

کاربرد کربن فعال حاصل از ضایعات گیاهی برای جداسازی طلا از پساب‌های صنعتی

طاهره کاغذچی
استاد

منصوره سلیمانی
دانشجوی دکتری

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

محلول‌های طلا با غلظت 100ppm یا کمتر معمولاً در صنایع مختلف نظیر الکترونیک، جواهرسازی و آبکاری تولید می‌شوند. روش‌های متداول برای جداسازی طلا، نظیر ترسیب شیمیایی مستقیم، مشکل و پرهزینه هستند، بنابراین در اکثر فرآیندهای جداسازی متداول، طلا با استفاده از کربن فعال به‌عنوان جاذب جدا می‌شود. از مهمترین مزایای کربن فعال در جداسازی طلا می‌توان به انتخاب‌پذیری بالای آن نسبت به طلا، سهولت آزادسازی طلا و بزرگ بودن اندازه ذرات کربن اشاره کرد. در این تحقیق، بازیابی طلا از پساب‌های آبکاری با کربن فعال بررسی شده است. کربن فعال مصرفی از پوسته سخت هسته‌های زردآلو به روش فعال‌سازی شیمیایی تهیه شد. اثر تعدادی از عوامل مؤثر بر میزان جذب طلا توسط کربن فعال، نظیر غلظت و اندازه ذرات کربن، pH و سرعت اختلاط محلول بررسی شدند. آزمایش‌های جذب مربوط به اثر این عوامل به روش تاگوشی طراحی شد. براساس نتایج آزمایشگاهی، غلظت کربن فعال، نقش بسیار مهمی در جذب طلا توسط کربن فعال داشت؛ در صورتی که سرعت اختلاط بر جذب طلا تأثیر زیادی نداشت. در شرایط بهینه عملیاتی ۹۸.۱۵٪ طلا جذب کربن فعال گردید. افزون بر این با مقایسه عملکرد کربن فعال حاصل از پوسته سخت هسته زردآلو با کربن‌های فعال تجاری وارداتی مشخص شد که این کربن، برای جذب طلا عملکرد بهتری نسبت به کربن‌های فعال وارداتی دارد.

کلمات کلیدی

کربن فعال، جداسازی، طلا، پساب‌های صنعتی

The Use of Activated Carbon Prepared from Agriculture Waste in The Separation of Gold from Industrial Wastewaters

M.Soleimani
Ph.D.Student

T.Kaghazchi
Professor

Department of Chemical Engineering
Amirkabir University of Technology

Abstract

Gold solutions with concentration of 100 ppm or less are commonly encountered in gold-using industries such as electronics, jewelry and electro-plating. Conventional methods such as direct chemical precipitation or plating out of gold from these dilute solutions are tedious and economically impractical. In most commercial separation processes, gold is separated using the activated carbon as an adsorbent. The main advantages of activated carbon are its high selectivity towards gold, its ease of elution and its large particle size. In this work, recovery of gold from

electro-plating wastewaters using activated carbon was investigated. The required activated carbon was prepared from hard shell of apricot stones by chemical activation method. The effect of several parameters such as concentration and particle size of activated carbon, pH and agitation speed of mixing on the gold recovery was studied. Adsorption tests for the effects of these factors were designed with Taguchi method. Experimental results showed that the concentration of activated carbon plays a very important role in the adsorption of gold on activated carbon, however agitation speed on mixing in the range studied has not considerable effect on adsorption of gold. Under the optimum operating conditions, %98.15 of gold was adsorbed on activated carbon. It was found that the recovery efficiency of gold using activated carbon produced from apricot stones was higher in comparison with other imported industrial activated carbons.

Keywords

Activated Carbon, Separation, Gold, Industrial wastewaters

مقدمه

کربن فعال اصطلاحی کلی برای مجموعه وسیعی از مواد کربنی متخلخل است که در شکل‌های مختلف پودری، گرانولی و شکل‌دار وجود دارند [1].

کربن فعال را می‌توان از همه مواد کربن‌دار با روش‌های فعال سازی شیمیایی یا فیزیکی تولید کرد. متداول‌ترین مواد اولیه‌ای که برای تولید کربن فعال استفاده می‌شوند، زغال سنگ، چوب، ضایعات کشاورزی، نظیر هسته میوه‌ها (مانند گیلاس، زردآلو و انگور)، پوسته‌های سخت (بادام، گردو و فندق)، پوست نارگیل، تفاله نیشکر یا باگاس، سبوس برنج و... هستند [2,3]. کربن فعال، جاذب فوق‌العاده خوبی در اکثر فرایندهای صنعتی است. مهم‌ترین کاربرد کربن فعال در فرایندهای تصفیه آب و پساب‌های صنعتی به منظور حذف رنگ، بو و آلاینده‌های آلی است [4,5].

در سال‌های اخیر، کاربرد کربن فعال در زمینه هیدرومتالورژی به ویژه بازیابی طلا و نقره از محلول‌های سیانیدی افزایش یافته است. معمولاً محلول‌های طلا با غلظت 100ppm یا کمتر در صنایع مختلف نظیر الکترونیک، جواهرسازی و آبکاری تولید می‌شود. از مهم‌ترین روش‌های بازیابی طلا از محلول‌های سیانید طلا می‌توان به واکنش جان‌شینی (سمانتاسیون) روی، جذب طلا توسط کربن فعال، استخراج با حلال، تعویض یونی و بازیابی الکتریکی اشاره کرد [6].

با مراجعه به کتاب‌های مرجع هیدرومتالورژی مشخص می‌شود که روش‌های ترسیب شیمیایی مستقیم طلا مشکل و پرهزینه‌اند [7]. با توجه به نتایج عملی و تئوری، فرایند "کربن در پالپ" یا CIP بهترین روش استخراج طلا از محلول‌های رقیق است. در فرایند CIP طلای محلول در محیط سیانیدی مستقیماً جذب کربن فعال می‌شود. تقریباً حدود ۹۰ سال است که این فرایند به عنوان یک فرایند صنعتی مناسب برای بازیابی طلا شناخته شده است و در سراسر دنیا به کار می‌رود [8-10]. مهم‌ترین مزایای کربن فعال در جذب طلا عبارتند از: انتخاب‌پذیری بالا نسبت به طلا، سهولت دفع طلا و درشت بودن ذرات کربن [11].

در این فرایند مهمترین عامل، راندمان جداسازی طلا با کربن فعال است که این پارامتر تحت تأثیر عوامل مختلفی نظیر نوع و غلظت کربن فعال مصرفی، اندازه ذرات کربن فعال، چگالی پالپ، غلظت مواد آلاینده آلی و معدنی، pH محلول و سرعت اختلاط محلول است [8,10]. نتایج نشان می‌دهد که نوع کربن فعال، مهم‌ترین عامل در جداسازی طلاست. کربن فعال مناسب، برای جذب طلا باید مقاومت مکانیکی و ظرفیت جذب بالایی داشته و سرعت جذب طلا در آن سریع باشد [4].

در حال حاضر در اکثر واحدهای CIP دنیا از کربن فعال تولید شده از پوست نارگیل استفاده می‌شود. در ایران نیز کربن فعال مورد نیاز در صنایع مختلف (غذایی، دارویی، تصفیه فاضلاب و استخراج طلا) از کشورهای مختلف وارد می‌شود که متأسفانه اطلاع دقیقی درباره ماده اولیه مصرفی و حتی در بعضی مواقع، خواص کربن فعال مصرفی وجود ندارد و این صنایع کربن مصرفی را بنا به توصیه شرکت‌های سازنده این واحدها از شرکت‌های مختلف خارجی خریداری می‌کنند.

هدف از تحقیق حاضر، استفاده از کربن فعال تولیدی از ضایعات کشاورزی برای جداسازی طلا از پساب صنایع آبکاری است. برای اولین بار در ایران، کربن فعال مورد نیاز از پوسته زردآلو به روش فعال سازی شیمیایی تهیه شد. لازم به ذکر است که این مواد، در واقع ضایعات گیاهی هستند و استفاده از آنها به عنوان جایگزین کربن‌های وارداتی می‌تواند مقرون



به صرفه باشد. در ادامه، تأثیر عوامل مختلف بر جذب طلا توسط کربن فعال تولید شده، بررسی شد.

کار آزمایشگاهی

باتوجه به بررسی‌های صورت گرفته، کربن فعال مورد نیاز از پوسته سخت هسته زردآلو با روش فعال‌سازی شیمیایی تهیه شد. در این مرحله، پس از شست و شو و خرد کردن پوسته‌ها، این ذرات الک و خشک شده با ماده شیمیایی مناسب به‌عنوان ماده فعال‌کننده مخلوط شد. این مخلوط به مدت یک شبانه روز در دمای 100°C در آون خشک شد [۱۲، ۱۳].

پس از این مدت، ماده اشباع شده برای فرآیندهای کربونیزاسیون و فعال‌سازی در کوره الکتریکی قابل برنامه‌ریزی ساخت شرکت نابترم قرار گرفت و برای بازیابی ماده فعال‌کننده، کربن فعال با آب مقطر گرم شسته شد [۱۲]. در نهایت، کربن فعال حاصل در آون خشک شد و برای فرآیند جذب مورد استفاده قرار گرفت.

در مرحله بعدی از پساب یک واحد آبکاری به‌عنوان محلول حاوی طلا، استفاده شد و اثر عوامل مختلف نظیر نوع کربن فعال، غلظت و اندازه ذرات کربن فعال، pH و سرعت اختلاط بر میزان جذب طلا توسط کربن فعال بررسی شد. در این آزمایش‌ها وزن مشخصی از نمونه کربن فعال به مدت ۶ ساعت در مجاورت محلول حاوی طلا قرار داده شد. این نمونه‌ها توسط دستگاه لرزاننده^۲ همزده شدند و در فاصله‌های زمانی مختلف از آنها نمونه‌گیری شد. غلظت طلا موجود در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر جذب اتمی (مدل Unicam939) در طول موج $242/8\text{ nm}$ تعیین شد.

در آزمایش‌های جذب از روش تاگوچی برای طراحی آزمایش‌ها استفاده شد [14]. مطابق این روش، آرایه L_8 برای این آزمایش‌ها مناسب است. نحوه چیدن فاکتورها و سطوح مورد بررسی آنها در این آرایه در جدول ۱ داده شده است. لازم به ذکر است که در همه این آزمایش‌ها، با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید یا هیدروکسید پتاسیم یک نرمال، pH نمونه‌ها در مقدار موردنظر ثابت نگه داشته شده است. دمای عملیاتی نیز دمای محیط بوده است.

ارائه نتایج و بحث

کربن فعال مورد نیاز با راندمان تولید ۴۵٪ تهیه شد. خواص این کربن عبارت است از:

چگالی توده‌ای: 357 kg/m^3

سطح فعال (تعیین شده به روش BET): $1229\text{ m}^2/\text{gr}$

عدد یدی: $668/5\text{ mgI}_2/\text{gr Carbon}$

میزان خاکستر: ۰/۱۹٪

میزان میکروحفره‌ها: ۷۵٪

پس از تهیه کربن فعال، آزمایش‌های جذب مطابق آرایش موجود در آرایه L_8 اجرا شدند. نتایج مربوط به تغییرات غلظت طلا در محلول و درصد استخراج طلا برحسب زمان به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. مطابق این شکل‌ها، حداکثر جذب طلا بر کربن فعال در $1/5$ ساعت اولیه تماس صورت گرفته است و سرعت جذب در این مرحله نسبتاً بالاست. در این آزمایش‌ها، درصد استخراج طلا در آخرین مرحله تماس به‌عنوان پاسخ آزمایش‌ها در روش تاگوچی در نظر گرفته شد و شرایط بهینه براساس این فاکتور تعیین شد. در شکل‌های ۳ الی ۶ نمودار این پاسخ برحسب سطوح متغیرها رسم شده است.

مطابق این نمودارها شرایط بهینه عملیاتی مربوط به ذرات کربن با مش ۳۵-۵۰ و غلظت 20 g/l در $\text{pH} = 10/5$ و دور rpm ۳۰۰ است. در این شرایط بیش از ۹۸٪ طلا جذب کربن می‌شود.

پس از تعیین شرایط بهینه، مرحله بعد در روش تاگوچی، تجزیه و تحلیل نتایج یا آنالیز واریانس^۳ است. در جدول ۲ داده‌های مربوط به آنالیز واریانس این آزمایش‌ها داده شده است. باتوجه به این داده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که غلظت کربن فعال مصرفی و pH محلول، بیشترین تأثیر را بر میزان جداسازی طلا دارند. با این حال، سرعت اختلاط تأثیر کمی بر راندمان این فرایند دارد، بنابراین می‌توان این فاکتور را حذف یا اصطلاحاً Pooled کرد، در این صورت، جدول آنالیز واریانس به صورت جدول ۳ تبدیل می‌شود. مطابق این جدول، حداکثر سهم خطا در این محاسبات ۲/۹۷٪ است که ناچیز و در محدوده مجاز

محاسبات تاگوچی است.

برای مقایسه عملکرد کربن فعال تولیدی از پوسته سخت هسته زردآلو با کربن‌های فعال تجاری، آزمایش بهینه با دو کربن فعال تجاری (C2, C3) اجرا شد که مشخصات این کربن‌ها و پاسخ‌های حاصل در جدول ۴ داده شده است. همچنین ثوابت سرعت جذب برای این نمونه‌ها با استفاده از مدل فلمینگ^۴ تعیین شد [۱]:

$$\Delta[Au]_c = K[Au]_i t^n \quad (1)$$

معادله فوق را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\log \frac{\Delta[Au]_c}{[Au]_i} = n \log t + \log K \quad (2)$$

بنابراین با رسم معادله فوق، می‌توان مقادیر ثابت سرعت (K) و ثابت تجربی (n) را برای سه کربن مورد نظر تعیین کرد. این مقادیر در جدول ۵ داده شده است.

نتیجه گیری

روش جذب توسط کربن فعال یکی از متداولترین و کاربردی‌ترین روش‌های جداسازی در فرایندهای صنعتی است. در اکثر فرایندهای هیدرومتالورژی، برای جداسازی فلزات با ارزش نظیر طلا و نقره از کربن فعال استفاده می‌شود. از مهمترین مزایای کربن فعال برای جذب طلا می‌توان به انتخاب‌پذیری بالا نسبت به طلا، سهولت آزادسازی طلا و اندازه بزرگ ذرات کربن اشاره کرد.

در این تحقیق، برای اولین بار در ایران، جداسازی طلا از پساب‌های آبکاری با کربن فعال حاصل از پوسته سخت هسته زردآلو بررسی شد. با توجه به نتایج حاصل از کارهای آزمایشگاهی می‌توان نتیجه گرفت که کربن فعال تولیدشده از پوسته سخت هسته زردآلو در مقایسه با نمونه‌های تجاری وارداتی، در فرایند جذب، عملکرد مناسب‌تری دارد، زیرا سطح فعال و عدد یدی این نمونه از نمونه‌های تجاری بیشتر و میزان خاکستر این نمونه بسیار کم است. افزون بر این، قسمت اعظم سطح این کربن را میکرو حفره‌ها تشکیل می‌دهند که برای جذب طلا بسیار مناسب هستند. همچنین با مقایسه ثابت‌های سرعت می‌توان نتیجه گرفت که سرعت جذب در کربن تولید شده از پوسته سخت هسته زردآلو سریع تر از نمونه‌های دیگر است.

از نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب می‌توان دریافت که عواملی نظیر نوع کربن فعال مصرفی، میزان کربن و اندازه ذرات آن، pH محلول و میزان اختلاط آن بر سرعت و غلظت جذب طلا توسط کربن فعال مؤثر هستند. مهم ترین این عوامل، غلظت کربن است که با افزایش آن، میزان جذب افزایش می‌یابد. دومین عامل pH عملیاتی است که با کاهش آن سرعت و ظرفیت جذب طلا توسط کربن فعال افزایش پیدا می‌کند. اندازه ذرات، بیشتر در سرعت جذب مؤثر است و در میزان جذب نهایی تأثیر زیادی ندارد. ذرات بزرگتر، سرعت جذب کندتری نسبت به ذرات کوچکتر دارند و این موضوع نشان می‌دهد که جذب توسط نفوذ کنترل می‌شود.

مطابق نتایج حاصل شرایط بهینه برای جذب طلا توسط کربن فعال مصرفی عبارت است از:

اندازه ذرات کربن فعال: ۳۵-۵۰

غلظت کربن فعال: ۲۰ g/l

pH = ۱۰/۵

سرعت اختلاط: ۳۰۰ rpm

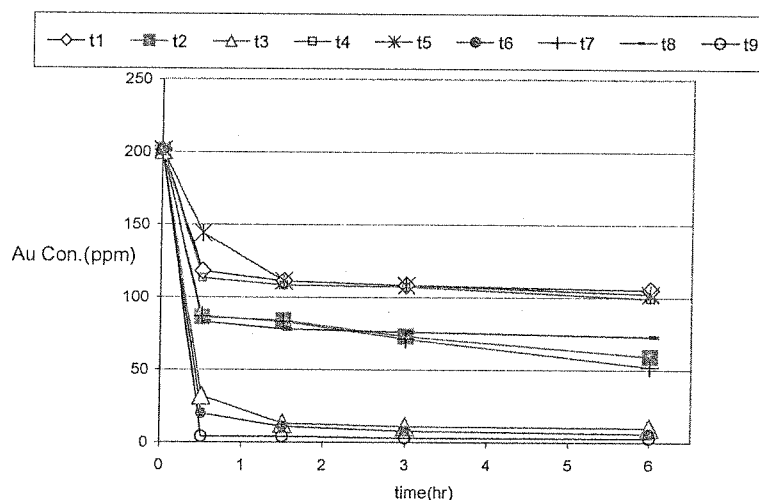
در این شرایط بیشتر از ۹۸٪ طلای محلول جدا می‌شود. این شرایط شبیه شرایط فرایندهای صنعتی استخراج طلا از محلول‌های سیانیدی است، زیرا pH = ۱۰/۵ بهترین pH برای حل شدن طلا در سیانور است و برای واحدهای CIP مناسب به

نظر می‌رسد. همچنین غلظت کربن مصرفی در حد غلظت مورد استفاده در واحدهای صنعتی است. بنابراین در صورت تولید این نوع کربن فعال در داخل کشور افزون بر این که از ضایعات گیاهی، استفاده بهینه می‌شود، از خروج ارز از کشور نیز جلوگیری به عمل می‌آید. علاوه بر این با توسعه این فرآیند می‌توان طلا را از پساب‌های فوق‌العاده رقیق حاصل از آبکاری و صنایع الکترونیک بازیابی کرد.

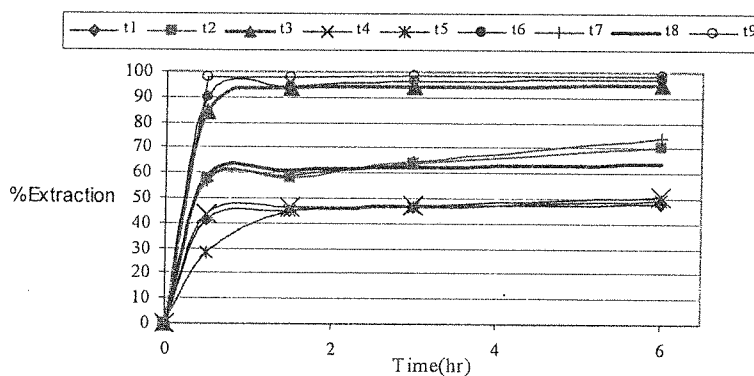
جدول (۱) نحوه چین فاکتورها و سطوح مورد بررسی در آرایه L_۹.

pH	سرعت اختلاط (rpm)	میزان کربن فعال (g/l)	اندازه ذرات کربن فعال (mesh [*])	فاکتور
				شماره آزمایش
۹	۱۵۰	۱	۳۵-۱۶	۱
۱۰/۵	۳۰۰	۲	۳۵-۱۶	۲
۱۲	۶۰۰	۲۰	۳۵-۱۶	۳
۱۲	۳۰۰	۱	۱۶-۱۲	۴
۹	۶۰۰	۲	۱۶-۱۲	۵
۱۰/۵	۱۵۰	۲۰	۱۶-۱۲	۶
۱۰/۵	۶۰۰	۱	۵۰-۳۵	۷
۱۲	۱۵۰	۲	۵۰-۳۵	۸
۹	۳۰۰	۲۰	۵۰-۳۵	۹

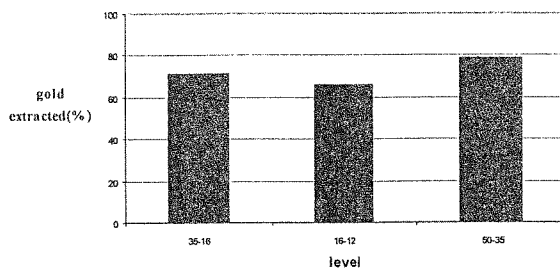
*ASTM Standard



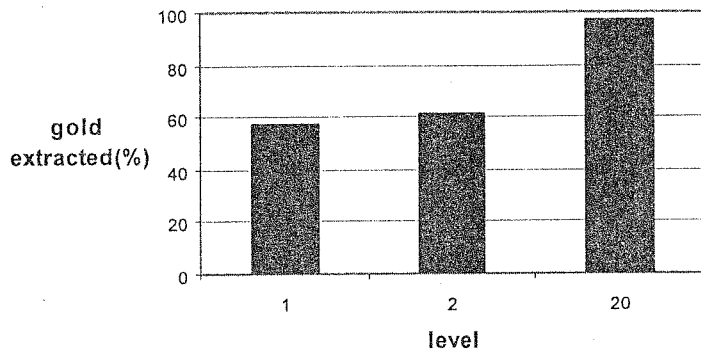
شکل (۱) تغییرات غلظت طلای محلول بر حسب زمان.



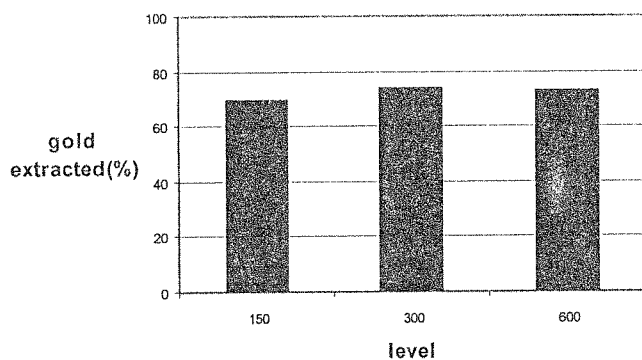
شکل (۲) درصد استخراج طلا بر حسب زمان.



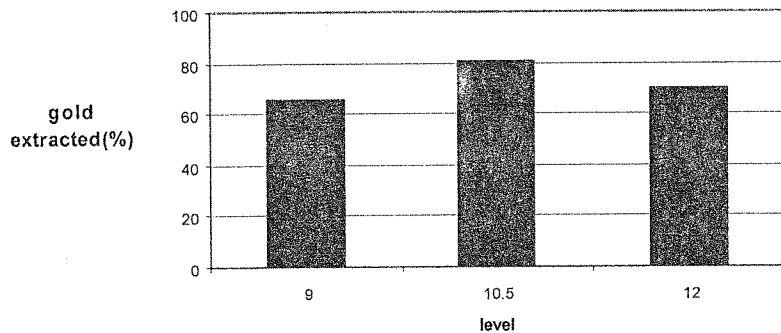
شکل (۳) میزان متوسط پاسخ در سطوح مختلف اندازه ذرات کربن فعال.



شکل (۴) میزان متوسط پاسخ در سطوح مختلف غلظت کربن فعال (g/lit).



شکل (۵) میزان متوسط پاسخ در سطوح مختلف سرعت هم زدن (rpm).



شکل (۶) میزان متوسط پاسخ در سطوح مختلف pH.

جدول (۲) جدول آنالیز واریانس.

فاکتور	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	F	مجموع مربعات خالص	سهم فاکتور
اندازه ذرات	۲	۲۶۸/۶۶۶	۱۳۴/۳۳۳	-----	۲۶۸/۶۶۶	۷/۶۸
غلظت کربن	۲	۲۸۳۲/۶۶۶	۱۴۱۶/۳۳۳	-----	۲۸۳۲/۶۶۶	۸۰/۹۷۹
دوره هم زن	۲	۲۵/۹۹۶	۱۴۱۶	-----	۲۵/۹۹۶	۰/۷۴۳
pH	۲	۳۷۰/۶۶۶	۱۲/۹۹۸	-----	۳۷۰/۶۶۶	۱۰/۵۹۵
خطا	۰		۱۸۵/۳۳۳			
کل	۸	۳۴۸۹				٪۱۰۰

جدول (۳) جدول آنالیز واریانس.

فاکتور	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	F	مجموع مربعات خالص	سهم فاکتور
اندازه ذرات	۲	۲۶۸/۶۶۶	۱۳۴/۳۳۳	۱۰/۳۳۴	۲۶۸/۶۶۶	۷/۶۸
غلظت کربن	۲	۲۸۳۲/۶۶۶	۱۴۱۶/۳۳۳	۱۰/۸۹۶	۲۸۳۲/۶۶۶	۸۰/۹۷۹
دوره هم زن	۲	(۲۵/۹۹۶)		Pooled		
pH	۲	۳۷۰/۶۶۶	۱۸۵/۳۳۳	۱۴/۲۵۸	۳۷۰/۶۶۶	۱۰/۵۹۵
خطا	۰	۲۵/۹۶۶	۱۳			۲/۴۷۹
کل	۸	۳۴۸۹				٪۱۰۰

جدول (۴) مقایسه خواص و عملکرد کربن حاصل از پوسته سخته هسته زردآلو با نمونه های تجاری.

نوع کربن	چگالی (kg/m ³)	سطح فعال (m ² /g)	عدد یدی	درصد استخراج طلا
کربن حاصل از پوسته سخته هسته زردآلو	۳۵۷/۱	۱۲۲۹	۶۶۸/۵	۹۸/۱۵
C2	۳۹۵/۷	۷۶۹	۵۹۰	۹۷/۶۹
C3	۳۶۹/۲	۹۰۰	۶۱۶/۸	۹۷/۲۲

جدول (۵) ثوابت معادله سرعت جذب.

نوع کربن	K(hr ⁻¹)	n
کربن حاصل از پوسته سخته هسته زردآلو	۱۷۷۴	۰/۲۴۷۲
C2	۱۵۶۱	۰/۲۰۶۸
C3	۱۴۳۶	۰/۱۳/۱

زیرنویس ها

- 1 -Nabertherm
- 2-Shaker
- 3-ANOVA
- 4-Fleming



- [1] M. Streat and D. Naden, Ion Exchange and Sorption Process in Hydrometallurgy, John Wiley, (1987).
- [2] J. W. Patric, Porosity in Carbons, Chapter 9, Edward Arnold, London, (1995).
- [3] Zanzi, R. et al, Pyrolysis of biomass in Presence of Steam for Preparation of Activated Carbon, Liquid and Gaseous Product, 6th World Congress of Chemical Engineering, Australia (2001).
- [4] M. Yalcin and A.I. Arol, Gold Cyanide adsorption Characteristics of Activated Carbon of Non-Coconut Shell Origin, Hydrometallurgy, Vol.63, 201-206,(2002).
- [5] W. Heschel, Klose, E., On the Suitability of Agricultural By-products for the Manufacture of Granular Activated Carbon, Fuel, Vol.74, No.12, 1786-1791,(1995).
- [6] J.C. Yannopoulous, The Extractive Metallurgy of Gold ,(1991).
- [7] رامز وقار، هیدرومتالورژی، ۱۳۷۸.
- [8] F.W. Petersen and J.S.J Van Deventer, The Influence of pH, Dissolved Oxygen and Organics on the Adsorption of Metal Cyanides on Activated Carbon, Chem. Eng. Sci., Vol. 46, No.12, 3150-3065, (1991).
- [9] F.W. Petersen and J.S.J. Van Deventer, Competitive Adsorption of Gold Cyanide and Organic Compounds onto Porous Adsorbents, Sep. Sci. & Tech., Vol.32, No.13, 2087-2103,(1995).
- [10] J.S.J. Van Deventer et al, The fundamental of unit operation in CIP plants, Minerals Engineering, Vol.7, Nos.2/3, (1994)
- [11] A.W. Bryson, Gold adsorption by activated carbon and resin, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Vol.15,(1995)
- [۱۲] اقدس حیدری، استاد راهنما: دکتر طاهره کاغذچی، "تولید کربن فعال از ضایعات گیاهی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۸.
- [13] T. Kaghazchi and M. Soleimani, Application of activated Carbon Prepared From hard Shells in gold separation from liquid wastes , 6th ISAIF, 7-11 April 2003, China.
- [14] Ranjit K. Roy, A primer on the Taguchi method,, Van Nostrand Reinhold, New York, (1990)