مطالب درس:

۱- مقدمه

۲- تغلیظ و خالص سازی(Concentration & Purification)

۲-۱- جذب بر روی کربن فعال(Adsorption on Activated Carbon)

۲-۲- تبادل یونی(Ion Exchange), IX

۲-۳- استخراج با حلال(Solvent Extraction),SX

۳- ترسیب(Precipitation)

۳-۱- فیزیکی (کریستالیزاسیون Crystalization)

۳-۲- شیمیایی(هیدرولیز Hydrolysis، یونیIonic, احیا Reduction و جانشینی Substitution)

- جذب ترکیبات شیمیایی توسط مواد فعال سطحی یکی از مهمترین تکنیک های تخلیص می باشد.
- یکی از مواد مهم فعال سطحی کربن فعال می باشد که در صنعت قند هم کاربرد فرآوران دارد.
- سایر کاربردهای کربن فعال تصفیه هوا, بازیافت حلال ها, تصفیه آب, تصفیه گاز, تصفیه پساب ها و استخراج فلزات مانند طلا از محلول

جذب بر روی کربن فعال

- برای اولین بار در بازیابی طلا بکار رفته است.
- در اوایل بعد از جذب طلا از محلول توسط کربن فعال, این ماده سوزانده می شد تا طلای آن استحصال شود.
- بعد ازیک دوره رکود, دوباره با شستشوی طلا از روی کربن فعال جذب شده(در اوایل دهه ۱۹۵۰) این روش رونق گرفت.
- این روش بیشتر برای آنیون ها کاربرد دارد.

انواع کربن

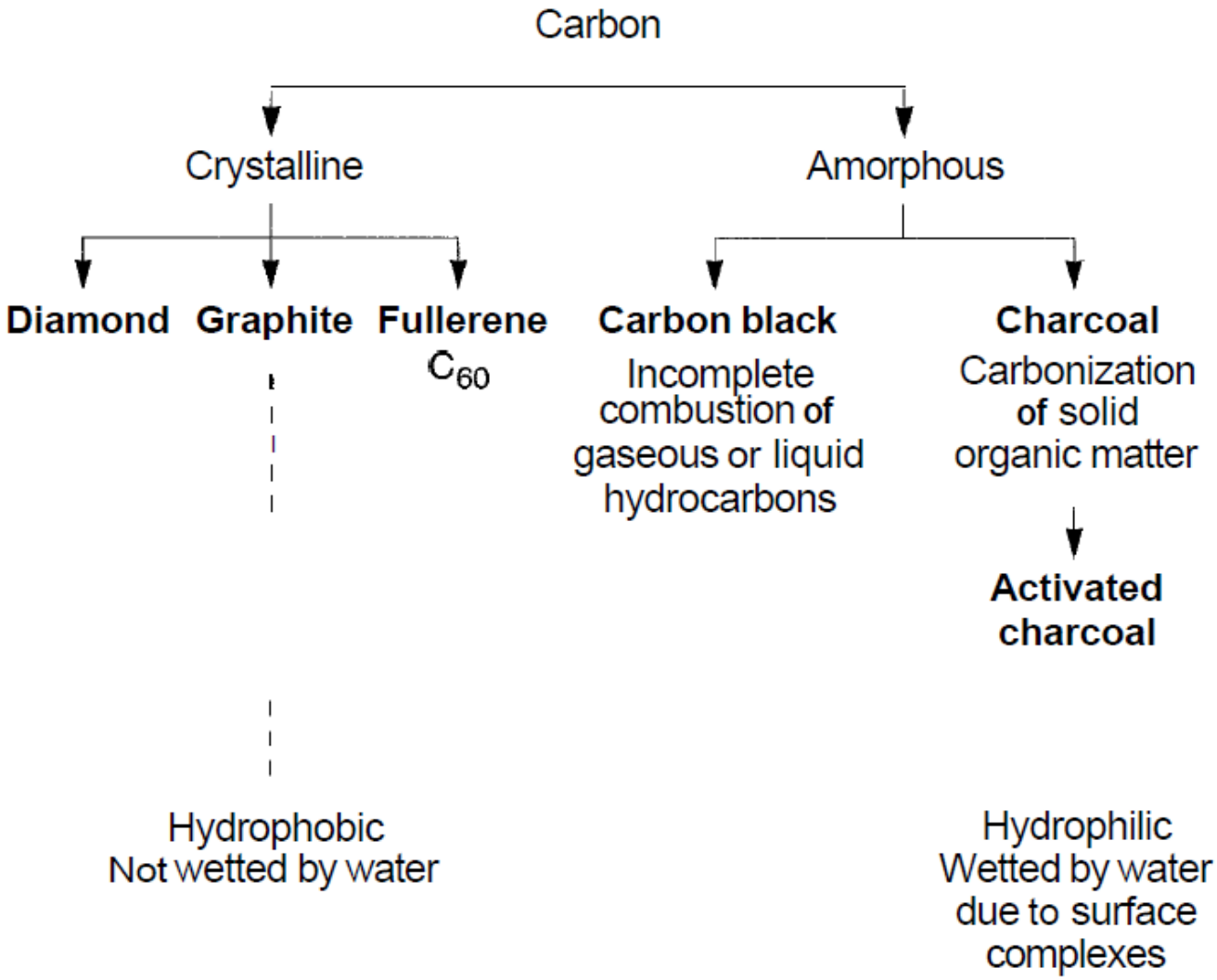


Figure 19.1: Varieties of carbon.

دوده کربن(Carbon Black):

- ذرات ریز غیر متخلخل کربن که از احتراق ناقص مواد کربنی گازی یا مایع مانند گاز طبیعی, استیلن, روغن ها, رزین ها, قیر و غیره حاصل می شود. این ماده در صنعت لاستیک سازی و جوهر به عنوان رنگدانه استفاده می شود.

زغال چوب(Charcoal):

- از حرارت دادن مواد کربنی جامد مانند زغال سنگ, چوب, پوست گردو, شکر و رزین مصنوعی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد حاصل می شود. به این ترتیب عناصر تشکیل دهنده این مواد به جز کربن فرار می کنند. این فرآیند کربنیزاسیون نام دارد.

- مواد حاصل دارای تخلخل کمی می باشد لذا با حرارت دادن در دمای ۸۰۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد در حضور هوا, کلر و یا بخار آب ماده ای با تخلخل بالا بدست می آید که ماده حاصل زغال چوب فعال شده نام دارد که در صنعت شیمی و متالورژی با اندازه های ۲ میلیمتری به عنوان جذب کننده استفاده می شود.

- زغال چوب تهیه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد را زغال چوب نوع ال(L) و زغال چوب تهیه شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد را زغال چوب نوع اچ(H) نام دارد.

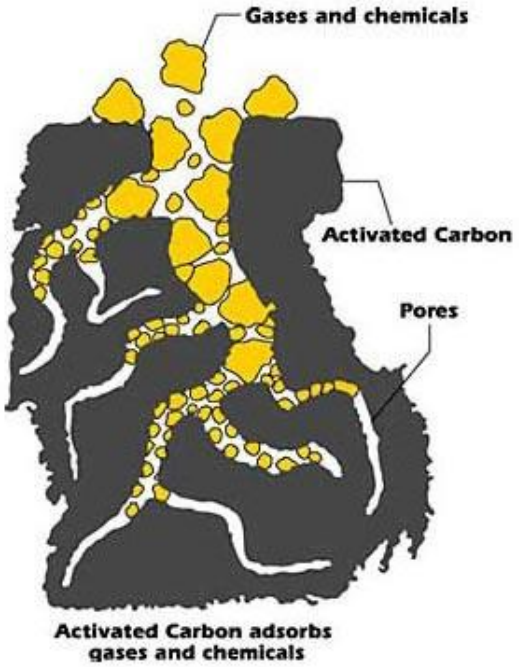
ساختار زغال چوب فعال شده

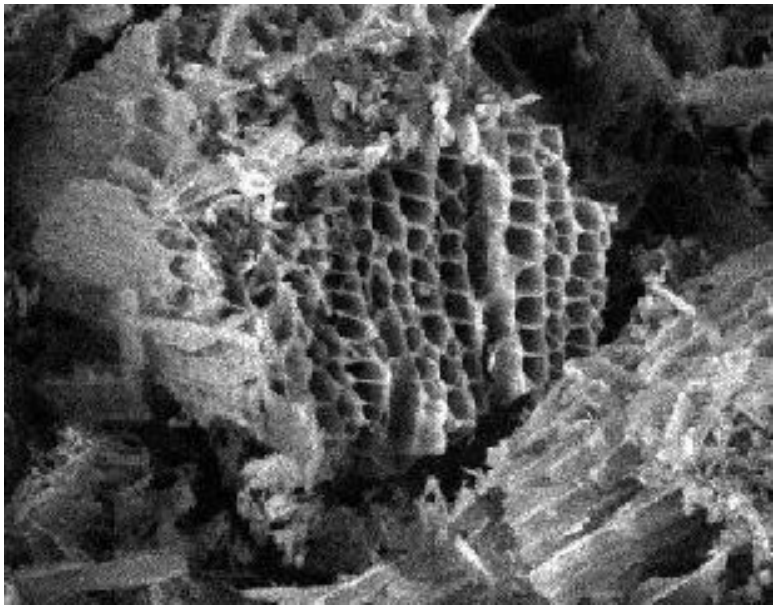
- ساختار زغال چوب فعال شده شبیه گرافیت می باشد یعنی اتم های کربن با پیوند کوالانسی بهم وصل و صفحاتی تشکیل می دهند که این صفحه ها توسط پیوندهای ضعیف واندروالس بهم متصل هستند. فاصله بین لایه ها در زغال چوب فعال شده از گرافیت بیشتر می باشد.

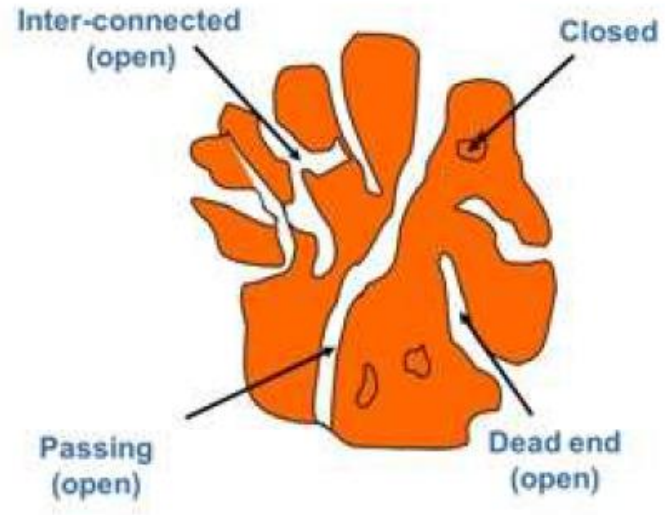
- به دلایل زیر خواص سطحی زغال چوب فعال شده، از گرافیت و یا زغال سنگ متفاوت است.

۱- تخلخل بالا و در نتیجه سطح مخصوص زیاد در اثر فرآیند فعال سازی

۲- تشکیل گروههای آلی سطحی در حین فرآیند فعال سازی که باعث می شود سطح آبدوست باشد.


Gases and chemicals
Activated Carbon
Pores
Activated Carbon adsorbs gases and chemicals




Inter-connected (open)
Closed
Passing (open)
Dead end (open)

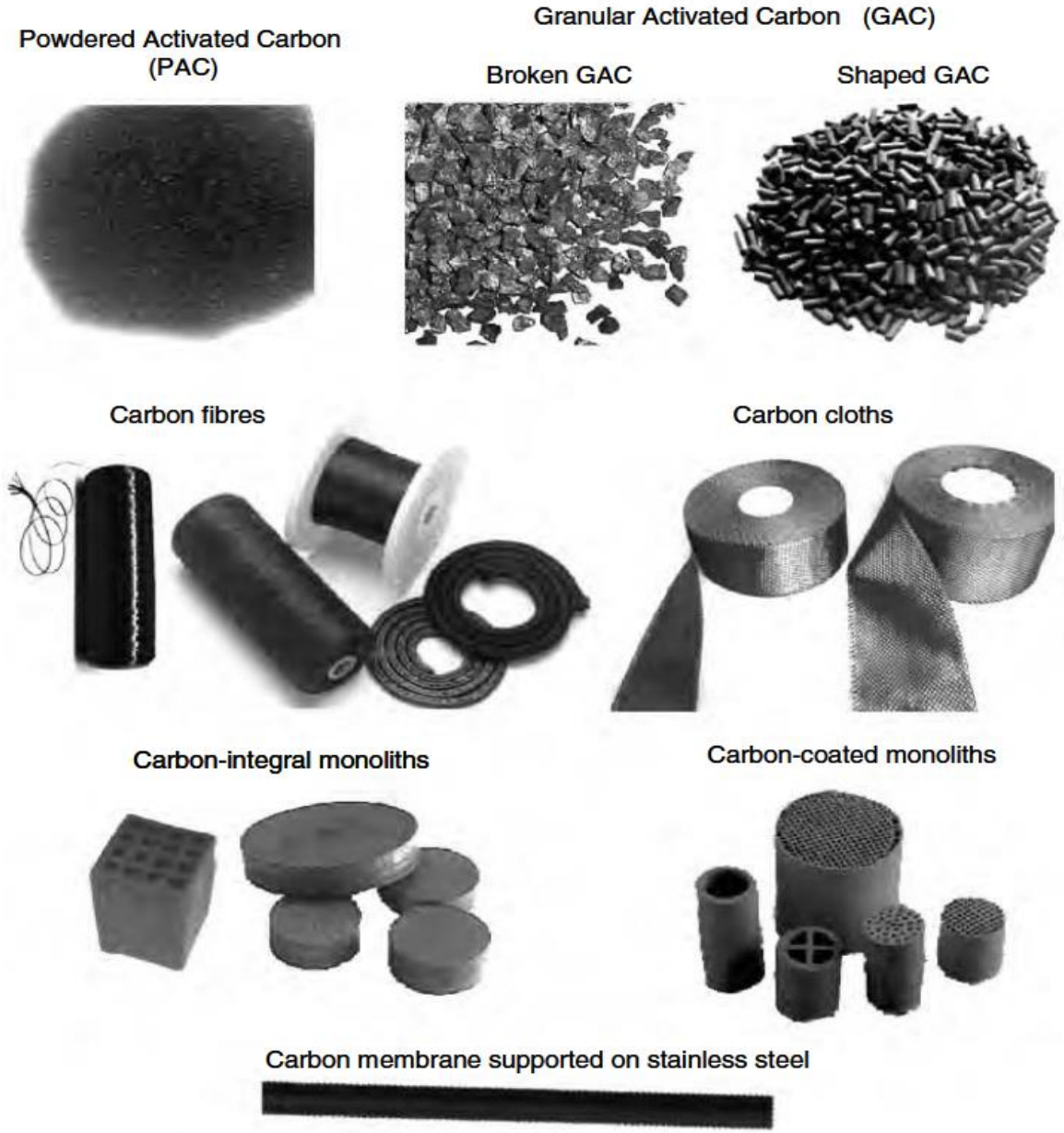


Fig. 21. Different forms of carbon adsorbents

کاربردهای زغال چوب فعال شده

- Water treatment
- Air treatment
- Gas purification
- Gold purification
- Metal extraction
- Medicine
- Sewage treatment
- Gas masks
- Filter masks

خواص زغال چوب فعال شده

- خواص زغال چوب فعال شده به دمای فعال سازی بستگی دارد و مطابق زیر می باشد.

Table 19.1: Effect of activation temperature on the properties of sugar carbon activated by oxygen (Garcen and Weiss, *1955*).

	Activation temperature			
	400°C	*550°C*	*650°C*	*800°C*
	L-charcoal			H-charcoal
Analysis [%]				
Carbon	*75.7*	*85.2*	*87.3*	*94.3*
Oxygen	*19.0*	*10.4*	*7.4*	*3.2*
Hydrogen	*3.2*	*2.7*	*2.1*	1.5
Ash	*0.7*	*1.3*	*1.4*	(1.2)
Surface Area (m^2/g)[a]	*40*	*400*	*390*	*480*
pH of Water Suspension	*4.5*	*6.8*	*6.7*	*9.0*
Adsorption (μequiv./g)				
NaOH	*340*	*159*	*158*	*23*
HCI	*39*	*155*	*169*	*265*

a. Determined by BET method.

- خاکستر خواص زغال چوب فعال شده را تحت تاثیر قرار می دهد.
- ترکیب خاکستر به صورت زیر می باشد

$$K_2O, Na_2O, CaO, MgO, Fe_2O_3, P_2O_5, SO_3, Cl^-$$

- خاکستر را می توان توسط شستشوی کربن فعال با اسید HCl و یا HF غلیظ حذف کرد.

- اثر آب مقطر:

وقتی زغال چوب فعال شده با آب مقطر بهم زده می شود pH آن با توجه بـه روش فعـال کردن به طرف اسیدی و بازی تغییر می کند در نتیجه زغال چوب به ترتیب ظرفیت جذب سطحی باز یا اسید را دارد.

- **خواص احیا کنندگی:**

زغال چوب های نوع ال محلول نمک های Au(III), Ag(I) و Hg(II) را در دمای معمولی را به فلزات آنها احیا می کند.

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$$

$$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au^0$$

Overall reaction:

$$4Au^{3+} + 3C + 6H_2O \rightarrow 4Au^0 + 3CO_2 + 12H^+$$

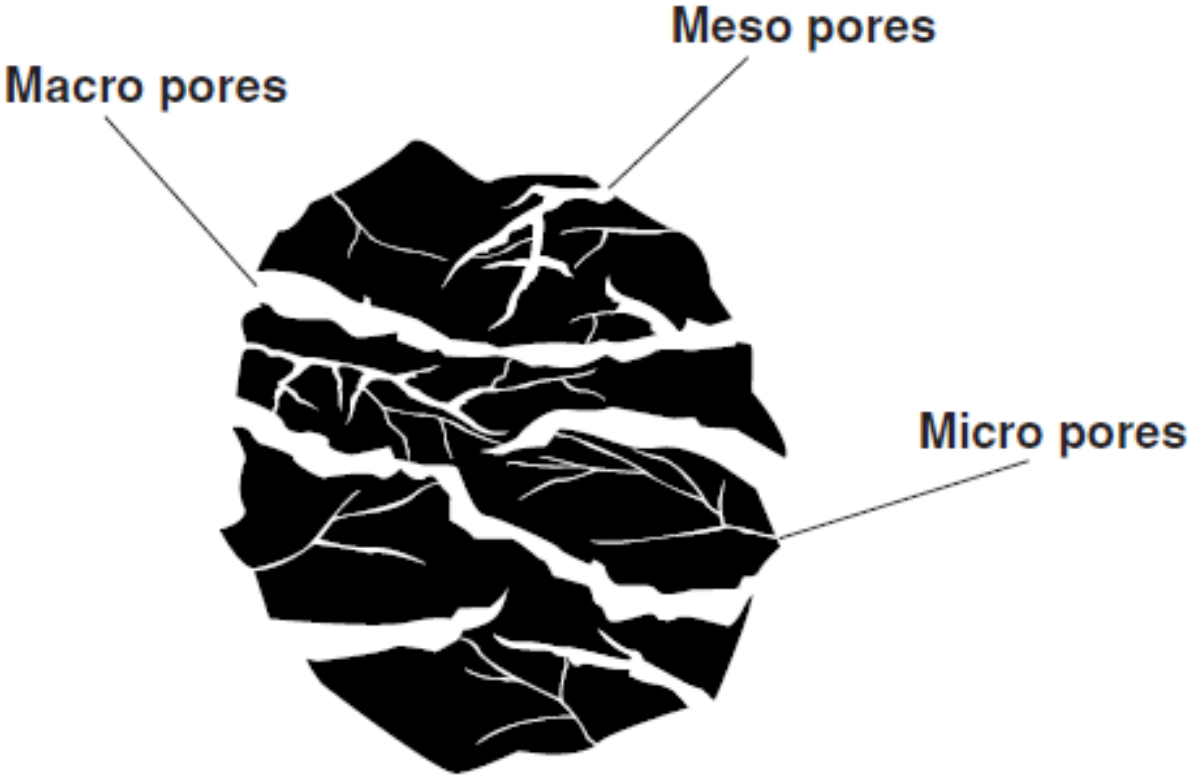
- **برخی از زغال ها خواص اکسید کنندگی دارند.**

As a generalization, pore diameters are usually categorized as follows:

micropores <40 Angstroms
mesopores 40 - 5,000 Angstroms
macropores >5,000 Angstroms (typically 5000-20000 A)

Carbon pores consist of:

1. Micro pores with a radius of less than 1 nm (small pores)



2. Meso pores with a radius of 1-25 nm (medium pores)
3. Macro pores with a radius larger than 25 nm (large pores)

Table 2.2 Basic properties of common materials used in the manufacture of activated carbon (adapted from [5]).

Raw material	Carbon (wt%)	Volatiles (wt%)	Ash (wt%)
Wood	40–45	55–60	0.3–1.1
Nut shells	40–45	55–60	-
Lignite	55–70	25–40	5–6
Coal	65–95	5–30	2–15
Petroleum coke	70–85	15–20	0.5–0.7

اساس پدیده جذب سطحی

پدیده جذب سطحی به خاطر خواص موجود در سطح جامد اتفاق می افتد که این خواص عبارتند از:

۱- پدیده ناپیوستگی(Discontinuity):

به این مفهوم که خواص سطح جاذب از خواص بقیه جاذب متفاوت است. در واقع اتم های سطح از اتم های توده متفاوت می باشد.

۲- غیر اشباع بودن(Unsaturated)

به این مفهوم که در زیر سطح، اتم های جامد با اتم های مجاور پیوند سطحی ایجاد می کنند. اما در سطح، اتم ها از بالا آزاد هستند و توانایی ایجاد پیوند با مولکول های دیگر را دارند. لذا یک حالت تمایل برای رسیدن به حالت اشباع در مولکول های سطح وجود دارد، بنابراین خاصیت جذب سطحی در آن ایجاد می شود.

- به طور کلی جذب سطحی به این دلیل اتفاق می افتد که نیروهـای بـین اتمـی در سـطح ضعیف تر از نیروهای بین اتمی در بالک می باشد(مطابق شکل زیر)

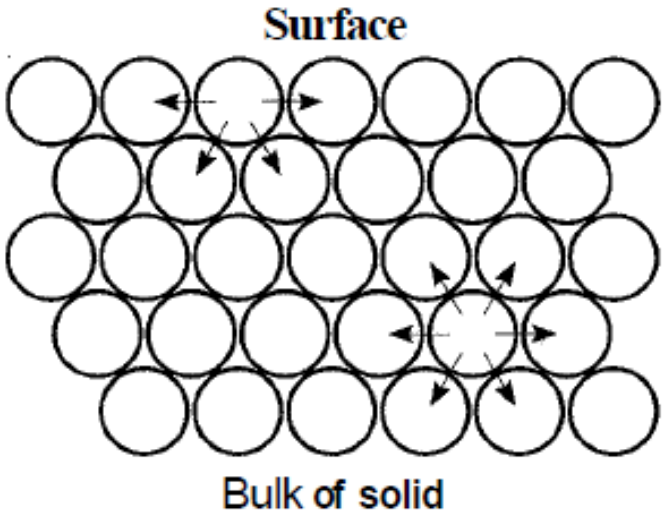
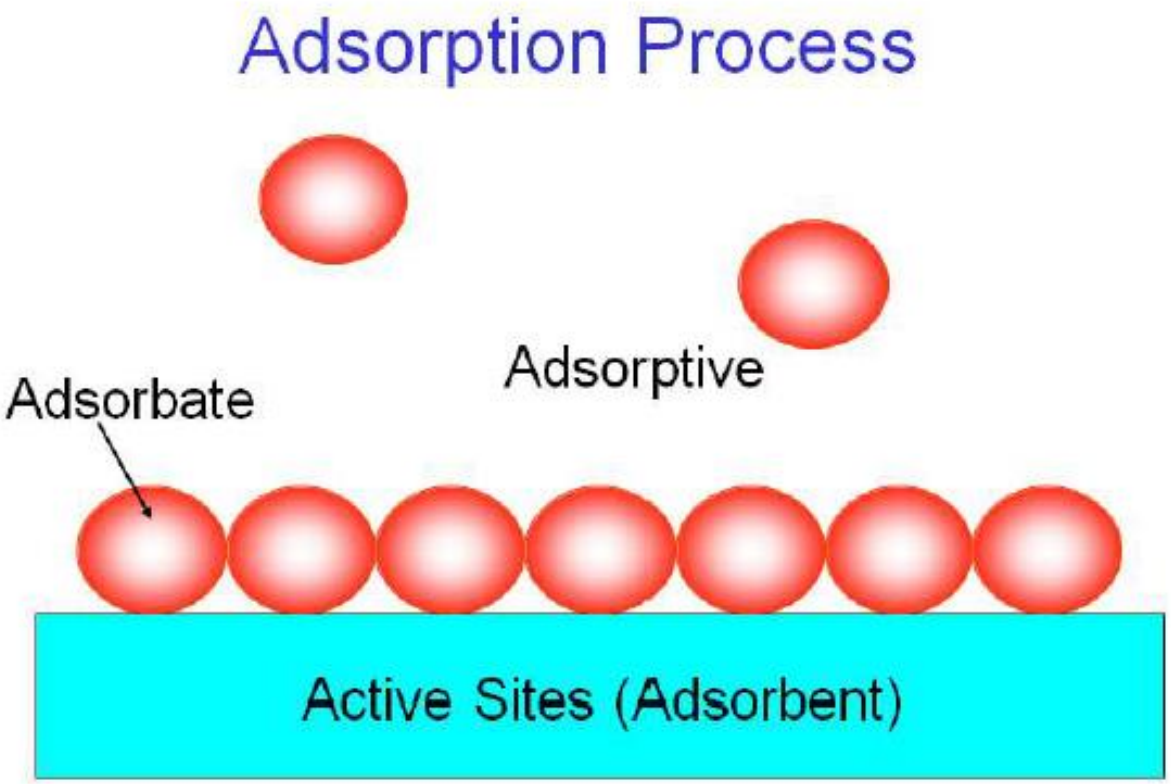
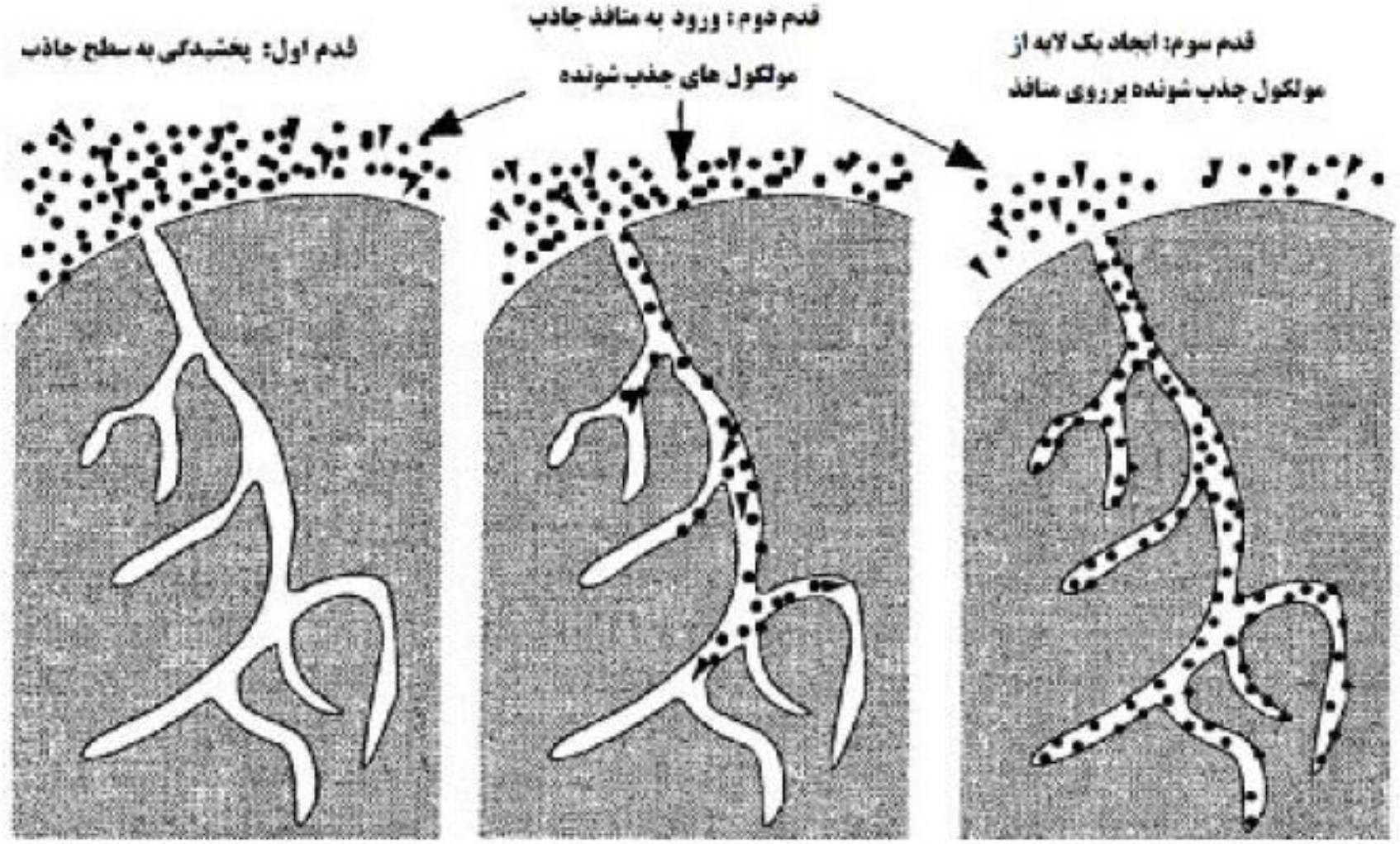


Figure 19.5: Interatomic forces acting on surface atoms as compared to those in the **bulk** of the solid.

- در فرآیند جذب سطحی(Adsorption Process)، جاذب را Adsorbent، ماده جـذب شده را Adsorbate و مواد معلق را Adsorpt یا Adsorptive می نامند.



مراحل جذب


قدم اول: پخشیدگی به سطح جاذب
قدم دوم: ورود به منافذ جاذب
مولکول های جذب شونده
قدم سوم: ایجاد یک لایه از
مولکول جذب شونده بر روی منافذ

انواع جذب سطحی

- **جذب سطحی فیزیکی:**

در این نوع جذب مولکول ها یا یون ها به وسیله نیروهای ضعیف واندروالس به سطح جـذب مـی شوند. در این حالت مقدار ماده جذب شده در حال تعادل با افزایش دما کاهش می یابد.

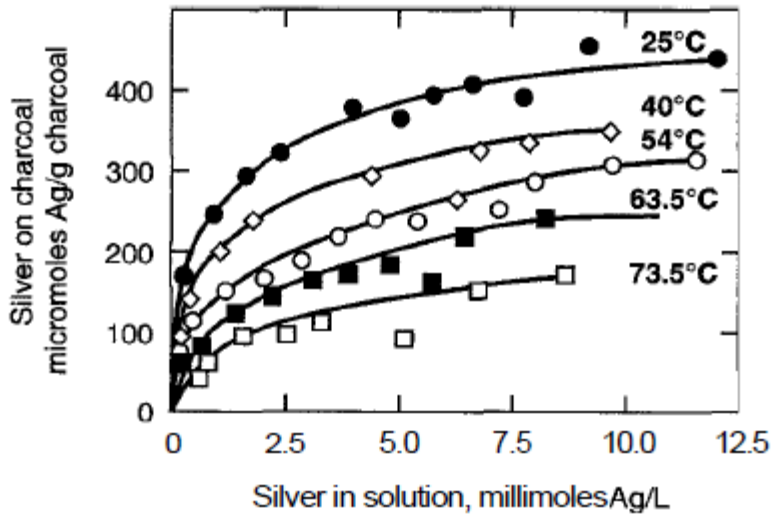


Figure 19.7: Adsorption isotherms for silver cyanide on activated charcoal (Dixon **et al.**, 1978).

- **جذب شیمیایی**

این نوع جذب یک فرآیند شیمیایی است که در سطح اتفاق می افتد و غیر قابل برگشت می باشد. این نوع جذب به صورت تبادل یون و یا رسوب شیمیایی می باشد. در این نوع جذب میزان جذب در حال تعادل با افزایش دما افزایش می یابد. فرآیند جذب گرماگیر می باشد. مانند جذب سطحی یون فلورید بر روی بلور هیدروکسی آپاتیت

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + F^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F + OH-$$

Property	Physisorption	Chemisorption
Forces	van der Waals	Chemical bonding
ΔH_{ads} (kJ mol^{-1})	< 40	50-200
E_a (kJ mol^{-1})	Rare	60–100
Isothermal Reversibility	Complete	Slow or none
Extent	Multilayers	Monolayer

Factors Influencing Adsorption

Surface Area of Adsorbent

Physical and Chemical Characteristics of the Adsorbate

pH

Temperature

Porosity of the Adsorbent

Chemical Surface Characteristics

ایزوترم های جذب سطحی

را دارند. برای بررسی رفتار جاذب‌های مختلف در حذف آلاینده‌ها از چهار ایزوترم دو پارامتری لانگمویر[۱۴] ، فرندلیچ[۱۵] ، تمکین[۱۶] و دوبینین- رادوشکویچ[۱۷] استفاده شد. در مدل جذب لانگمویر فرض می‌شود که جذب، تک لایه‌ای است و سطح جاذب دارای مکان‌هایی با انرژی مساوی است. به این ترتیب که هر مولکول جذب‌شونده تنها به یک مکان اختصاص داده می‌شود. ایزوتروم جذب چند لایه برای سطوح ناهمگن، به وسیله ایزوترم فروندلیچ بیان می‌شود. در ایزوترم تمکین، انرژی جذب به صورت رابطه خطی از پوشش سطح است و مطالعات نشان داده است که ایزوترم تمکین در یک بازه محدود از غلظت‌های یونی قابل استفاده است و توانایی آن

در پیش‌بینی فرآیند جذب با افزایش غلظت ترکیبات کاهش می‌یابد. در مدل ایزوترمی دوبینین- رادشکویچ، انرژی جذب (E) قابل محاسبه خواهد بود، به طوری که فیزیکی و شیمیایی بودن نوع واکنش نیز قابل تخمین است. با توجه به این مدل، اگر انرژی جذبی دارای مقادیر کمتر از ۸ کیلوژول بر مول باشد، جذب به صورت فیزیکی، برای مقادیر بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول، جذب به صورت شیمیایی و یا تبادل یونی است و برای مقادیر بیشتر از ۱۶ کیلوژول بر مول جذب به صورت نفوذ درون ذره‌ای خواهد بود.

ایزوترم های جذب سطحی

جدول ۳: مجموع معادلات و فرم خطی مدل‌های ایزوترمی

مدل‌های ایزوترمی	معادلات	فرم خطی معادلات
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1+bC_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m}$
فرندلیچ	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b} lnAC_e$	$q_e = \frac{RT}{b} lnA + \frac{RT}{b} lnC_e$
دوبینین-رادشکویچ	$q_e = e^{-\beta\varepsilon^2}$ $\varepsilon = RT\, ln\left(1+\frac{1}{C_e}\right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	$ln\, q_e = ln\, q_m - \beta\varepsilon^2$

q_e: مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان تعادل (میلی‌گرم/ گرم)

c_e: غلظت تعادلی ماده جذب‌شده در محلول بعد از جذب سطحی (میلی‌گرم/ لیتر)

q_m: ظرفیت جذب (میلی‌گرم/ گرم)

k_L: ثابت لانگمویر (لیتر/ میلی‌گرم) که از رسم نمودار c_e/q_e در مقابل c_e به دست می‌آید.

k_f: ثابت فروندلیچ مربوط به ظرفیت

n: ثابت فروندلیچ مربوط به شدت جذب [۳۵] است.

در مدل ایزوترمی تمکین، A ثابت باند تعادلی (لیتر/ گرم)، RT/b ثابت مربوط به گرمای جذب (J/mol)، b ثابت تمکین، R ثابت جهانی گاز ($8,314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)، T دمای محیط در ۲۹۸ درجه کلوین. در مدل دوبینین- رادوشکویچ، β ثابت ضریب فعالیت مربوط به انرژی جذبی، ε پتانسیل پلانی و E انرژی آزاد میانگین جذب به ازای مولکول‌های جذب‌شونده هنگام انتقال از محلول به سطح جاذب است. داده‌های تجربی

برای مطالعه بیشتر در مورد ایزوترم ها، ترمودینامیک و سینتیک جذب به مقالات چاپ شده دکتری خانم دکتر برکان مراجعه شود.

اثر حلال های آلی بر روی جذب کمپلکس طلا روی کربن فعال

- استن مقدار جذب سطحی کمپلکس سیانید طلا بـر روی کربن فعال را کاهش می دهد.
- محلول حاوی ۲۰ درصد اتـانول،۰/۱ درصـد سـیانور سدیم و یک درصد هیدروکسید سدیم در دمـای ۹۳ درجه سانتی گـراد طـلا را بـه آسـانی از روی زغـال چوب جدا می کند. در حالیکه محلول مشـابه بـدون الکل این کار را به سختی انجام می دهد.

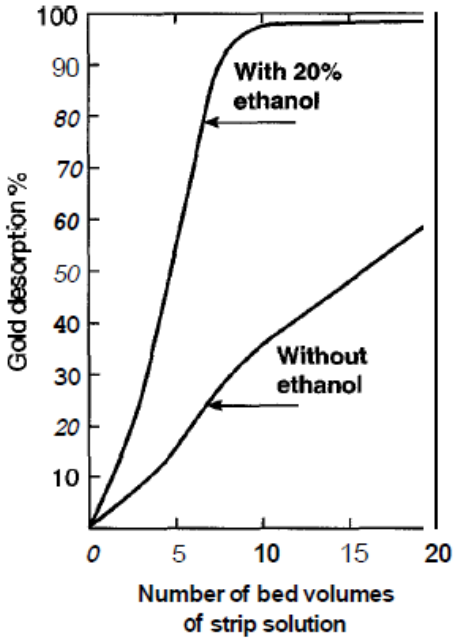


Figure 19.8: Effect of ethanol gold desorption. Conditions: **1%** NaOH, **0.1%** NaCN, temperature 93 "C (Heinen et al., 1976).

اثر یون های خارجی بر جذب طلا روی کربن فعال

- با افزایش غلظت آنیون های مانند CN^- و OH^- موجود در محلول جذب سطحی طلا کـاهش می یابد.

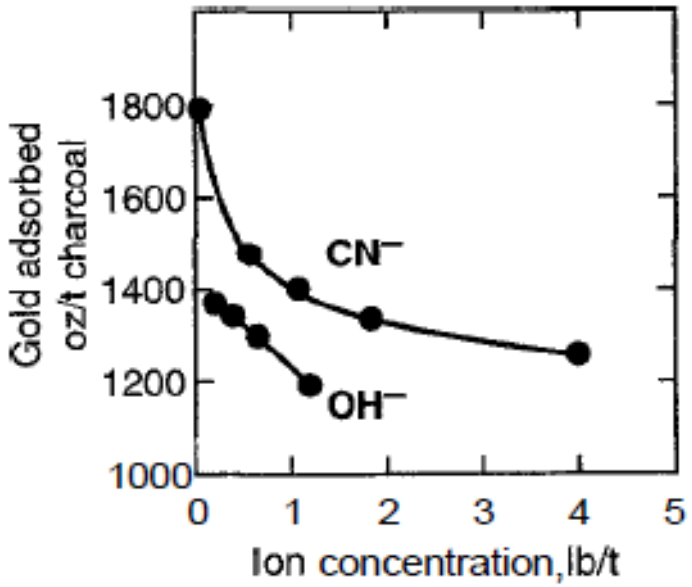


Figure 19.10: Effect of potassium cyanide and sodium hydroxide on gold adsorption on activated charcoal (plotted from data by Gross and Scott, 1927).

- کاتیون هایی مانند Na^{+} و Ca^{2+} روی کربن فعال جذب نمی شوند لذا اثری هـم بـر روی میزان جذب طلا توسط کربن فعال ندارد.

- کربنات کلسیم تولیدی در محلول در اثر واکنش بین اکسید کلسیم(که بـرای تنظـیم pH استفاده می شود) و دی اکسید کربن جذب شده از هوا به صورت رسوب روی سطح زغـال قرار می گیرد. لذا یک مرحله لیچ اسیدی جهت حذف این رسوبات از خلـل و فـرج کـربن فعال لازم می باشد.

اثر زمان روی جذب

- سرعت جذب طلا و نقره از محلول سیانیدی بر روی کربن فعال از معادله زیر که معروف به معادله Elovich می باشد تبعیت می کند. که در آن w میزان جذب و t زمان و k مقدار ثابت می باشد.

$$w = k.\log t$$

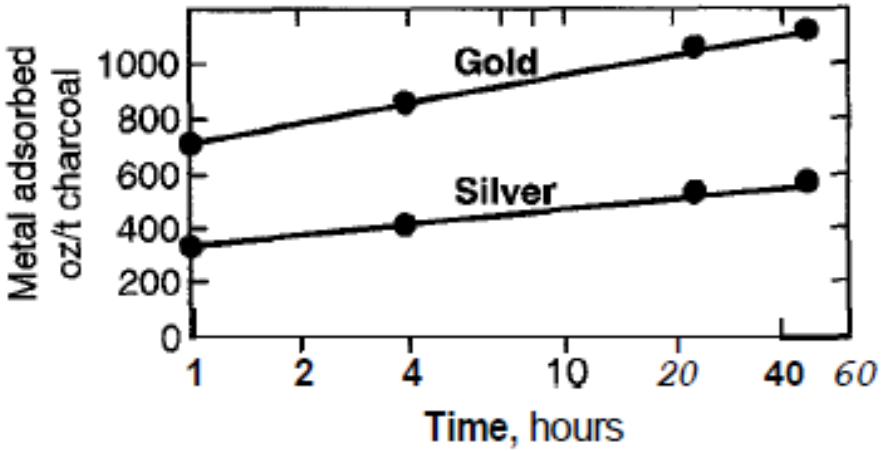


Figure 19.11: Adsorption of gold and silver on activated charcoal (plotted from data by Gross and Scott, 1927).

جدول ۶: معادلات و پارامترهای مربوط به مدل‌های سینتیکی

مدل‌های سینتیکی	معادلات	پارامترها
شبه درجه اول	$ln\,(q_e-q_t) = ln\,q_e - k_1 t$	$q_e (mg/g)$ $k_1\ (min^{-1})$
شبه درجه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_e\ (mg/g)$ $k_1\ (g.mg^{-1}.min^{-1})$
نفوذ درون ذره‌ای	$q_t = K_d t^{1/2} + C$	$k_d\ (g.mg^{-1}.min^{-1})$
دوبینین-رادشکویچ	$ln\,(q_e-q_t) = ln\,q_e - k_1 t$	$q_e (mg/g)$ $k_1\ (min^{-1})$

در این روابط:

q_e: ظرفیت جذب جاذب (mg/g) در حالت تعادل

q_t: مقدار جذب شده در زمان t (mg/g)

k_1: ثابت سرعت شبه درجه (min^{-1})

k_2: ثابت سرعت جذب شبه درجه دوم ($gmg^{-1}min^{-1}$)

است[۴۲]. k_i ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای بر حسب mg/g. min و t زمان برحسب min می‌باشد.

واجذب یا جداسازی

- هیدروکسیدهای فلزی یا نمک های بازی رسوب شده بر روی کربن فعال در فرآیند جذب، توسط اسیدها حل و جدا می شود. ولی طلا را به علت تشکیل سیانید طلای غیر محلول نمی توان با این روش جدا کرد.

$$[Au(CN)_2]^- + H^+ \rightarrow AuCN_{(ppt.)} + HCN_{(g)}$$

- برای واجذب طلا ی جذب شده بر روی کربن فعال از ***محلول گرم و غلیظ قلیایی سیانید سدیم*** استفاده می شود. این فرآیند باید در دمای بالا صورت گیرد زیرا با افزایش دما ثابت دی الکتریک آب کاهش یافته و لذا نیروهای الکترواستاتیکی بین کربن فعال و کمپلکس سیانید طلا کاهش می یابد.

- روش دیگر برای واجذب طلا استفاده از محلول الکلی سیانید سدیم می باشد. ثابت دی الکتریک الکل کمتر از آب می باشد لذا با افزایش دما این مقدار بیشتر هم کاهش می یابد لذا عمل شستشو به خوبی صورت می گیرد. این روش هزینه بالایی دارد.

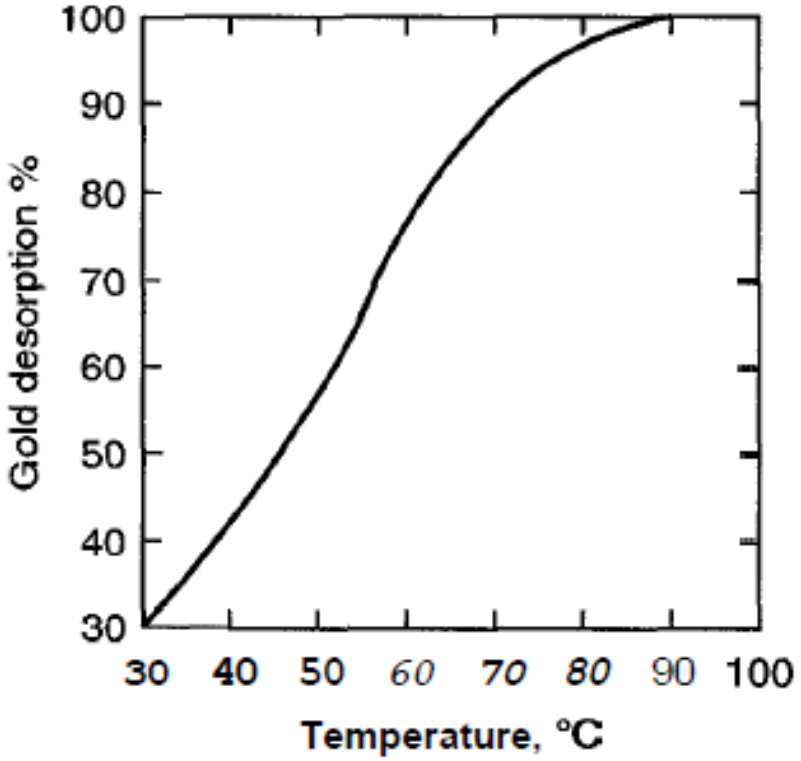


Figure 19.9: Temperature effect on desorbing gold with alkaline cyanide solution containing methanol. Conditions: 20% Methanol, 1% NaOH, 0.1% NaCN (Heinen et al., 1976).

جنبه های مهندسی جذب طلا توسط کربن فعال

- Sorption of the gold cyanide complex on charcoal.
- Washing with water to remove the entrained solution.
- Desorption, usually with a solution of 0.2% NaCN and 1% NaOH at 90 °C.
- Acid washing to remove $CaCO_3$ precipitate.
- Washing the depleted charcoal with water to remove the entrained solution.
- Dewatering, activation by heating for 30 minutes at 700 °C in absence of air, then quenching and recycling.

عوامل موثر در انتخاب فرآیند کربن فعال در فرآوری طلا

- خواص فیلتراسیون پالپ(فرآیند های ۱و ۲)
- حضور ماده آلی در کانه(فرآیند ۳)
- این فرآیندها عبارتند از:

۱- فرآیند ستونی Column Process

- در این فرآیند ستون جذب با کربن فعال دانه ای پر می شود و بعد از اتمام جذب عمل شستشو انجام گرفته و بعد از آبگیری کربن دوباره فعال می کنند. این روش زمانی کاربرد دارد که کانه به راحتی فیلتر شده و محلول صاف بدست می آید.

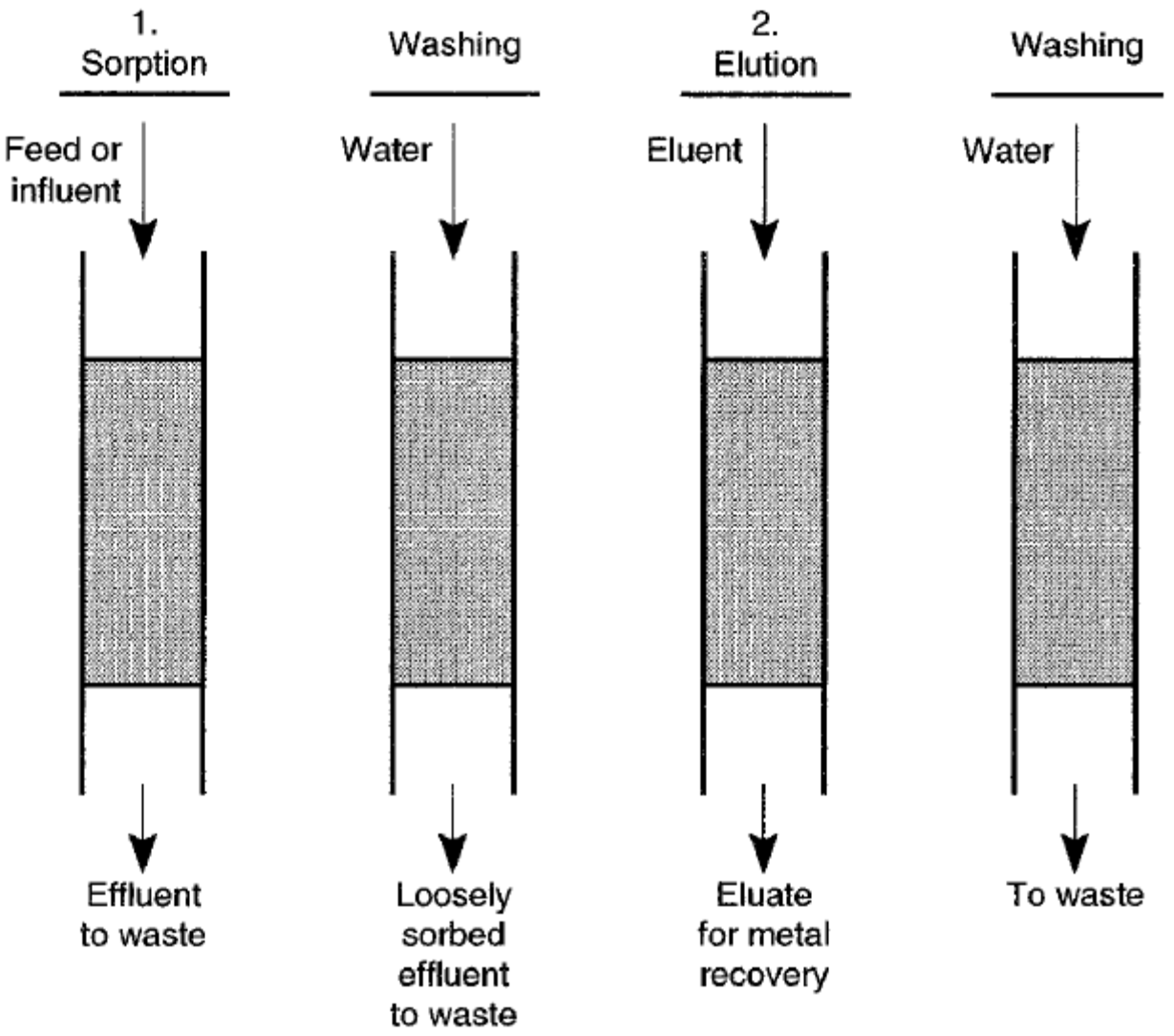


Figure 18.1: Sequence of operations in adsorption and ion exchange processes.

۲- فرآیند کربن در پالپ Carbon in Pulp(CIP)

- در حالتی استفاده می شود که پالپ به سختی فیلتر می شود. در این حالت کربن فعال به مخزنی که حاوی پالپ لیچینگ می باشد اضافه می شود. بعد از عمل فرآیند جذب پالپ سرند می شود تا کربن فعال حاوی طلا از پالپ جدا گردد. در این فرآیند عمل پرهزینه فیلتراسیون حذف می شود.

۳- فرآیند کربن در لیچ Carbon in Leach(CIL)

- این فرآیند زمانی استفاده می شود که کانه حاوی ماده آلی باشد. این عمل باعث می شود طلا توسط مواد آلی جذب نشود. لذا کربن فعال به مخازن لیچینگ اضافه می شود تا کمپلکس طلا به محض تشکیل توسط کربن فعال جذب شود. در ادامه توسط سرند کربن فعال از پالپ جدا می شود.

- فرآیند جذب و شستشو جزوء فرآیندهای کند محسوب می شوند مثلا برای جذب طلا از محلول حاوی 10ppm طلا حدود ۲۴ ساعت و برای شستشوی آن ۵۰ ساعت زمان لازم است. یک تن کربن فعال حدود ۱۰ کیلوگرم طلا جذب می کند. در عملیات پیوسته برای هر کیلوگرم کربن فعال حدود ۴ لیتر محلول کافی می باشد.

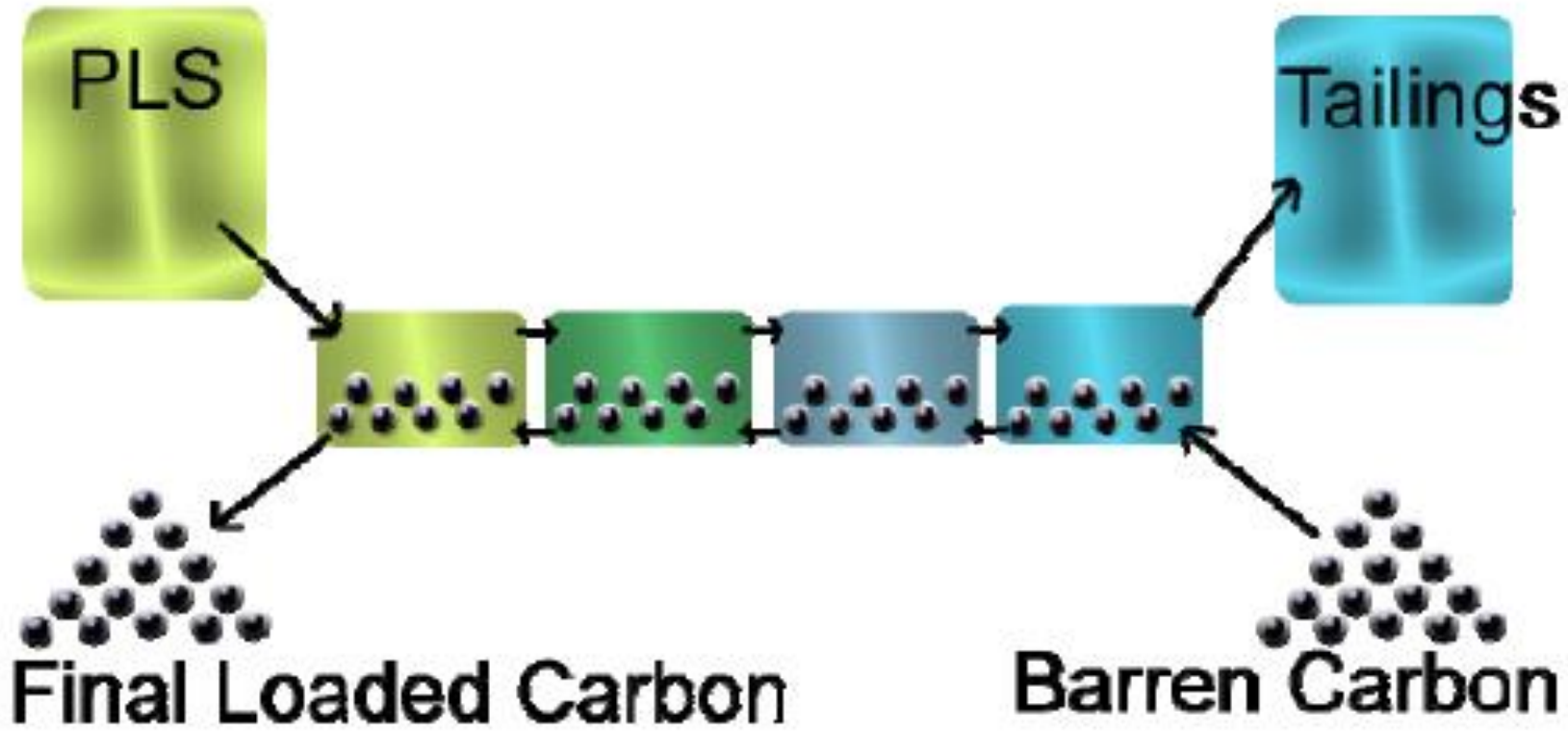
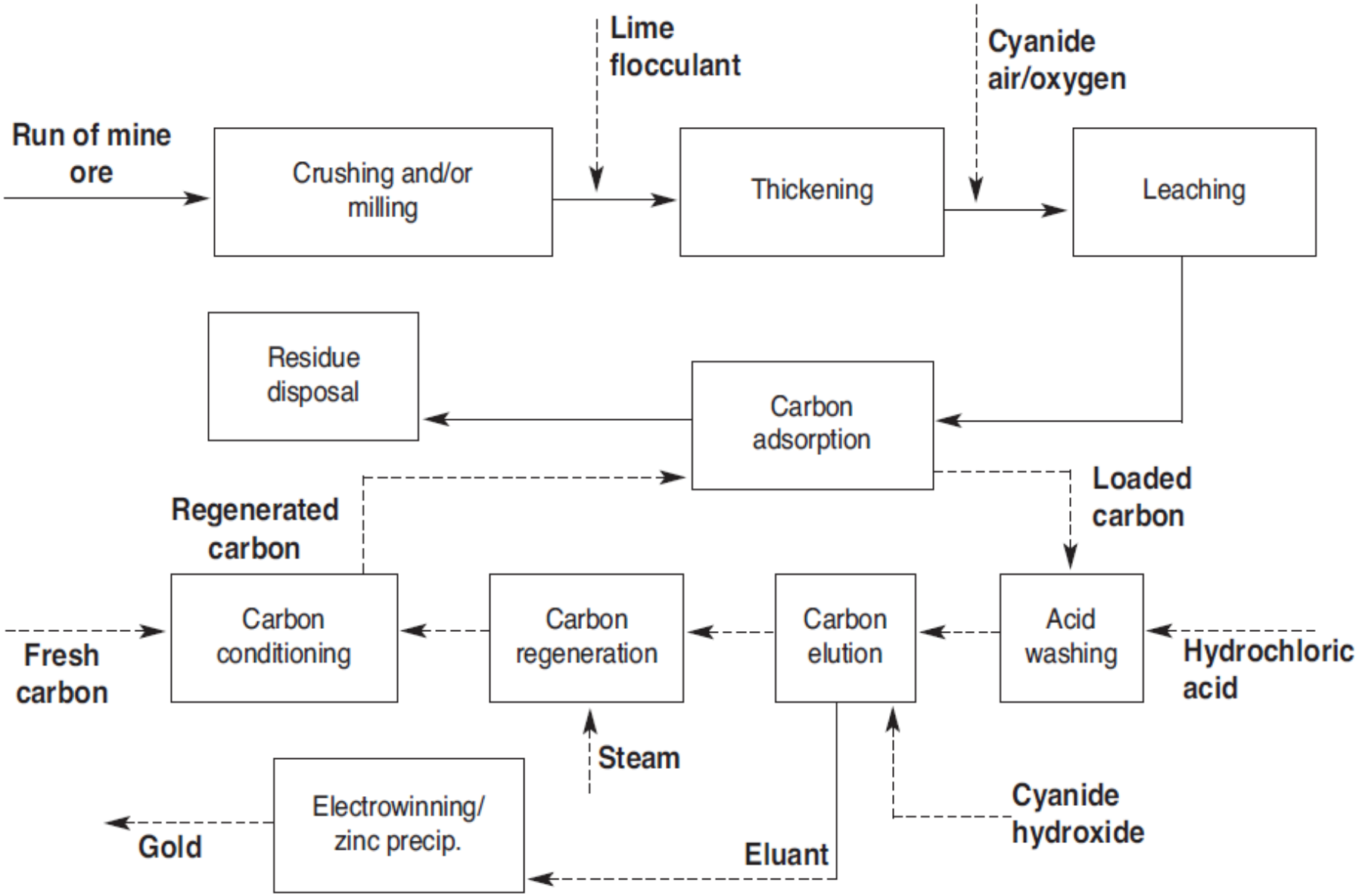


Figure 2 Process flow for carbon in pulp [1].


Lime
flocculant
Cyanide
air/oxygen
Run of mine
ore
Crushing and/or
milling
Thickening
Leaching
Residue
disposal
Carbon
adsorption
Loaded
carbon
Regenerated
carbon
Carbon
conditioning
Carbon
regeneration
Carbon
elution
Acid
washing
Fresh
carbon
Hydrochloric
acid
Steam
Cyanide
hydroxide
Electrowinning/
zinc precip.
Gold
Eluant