>.
- [86] B. Mu, A. Wang, Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4 (2016) 1274–1294. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.036>.
- [87] K. Szostak, M. Banach, Sorption and photocatalytic degradation of methylene blue on bentonite-ZnO-CuO nanocomposite, *Journal of Molecular Liquids*. 286 (2019) 110859. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.136>.
- [88] Z. Shamsollahi, A. Partovinia, Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review, *Journal of Environmental Management*. 246 (2019) 314–323. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.145>.
- [89] A. Mudhoo, A. Bhatnagar, M. Rantalankila, V. Srivastava, M. Sillanpaa, Endosulfan removal through bioremediation, photocatalytic degradation, adsorption and membrane separation processes: A review, *Chemical Engineering Journal*. 360 (2019) 912–928. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.055>.
- [90] T.-H. Liou, P.-Y. Wang, Utilization of rice husk wastes in synthesis of graphene oxide-based carbonaceous nanocomposites, *Waste Management*. 108 (2020) 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.029>.

**Ж.А. Супиева, Г.Т. Смагулова,
В.В. Павленко, З.А. Мансуров**
*Институт проблем горения, Алматы
Казахский Национальный университет им. аль-
Фараби, Алматы*

СОРБЦИЯ/ДЕСОРБЦИЯ ЗОЛОТА (III) СОРБЕНТАМИ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

Аннотация

Углеродные материалы с высокой удельной поверхностью находят широкое применение в промышленности, медицине и самых различных отраслях народного хозяйства. Активированный уголь (АУ) можно получить практически из любых углеродсодержащих прекурсоров растительного происхождения (скорлупа грецкого ореха, рисовая шелуха, абрикосовая косточка, виноградная косточка и т.д.), физическими или химическими методами активации. Кроме того, представляет интерес использовать их в качестве электродных материалов электрохимического извлечения золота из растворов выщелачивания.

Добычу золота из руд производят двумя основными методами: гравитационным и гидрометаллургическим. Для извлечения, разделения и концентрирования золота широкое применение находят АУ. В мире постоянно идет поиск прекурсоров для низкзатратного производства АУ. В этом плане актуальны АУ, синтезированные карбонизацией растительных отходов. Особое внимания заслуживает экономически выгодное и доступное сырье – рисовая шелуха, являющаяся отходом при переработках риса.

1. Обзор литературы

Золото – один из благородных металлов, который играет важную роль в мировой экономике. В настоящее время лидерами добычи золота являются страны: Китай, Россия, Австралия, США, Канада. Страны лидеры по уровню добычи золота (2020 г.): Китай (368,3 т), Россия (331,1 т), Австралия (327,8 т), США (190,2 т), Канада (170,6 т) и Казахстан (78,4 т) [1].

За январь–март 2021 года добыча золотосодержащих руд в Казахстане достигла 7,1 млн тонн, что на 26,4% больше, чем годом ранее. При этом 79,3% всей добычи пришлось на три региона страны: Акмолинскую, Карагандинскую и Восточно-Казахстанскую области.

С 2015 по 2020 год средняя цена золота в мире росла. В 2020 году средняя стоимость золота составила 1775 долл. США за тройскую унцию [2].

Сырьевая база золотодобывающей промышленности Казахстана представлена в основном мелкими (с запасами до 25 т) и средними (от 25 до 100 т) месторождениями. В общей сложности в Казахстане насчитывается 293 месторождения золота (в том числе 38 % комплексных, 60 % золоторудных и 2 % россыпных). Месторождения обнаружены во всех областях страны. Однако лидирующее положение занимают месторождения Восточного, Северного и Центрального Казахстана [3].

Как известно, золото извлекают различными методами: пирометаллургическим, гидрометаллургическим и комбинированным. В Республике Казахстан кроме золотосодержащего сырья (руды и концентраты) накоплены миллионы тонн техногенного сырья (отходы производства), в которых содержатся десятки тысяч тонн ценных компонентов, в том числе золота, серебра, палладия, родия, осмия, и других. В настоящее время для этих отходов производства отсутствует рентабельная технология комплексного извлечения указанных металлов из техногенного сырья. На сегодняшний день, золотосодержащие руды Казахстана рентабельны с точки зрения гидрометаллургического передела. Объясняется это тем, что содержание золота в руде, в основном, составляет менее 5 г/т. Гидрометаллургический способ имеет ряд преимуществ [3]:

- избирательное извлечение металлов с минимальной затратой химических реагентов при низких температурах;
- использование простых технологических устройств и оборудования;
- комплексное извлечение всех ценных составляющих сырья;
- решение экологических аспектов, выбросов газов и утилизации химических реагентов.

Растворителями для гидрометаллургического способа извлечения обычно служат: серная кислота, азотная

кислота, сода, гидроксид натрия, аммиак, цианиды, сульфид натрия и др.

Наибольшее распространение имеет тиокарбамидное растворение золота с образованием катионного комплекса $[\text{AuTiO}]_2^+$. Многими исследователями показано, что в присутствии таких окислителей, например, Fe^{3+} , металлическое золото может растворяться в соляно- и сернокислых растворах тиомочевины. К недостаткам тиокарбамидного метода относятся: неустойчивость тиомочевины, высокая стоимость, повышенный расход серной кислоты, необходимость кислотостойкого технологического оборудования и неэффективность при переработке золотосодержащих сульфидных руд.

Выщелачивание золота из руды [4] проводилось путем цианирования рудной пульпы при pH 10-11. Процесс цианирования проводится в жидкой фазе при концентрациях 200-300 мг/дм³ NaCN при температуре 19 °С в течении трех часов. Растворение золота в цианистом растворе происходит только в присутствии кислорода. При окислении золота кислородом воздуха до Au (+1) при цианировании, оно переходит в раствор в виде комплексных ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, и соответственно ионы цианида резко снижают окислительный потенциал золота. Недостатком способа, при выщелачивании золота и сопутствующих металлов из сырья, является традиционно используемые реагенты цианистых соединений, которые не обеспечивают достаточной полноты извлечения золота. Кроме ядовитости и дороговизны, одним из главных недостатков цианистого метода является невозможность вскрытия изоморфно связанного золота в таких сульфидах как халькопирит (CuFeS), арсенопирит (FeAsS), пирит (FeS_2) и связанные с силикатами и углистыми веществами.

Пористые углеродные материалы находят все большее применение в золотодобывающей промышленности благодаря своим уникальным свойствам, среди которых: высокая площадь удельной поверхности и возможность преобразования поверхности определенными функциональными

группами, увеличивающими восстановительную способность углей по отношению к ионам золота.

Результативным поглотителем благородных (электроположительных) металлов из деминерализованных растворов является активированный уголь [5], и в некоторых случаях на его развитой поверхности ионы благородных металлов из растворов их комплексов в процессе сорбции восстанавливаются до металлического состояния [6]. Эта особенность АУ послужила основой для получения из растворов сложного солевого состава глубокого и селективного извлечения благородных металлов, что имеет большое значение в гидрометаллургии [7] и при получении катализаторов [8].

Исследуя [9] взаимодействие активированного угля с растворами соединений благородных металлов было выявлено необычное поведение таких систем, которые отличают их от других типов сорбционных процессов. Выяснилось, что восстановительно-окислительные реакции протекают в сорбционных системах, состоящих из АУ и растворов соединения благородных металлов. Пространственное разделение актов восстановления ионов благородных металлов и окисления поверхности АУ имеют электрохимическую природу [9]. Это является важным для сорбции благородных металлов на поверхности АУ при помощи самопроизвольного бестокового процесса электрохимического восстановления [10]. Системы с восстановительной сорбцией рассматриваются как открытые и неравновесные, для моделирования которых требуется использование термодинамики необратимых процессов [11].

Наличие практически делокализованных электронов, свободно развиваются вдоль сопряженных π -систем и характеризуются узкой запрещенной зоной, низким сопротивлением и высокой электронно-донорной способностью [12]. В случае присутствия различных гетероатомов и поверхностных функциональных групп в составе АУ в области полисопряжения определяются многие особенности их поведения [13]. АУ характеризуется ярко

выраженной способностью к ионному обмену, молекулярной сорбции и поверхностному комплексообразованию [14]. АУ термодинамически нестабилен в водных растворах и может подвергаться окислению в виде различных кислородсодержащих функциональных групп с образованием поверхностных окисленных состояний [C(O)] [15]. В результате АУ проявляет восстанавливающие свойства, и на его поверхности могут происходить реакции электронного и ионного обмена.

При высокотемпературной обработке АУ его потенциал находится на «нуле» по водородной шкале [16]. Благодаря своим улучшенным электронно-донорным свойствам он способен восстанавливать кислород и другие окислители из растворов, а также ионы электроположительных металлов [17]. Если обработать АУ различными окислителями (перекись водорода, азотная кислота и др.), то образуется окисленный АУ, восстановительная способность которого подавлена (потенциалы таких углей увеличиваются на сотни вольт в положительной области по водородной шкале) [18]. АУ в растворах электролитов имеет высокую удельную поверхность и развитую пористую структуру и ведет себя как система с распределенными параметрами, а кислород непосредственно участвует в окислительно-восстановительных процессах на АУ [19].

Элементы подгруппы меди (Ag, Au, Cu), ртути (Hg) и металлов платиновой группы (Rh, Ru, Os, Pd, Pt, Ir) формально соответствуют определению благородных (электроположительных) металлов. В водной среде потенциалы этих элементов при стандартных условиях расположены справа от потенциала водородного электрода. Потенциалы благородных металлов в реальных условиях существенно отличаются от стандартных значений, так как они могут находиться в растворах в виде катионных или анионных комплексов, простых ионов. Порядок расположения металлов в электрохимическом ряду напряжений в случае образования комплексов изменяется и определяется соотношением констант нестабильности комплексов. В

результате в различных комплексообразующих системах ряды напряжений металлов существенно отличаются от последовательности, составленной для стандартной шкалы [8].

Когда АУ вводится в раствор, содержащий соединение благородных металлов (например, HAuCl_4 , AgNO_3 , H_2PtCl_6 , K_2PdCl_4 и др.) окрашенный раствор светлеет, и его концентрация быстро уменьшается. На внешней поверхности угольных гранул через небольшой промежуток времени после начала процесса (30-40 мин) отчетливо наблюдается образование металлических кристаллитов (по трещинам и около устьев крупных пор): первые благородные металлы сорбируются и восстанавливаются на внешней поверхности гранул АУ до металлического состояния. АУ проявляет характерный металлический блеск, когда исходные благородные металлы находятся в растворе на поверхности гранул, и сначала образуются тонкие металлические островки, а затем образуется достаточно толстая пористая пленка благородных металлов (напоминающая внешнее гальваническое покрытие) [8].

В работе [20] изучили свойства различных типов АУ: механическую прочность, кинетические и статические характеристики АУ с использованием кислотной и термической обработки. Исследования показали, что полное восстановление сорбционной способности АУ достигается в процессе термической реактивации. По мнению авторов, перспективными областями применения АУ в качестве сорбента являются нецианидные растворы благородных металлов (ионы золота), которые могут найти применение на линиях переработки упорных руд и концентратов при подземном выщелачивании благородных металлов [21].

Были изучены свойства углеродного адсорбента в цианидных растворах золота, модифицированного асфальтитами (асфальтеновые нефтяные концентраты), в работе [22]. Адсорбенты характеризуются достаточной прочностью, повышенным атомным соотношением С:Н и развитым объемом микропор при присутствии в них

асфальтитов. Отличие адсорбентов с высокой степенью активации с развитой микроструктурой в узкие распределения микропор по размерам. Объясняется это тем, что при термическом деалкилировании молекулы, состоящей из полициклической системы с алкильными заместителями (C1-C4). При этом образуются эквивалентные поры с увеличением количества асфальтенов и наблюдается более узкое распределение микропор по размерам. Углеродные адсорбенты, полученные в результате исследования, показывают, что они по сорбционной способности благородных металлов из цианидных растворов и селективности действия превосходят отечественные промышленные сорбенты (КАД-йод, адсорбент – СКТ) и зарубежные (адсорбент Норит).

В работе [23] авторами были изучены сорбционные свойства волокнистого углеродного сорбента (УВС-М) по отношению к $H[AuCl_4]$ и выяснили, что этот сорбент имеет хорошие кинетические и ёмкостные характеристики, а также имеет большее значение при извлечении золота из солянокислых растворов. Для сравнения при извлечении золота из технологических цианидных растворов авторы работы [24] использовали тканые углеродные волокнистые материалы (УВС-1, УВС-3, УВС-2, УВС-5, УВС-4).

В работе [25] авторами исследована сорбция комплексных ионов золота $Au(CN)_2^-$ на волокнистом сорбенте из активированного угля. Сорбент получали карбонизацией волокна гидрата целлюлозы в атмосфере азота при температуре 1500 °С. Содержание углерода составляет 90% масс. При температуре 800 °С активировали волокна водяным паром. С уменьшением содержания растворенного кислорода увеличивается скорость сорбции золота из водных растворов цианидов. Авторы предполагают, что хемосорбция анионных соединений Au (I) происходит на поверхности активированного углеродного волокна.

Характеристика сорбционных свойств углеродных сорбентов из смеси угольной пыли и сополиконденсата,

выделенного из остатка крекинга общих фенолов сланцев и фурфурола, взятых в соотношении 20:13,5:64,5 мас.%. (СН-50; СН-75; СН-100; СД-50; СД-70) изучались авторами [26]. Адсорбенты серии СН и СД, сформированные нефтяными связующими и традиционной древесной смолой демонстрируют повышенную сорбционную способность, что связано с высоким содержанием гетероатомов и функциональных групп, образующихся в процессе высокотемпературного самокатализирующегося процесса окисления фенолов сланцев и остатка крекинга, и способствует более высокой селективности, чем при использовании сорбента АМ-2Б.

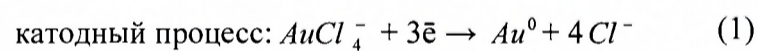
Изучение механизма и кинетики сорбции палладия, золота и платины на активированных углях была рассмотрена в работе [27]. Определена сорбционная емкость по палладию и платине и влияние рН. Авторы определили, что атомарный водород образуется под действием ультрафиолетового излучения в кислых хлоридных растворах, который ускоряет сорбционное концентрирование элементов.

Основными причинами, сдерживающими широкое использование углеродных сорбентов в технике, являются низкие прочностные характеристики промышленных углеродных сорбентов. В работе [28] представлены результаты исследования сорбции золота и серебра из цианидных растворов на углеродном сорбенте на основе композиционных полимерных материалов, различающихся механической прочностью. Авторами предлагается углеродный сорбент ИПИ-Т, обладающий механической прочностью и несколько уступающий по сорбционной способности зарубежным аналогам.

Авторами Мансуровой Р.М. и Захаровым В.А. в работе [29] выявлено, что сорбенты серии карбонизированной рисовой шелухи (КРШ) имеют довольно низкий окислительно-восстановительный потенциал и стационарный потенциал составляет 0,229 В (отн. Ag/AgCl). Измеренный стационарный потенциал $[AuCl_4^-]$ в солянокислой среде равен 0,76В (отн. Ag/AgCl). Разность потенциалов

между золотом-окислителем и сорбентом-восстановителем составляет 0,531В. Для практически полного (99,9%) протекания какой-либо окислительно-восстановительной реакции требуется разность потенциалов 0,300В [30]. Из этих данных следует, что имеется реальная возможность восстановления ионов золота (III) до металлического состояния. Эта возможность подтверждается электронно-микроскопическими снимками [29]. Отсюда следует, что сорбенты КРШ обладают восстановительными свойствами, которые, обусловлены наличием восстановительных групп: карбоксильных, фенольных, гидроксильных, аминных на поверхности данных углеродных материалов [31].

Как было показано ранее в работе [29], процесс сорбции золота протекает в соответствии с электрохимическим механизмом, а не согласно ион-обменному характеру, т.е. на поверхности углеродного сорбента протекают окислительно-восстановительные реакции. Электровосстановление золота происходит не равномерно по всей поверхности сорбента, а на её отдельных участках. Отсюда следует, что процесс выделения металлического золота и окисления восстановительных групп сорбента является электрохимическим, т.е. имеются катодные и анодные участки. Химизм сорбции ионов золота (III) на КРШ можно представить в виде уравнения (1, 2):



где, Red и Ox –R-Ph; R-COOH; R-NH₂; R-OH и окисленные формы углеродных групп сорбента соответственно.

В работе [32] исследована кинетика сорбции ионов золота используя коммерческий активированный уголь (Norit GF-40). Исследования проводились при различных исходных концентрациях комплексных ионов хлорида золота (III), температуре и скорости перемешивания

спектрофотометрически. Таким образом, было продемонстрировано возможное влияние золота на АУ и на процесс адсорбции.

В работах [33, 34] была исследована электрохимическая десорбция золота с сорбента из карбонизованных сосновых опилок и установлено, что количество десорбированного золота зависит от условий и режима электролиза, и варьируется от 11,7 до 66,1%. Это показывает возможность электрохимической десорбции золота с поверхности карбонизованных сосновых опилок.

В последние годы опубликовано множество работ, посвященных адсорбции золота с использованием АУ, полученных на основе растительных волокон. Тем не менее, литературы по-прежнему недостаточно, чтобы охватить эту область исследований, и необходимы дополнительные работы и исследования в этой области.

3. Экспериментальная часть

Для эффективного растворения были подобраны два различных состава растворителей: 1-состав: 5 г $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, и 4 г NH_4F ; 2-состав: 10 мл NaOCl и 2,5 г CH_3OONH_4 . Выщелачивание проводилось в 10 % технической соляной кислоте (HCl). Продолжительность опыта по времени – 240 минут. Отношение твердой фазы к жидкой (Т:Ж) – 1:20. Скорость перемешивания – 150 об/мин. Температура – 298 К (23-25 °С). После растворения руды проводился процесс фильтрации (рисунок 13). Степень извлечения золота и сопутствующих металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Кинетика электровосстановления золота на поверхности платины из хлоридных электролитов изучалась методом циклической вольтамперометрии с изменением скорости развертки в диапазоне 10-50 мВ/с [35]. Хроноамперометрические измерения проводились при потенциале +0,2 В относительно Ag/AgCl при различной концентрации золота и в диапазоне температур от 288 до 308 К.

Принципиальная схема системы электросорбции и десорбции показана на рисунке 1. Процесс включает выщелачивание золота раствором царской водки 3 с последующей электросорбцией растворенного золота на углеродном электроде 1 (рисунке 1, а) (анод представляет собой Pt-пластину).

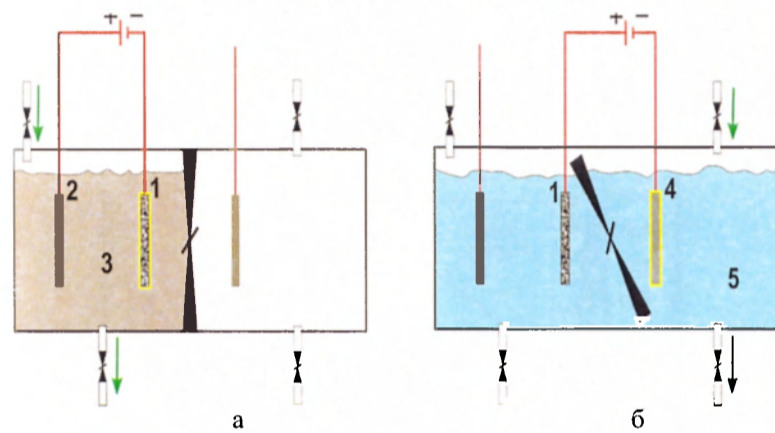


Рис.1. Принципиальная схема системы электросорбции и десорбции ионов золота (III)

Раствор золота после сорбции углеродным электродом возвращается в контур выщелачивания, а нагруженный золотом углерод подается в зону элюирования, разделенную с контуром выщелачивания подвижной перегородкой 6 (рисунок 1б). Золото извлекают из нагруженного золотом электрода 1 с помощью горячего раствора элюата (смесь ацетона и воды при объемном соотношении 1 : 1, в котором растворен 1 г гидроксида натрия 5) и

электросорбируют на катоде из нержавеющей стали 4 в электролитической ячейке (рисунок 1, б). Электрод на основе активированного угля может быть использован многократно в процессе электросорбции золота из раствора и обратной десорбции.

4. Обсуждение результатов

4.1 Электровосстановление $AuCl_4^-$ с использованием АУ

Циклические вольтамперограммы получены в процессе исследования электровосстановления золота на платиновом электроде из хлоридных растворов (рисунок 2). Как видно из рисунка 2, катодный пик соответствует реакции 1, анодный – окислению золота до ионов золота (III). Полное электровосстановление ионов золота происходит при потенциале, превышающем E_n (с), и электроокисление при более положительном потенциале от 800 мВ.

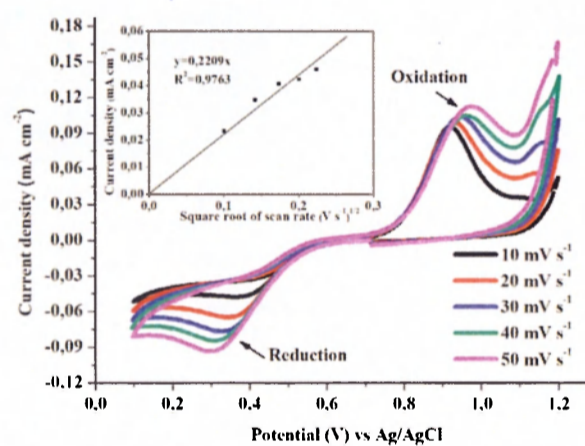


Рис. 2. ЦВА электровосстановления золота на платиновом электроде в растворе 80,79 мг/л $HAuCl_4$ + 0,1 моль/л KCl при различных скоростях развертки, $T = 298$ К. На вставке: зависимость пиковой плотности тока (i_{pk}), связанной с катодными процессами, от квадратного корня из потенциальной скорости развертки (\sqrt{v})

Увеличение скорости развертки потенциала с 10 до 50 мВ/с приводит к увеличению катодной пиковой плотности тока (i_{pk}) и сдвигу пикового потенциала восстановления (E_p (к)) золота в катодную область. Зависимость значений пиков плотности тока от квадратного корня потенциальной скорости развертки (\sqrt{v}) является линейной (вставка рисунок 2) и проходит через начало координат, что

указывает на диффузионный характер процесса. Сдвиг пикового потенциала извлечения золота зависит от концентрации ионов золота в растворе (рисунок 3). Увеличение концентрации золота с 7,65 до 80,79 мг/л при скорости развертки потенциала 10 мВ/с вызывает сдвиг потенциала пика восстановления ионов золота на Pt-электроде на 300-400 мВ. Использование электролитов с высокой концентрацией потенциалопределяющих ионов приводит к увеличению разности потенциалов между восстановлением золота и электроотрицательных примесей, таких как Cu, Ag и т. д.

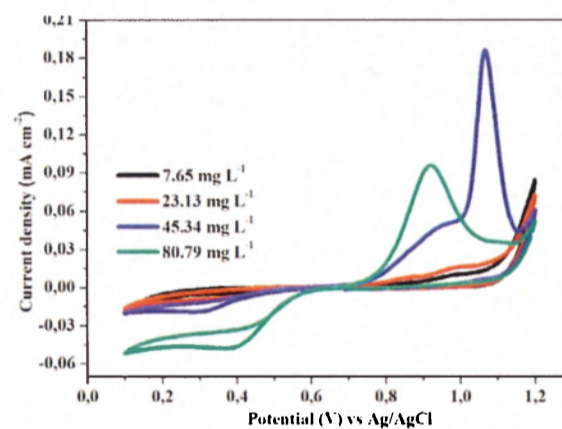


Рис. 3. ЦВА золота при 298 К на Pt-электроде в растворе 0,1 моль/л KCl с различным содержанием HAuCl₄ при скорости развертки 10 мВ/с

Зависимость i_{pk} от \sqrt{v} , представленная ниже, рассчитывалась на основе уравнения Рэндлса-Шевчика, а коэффициент диффузии ионов золота (D) рассчитан при различных концентрациях (таблица 1). Для обратимых процессов связь между плотностью тока пика электровосстановления и скоростью развертки потенциала описывалась уравнением Рэндлса-Шевчика [36].

$$i_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot \nu^{1/2}, \quad (3)$$

где i_p – пиковый катодный ток;
 n – число электронов, участвующих в электродной реакции;
 A – площадь электрода, см²;
 F – постоянная Фарадея, кулон 1/моль;
 D – коэффициент диффузии ионов золота (III), см²/с;
 C – объемная концентрация ионов золота (III), моль/см³;
 ν – потенциальная скорость развертки, В/с;
 R – газовая постоянная, Дж/моль·К;
 T – температура, К.

Коэффициент диффузии, рассчитанный для водных растворов золота, представлен в таблице 1. Наблюдается, что с увеличением концентрации золота коэффициент диффузии увеличивается. Электрохимическое восстановление ионов золота, происходящее на поверхности углеродного адсорбента, полученного из РШ, ограничено диффузией, что доказывает наличие зависимости Рэндлса-Шевчика. Электрохимическая стадия, т.е. процесс переноса электрона протекает быстро, и следует предположить, что константа скорости переноса заряда на несколько порядков выше константы массообмена.

Таблица 1

Значения коэффициента диффузии ионов золота при электровосстановлении золота на платиновом электроде в 0,1 моль/л растворе KCl

Метод	ЦВА			
	$CAuCl_4^-$, мг/л	7,65	23,13	45,34
$DAuCl_4^-$, 10^{-14} см ² /с	0,15	1,39	5,38	17,06

Далее были получены хроноамперограммы электровосстановления ионов золота на Pt-электроде при различных

потенциалах (рисунок 4). Как видно из рисунка 4, электровосстановление золота при потенциале 0,6 В не происходит, оно протекает с предельным диффузионным током при потенциалах 0,4; 0,2 В.

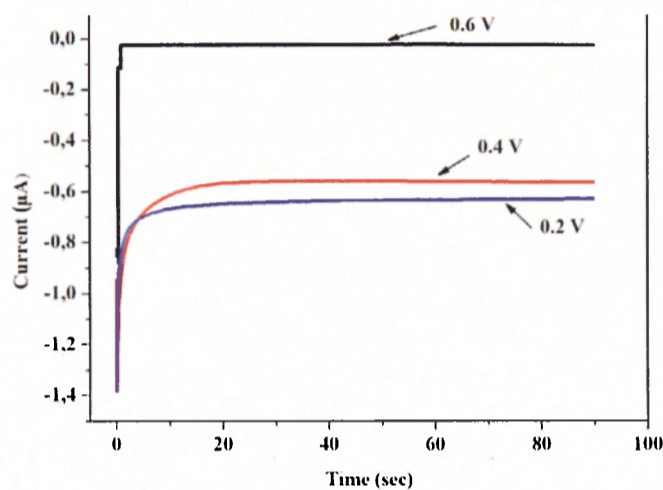


Рис. 4. Хроноамперограммы электровосстановления золота в растворе 80,79 мг/л HAuCl_4 (рН = 1,5) с добавкой сорбента из АУ на основе РШ при различных потенциалах на платиновом электроде

Из текущего переходного процесса наглядно видны две области при постоянном потенциале. Область уменьшения тока катода обусловлена диффузионным ограничением процесса, которое описывается законом Коттрелла, характерным для нестационарных линейных диффузионных процессов. Область предельного тока описывается следующим уравнением (4) [36].

$$i_k(t) = i_d(t) = -nFC_{Au^{3+}} \sqrt{D_{Au^{3+}} / \pi t}, \quad (4)$$

где, $D_{Au^{3+}}$ - коэффициент диффузии, cm^2/s ; t - время, с.

В этой области устанавливается эффективная толщина диффузионного слоя, которая постоянна во времени. Из уравнения видно, что величина предельного тока

электроосаждения ионов золота при постоянном значении толщины диффузионного слоя зависит только от концентрации золота в объеме раствора. При электровосстановлении золота происходит уменьшение концентрации золота в объеме раствора, что можно определить непосредственно путем измерения предельного тока. Это определяет эффективность хроноамперометрии при изучении кинетики процесса сорбции золота.

Кинетические кривые (I-t) адсорбции ионов золота (III) были получены при постоянном потенциале +200 мВ, соответствующем предельному току восстановления ионов золота (III) на платиновом электроде с различной концентрацией потенциалопределяющих ионов и температурой (рисунка 5а).

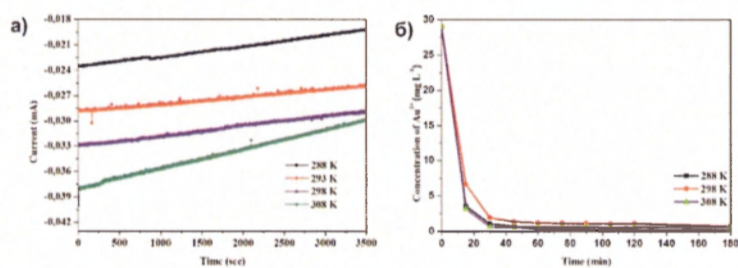


Рис. 5. Кинетические кривые адсорбции ионов золота (III) с концентрацией 28,98 мг/л (рН = 1,5) при разных температурах с добавлением АУ

а – хроноамперограммы электровосстановления золота; б – способность адсорбции золота как функция продолжительности контакта с АУ

Полнота реакции электровосстановления золота на платиновом электроде во время хроноамперометрических измерений обеспечивалась подачей на электрод потенциала +200 мВ и скоростью вращения дискового электрода 1000 об / мин. В электролизер вводили 1,5 г сорбента. В результате, концентрация ионов золота в электролите снизилась; произошло уменьшение предельного тока восстановления ионов золота (III). Кривая (I-t) имела падающую форму. Остаточную концентрацию ионов золота

(III) в растворе определяли с помощью пламенного атомно-абсорбционного спектрометра Perkin Elmer AAnalyst 200 (рисунок 5б). В результате, адсорбент, полученный из РШ, имеет степень сорбции 95–98%, сорбционную емкость 139–143 мг/г (рассчитанная по формуле 5) при температуре в диапазоне 288–308 К (таблица 2).

Количество электроосажденного золота на единицу массы [37] активированного угля рассчитано по формуле (5):

$$a = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{g}, \quad (5)$$

где, C_0 и C – концентрации ионов металла в растворе до и после осаждения, соответственно, мг/л;

V – объем раствора золота, л;

g – масса активированного угля, г.

Таблица 2

Восстановление золота при разных температурах

Т, К	288	298	308
Процент адсорбции, %	98,92	95,99	97,95
Адсорбционная способность а, мг/г	143	139	142

Активированный уголь из РШ был обернут фильтровальной бумагой и затем погружен в термостатируемую электрохимическую ячейку с постоянной конвекцией. Конвекция в ячейке обеспечивалась вращающимся дисковым электродом. На рисунке 5а видно, что предельные диффузионные токи электровосстановления ионов золота со временем уменьшаются, что указывает на снижение концентрации ионов золота в глубине раствора, впоследствии вызванное его электросорбцией адсорбентом. Эта тенденция сохраняется при температуре от 288 до 308 К. Исключением является хроноамперограмма при температуре 308 К с крутым уклоном. Предельные токи в

начальной точке прямо пропорциональны температуре, что еще раз подчеркивает диффузионный характер процесса. Из рисунка 5а видно, что углы наклона линейно слабо зависят от температуры, за исключением 308 К. Линейность зависимости тока от времени при всех температурах объясняется постоянной скоростью конвекции, другими словами, массопереносом ионов золота. В этом случае подача потенциала определяющего иона на поверхность активированного угля ограничивается конвективной скоростью потока (угловой скоростью вращения дискового электрода). В конце эксперимента было выявлено, что электросорбция ионов золота происходит только на поверхностном слое сорбента, обернутого в фильтровальную бумагу. Свободное погружение сорбента могло бы обеспечить сильную разницу концентрации ионов золота в электролите, что может быть зафиксировано методом хроноамперометрии, однако контакт сорбента с индикаторным электродом создает шум записанного сигнала (пределный ток диффузии). Использование хроноамперограммы для свободного погружения сорбента затруднено, и это требует специальной организации эксперимента для изучения кинетики сорбции.

В дополнение к хроноамперометрическим измерениям был проведен атомно-абсорбционный анализ концентрации ионов золота после их адсорбции. В этом случае сорбент погружали в раствор в форме порошка и раствор перемешивали магнитной мешалкой с постоянной скоростью 200 об/мин. Кривые адсорбции, отражающие зависимость концентрации ионов золота от времени, приведены на рисунке 5б. Видно, что изменение концентрации золота экспоненциально уменьшается с увеличением времени (до 40 мин). Дальнейшая адсорбция ионов золота протекает с предельной скоростью по характерной линейной зависимости и указывает диффузионную природу этого процесса. Коэффициент диффузии более слабо зависит от температуры, чем константа скорости переноса заряда (или константа электрохимической реакции).

Электронно-микроскопические снимки и оптические изображения ясно демонстрируют, что хлорид золота восстанавливается до металлического золота и осаждается на поверхности активированного угля.

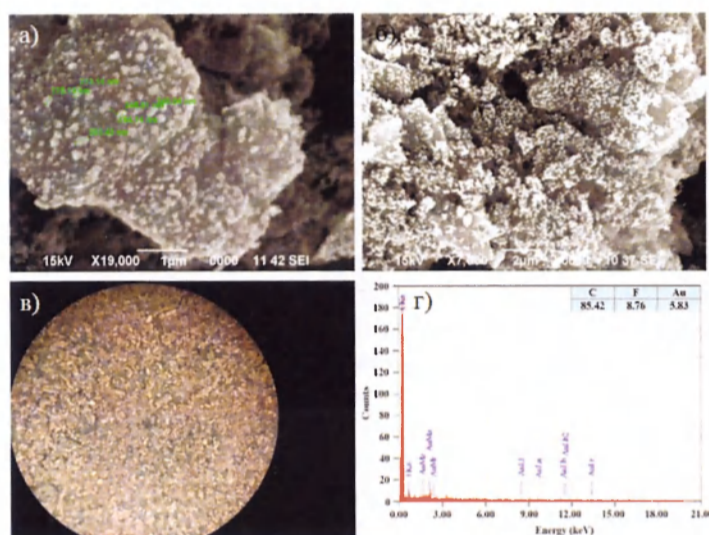


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки поверхности углеродного электрода после адсорбции золота при различных увеличениях а – 1 мкм; б – 2 мкм; в – оптическое изображение поверхности; г – энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Обнаружены наночастицы золота с диаметром 70–200 нм на поверхности АУ на основе РШ (рисунок 6а-г). Морфология, исследованная с помощью СЭМ и БЭТ-анализа, показала, что адсорбент, представленный АУ на основе РШ, является высокопористым. В целом, выдающиеся характеристики полученного активированного угля, такие как удельная поверхность по БЭТ, равная 2818 м²/г, и общий объем пор 1,59 см³/г, наряду с высокой степенью адсорбции ионов золота, равной 95–98% и сорбционная емкость 139–143 мг/г, позволяет определить этот материал как эффективный адсорбент, применимый для извлечения благородных металлов.

Таким образом, в этом исследовании были показаны особенности электровосстановления золота на АУ на основе РШ с помощью циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Выявлено, что электрохимическое восстановление ионов золота, происходящее на поверхности углеродного сорбента, ограничено диффузией, что доказывает наличие зависимости Рэндлса-Шевчика. В связи с этим электрохимическая стадия, т.е. процесс переноса электрона, протекает быстро. Между тем константа скорости переноса заряда была на несколько порядков выше константы массообмена. Кроме того, были установлены оптимальные условия для процесса адсорбции золота на углеродном адсорбенте. Проведенная в рамках исследования оценка особенностей механизма реакции между комплексами хлорида золота и активированным углем позволяет более точно контролировать процессы электровосстановления ионов золота и повысить общую эффективность этого метода.

4.2 Исследование электрохимического осаждения ионов золота (III) методом электрохимического кварцевого микробаланса

В данном разделе представлены результаты исследования электрохимического осаждения ионов золота (III) методом электрохимического кварцевого микробаланса [38]. Карбонизированная и активированная рисовая шелуха (КАРШ) имеет довольно низкий окислительно-восстановительный потенциал, а стационарный потенциал составляет 0,05В (Ag/AgCl). Измеренный стационарный (реальный) потенциал $[AuCl_4^-]$ в солянокислой среде равен 0,47В (Ag/AgCl). Разница потенциалов между золотом (окислитель) и сорбентом (восстановитель) составляет 0,42В относительно сравнительного электрода.

На рисунке 7а показаны измерения циклической вольтамперометрии и изменение частоты с использованием процедуры ЭКМ-ЦВ. Эти кривые соответствуют осаждению ионов золота (III) на покрытом золотом кварцевом кристаллическом электроде в 100 мг/л $HAuCl_4$ во время

развертки потенциала между 0 и 0,95В при скорости развертки 5 мВ/с. Развертка начинается от + 0,8В до катодной области. Все изменения частоты были измерены относительно нулевой частоты, которая была установлена с помощью команды повторный набор ЭКМ ΔЧастота, в то время как рабочий электрод удерживался при 0,95В отн. Ag/AgCl (3М KCl). Когда потенциал сканируется в положительном направлении, массовое осаждение ионов золота (III) на золотом электроде начинается при температуре около +0,65В. Это сопровождается резким увеличением катодного тока примерно при +0,5В, что определяется резким уменьшением ΔЧастоты ЭКМ. Частота продолжает уменьшаться после достижения потенциала нижней вершины, пока ток не пройдет через 0 и не станет опять позитив. Это вызывает увеличение частоты, и значение ΔЧастота, наконец, возвращается примерно к 0 Гц в положительном конце развертки, когда осажденное золото удаляется с поверхности.

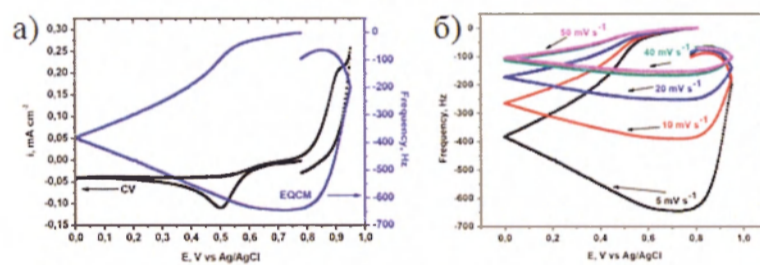


Рис. 7. Кинетические кривые на Au электроде в растворе 100 мг/л HAuCl₄ а – ЦВА и зависимости частоты от потенциала при 5 мВ/с; б – частотные диаграммы при различной скорости развертки

На рисунке 7б показаны изменения массы электрода во время процесса ионизации разряда золотого электрода на пьезоэлементе внутри ячейки, заполненной золотосодержащим кислотным раствором. На рисунке показаны минимумы изменения частоты колебаний пьезоэлектрического кварца. Если взять абсолютные значения, то максимумы видны. Изменение значения частоты колебаний

обозначено отрицательным знаком, поскольку при электроосаждении золота происходит увеличение массы элемента, что приводит к уменьшению частоты колебаний. Перед началом вольтамперометрических измерений была проведена калибровка для учета влияния массы раствора на изменение частоты колебаний пьезоэлектрического кварца, а нулевая точка (начало измерения) соответствует потенциалу разомкнутой цепи $E_{рщ}$. Дальнейшее снижение частоты колебаний с потенциала от -0,8 до 0 В можно разделить на две части. Первый участок до -0,4 В, который является нелинейным, соответствует формированию эффективной толщины диффузионного слоя и характеризуется пиком на кривой вольтамперограммы. Второй участок имеет линейную форму, при которой наблюдается электровосстановление золота при предельном диффузионном токе при -0,4 ... 0 В ... -0,6 В (диффузионный слой имеет эффективную толщину). Наблюдаемые минимумы частоты колебаний пьезоэлектрического кристалла характеризуют массу электроосажденного золота, в частности, при частоте развертки потенциала 5 мВ/с, минимальная частота колебаний составляет 645,82 Гц. Интегрируя I-t - кривую измеренных вольтамперограмм, количество электричества (Q), потраченного на восстановление золота, было рассчитано и представлено в таблице 3.

Изменение частоты колебаний (Δf) чувствительно к изменению массы, нанесенной на поверхность кристалла (Δm), что означает, что любое изменение массы электрода или толщины осажденного материала будет пропорционально изменять частоту, с которой колеблется кристалл [39]. Соотношение между Δf и Δm дается уравнением Сауэрбрей [40, 41]:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad (6)$$

где, Δf – изменение частоты, Гц;

C_f – коэффициент чувствительности кристалла, 0,0815 Гц/нг · см² для 6 МГц при 20°C;

Δm – изменение массы на единицу площади, г/см².

C_f предоставляется формулой (7):

$$C_f = \frac{2n \cdot f^2}{\sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}}, \quad (7)$$

где, n – число гармоники, на которой возбуждается кристалл (этот коэффициент по конструкции установлен равным 1);

f – резонансная частота основной моды нагруженного кристалла, Гц;

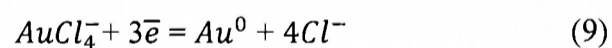
ρ_q – плотность кварца, 2,648 г/см³;

μ_q – модуль сдвига кварца, 2,947 · 10¹¹ г/см · с².

Из уравнений (6) и (7) изменение массы можно рассчитать следующим образом (уравнение 8):

$$\Delta m = -\frac{\Delta f}{C_f}, \quad (8)$$

Из формулы Сауэрбрей (8) была рассчитана практическая масса ($m_{пр}$) золота после его электроосаждения. Поскольку практическая масса была известна, то согласно закону Фарадея можно было рассчитать количество электронов, участвующих в реакции. Как показано в таблице 3, рассчитанные значения числа электронов равны трем; это позволяет нам представить электровосстановление золота в соответствии со следующей реакцией:



На основе известного числа электронов был рассчитан выход по току (ВТ) процесса электроосаждения золота и представлен ниже.

Таблица 3

Сравнение теоретического значения ($\Delta m_{Au}^{теор}$) с практическим ($\Delta m_{Au}^{эксп}$) для Au электрода

Электрод	Скорость развертки, мВ/с	Q, 10^{-3} К	$-\Delta f$, Гц	$m_{пр}$, 10^{-6} г	$m_{теор}$, 10^{-6} г	ВТ, %	n
Золотой	5	4,28	645,82	2,861	2,91	98,28	2,98
	10	2,53	388,41	1,729	1,83	99,83	2,99
	20	1,68	250,71	1,110	1,14	97,36	2,97
	40	1,03	158,31	0,701	0,70	99,85	2,99
	50	9,57	146,79	0,650	0,65	99,84	2,99

Когда потенциал повышался с 0,95 В (значение, при котором Au не осаждается на поверхности золотого электрода) до +0,7 В, среднее изменение частоты измерялось как 645,82 Гц. Используя уравнение Сауэрбрей (8) изменение частоты может быть связано с изменением массы. Сравнивая теоретическое значение ($\Delta m_{Au}^{теор}$) с экспериментальным ($\Delta m_{Au}^{эксп}$), можно увидеть очень хорошее согласие (таблица 3).

Зарегистрированная циклическая вольтамперометрия для золотых электродов при различных скоростях развертки от 5 до 50 мВ/с изображена на рисунке 8. На вставленном графике показана зависимость пика катодного тока от квадратного корня скорости развертки.

На рисунке 8 видно, что увеличение тока катода ($j_{кп}$) совпадает с увеличением скорости развертки потенциала (v). Эта зависимость описывается уравнением Рэндлса-Шевчика, а линейная зависимость $j_{кп}$ от $v^{1/2}$ (рисунок 8) указывает на диффузионное ограничение этого процесса. Из наклона линейной зависимости рассчитан коэффициент диффузии ионов $AuCl_4^-$ в растворе, равный $1,6 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

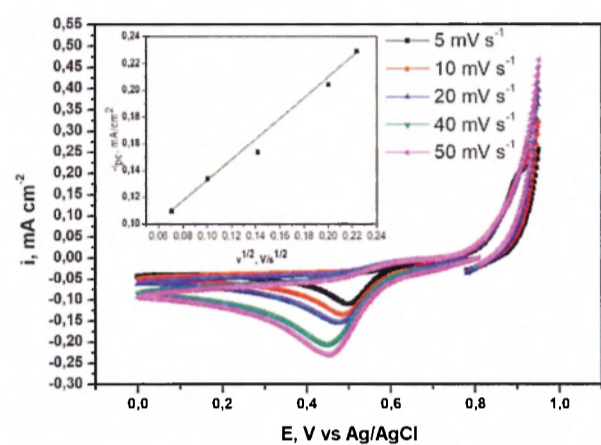


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы на Au электроде в растворе 100 мг/л HAuCl_4 с различной скоростью развертки

Циклическая вольтамперометрия была выполнена на углеродных электродах и, как видно на рисунке 9 (черная кривая), это привело к окислительному пику (0,80 В) при обратном сканировании и восстановительному пику (0,55 В) при прямом сканировании. В фоновом электролите 0,1М HCl в этой потенциальной области также был исследован угольный электрод (рисунок 9, красная кривая). Однако четких окислительно-восстановительных процессов не наблюдалось. Поскольку КАРШ имеет большую площадь поверхности, то на вольтамперограмме были обнаружены большие токи заряда-разряда двойного электрического слоя (не-фарадеевские токи). Таким образом, чтобы рассчитать кинетические данные о реакции электровосстановления золота на этом материале, должна быть произведена компенсация тока, не являющегося фарадеевским. Для этого токи двойного электрического слоя (рисунок 9, красная кривая) были взяты из значения пика катодного тока (рисунок 9, черная кривая). Наконец, полученные пиковые значения тока $-j_{\text{кп}}$ были использованы для расчета коэффициента диффузии.

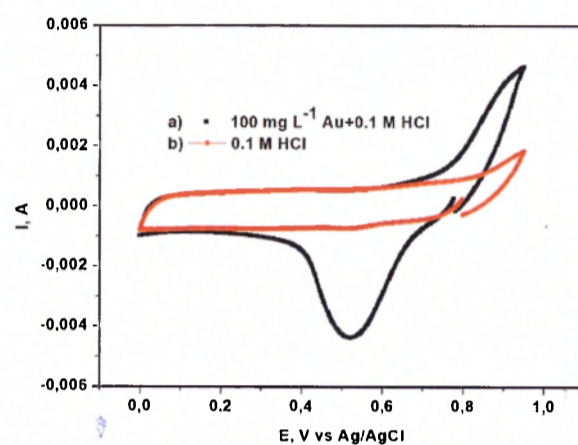


Рис. 9. ЦВА на углеродном электроде в черной кривой - 0,1 М HCl + 100 мг/л HAuCl₄ и красной кривой - 0,1 М HCl при 5 мВ/с

На рисунке 10а показаны циклические вольтамперограммы фонового электролита, которые впоследствии были использованы для компенсации токов, не связанных с Фарадеем. На рисунке 10б показаны циклические вольтамперограммы золотосодержащего электролита и видимые пики катодного тока. Однако при относительно высоких скоростях развертки потенциала (20-50 мВ/с) пиковые значения тока катода не наблюдаются, что указывает на большую площадь поверхности углеродного электрода, которая не успевает полностью зарядиться в течение короткого времени измерения. В связи с этим для обнаружения пиков тока ($j_{кп}$) были выбраны низкие потенциалы развертки от 1 до 10 мВ/с.

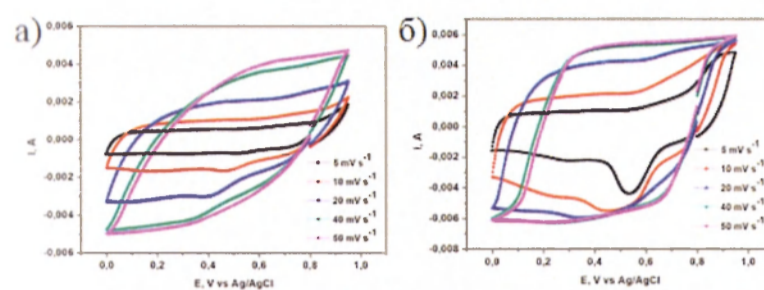


Рис. 10. ЦВА на углеродном электроде с различными скоростями развертки: 5, 10, 20, 40 и 50 мВ/с
а - 0,1 М НСl; б - 0,1 М НСl + 100 мг/л НАuCl₄

Как видно на рисунке 11, при низких скоростях поляризации электродов пики катодного тока отчетливо видны. Наличие пиков катодного тока позволит определить кинетические параметры реакции в случае правильной компенсации токов заряда-разряда электрического двойного слоя. Линейная зависимость $j_{\text{кп}}$ от $v^{1/2}$ (вставка на рисунке 11) была также определена по вольтамперограммам углеродного электрода, и коэффициент диффузии ионов золота (III) был равен $56,0 \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{г}$. Увеличение значения коэффициента диффузии ионов золота при электровосстановлении ионов AuCl_4^- на углеродном электроде на четыре порядка выше, чем на золотом электроде.

Завышенное значение коэффициента диффузии в этом случае (в водных электролитах коэффициент диффузии ионов изменяется в области $10^{-3} \text{ см}^2/\text{с} \div 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) объясняется высокой удельной поверхностью активированного электрода. Рассчитанные коэффициенты диффузии должны быть скорректированы с учетом массы углеродного материала. Кроме того, вольтамперограмма (рисунок 11) показывает, что разность потенциалов ($\Delta E_{\text{п}}$) анода ($E_{\text{ап}}$) и катодного пика ($E_{\text{кп}}$) примерно на 60 мВ меньше, чем у золотого электрода, а токи катода в ~ 50 раз выше соответственно. Это указывает на каталитический эффект этого электрода, который обладает восстановительным

свойством и имеет более отрицательный стационарный потенциал (система, состоящая из H^+ | активированного угля), чем система, состоящая из AuCl_4^- | Au.

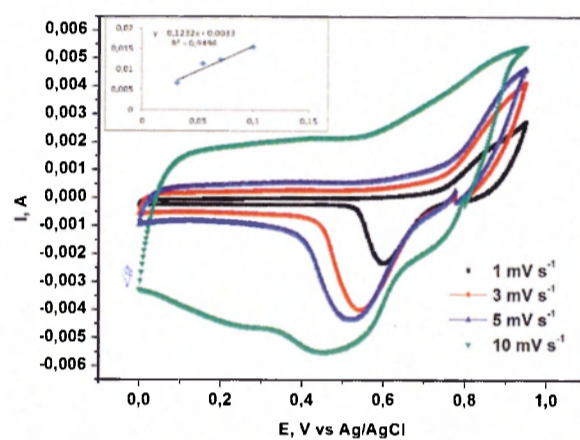


Рис. 11. ЦВА на углеродном электроде в 0,1 М HCl + 100 мг/л HAuCl₄ с различными скоростями развертки: 1, 3, 5 и 10 мВ/с

Сканирующие электронно-микроскопические изображения поверхности углерода, адсорбированного золотом, были выполнены, чтобы увидеть наличие частиц золота и их морфологию. Электронно-микроскопические снимки поверхности углеродного электрода после осаждения представлены на рисунке 12.

На снимках, полученных с помощью СЭМ, отчетливо видно, что поверхность углерода имеет неровную природу, и золото выращивалось не как однородная тонкая пленка, а как сферическая и вытянутая. В этом случае наночастицы золота имели диаметр 100-250 нм на поверхности углеродного электрода (рисунок 12а, б).

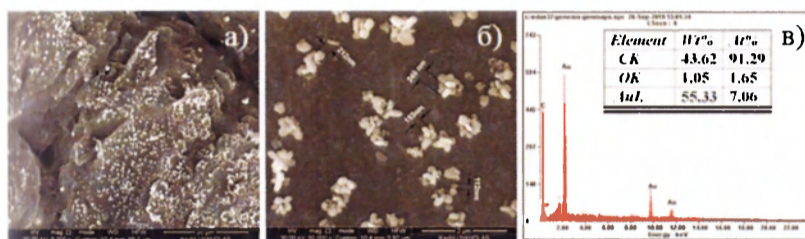


Рис. 12. Электронно-микроскопические снимки поверхности углеродного электрода после осаждения золота
а, б - при различных увеличениях; в - энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Элементный анализ методом энергодисперсионного рентгеноструктурного анализа изображен на рисунке 12в. Используя этот метод, можно получить нано- и субмикронные частицы золота.

Таким образом, было исследовано электровосстановление ионов золота (III) на электродах из активированного угля. Используя метод пьезокварцевого микробаланса в сочетании с вольтамперометрией, определяли количество электронов, участвующих в реакции. Также было установлено, что электровосстановление золота происходит посредством разряда комплексов $AuCl_4^-$ с образованием металлического золота с выходом по току 97-99%. Циклические вольтамперограммы обоих электродов выявили линейную зависимость $j_{кп}$ от $v^{1/2}$ при изученных скоростях развертки 1-50 мВ/с, что указывает на диффузионное ограничение электрохимического восстановления золота. На основе уравнения Рендлса-Шевчика рассчитаны коэффициенты диффузии ионов золота (III) для концентрации 100 мг/л на золотых и углеродных электродах и составляют $1,6 \cdot 10^{-5}$ см²/с и 56,0 см²/с · г соответственно. Также было обнаружено, что электровосстановление золота на углеродном электроде происходит при высоком предельном катодном токе по сравнению с золотым электродом, что вызвано высокой удельной площадью поверхности материала. Когда $i = 0$, система измерялась при

постоянном потенциале разомкнутой цепи около +420 мВ относительно Ag/AgCl.

4.3 Исследование процессов электросорбции/десорбции ионов золота (III)

В работе изучена эффективность различных растворов элюата на десорбцию ионов золота (III) с поверхности сорбента (таблица 4). Использование смеси ацетона с водой и 1 г/л NaOH при времени извлечения золота 2 ч обеспечило степень десорбции золота 88 %, а применение смеси изопропилового спирта с водой и 1 г/л NaOH при продолжительности процесса 5 ч – 67 %.

Таблица 4
Значения эффективности десорбции золота в десорбирующий раствор при различных условиях

Сорбент	Элюат (десорбирующая жидкость)	NaOH, г/л	T, К	Степень десорбции Au, %	Время извлечения Au, ч
Углеродный материал из рисовой шелухи с содержанием золота (0,01 г Au/1 г угля)	Ацетон+вода+NaOH	-	30	35	2
		1		88	
		2		96	
		10		93	
		20		91	
	Изопропиловый спирт+вода+NaOH	-	30	15	5
		1		67	
		2		74	
		10		76	
		20		77	

Как видно из таблицы 4, наиболее полное растворение золота с поверхности сорбента, и как следствие, регенерация активированного угля наблюдаются при выборе в качестве элюата смесей ацетон + вода + 2 г/л NaOH, изопропиловый спирт + вода + 20 г/л NaOH.

Таким образом, изученный способ регенерации активированного угля, используемого при извлечении золота, позволяет:

- повысить скорость десорбции и степень извлечения золота;
- снизить температуру десорбции золота в сравнении с известными способами;
- использовать элюат (десорбирующая жидкость), не содержащий токсичный цианид натрия;
- проводить регенерацию отработанных активированных углей после селективного извлечения золота с применением простой конструкции.

4.4 Испытание разработанной установки электрохимического концентрирования с применением сырья месторождений Казахстана

На этом этапе работы получены и описаны результаты по испытанию разработанной установки электрохимического концентрирования благородных металлов, были использованы модельные растворы, приближенные к производственным отходам [42-45]. Все золотодобывающие предприятия Казахстана используют технологии на основе цианистых солей. Был выбран гидрометаллургический (агитационный) метод хлоридного выщелачивания в солянокислой среде для извлечения благородных металлов, в том числе и золота, и связано это с такими ее преимуществами, как:

- ведение процесса без повышенных давлений и температуры;
- лучшая фильтруемость осадка;
- возможность получения ценных побочных продуктов.

Данный способ получил широкое внедрение на зарубежных предприятиях и считается одним из главных достижений развития гидрометаллургии золота в последние годы. Для работы были взяты золотосодержащие руды различных месторождений Казахстана (рисунок 13).

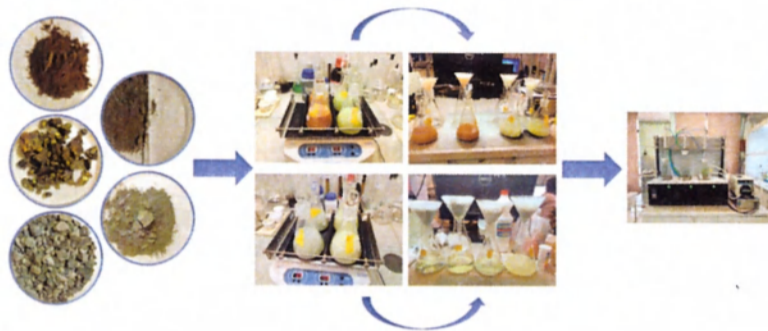


Рис. 13. Фотографии образцов, использованных для получения модельных растворов <74 мкм (-200 mesh)

В таблице 5 показаны различные руды с минералогическим составом и содержанием благородных металлов.

Таблица 5
Содержание золота и серебра в различных образцах

Образец, для получения модельного раствора	Содержание золота	Содержание серебра
Руда месторождения «Майкаин»	0,265 г/т	-
Руда месторождения «Соколов»	1,47 г/т	0,02 г/т
Руда месторождения «Шатырколь»	1,78 г/т	0,062 г/т
МСО 1701:2010	0,00057 %	0,00023 %
Пыль рукавных фильтров принадлежащий ТОО «Корпорация Казахмыс»	0,036 %	2,65 %

Для всех образцов были проведены рентгенофазовый полуколичественный анализ и рентгенофлуоресцентный полуколичественный анализ (рисунок 14).

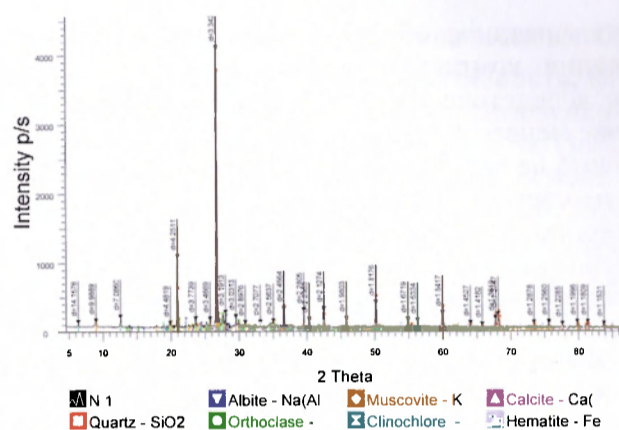


Рис. 14. Дифрактограмма образца руды с месторождения «Соколов»

Проведенный рентгенофазовый полуколичественный анализ (таблица 6) показал, что в руде преобладает силикатная группа (Si). Известно, что силикаты являются труднорастворимыми минералами, следовательно, для полного извлечения золота и серебра необходимо разрушить силикатные группы, подобрав для этого эффективно действующий реагент. В зависимости от различных факторов, из силикатной руды путем правильного подбора реагентов, можно добиться максимального извлечения золота и серебра.

Таблица 6
Фазовый состав руды с месторождения «Соколов»,
определенный на основе рентгенофазового полуколичественного
анализа

Название соединения	Формула	Процентное содержание, %
Кварцевый	SiO_2	72,7
Альбит	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	6,7
Ортоклаз	KAlSi_3O_8	5,6
Калиевая слюда	$\text{KA}l_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	4,3
Клинохлор	$(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	3,8
Кальцит	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	3,5
Гематит	Fe_2O_3	3,3

Использованное оборудование не предназначено для обнаружения компонентов при их малом содержании. Поэтому вследствие того, что содержание золота в руде составляет менее 50 г/т, в полученных результатах присутствие золота не зафиксировано. В связи с этим, содержание золота и серебра было определено методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Результаты атомно-абсорбционной спектроскопии показали (таблица 7), что массовые доли золота и серебра составляют – 1,47 и 0,02 г/т, соответственно. Так как содержание золота во всех рудах было низким, проводился процесс обогащения.

Таблица 7

Содержание золота и серебра в руде с месторождения «Соколов»

Наименование определяемых характеристик, единицы измерений	Норма по НД	Фактические значения по результатам испытаний	НД на методы испытаний
Массовая доля золота, г/т	-	1,47	ГОСТ 32221-2013
Массовая доля серебра, г/т	-	0,02	ГОСТ 32221-2013

Для эффективного растворения были подобраны два различных состава растворителей (растворяющие реагенты – гипохлорит кальция и фторид аммония). На основе ранее проведенных исследований по комплексному извлечению различных металлов, были подобраны оптимальные условия для полного извлечения благородных металлов из руды. Условиями, влияющими на полноту извлечения золота из руды, являются:

- концентрация и состав растворяющего реагента;
- продолжительность воздействия растворяющего состава на руду;
- отношения твердой фазы к жидкой (Т:Ж);
- скорость перемешивания;
- температура.

Установлено, что растворитель на основе $\text{Ca}(\text{ClO}_2)$, NH_4F и HCl показывает лучшую эффективность, как видно из полученных результатов степень извлечения золота составляет – 91,4 %, для серебра – 92,5 % (таблица 8). Степень извлечения золота в раствор на основе NaOCl , CH_3OONH_4 и HCl составляет 36,5 %, серебра – 39,9 %. Все дальнейшие эксперименты с рудами «Майкаин», «Соколов», «Шатырколь» и «Пыль рукавных фильтров» проводились с растворителем $\text{Ca}(\text{ClO}_2)$, NH_4F и HCl . Предлагаемые растворители являются доступными, дешевыми и менее токсичны по сравнению с цианистыми соединениями, не загрязняют воздушный бассейн и исключают проведение работ при высоких температурах.

Таблица 8

Степень комплексного извлечения золота и серебра, из раствора, с использованием руды месторождения «Соколов»

Состав, концентрация реагента	Степень извлечения золота от исходного содержания, %	Среднее значение степени извлечения золота, %	Степень извлечения серебра от исходного содержания, %	Среднее значение степени извлечения серебра, %
5 г $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$; 4 г NH_4F в 10% HCl (по объему)	90,2 93,4 89,1 92,8	91,4	95,6 92,0 91,3 91,2	92,5
10 мл NaOCl ; 2,5 г CH_3OONH_4 в 10% HCl (по объему)	36,5 37,0 36,8 35,9	36,5	39,9 39,8 40,0 40,1	39,9

Конденсированная фаза после процесса фильтрации (кеки) в стандартных технологических схемах подвергается процессу обугливания для дальнейшего захоронения.

Используя полученный фильтрат (выщелоченный раствор) из руд различных месторождений Казахстана, прово-

дили электрохимическое осаждение золота на лабораторном электролизере. Электролизер включает автоматическую систему регулировки температуры электролита (подогрев/охлаждение); автоматическую систему управления электролизером и записи параметров на персональный компьютер. Экспериментально выявлены оптимальные параметры электроосаждения на установке, таких как:

- время электроосаждения ~ 60 мин;
- объем раствора – 100 мл;
- масса активированного угля (РШ) – 0,1 г;
- рН ~ 1,5-2;
- скорость потока раствора – 10 мл/мин;
- поляризационное напряжение при стационарном режиме – 1000 мВ;
- температура – 298 К.

Электрохимическое осаждение золота проводили в стационарном режиме на потенциостате Elins X-40 с использованием установки лабораторного электролизера. В качестве анодов при электролитическом осаждении золота использовались платиновые пластины, в качестве катодов – углеродная ткань с покрытием из активированного угля РШ. Во время процесса электро-химического осаждения золота на углеродном электроде из емкости электролизёра с периодичностью в 60 сек отбиралась проба для определения содержания ионов Au (III) с помощью атомно-адсорбционного спектрометра фирмы Perkin Elmer «AAAnalyst 200». После окончания процесса электрохимического концентрирования катодный углерод промывался дистиллированной водой, водно-спиртовым раствором и сушился на воздухе для дальнейшего взвешивания.

На рисунке 15 представлен график изменения концентрации ионов золота в пяти разных растворах, полученных из руд различных месторождений Казахстана.

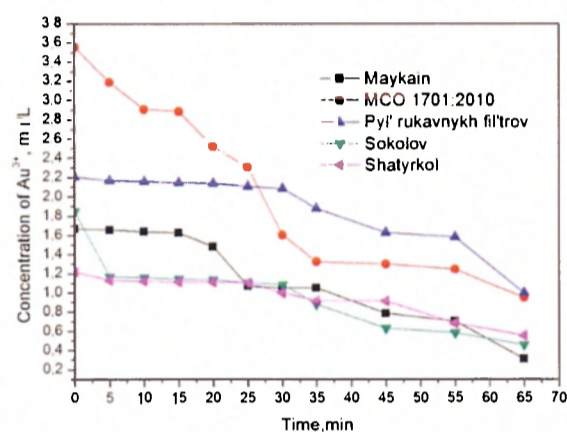


Рис. 15. График изменения концентрации ионов золота от времени в растворах, полученных из руд различных месторождений Казахстана

Из таблицы 15 видно, что для раствора руды «Майкаин» степень извлечения ионов золота составляет 82 %; «Шатырколь» – 55 %; «Соколов» – 76 %; для раствора «МСО 1701:2010» – 74 % и для образца «Пыль рукавных фильтров» – 55 %.

В дополнении проводилось исследование влияния скорости потока раствора на процесс электроосаждения ионов золота. Скорость потока раствора золота с концентрацией 33,21 мг/л, варьировалась в интервале 0-10 мл/мин, при напряжении 1000 мВ и времени выдержки 3 ч. Электролизер подключался к перистальтическому насосу фирмы «MasterFlex», для обеспечения подачи и циркуляции раствора.

На рисунке 16 представлен график изменения концентрации ионов золота в растворе без наложения поляризационного напряжения (0 мВ) и при наложении 1000 мВ при скорости потока 10 мл/мин. Из рисунка 16 видно, что скорость восстановления ионов золота при потенциале 1000 мВ на 6 % выше, чем при потенциале 0 мВ (без подачи тока). Дальнейшая зависимость скорости циркуляции раствора исследовалась при потенциале 1000 мВ.

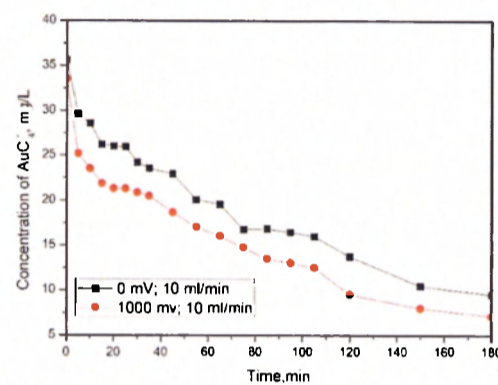


Рис. 16. График изменения концентрации ионов золота в растворе без наложения поляризационного напряжения (0 мВ) и при наложении 1000 мВ при скорости потока 10 мл/мин

Было исследовано влияние скорости потока раствора золота на степень его извлечения. Параметры эксперимента: время электроосаждения – 180 мин, объем раствора – 0,5 л и масса активированного угля на поверхности углеродной ткани $m=0,1$ г.

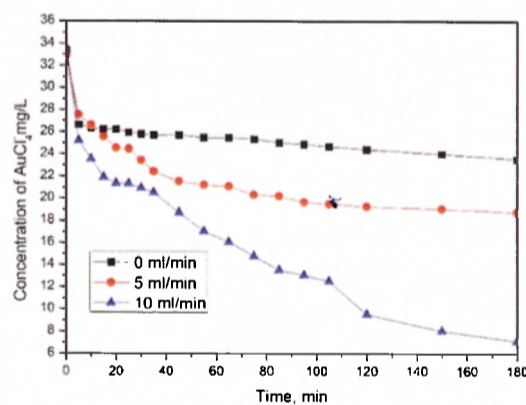


Рис. 17. График изменения концентрации ионов золота в растворе при различной скорости потока раствора (0, 5, 10 мл/мин), поляризационное напряжение 1000 мВ

На рисунке 17 представлен график изменения концентрации ионов золота в растворе при различной скорости потока раствора (0, 5, 10 мл/мин) и поляризационном напряжении 1000 мВ.

Установлено, что спустя 180 мин с момента начала проведения процесса, с увеличением скорости потока увеличивается степень восстановления ионов золота на поверхности электрода из активированного угля. Расчитанное количество электроосажденного золота на единицу массы активированного угля приведено в таблице 9.

Таблица 9
Степень извлечения золота при различной скорости потока раствора

Скорость потока раствора, мл/мин	0	5	10
Степень извлечения ионов золота, %	29	43	79
Масса осажденного золота на массу активированного угля, мг/г	39	93	190

Исследование влияния скорости потока раствора на процесс электроосаждения ионов золота показало, что процесс электроосаждения протекает интенсивнее при более высоких скоростях потока для систем рециркуляции из-за лучшего смешивания. При этом оптимальные значения скорости потока, при котором наблюдается максимальное электроосаждение золота составляет 10 мл/мин. В статических условиях (без циркуляции) степень электроосаждения ионов золота составляет 29 %, масса осажденного золота на массу активированного угля 39 мг/г; при скорости 10 мл/мин степень электроосаждения -- 79 %, масса осажденного золота на массу активированного угля -- 190 мг/г.

Таким образом, проведены работы по оптимизации характеристик электролизера с целью увеличения линейной скорости циркуляционного протока растворов. Установлено, что при повышении скорости потока раствора золота от 0 до 10 мл/мин, степень извлечения ионов золота из раствора повышается от 29 % до 79 %, соответственно. При концентрации золота 33,21 мг/л ~80 % извлечение

достигается на углеродном электроде при напряжении 1000 мВ после трехчасового извлечения.

После электрохимического осаждения ионов золота (III) на поверхности углеродного электрода формируется налет желтого цвета с характерным металлическим блеском (рисунок 18).

Формирование кластеров золота подтверждается результатами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) и сканирующей электронной микроскопии. Энергодисперсионный рентгеновский анализ нанокластеров золота имеет полосу поглощения приблизительно при 2,1 кэВ (рисунок 18), которая является характерной полосой поглощения нанокристаллитами металлического золота. Элементное картирование и снимки сканирующей электронной микроскопии показали, что на поверхности углеродного электрода после осаждения образуются кластеры золота с размерами 293-610 нм (рисунок 18).

Таким образом, были получены модельные растворы, приближенные к производственным отходам, для которых удалось достичь максимальной степени извлечения золота (91-92 %) даже при низком содержании золота в исходной руде, что делает данный метод извлечения золота из руд в раствор перспективным для обогащения бедных руд.

Таким образом, предложен гидрометаллургический метод для извлечения благородных металлов из руд с низким содержанием, который включает в себя: дробление и измельчение руды до <74 мкм (-200 mesh); флотация (обогащение) руды; выщелачивание руды при температуре 298 К составом на основе $\text{Ca}(\text{ClO}_2)$, NH_4F и HCl при продолжительности растворения 240 мин, отношение Т:Ж – 1:20, скорость перемешивания 150 об/мин; фильтрация растворенной руды; осаждение ценных компонентов электрохимическим методом; возвращение фильтрата в начало процесса; обеззараживание и нейтрализация фильтрата после извлечения золота; захоронение или использование кека в строительной промышленности.

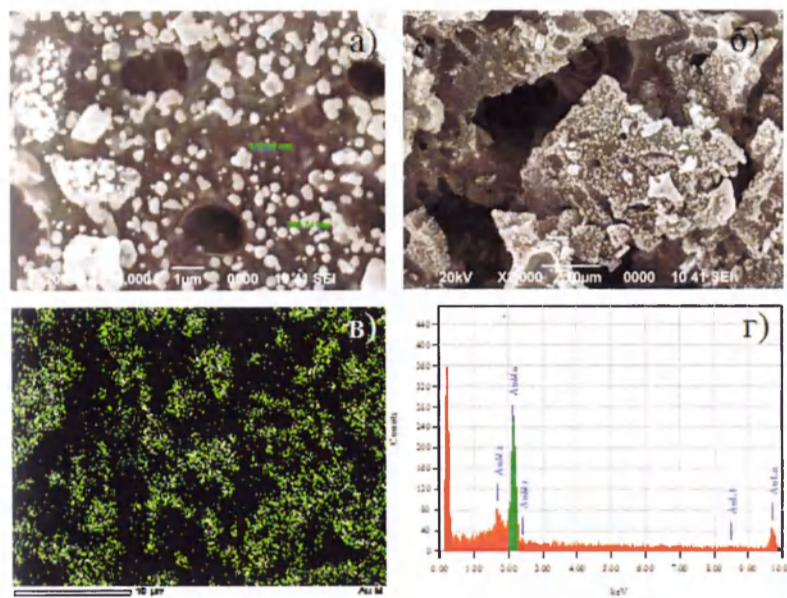


Рис. 18. Характеристики поверхности углеродного электрода после осаждение золота: а, б, в – электронно-микроскопические снимки при различных увеличениях; г – энергодисперсионный анализ и массовая доля элементов

Ниже представлена технологическая схема извлечения благородных металлов из руд с низким содержанием золота, а также из производственных отходов, содержащих благородные металлы (рисунок 18).

Таким образом, были проведены испытания разработанной установки электрохимического концентрирования с применением сырья месторождений Казахстана. Экспериментально выявлены оптимальные параметры электроосаждения на сконструированном электролизере.

Установлено, что из раствора руды «Майкаин» степень электроосаждения золота составляет 82 %; из раствора руды «Шатырколь» – 55 %; из раствора руды «Соколов» – 76 %; из «МСО 1701:2010» – 74 % и из раствора образца «Пыль рукавных фильтров» – 55 %. Следовательно, разработанная установка электрохимического концентрирования показала

хороший результат по извлечению ионов золота из растворов руд казахстанских месторождений.



Рис. 19. Технологическая схема процесса извлечения благородных металлов из руд с низким содержанием золота, а также из производственных отходов, содержащих благородные металлы

Заключение

1. В работе исследована кинетика электровосстановления золота (III) на платиновых, золотых и углеродных электродах на основе РШ из хлоридных электролитов методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и методом пьезоэлектрического микровзвешивания. Выявлено, что электрохимическое восстановление ионов золота на поверхности углеродного нанопористого материала, ограничивается диффузией и доказывает наличие

зависимости Рэндлса-Шевчика. Определено количество электронов, участвующих в реакции электровосстановления ионов золота.

2. Установлено, что электровосстановление золота происходит посредством разряда комплексов $AuCl_4^-$ с образованием металлического золота и выходом по току 97-99%. Эта возможность подтверждается электронно-микроскопическими снимками, на которых видно, что образуются на поверхности углеродного электрода наночастицы золота с диаметром 100-250 нм. Обнаружено, что электровосстановление золота на активированном углеродном электроде происходит при высоком предельном катодном токе по сравнению с золотым электродом, что вызвано высокой удельной площадью поверхности материала.

3. Проведены исследования процесса контролируемой сорбции/десорбции золота с поверхности углеродного материала для его регенерации и повторного применения. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве элюата смеси ацетон + вода + NaOH при концентрации гидроксида натрия 2 г/л.

4. Проведены испытания разработанного электролизера и экспериментально выявлены оптимальные параметры электрохимического концентрирования с применением руды месторождений Казахстана. Установлена высокая эффективность применения углеродных материалов в процессах извлечения золота из растворов выщелачивания, что указывает на перспективу внедрения углеродных материалов на основе РШ в практическую технологию.

Литература

1. Производство золота в странах мира 20210-2020 год // Верховин С.С. для сайта «Золотодобыча». <https://zolotodb.ru/article/11330/?page=all>
2. Добыча золота в мире, 2015 - 2017 год // GFMS Gold Survey 2018, Thomson Reuters. <https://zolotodb.ru/article/11634> 22.10.2018.
3. Котляр Ю.А., Меретуков М.А. Металлургия благородных металлов. - М.: АСМИ, 2002. - С. 465.
4. Лодейщиков В. М. Исследование процесса и разработка аммиачно-цианистой технологии переработки медистых

- золотых руд: Дис. ... канд. техн. наук – Иркутск, Metallurgia черных, цветных и редких металлов, 2011. – 155 с.
5. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984, – 216 с.
 6. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – К.: Наук. думка, 1981. – 200 с.
 7. Reductive sorption methods for noble metals extraction from solutions. Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A., Reznik G.V., Strelko V.V. / Intern. symp. (conference) Hydrometallurgy 94. – Cambridge. – 1994. – P. 517-526.
 8. Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П., Яцимирский В.К. Синтез и исследование нанесенных на активные угли Pd|C-катализаторов в модельной реакции окисления водорода. // Катализ и нефтехимия. – 2003. – № 11. – С. 51-55.
 9. Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.П., Евтушенко Н.Е., Каленюк А.А., Клименко В.Е., Куць В.С., Лапко В.Ф., Лысенко А.А. Адсорбционно-электрохимическое формирование пространственных структур в системе «активный уголь-благородный металл» // Вестн. Харьковского нац. универ. Химия – 2009. – № 870. – С. 226-239.
 10. Koryl S., Lapko V., Tarasenko Yu., Tomizuka I. The role ion exchange and sorptive-reduction for interaction of active carbons with noble metals // J. Ion Exchange. (Japan). – 2003. – Vol. 14. – P. 157-160.
 11. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. – М.: Мир, 1979. – 512 с.
 12. Kinoshita K. Carbon. Electrochemical and Physicochemical Properties. – N.-Y. Wiley – Intersci. pub.: 1988. – 534 p.
 13. Куць В.С., Клименко В.Е., Стрелко В.В. Кластерные модели активного угля // В кн.: Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – К.: Наук. думка, 2008. – С. 45-64.
 14. Тарасенко Ю.А., Резник Г.В., Багреев А.А., Лысенко А.А. Восстановительная сорбция как метод отдельного выделения металлов из растворов // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 11 – С. 2333-2335.
 15. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. – М.: Наука, 1984. – 253 с.
 16. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. – М.: Наука, 1979. – 260 с.
 17. Стрелко В.В. Механизм влияния гетероатомов на химию активных углей // В кн.: Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – К.: Наук. думка, 2008. – С. 5-44.
 18. Копыл С.А., Евтушенко Н.Е., Куць В.С., Тарасенко Ю.А. Импедансная спектроскопия угольно-кислородной системы // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 3. – С. 47-51.
 19. Ксенжек О.С., Шембель Е.М., Калиновский Е.А., Шустов В.А. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами. – К.: Виш. школа, 1983. – 240 с.

20. Войлошников Г.Г., Чернов В.К. Опыт и перспективы промышленного использования активных углей в схемах извлечения золота // Журнал цветные металлы. – 2001. – No 5. – С. 15-17.
21. Senanayake G. Gold leaching by copper (II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part I: A review of the effect of hard-soft and Lewis acid-base properties and interactions of ions // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 115-116. – P. 1-20.
22. Поконова Ю.А., Грабовский А.И. Углеродные адсорбенты из растворов серебра и других металлов // Журнал цветные металлы. – 2003. - №12. - С. 40-42.
23. Симанова С.А., Лысенко А.А., Бурмистрова М.М., Шукарев А.В., Осташкина О.Р. Сорбционное извлечение золота из растворов хлоркомплексов новым углеродным сорбентом // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т.71, №1. - С. 50.
24. Воробьев – Десятковский Н.Б., Ибрагимова Р.И., Лысенко А.А. Теория и практика сорбционных процессов // 1988. - №23. - С. 138.
25. Ибрагимова Р.И., Воробьев-Десятковский К.П., Тихомолова К.П., Ермилова О.А. Сорбция иона $[Au(CN)_2]^-$ из цианидных растворов на активированных углеродных волокнах // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т.75. - С. 739.
26. Поконова Ю.В., Грабовский А.И. Углеродный адсорбент для извлечения и концентрирования золота из растворов // Журнал цветные металлы. – 2001. - №11. - С. 36.
27. Колпакова И.Н., Агеева Л.Д., Ковыркина Т.В., Поцепун Н.Т. Интенсификация процесса сорбции благородных металлов на активированном угле. – 2000. - №8. - С. 37-39.
28. Голдков Ю.Э., Еминин В.В., Дударев В.И., Ознобихин Л.М. Исследования сорбции благородных металлов на углеродных сорбентах // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т.74, №1. - С. 22-24.
29. Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья: коллектив. моногр. [под ред. проф. Мансурова З.А.]; КазНУ им. аль-Фараби. – Алматы: Казак ун-ті 2010. – 310 с.
30. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. - М.: Химия, 1979 - 303 с.
31. Мансуров З.А., Жылыбаева Н.К., Уалиева П.С., Мансурова Р.М. Получение и свойства сорбентов из растительного сырья // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т 10. – С. 339-346.
32. Paclawski K., Wojnicki M. Kinetics of the adsorption of gold (III) chloride complex ions onto activated carbon // Archives of Metallurgy and Materials. – 2009. – Vol. 54(3). – P. 853-860.
33. Мансурова Р.М., Захаров В.А., Бессарабова И.М., Жылыбаева Н.К., Нурмуханбетова Н.Н., Сейтимбетова Г.К. Сорбция золота (III) на карбонизованных абрикосовых косточек (КАК) // III

- международный симп. «Физика и химия углеродных материалов». Алматы, 2004. – С. 28-31.
34. Мансуров З.А., Нурмуханбетова Н.Н., Сейтимбетова Г.К., Мансурова Р.М. Физико-химические исследования процесса карбонизации сосновых опилок // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2007. - №1 (45). – С. 269-274.
 35. Supiyeva Zh., Avchukir Kh., Taurbekov A., Yeleuov M., Smagulova G., Pavlenko V., Mansurov Z. The investigation of electroreduction of $AuCl_4^-$ in the case of gold electrosorption using activated carbon // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 25(1). – P. 33-38.
 36. Avchukir Kh. et al. Russian Journal of Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54. – P. 1096-1103.
 37. Холмогорова А.С. Сорбционно-спектроскопическое определения палладия (II), платины (IV) и серебра (I) с применением дитиооксамидированного полисилоксана: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Неудачина Людмила Константиновна. – Екатеринбург, 2016. – 190 с.
 38. Supiyeva Zh., Avchukir Kh., Mansurov Z., et al. Investigation of Gold Electrosorption onto Gold and Carbon Electrodes using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance // Eurasian Chemical-Technological Journal. – 2019. – No. 4. – P. 283-289.
 39. Calvo E. J., Etchenique R. A. Comprehensive Chemical Kinetics. – 1999. – Vol. 37. – P. 461-487.
 40. Chauhana R., Singh J., Solanki P. R., Manakad T., Iwamoto M., Basua T., Malhotra B.D. Sensors and Actuators B. – 2016. – Vol. 222. – P. 804-814.
 41. Sauerbrey G. Z.Phys. 155, 1959. - 206 p.
 42. Mansurov Z.A., Mansurova R.M., Zakharov V.A., Supiyeva Zh.A. Adsorption of Au (III) by carbonized apricot stones in the presence of heavy metal ions // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2020. – Vol. 55(5). – P. 1047-1056.
 43. Патент на полезную модель 4736 Республики Казахстан, МПК В01J 20/30 (2006.01) В01J 49/00 (2006.01) Способ регенерации активированного угля при извлечении золота / З. Мансуров, Ж. Супиева, Елеуов М., Смагулова Г., Таурбеков А., Авчукир Х – Оpubл. 28.02.2020; Бюлл. №8.
 44. Супиева Ж.А., Павленко В.В., Таурбеков А.Т., Бийсенбаев М.А., Тулепов М.И., Мансуров З.А. Карбонизацияланған табиғи материалдар негізінде алтынның тотықсыздануын зерттеу // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 4. – С. 139-149.
 45. Супиева Ж.А. Синтез и применение нанопористых углеродных электродных материалов на основе растительных волокон: дисс. ... док.филос. (PhD): 6D074000. – Алматы: КазНУ им. Аль-Фараби, 2021. – 108 с.

**А.К. Оспанова, Ж.Б. Бекисанова,
Д.Т. Рахматуллаева**
*НАО Казахский национальный университет
им. аль-Фараби
Центр физико-химических методов
исследования и анализов*

ГЛИНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОВРЕМЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Аннотация. В обзорной статье приведены современные теоретические и прикладные аспекты о строении глинистых минералов, о физических и химических свойствах. При анализе современных достижений в области исследования глинистых материалов и соединений на их основе уделено большое внимание Казахстанским природным минералам, а также отечественным и мировым научным школам. Особое внимание заслуживают научные исследования в области современных медико-биологических и сорбционных свойств отечественных глин и композитных материалов на их основе.

В работе представлены результаты получения высокопористого носителя методом кислотной и термической обработки на основе казахстанского каолина Алексеевского месторождения. Показаны результаты получения дешевых сорбентов на основе природной глины месторождения Кызылсок (Алматинская область, Казахстан), бентонитовой глины и шамотной глины, которая является термически обработанной каолиновой глиной. Полученные сорбенты на основе глины показали свою эффективность в извлечении тяжелых металлов. Десорбция ионов металлов, также исследованная в работе, не превышала 2%, что подтверждает пригодность исходной и модифицированной глины в качестве сорбентов в течение длительного времени.

Многие природные минеральные матрицы, и особенно глинистые материалы, активно используются в качестве подложек-носителей для наночастиц металлов с целью получения нанокомпозитов с определенными химико-биологическими свойствами. В данной работе представлены результаты синтеза гибридных композитов состава наночастицы серебра/наночастицы хлоридов серебра на основе диатомита Мугоджарского месторождения. Полученные гибридные нанокомпозиты, на основе диатомита содержащего наночастицы серебра и хлорида серебра были изучены на антибактериальную активность методом минимальной ингибирующей концентрации. Образцы полученных композитов показали активность против штаммов грамположительных