

УДК 66.021.2.081.3

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-30-40>

Научная статья

Research article



Теоретическое и экспериментальное обоснование уравнений кинетики и изотермы сорбции золота из растворов на активированный уголь с учетом внутридиффузионного массопереноса

В.В. Ёлшин, А.П. Миронов, А.А. Лисицына

Иркутский национальный исследовательский технический университет
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

✉ Анастасия Андреевна Лисицына (Gerasimovan19@rambler.ru)

Аннотация: Настоящая работа является продолжением предыдущей статьи [1], в которой рассматривался процесс адсорбции золота из золотоцианистых растворов на активированный уголь (АУ) в течение относительно короткого отрезка времени — до 40 ч. При этом процесс адсорбции протекал в тонком приповерхностном слое сорбента. Целью данного исследования являлось усовершенствование разработанной нами ранее математической модели адсорбции золота на активированный уголь из золотоцианистых растворов [1] в направлении учета в ней внутридиффузионной стадии массопереноса золота. Поставленная задача была достигнута путем включения в уравнение кинетики адсорбции еще одного члена, описывающего сорбцию золота за счет внутридиффузионного массопереноса. Такая модернизация уравнения кинетики позволила полностью сохранить всю теорию адсорбции, описываемую предыдущим уравнением кинетики, и включить ее как частный случай в более общую теорию сорбции с учетом усовершенствованного уравнения кинетики. Получено аналитическое решение предложенного уравнения, из которого аналитически выводится изотерма нового типа. Приведены вывод и анализ уравнения изотермы нового типа, а также выполнена идентификация по экспериментальным данным.

Ключевые слова: золото, кинетика, сорбция, активированный уголь (АУ), изотерма сорбции, цианистый раствор, константа скорости внутридиффузионного массопереноса, математическое моделирование.

Благодарности: Авторы благодарны сотрудникам лаборатории №15 АО «Иргиредмет» (г. Иркутск) за предоставленные экспериментальные данные по кинетике адсорбции золота на активированный уголь и за содействие в проведении анализов.

Для цитирования: Ёлшин В.В., Миронов А.П., Лисицына А.А. Теоретическое и экспериментальное обоснование уравнений кинетики и изотермы сорбции золота из растворов на активированный уголь с учетом внутридиффузионного массопереноса. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2025;31(2):30–40. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-30-40>

Theoretical and experimental justification of kinetic and isotherm equations for gold adsorption from solutions onto activated carbon considering intraparticle mass transfer

V.V. Elshin, A.P. Mironov, A.A. Lisitsyna

Irkutsk National Research Technical University
83 Lermontov Str., Irkutsk 664074, Russia

✉ Anastasia A. Lisitsyna (Gerasimovan19@rambler.ru)

Abstract: This study continues the research presented in our previous article [1], which examined the process of gold adsorption from gold cyanide solutions onto activated carbon (AC) over a relatively short time interval — up to 40 h — during which adsorption occurred

predominantly within the near-surface layer of the sorbent. The aim of the present work was to improve the previously developed mathematical model of gold adsorption onto activated carbon from gold cyanide solutions [1] by incorporating the intraparticle mass transfer stage into the model. This goal was achieved by adding an additional term to the adsorption kinetics equation that accounts for gold sorption driven by intraparticle mass transfer. This modification preserved the entire theoretical framework of adsorption described by the earlier kinetics equation, incorporating it as a special case within a more general sorption model based on the improved kinetics equation. An analytical solution to the modified equation was derived, from which a new-type adsorption isotherm was obtained in analytical form. The paper presents the derivation and analysis of this new-type isotherm equation and its identification based on experimental data.

Keywords: gold, kinetics, adsorption, activated carbon (AC), adsorption isotherm, cyanide solution, intraparticle mass transfer rate constant, mathematical modeling.

Acknowledgments: The express their gratitude to the staff of Laboratory No. 15 at IrGiredmet OJSC (Irkutsk) for providing the experimental data on gold adsorption kinetics onto activated carbon and for their assistance in conducting the analyses.

For citation: Elshin V.V., Mironov A.P., Lisitsyna A.A. Theoretical and experimental justification of kinetic and isotherm equations for gold adsorption from solutions onto activated carbon considering intraparticle mass transfer. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(2):30–40. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-30-40>

Введение

При значительном увеличении продолжительности процесса сорбции золота — от 2 суток и более, а также при превышении степени заполнения полной предельной емкости активированного угля (АУ) по золоту более 40–60 % кинетика этого процесса переходит в стадию его лимитирования внутридиффузионным массопереносом [1]. В связи с этим обстоятельством необходимо вывести новое уравнение кинетики сорбции золота из золотоцианистых растворов активированным углем с учетом этого фактора. Его решение должно адекватно описывать кинетику процесса сорбции как на стадии приповерхностной адсорбции, так и при переходе процесса в стадию внутридиффузионного массопереноса. Кроме того, из этого решения должно аналитически выводиться уравнение изотермы. Решения уравнений кинетики и изотермы должны быть идентифицированы по экспериментальным кинетическим кривым и изотерме с использованием 4 физических констант, введенных в уравнение кинетики в процессе его разработки. Константы, численные значения которых находятся в процессе идентификации, должны быть привязаны к определенному ионно-вещественному составу раствора и определенной марке угля. Полученные в ходе идентификации, они будут являться физическими константами для данных условий и могут в дальнейшем использоваться для прогностических расчетов как изотермических величин, так и кинетических данных для условий, в которых были получены экспериментальные данные при их идентификации. В результате идентификации решения уравнения по экспериментальным кинетическим кривым должна быть выявлена зависимость 4-го параметра идентификации не только от начальной концен-

трации золота в растворе и загрузки АУ в объеме сорбционной колонны, но и от изменяющихся во времени в процессе сорбции условий внутридиффузионного массопереноса.

Конечной целью данной работы являлось создание такой математической модели процесса сорбции золота из золотоцианистых растворов на АУ, которая была бы способна адекватно его описывать в условиях различных начальных концентраций золота в растворе и загрузки АУ в замкнутом объеме сорбционной колонны. Одним из главных определяющих признаков адекватности полученной математической модели является то, что из решения уравнения кинетики сорбции было аналитически получено уравнение изотермы. Поскольку результаты, представленные в работе, хорошо согласуются с экспериментальными данными, они могут быть использованы в практических расчетах для противоточных производственных технологических схем сорбции на активированный уголь с учетом их привязки к конкретным условиям.

Разработанная математическая модель была идентифицирована по экспериментальным данным, полученным в НИИ «Иргиредмет» (Россия) с использованием стандартных методик проведения экспериментов по исследованию кинетики сорбции золота из искусственно синтезированных золотоцианистых растворов на регенерированный АУ марки NORIT-3515.

Методика исследований

Для построения изотермы сорбции золота на активированный уголь марки NORIT-3515 использовали статический метод постоянных навесок АУ

массой 1,5 г и переменных концентраций золота от 3,2 до 39,8 мг/дм³ в цианистых растворах, содержащих 176,0 мг/дм³ NaCN (рН = 10,8). Температура растворов в ходе экспериментов находилась в диапазоне 20–22 °С. Адсорбер представлял собой круглую емкость из органического стекла с плоским дном и перемешивающим устройством с регулятором числа оборотов мешалки, обеспечивающим поддержание сорбента во взвешенном состоянии по всему объему раствора [1]. Соотношение высоты адсорбера к диаметру составляло 2,5 : 1,0, объем раствора для каждого эксперимента — 3 дм³, полное время снятия одного равновесного значения изотермы — 216 ч. Через определенные интервалы времени от начала эксперимента проводили отбор проб для построения кинетических кривых.

Концентрацию золота в растворах определяли при помощи атомно-абсорбционного спектрофотометра ICE 3300 (Thermo Fisher Scientific, США) в сертифицированном аналитическом центре АО «Иргиредмет» [1].

Теоретические предпосылки выбора вида уравнения кинетики сорбции с учетом внутридиффузионного массопереноса, его решение и вывод уравнения изотермы

Изложенные ранее [1] теоретические представления о кинетике адсорбции золота активным углем являются справедливыми при малых степенях заполнения зерен АУ, когда $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ преимущественно сосредоточен в пределах тонкой приповерхностной оболочки зерна сорбента, толщина которой не превышает 20 % эффективного радиуса зерна. При этом кинетика адсорбции адекватно описывается уравнением (1), а изотерма адсорбции — модифицированным уравнением Ленгмюра (2):

$$\frac{dC_y}{dt} = K_1(C_0 - C_y)\left(\frac{m}{V}C_p\right) - K_2C_y, \quad (1)$$

$$C_{y2} = \frac{C_0 m / VC_p}{K_2 / K_1 + C_p m / V}, \quad (2)$$

где C_y — содержание золота в нагруженном угле, мг/г; C_p — концентрация золота в растворе, мг/дм³; C_0 — предельная адсорбционная емкость адсорбента, мг/г; K_1 — константа скорости адсорбции, дм³/(мг·ч); K_2 — константа скорости десорбции, ч⁻¹; m — масса угля, г; V — объем раствора, дм³; t — время, ч; C_{y2} — изотермическое значение содер-

жания золота на угле для данной равновесной концентрации золота в растворе (C_p), мг/дм³.

Однако в практических условиях, как показывают эксперименты, проведенные сотрудниками НИИ «Иргиредмет» по стандартным методикам для искусственно синтезированных золотоцианистых растворов с применением в качестве сорбента регенерированного угля NORIT-3515 (рис. 1–3), при увеличении продолжительности процесса сорбции с 40–50 ч до 200 ч и более наблюдается как дальнейший рост концентрации золота в угле при наличии его в цианистом растворе, превышающем равновесное значение C_p , согласно изотерме (2), так и изменение характера экспериментальной кинетической кривой, которая уже не поддается адекватному описанию уравнением (1). Теоретическое объяснение этого явления становится возможным, если принять гипотезу о том, что лимитирующая стадия процесса сорбции золота переходит в стадию его внутреннего диффузионного массопереноса от поверхностного слоя вглубь зерна сорбента. Эта стадия характеризуется смещением сферического фронта сорбции вглубь зерна сорбента, т.е. от поверхности гранулы к ее центру [2; 3]. При такой интерпретации величина C_0 приобретает смысл полного предельного содержания золота в единице массы АУ. Практически это означает, что в грануле сорбента, заполненной до самого центра зерна, локальное содержание золота в различных пространственных точках зерна сорбента равняется C_0 . Полагая, что внутри сформированного фронта сорбции в грануле сорбента концентрация золота будет равна C_0 , а текущее его содержание в угле (C_y) будет определяться, с достаточной степенью точности, выражением

$$C_y = \frac{C_0 V_{\text{дз}}}{V_3} = \frac{C_0 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 - \frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{\frac{4}{3} \pi R^3} = C_0 \left(1 - \frac{r^3}{R^3} \right), \quad (3)$$

где $V_{\text{дз}}$ — объем доли зерна сорбента, заполненный золотом; V_3 — объем зерна сорбента; R — средний радиус зерна сорбента; r — радиус свободной от золота центральной объемной доли зерна сорбента.

Для учета внутреннего массопереноса необходимо ввести в уравнение кинетики (1) еще одно слагаемое, которое должно адекватно отразить кинетику внутреннего массопереноса золота. Такое слагаемое, согласно закону действующих масс, должно быть пропорционально произведению содержания золота в угле (C_y) на concentra-

цию еще свободных от золота активных центров в сорбенте ($C_0 - C_y$). Это предположение будет справедливо в том случае, если принять тезис о размытости фронта сорбции в реальных условиях, т.е. его граница на определенной толщине образует градиент концентрации сорбированных ионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ вдоль радиуса зерна сорбента. Если бы фронт сорбции имел резко ограниченную сферическую форму, то множитель C_y приобрел бы степень $2/3$, поскольку это отражает пропорциональность площади поверхности сферы. В данном случае со свободными активными центрами взаимодействовали бы только те сорбированные ионы $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, которые расположены на границе сферического фронта сорбции, количество которых пропорционально площади сферической поверхности. Численные эксперименты показали справедливость предположения о размытости фронта сорбции.

С учетом этого уравнение кинетики принимает вид

$$\frac{dC_y}{dt} = K_1(C_0 - C_y) \frac{m}{V} C_p - K_2 C_y + K_3(C_0 - C_y) C_y, \quad (4)$$

где K_3 — константа скорости внутридиффузионного массопереноса, $1/\text{с}$.

Используя уравнение материального баланса для замкнутого объема:

$$C_p = C_{p0} - \frac{m}{V}(C_y - C_{y0}), \quad (5)$$

после несложных преобразований, уравнение кинетики (4) может быть приведено к уравнению взаимодействия масс с известным решением [4]:

$$C_y = \frac{C_{y2} \left(\frac{C_{y0} - C_{y1}}{C_{y0} - C_{y2}} \right) \exp \left\{ K_3 \left[K_{13} \left(\frac{m}{V} \right)^2 - 1 \right] (C_{y1} - C_{y2}) t \right\} - C_{y1}}{\left(\frac{C_{y0} - C_{y1}}{C_{y0} - C_{y2}} \right) \exp \left\{ K_3 \left[K_{13} \left(\frac{m}{V} \right)^2 - 1 \right] (C_{y1} - C_{y2}) t \right\} - 1}, \quad (6)$$

$$C_{y1} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \quad (7)$$

$$C_{y2} = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \quad (8)$$

$$a = K_{13} \left(\frac{m}{V} \right)^2 - 1, \quad (9)$$

$$b = - \left[K_{13} \frac{m}{V} \left(\frac{m}{V} C_0 + C_{p0} + \frac{m}{V} C_{y0} \right) + K_{23} - C_0 \right], \quad (10)$$

$$c = K_{13} \frac{m}{V} C_0 \left(C_{p0} + \frac{m}{V} C_{y0} \right). \quad (11)$$

Здесь $K_{13} = K_1/K_3$ и $K_{23} = K_2/K_3$ — константы равновесия адсорбции и десорбции по отношению к лимитирующей стадии процесса — внутридиффузионному массопереносу.

Коэффициенты K_{13} , K_{23} и C_0 являются истинными константами идентификации, значения которых находятся в процессе идентификации уравнения изотермы (8) по экспериментальным изотермическим параметрам, полученным в широком диапазоне варьирования значений C_{p0} и m/V . Она является изотермой нового типа, так как не сводится ни к одной из известных изотерм и связывает изотермические значения C_{y2} с начальными значениями режимных факторов C_{p0} , C_{y0} , m и V в замкнутом объеме. Коэффициенты идентификации K_{13} , K_{23} , C_0 становятся физическими константами, характерными для данных условий проведения процесса сорбции и типа сорбента. Константа C_0 — полная предельная сорбционная емкость АУ. Параметр идентификации K_3 характеризует константу скорости внутридиффузионного массопереноса, которая меняется во времени, и его изменение на самом деле отражает зависимость K_3 от степени заполнения золотом зерен сорбента. Кроме этого, K_3 зависит от начальной концентрации золота в растворе (C_{p0}) и величины загрузки массы АУ (m/V) в объеме раствора сорбционной колонны. Таким образом, K_3 является идентификационным параметром, функциональную зависимость которого от C_{p0} , m/V и t необходимо установить путем численных экспериментов и теоретического анализа с учетом результатов экспериментальных исследований.

Решение (6) обладает одним замечательным свойством: при неограниченном росте времени сорбции оно стремится к предельной равновесной величине C_{y2} . То есть C_{y2} является изотермическим значением для содержания золота на угле (C_y), которое содержится непосредственно в решении кинетического уравнения (6). С другой стороны, C_{y2} может быть найдено исходя из заданных начальных условий по выражению (8), которое представляет собой изотерму, позволяющую вычислять изотермические значения C_y при известных коэффициентах K_{13} , K_{23} и C_0 и заданных начальных значениях C_{y0} , C_{p0} , m и V в процессе сорбции в замкнутом объеме. Из выражения (8) и уравнения материального баланса (5) легко выводится уравнение изотермы, связывающее равновесные

содержания золота в угле ($C_y = C_{y2}$) и в растворе (C_p):

$$C_{y2} = \frac{-(K_{13} m/V C_p + K_{23} - C_0) - \sqrt{(K_{13} m/V C_p + K_{23} - C_0)^2 + 4K_{13} C_0 C_p m/V}}{2}. \quad (12)$$

Отсюда выводится обратная изотерма:

$$C_p = \frac{C_{y2}^2 + C_{y2}(K_{23} - C_0)}{K_{13} m/V (C_0 - C_{y2})}. \quad (13)$$

Здесь C_{y2} вычисляется по формуле (8) с использованием (9)–(11), т.е. изотермические значения C_y и C_p можно определить доопытно при известных коэффициентах идентификации K_{13} , K_{23} и C_0 для любой комбинации различных начальных значений режимных факторов C_{p0} , C_{y0} , m и V .

Идентификация математической модели динамики сорбции золота на активированном угле по экспериментальным кинетическим кривым и изотерме

При идентификации полученной изотермы (8) при начальных условиях C_{p0} , C_{y0} , m , V и (12) по экспериментальным данным равновесного значения C_p были найдены константы [5]: $K_{13} = 8,004$, $K_{23} = 83,519$ и $C_0 = 82,632$, которые могут быть паспортными характеристиками для исследуемой марки АУ (NORIT-3515) и заданных условий экспериментов.

При дальнейшей идентификации решения уравнения кинетики (6) по идентификационному параметру K_3 и экспериментальным кинетическим кривым, исходя из теоретических представлений о процессе сорбции активированным углем [6–12] и анализа экспериментальных данных, было получено в первом приближении функциональное выражение для K_3 , позволяющее учесть зависимость этой величины от степени заполнения золотом зерен АУ, а следовательно, от времени процесса (t), исходной концентрации золота в растворе (C_{p0}) и величины загрузки угля в единице объема раствора (m/V). Для адекватного определения зависимости K_3 от t важным условием является требование непрерывности протекания процесса при проведении экспериментов по кинетике адсорбции золота на АУ:

$$K_3 = \frac{K_{03}}{\sqrt[3]{C_{p0}} \frac{m}{V} t^{\frac{1}{3}}}, \quad (14)$$

где $K_{03} = 0,00073$ — истинная константа иденти-

фикации скорости внутридиффузионного массопереноса, не зависящая от режимных параметров и времени.

Выражение (8) и вытекающая из нее изотерма (12) представляют новый тип изотермы, связывающей равновесные изотермические значения C_y с начальными показателями режимных факторов C_{p0} и m/V для замкнутых объемов, в отличие от классических изотерм связывающих равновесные изотермические значения C_p и C_y , где один из факторов должен быть определен экспериментально. Изотермы (8) и (12) в совокупности с уравнением (6) способны адекватно описать как зависимость равновесной концентрации золота на АУ при любых его содержаниях в растворе, так и кинетику процесса сорбции золота на АУ при длительном контакте сорбента и золотоцианистого раствора и при любых загрузках (m/V) АУ в его объеме.

В дальнейшем для удобства и краткости изложения полученный новый тип изотермы (8) в связке с промежуточными формулами (9)–(11), а также вытекающую из (8) изотерму (12) будем называть «изотермой МЕГА» [13]. В полученном выражении для нее отсутствуют все кинетические параметры, которые были необходимы для описания кинетики процесса, включая коэффициент K_3 , который зависит от степени заполнения золотом зерен активированного угля, а следовательно, и от времени сорбции t . Кроме того коэф-

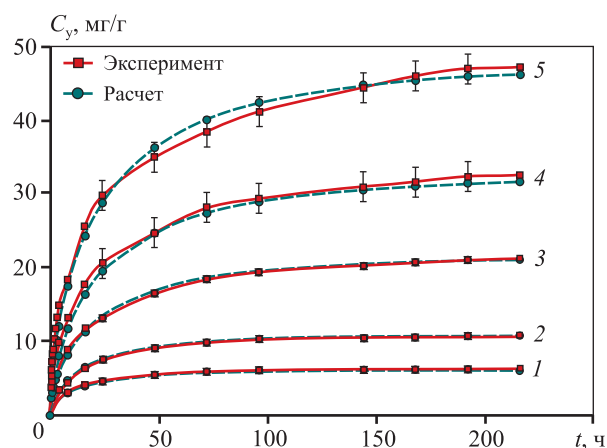


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ на активированном угле при различной начальной концентрации золота в растворе и загрузке АУ $m/V = 0,5 \text{ г/дм}^3$ ($m = 1,5 \text{ г}$, $V = 3 \text{ дм}^3$)
1 – $C_{p0} = 3,2$, 2 – 5,9, 3 – 12,7, 4 – 21,6, 5 – 39,8 мг/дм^3

Fig. 1. Kinetic curves of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ adsorption onto activated carbon at different initial gold concentrations in the solution and different AC loadings $m/V = 0.5 \text{ g/dm}^3$ ($m = 1.5 \text{ g}$, $V = 3 \text{ dm}^3$)
1 – $C_{p0} = 3.2$, 2 – 5.9, 3 – 12.7, 4 – 21.6, 5 – 39.8 mg/dm^3

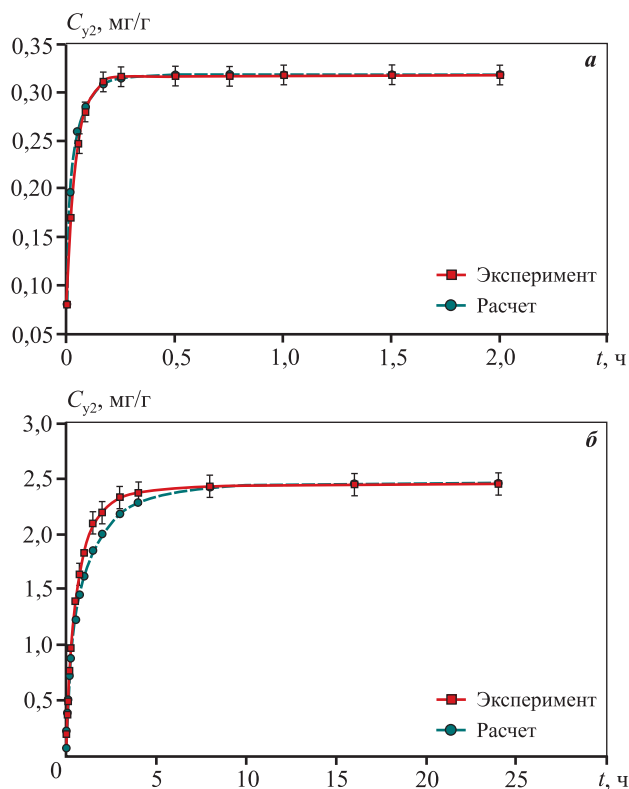


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ на АУ при начальной концентрации золота в растворе $C_{p0} = 11,9 \text{ мг/дм}^3$ и загрузке АУ $m/V = 50 \text{ г/дм}^3$ ($m = 75 \text{ г}$, $V = 1,5 \text{ дм}^3$) (а) и 5 г/дм^3 ($m = 7,5 \text{ г}$, $V = 1,5 \text{ дм}^3$) (б)

Fig. 2. Kinetic curves of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ adsorption onto activated carbon at an initial gold concentration in the solution $C_{p0} = 11.9 \text{ mg/dm}^3$ and carbon loading $m/V = 50 \text{ g/dm}^3$ ($m = 75 \text{ g}$, $V = 1.5 \text{ dm}^3$) (a) and 5 g/dm^3 ($m = 7.5 \text{ g}$, $V = 1.5 \text{ dm}^3$) (b)

эффициент K_3 зависит от начальной концентрации золота в растворе и загрузки АУ (m/V) в единице объема сорбционного аппарата или ступени в технологической схеме.

Найденные константы K_{13} , K_{23} , C_0 , а также зависимость K_{13} от C_{p0} , m/V и t позволяют адекватно описать как кинетику (рис. 1 и 2), так и изотерму (рис. 3) сорбции золота из золотоцианистых растворов на активированный уголь (см. таблицу).

На графиках кинетики и изотерм сорбции указан доверительный интервал для точек экспериментальных значений, рассчитанный для надежности $P = 0,95$ [1].

Полученная степень адекватности результатов расчета и экспериментальных данных позволяет утверждать, что использованные физико-химические представления о сорбции золота на АУ из золотоцианистых растворов и разработанное на этой основе уравнение кинетики сорбции с его аналитическим решением дают возможность адек-

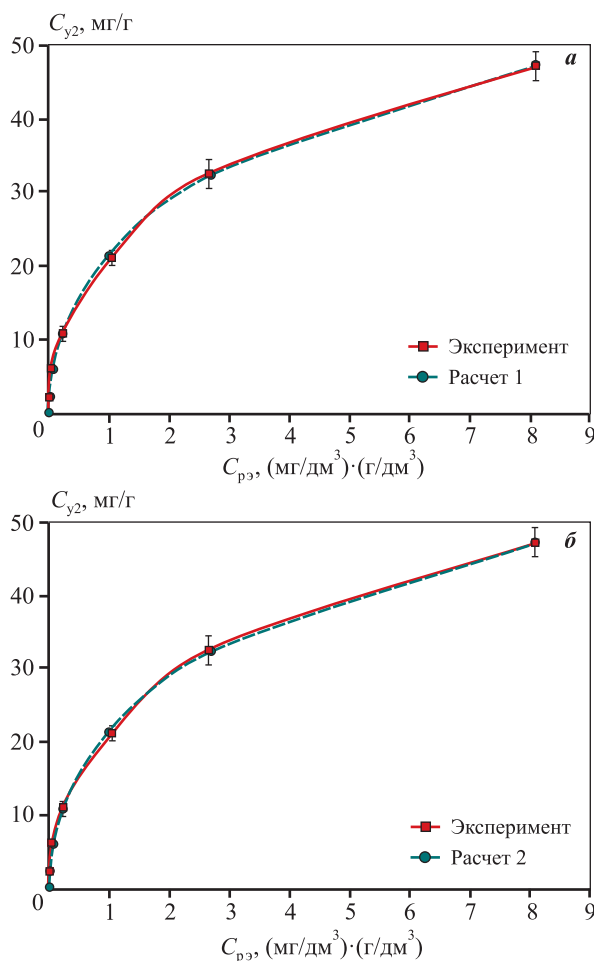


Рис. 3. Экспериментальные и расчетная изотермы МЕГА а – расчет по формуле (8), б – по (12)

Fig. 3. MEGA isotherms: experimental and calculated curves а – calculation using Equation (8), б – calculated using Equation (12)

ватного математического описания указанного процесса как с прогностической целью, так и для разработки оптимальных дискретных и непрерывных прямоточных и противоточных технологических схем.

Сравнительная характеристика разработанной математической модели и существующих моделей Флеминга

Наиболее распространенными до настоящего времени и практически используемыми для описания кинетики сорбции золота на АУ являются модели Флеминга «Kn» и «Kk» [14–16].

Kn-модель имеет вид

$$C_y - C_{y0} = KC_p t^n. \quad (15)$$

Для процесса сорбции в замкнутом объеме не-

Экспериментальные и расчетные данные изотермы МЕГА

Experimental and calculated data of the MEGA isotherm

Параметры	№ эксперимента						
	1	2	3	4	5	6	7
Экспериментальные изотермические значения ($C_{y2 \text{ эксп}}$)	0,318	2,45	6,34	10,98	21,3	32,68	47,28
Изотермические значения C_{y2} , рассчитанные при начальных условиях C_{p0} , C_{y0} , m , V по формуле (8)	0,318	2,46	6,19	10,97	21,53	32,48	47,34
Изотермические значения C_{y2} , рассчитанные по формуле (12) с использованием равновесных концентраций Au из формулы (13)	0,326	2,462	6,186	10,975	21,531	32,481	47,343
Экспериментальные равновесные концентрации Au в растворе (C_p)	0	0	0,07	0,45	2,09	5,3	16,2
Экспериментальные равновесные концентрации Au в растворе. $C_{pэ} = C_p m/V$ – обобщенный параметр	0	0	0,035	0,225	1,045	2,65	8,1
Равновесная концентрация Au в растворе (C_p), рассчитанная по формуле (13)	0,000012	0,00257	0,143	0,454	1,974	5,4	16,168
Равновесная концентрация Au в растворе, рассчитанная по формуле (13). $C_{pэ} = C_p m/V$ – обобщенный параметр	0,0006	0,01285	0,0715	0,227	0,987	2,7	8,084

обходимо добавить уравнение материального баланса:

$$C_p = C_{p0} - \frac{m}{V}(C_y - C_{y0}). \quad (16)$$

При этом решение будет следующим:

$$C_y = C_{y0} + \frac{KC_{p0}t^n}{1 + K \frac{m}{V}t^n}. \quad (17)$$

Отсюда следует, что при $t \rightarrow \infty$

$$C_y = C_{y0} + \frac{m}{V}C_{p0}, \quad (18)$$

т.е. сорбция будет протекать до тех пор, пока все золото из раствора не поглотится АУ, что противоречит физическим представлениям об этом процессе и изотерме.

В присутствии в растворе свободного цианида, что характерно для практических условий, процесс сорбции сопровождается десорбцией, вследствие чего при определенных концентрациях устанавливается равновесное состояние. Совокупность этих состояний образует изотерму. При этом условии процесс сорбции никогда не протекает до конца, т.е. в растворе всегда должна оставаться некоторая остаточная концентрация сорбируемого компонента. Эти концентрации, особенно при высоких уровнях загрузки сорбента, могут принимать

такие малые значения, которые не улавливаются принятыми методами контроля, что ошибочно принимается за доказательство того, что процесс идет до конца.

С другой стороны, известно, что при отсутствии свободного цианида в растворе сорбция протекает без обратного процесса десорбции, т.е. до конца. Это обстоятельство легко объяснить, если принять гипотезу о том, что десорбция золота идет через образование из $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ интермедиатов, находящихся внутри угольного сорбента, в которых один CN^- -ион замещается на гидроксил-ион OH^- . Сформировавшийся интермедиат частично распадается до AuCN , который, имея слабую связь с углеродной решеткой и сравнительно небольшие размеры, стремится десорбироваться, но для этого в растворе должен присутствовать свободный цианид, который переводит $\text{Au}(\text{CN})$ в $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Если же в растворе нет свободного цианида, то AuCN , не растворимый в воде, остается в пределах угольного сорбента, и десорбция отсутствует [17–20].

В практических целях для расчета кинетики сорбции в ограниченном интервале времени и диапазоне варьирования значений C_{p0} и m/V в первом приближении может быть допустимо использование Kt -модели для аппроксимации кинетических кривых, тем более, что наиболее часто встречающиеся из них хорошо аппроксимиру-

ются степенной функцией. Если имеется экспериментальная кинетическая кривая, то вполне допустимо в определенных временных пределах идентифицировать ее Kn -моделью, подобрав для этого параметры K и n исходя из условия минимума среднеквадратичного относительного отклонения экспериментальной кривой от кривой, описываемой Kn -моделью. Для этого исходное уравнение кинетики Kn -модели Флеминга для замкнутого объема (17) перепишем в виде

$$\frac{C_{yi} - C_{y0}}{C_{p0} - \frac{m}{V}(C_{yi} - C_{y0})} = K t_i^n, \quad (19)$$

где C_{yi} и t_i — значения экспериментальных точек кинетической кривой; K и n — искомые константы идентификации. Прологарифмировав это выражение, получим линеаризованное уравнение кинетики, из которого методом наименьших квадратов можно найти в первом приближении коэффициенты K и n :

$$\ln \left(\frac{C_{yi} - C_{y0}}{C_{p0} - \frac{m}{V}(C_{yi} - C_{y0})} \right) = \ln K + n \ln t_i. \quad (20)$$

Найденные параметры K и n затем уточняются непосредственно по уравнению (17) путем минимизации суммы квадратов относительных отклонений экспериментальных значений C_{yi} от рассчитанных по уравнению (17). Полученные представленным выше способом значения K и n справедливы лишь для тех условий, которые были созданы для получения данной экспериментальной кинетической кривой, использованной для определения этих значений в процессе идентификации. В случае изменения условий для получения новой экспериментальной кинетической кривой потребуется получить новые значения K и n .

Поскольку параметры K и n в Kn -модели Флеминга не имеют определенного физического смысла, то и нахождение их функциональной зависимости от внешних условий не имеет однозначной интерпретации. Эта эмпирическая модель ненамного превосходит по научной и прогностической ценности регрессионные модели. При практическом ее использовании всегда нужно помнить про те условия и те предположения, при которых она была получена и, главное, для каких целей она была разработана. Все полуэмпирические модели имеют один существенный недостаток: они всегда используют физически не определенные параме-

тры и при проверке на предельные значения дают физически не определенные результаты, что с научной точки зрения обесценивает их теоретическую и прогностическую ценность.

Kk -модель Флеминга 1984 г. ненамного превосходит Kn -модель, хотя используемые в ней параметры имеют определенный физический смысл: K как константа равновесия указывает на то, что в модель явным образом заложена изотерма Генри, что налагает существенные ограничения на ее использование для расчета реальных технологических схем.

Таким образом, разработанная теоретическая модель сорбции золота на АУ при сравнении с полуэмпирическими моделями Флеминга дает более адекватные результаты при идентификации полученного уравнения по конкретным эмпирическим кинетическим кривым. Более того, в отличие от моделей Флеминга, благодаря своей теоретической обоснованности, она позволяет аналитически вывести изотерму нового типа МЕГА из уравнения кинетики, которая адекватно описывает экспериментально полученную кривую изотермы и позволяет рассчитывать изотермические значения C_y (12) и C_p (13) в широком диапазоне исходных условий по загрузке угля и начальной концентрации золота в растворе (C_{p0}) и регенерированном АУ (C_{y0}).

Заключение

В отличие от Kk - и Km -моделей Флеминга представленная в работе модель кинетики сорбции золота из золотоцианистых растворов на АУ разработана на основе общепринятых фундаментальных теоретических законов. Все введенные в нее параметры имеют ясный физический смысл, а сама модель кинетики и вытекающее из нее уравнение изотермы сорбции нового типа адекватно описывают набор экспериментальных данных по кинетике и изотерме. Экспериментальные данные получены в широком диапазоне значений режимных факторов, включая как начальное содержание золота в растворе $C_{p0} \rightarrow 3,2\text{--}39,8$ мг/дм³, так и количество АУ (m/V) в объеме адсорбера, в диапазоне значений, варьирующихся от 0,5 до 50 г/дм³. Эти значения охватывают практически весь осуществимый диапазон начальных концентраций золота в растворе и загрузок сорбента, встречающихся на практике в реальных условиях сорбции золота из растворов.

Представленные в работе математическая мо-

дель динамики процесса сорбции и уравнение изотермы нового типа (МЕГА) позволяют адекватно описать процесс сорбции золота из золотоцианистых растворов на активированный уголь как с прогностической целью, так и для расчета технологических схем и оптимизации их работы [21–23]. Универсальность разработанной математической модели во многом определена характером принятого уравнения кинетики сорбции золота на АУ и полученного на этой основе аналитического решения, из которого вытекает уравнение изотермы сорбции нового типа.

Список литературы/References

1. Елшин В.В., Миронов А.П., Лисицына А.А. Разработка и решение уравнения кинетики и изотермы адсорбции золота из цианистых растворов на активированный уголь. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024; 30(3):45–56.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-45-56>
Elshin V.V., Mironov A.P., Lisitsyna A.A. Development and solution of the kinetics equation and adsorption isotherm for gold adsorption from cyanide solutions onto activated carbon. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;(3):45–56.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-45-56>
2. Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Мухин В.М., Дударев В.И. Углеродные адсорбенты в технологии цианистого извлечения золота. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014; 50(6):563–567.
<https://doi.org/10.7868/S0044185614060035>
Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Shkolin A.V., Mukhin V.M., Dudarev V.I. Carbon adsorbents used for gold recovery technology with cyanide. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2014; 50(6):563–567. (In Russ.).
<https://doi.org/10.7868/S0044185614060035>
3. Medved' I., Černý R., Surface diffusion in porous media: A critical review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011;142(2-3):405–422.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.01.015>
4. Kamke E. *Differentialgleichungen*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1962. 336 s.
5. Миронов А.П., Елшин В.В., Лисицына А.А. Алгоритм идентификации математической модели кинетики сорбции золота активированным углем в замкнутом объеме. В сб.: *Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов*: Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (г. Иркутск, 19–20 апреля 2023 г.). Иркутский национальный исследовательский технический университет С. 208–212.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=53860882>
6. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 1963;89(2):31–60.
<https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>
7. Xie F., Chen J., Zhang X., Xu B., Wang W. Adsorption mechanism of copper and gold thiosulfates onto activated carbon. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2023;33(10):3210–3221.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66328-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66328-9)
8. Romero H., Suarez C., Salazar N., Zambrano C., Lapo B. Evaluation of gold adsorption on activated carbon from real cyanide and thiourea leachate solutions. *Heliyon*. 2024;10(11):e31606.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e31606>
9. Galyaltdinov Sh., Brusko V., Khannanov A., Dimiev A.M. Oxidatively modified carbon as a promising material for gold extraction. *Diamond and Related Materials*. 2024;142:110826.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.110826>
10. Xia J., Mahandra H., Ghahreman A. Efficient gold recovery from cyanide solution using magnetic activated carbon. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021;13(40):47642–47649. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.1c13920>
11. Jia Y.F., Steele C.J., Hayward I.P., Thomas K.M. Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons. *Carbon*. 1998;36(9):1299–1308.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00091-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00091-8)
12. Jinsong X., Rajashekhar M., Twinney J., Ghahreman A. A review on adsorption mechanism of gold cyanide complex onto activation carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022; 111:35–42.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.04.014>
13. Миронов А.П., Елшин В.В., Герасимова А.А. Моделирование кинетики процесса сорбции золота активными углями. В сб.: *Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов*: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (г. Иркутск, 20–21 апреля 2022 г.). Иркутский национальный исследовательский технический университет. С. 252–255.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=48404717>
14. Nicol M. J., Fleming C. A., Cromberge G. The absorption of gold cyanide onto activated carbon. I. The kinetics of absorption from pulps. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 1984;84 (2):50–54.
15. Nicol M. J., Fleming C. A., Cromberge G. The absorption of gold cyanide onto activated carbon. II. Application of the kinetic model to multistage absorption circuits.

- Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 1984; 84 (3):70–78.
16. Nicol M. J., Fleming C. A. The absorption of gold cyanide onto activated carbon. III. Factors influencing the rate of loading and the equilibrium. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 1984;84(4):85–93.
 17. Ибрагимова Р.И., Кубышкин С.А., Фатеев А.А., Кривов А.С., Щербakov Ю.С., Мильман Б.М., Воробьев-Десятовский Н.В. Процессы, происходящие с анионом $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ при контакте с поверхностью активированного угля. *Журнал общей химии*. 2013;83(12):2254–2259.
<https://doi.org/10.1134/S1070363213120050>
Ibragimova R.I., Kubyskin S.A., Fateev A.A., Krivov A.S., Fedyukevich V.A., Shcherbakov Yu.S., Mil'Man B.M., Vorob'Ev-Desyatovskii N.V. Transformations of $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ at the contact with activated carbon surface. *Zhurnal obshchei khimii*. 2013;83(12):2254–2259. (In Russ.).
<https://doi.org/10.1134/S1070363213120050>
 18. Меретуков М.А. Активные угли и цианистый процесс. М.: Руда и металлы, 2007. 285 с.
 19. Ибрагимова Р.И., Гребенников С.Ф., Гурьянов В.В., Пичугина Д.А., Кривов А.С., Воробьев-Десятовский Н.В. Влияние удельной поверхности активированных углей на сорбцию ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ из водных растворов. *Журнал физической химии*. 2014;88(4):679–685.
<https://doi.org/10.7868/S0044453714040116>
Ibragimova R.I., Grebennikov S.F., Guryanov V.V., Pichugina D.A., Krivov A.S., Vorob'Ev-Desyatovskii N.V. The effect of the specific surface area of activated carbons on the sorption of ions $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ from aqueous solutions. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2014;88(4):679–685. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0044453714040116>
 20. Ибрагимова Р.И., Гребенников С.Ф., Гурьянов В.В., Воробьев-Десятовский Н.В. Влияние пористой структуры активированного угля на адсорбцию цианидного комплекса золота (I). *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия I: Естественные и технические науки*. 2012;2:3–9.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17905729>
Ibragimova R.I., Grebennikov S.F., Guryanov V.V., Vorob'Ev-Desyatovskii N.V. Influence of porous structure of absorbent carbon on adsorption of the gold (I) cyanide complex. *Bulletin of the St. Petersburg State University of Technology and Design. Series I: Natural and Technical Sciences*. 2012;2:3–9. (In Russ.).
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17905729>
 21. Xiao Y., Azaiez J., Hill J.M. Erroneous application of pseudo-second-order adsorption kinetics model: ignored assumptions and spurious correlations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018;57(7):2705–2709.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04724>
 22. Жуков В.В., Шариков Ю.В., Турунен И., Лаари А. Моделирование периодического процесса выщелачивания золота цианированием. *Записки горного института*. 2013;202:178–180.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20864110>
Zhukov V.V., Sharikov Yu.V., Turunen I., Laari A. Modeling of the periodic process of gold leaching by cyanidation. *Zapiski gornogo instituta*. 2013;202:178–180. (In Russ.).
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20864110>
 23. Van Deventer J.S.J. Kinetic model for the reversible adsorption of gold cyanide on activated carbon. *Chemical Engineering Communications*. 1986;44(1-6):257–274.
<https://doi.org/10.1080/00986448608911359>

Информация об авторах

Виктор Владимирович Ёлшин — д.т.н., профессор кафедры автоматизации и управления, Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ).

<https://orcid.org/0000-0002-0447-4831>

E-mail: dean_zvf@istu.edu

Александр Петрович Миронов — к.т.н., доцент, науч. сотрудник кафедры автоматизации и управления, ИРНИТУ.

<https://orcid.org/0009-0002-0530-8015>

E-mail: mironoff.alexander@yandex.ru

Анастасия Андреевна Лисицына — ассистент кафедры автоматизации и управления, ИРНИТУ.

<https://orcid.org/0009-0008-9781-1593>

E-mail: Gerasimovan19@rambler.ru

Information about the authors

Viktor V. Elshin — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department “Automation and Control”, Irkutsk National Research Technical University (INRTU).

<https://orcid.org/0000-0002-0447-4831>

E-mail: dean_zvf@istu.edu

Alexander P. Mironov — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department “Automation and Control”, INRTU.

<https://orcid.org/0009-0002-0530-8015>

E-mail: mironoff.alexander@yandex.ru

Anastasia A. Lisitsyna — Assistant Lecturer of the Department “Automation and Control”, INRTU.

<https://orcid.org/0009-0008-9781-1593>

E-mail: Gerasimovan19@rambler.ru

Вклад авторов

В.В. Ёлшин — определение концепции исследования, формулирование цели работы, корректировка текста статьи, участие в обсуждении результатов.

А.П. Миронов — обработка экспериментальных данных, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов.

А.А. Лисицына — проведение математической обработки экспериментальных данных, оформление статьи, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

V.V. Elshin — defined the research concept, formulated the study objective, revised the manuscript, and participated in the discussion of the results.

A.P. Mironov — processed the experimental data, wrote the manuscript, and participated in the discussion of the results.

A.A. Lisitsyna — performed the mathematical processing of the experimental data, prepared the manuscript, and participated in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 18.08.2024, доработана 31.10.2024, подписана в печать 02.11.2024

The article was submitted 18.08.2024, revised 31.10.2024, accepted for publication 02.11.2024