

## بازیابی ایندیم از پسماند لیچینگ کنسانتره تشویه شده سولفید روی

سید محمد جواد کلینی<sup>۱\*</sup>، حسین مهرپویا<sup>۲</sup>، کمال صابریان<sup>۳</sup>، محمود عبداللهی<sup>۴</sup>

۱- استادیار بخش مهندسی معدن، دانشگاه تربیت مدرس، Email: Koleini@modares.ac.ir

۲- دانشجو دکترای فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس، Email: hossein.mehrpouya@modares.ac.ir

۳- استادیار پژوهشگاه علوم و فنون، پژوهشکده مواد، گروه مواد پیشرفته، Email: Ksaberyan@nrcam.org

۴- استاد بخش مهندسی معدن، دانشگاه تربیت مدرس تهران، Email: minmabd@modares.ac.ir

(دریافت ۲۱ تیر ۱۳۸۸، پذیرش ۱۱ مرداد ۱۳۸۹)

### چکیده

کنسانتره سولفید روی تولیدی از سنگ معدن ایرانکوه اصفهان حاوی مقادیری از ایندیم است. در این مطالعه شرایط بازیابی ایندیم از پسماند لیچینگ خنثی کنسانتره تشویه شده سولفید روی مورد بررسی قرار گرفت. پسماند لیچینگ کنسانتره سولفید روی مورد بررسی حاوی ۱۴۵ ppm ایندیم بود. مقادیر بهینه عوامل موثر بر لیچینگ ایندیم از پسماند، شامل غلظت اولیه محلول اسیدسولفوریک، دما، زمان لیچینگ و مقدار سولفید سدیم جهت احیاء آهن به ترتیب ۱۰۰ گرم بر لیتر، دمای  $90^{\circ}\text{C}$ ، زمان ۳ ساعت و ۱/۵ برابر نسبت استکیومتری با آهن به دست آمد. ایندیم از محلول لیچینگ به صورت انتخابی رسوب داده شد و محلول غلیظ ایندیم مناسب برای انجام فرآیند استخراج حلالی تهیه گردید. برای رسوب انتخابی ایندیم، در دمای  $90^{\circ}\text{C}$ ، pH محلول لیچینگ به وسیله آمونیاک به ۶ رسانده شد و در زمان ۱۰ دقیقه رسوب ایندیم به دست آمده حاوی ۲۶۵۰ ppm ایندیم بود. سپس رسوب به دست آمده با محلول اسیدسولفوریک گرم حل و محلول حاصل مورد بررسی آزمایش‌های استخراج حلالی و سم‌ناتاسیون با پودر روی قرار گرفت. بازیابی کل ایندیم از پسماند لیچینگ خنثی کنسانتره تشویه شده سولفید روی بیش از ۹۲ درصد و خلوص محصول نهایی ۹۴/۵ درصد به دست آمد.

### کلمات کلیدی

ایندیم، لیچینگ، رسوب انتخابی، استخراج حلالی، سم‌ناتاسیون.

\* نویسنده مسئول و عهده‌دار مکاتبات

## ۱- مقدمه

حالیکه محدوده pH استخراج آهن دو ظرفیتی توسط استخراج کننده D2EHPA تداخلی با محدوده pH استخراج ایندیم ندارد [۵]. برای تعیین شرایط بهینه عوامل موثر بر لیچینگ ایندیم از پسماند لیچینگ خنثی کنسانتره سولفید روی تشویه شده، غلظت اولیه اسیدسولفوریک، دما، زمان و مقدار سولفیدسیدیم (جهت احیاء آهن سه ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی از سولفید سیدیم استفاده شده است) مورد بررسی قرار گرفتند [۶] و [۷]. سپس برای یافتن شرایط بهینه برای رسوب انتخابی ایندیم از آهن و روی موجود در محلول، تاثیر عوامل موثر شامل نوع عامل قلیایی، pH رسوب، دما و زمان فرآیند بر درصد رسوب ایندیم، آهن و روی بررسی شدند [۳].

## ۲- مواد و روش‌ها

## ۲-۱- مواد

پسماند لیچینگ روی، از لیچینگ کنسانتره تشویه شده سولفید روی معدن سرب و روی ایرانکوه اصفهان تامین شد. لازم به ذکر است که کانی‌های تشکیل دهنده کنسانتره سولفید روی مورد استفاده به ترتیب فراوانی اسفالریت، سیلیس و پیریت می‌باشد. همچنین  $D_{80}$  (اندازه سرندي که ۸۰ درصد نمونه از آن عبور کند) ۷۵ میکرومتر بود. ترکیب شیمیایی پسماند لیچینگ روی به روش آنالیز XRF مورد مطالعه قرار گرفت که نتیجه آن در جدول ۱ ارائه شده است. غلظت ایندیم در پسماند لیچینگ روی ۱۴۵ ppm تعیین شد [۸] و [۹].

سولفیدسیدیم در آزمایش‌های لیچینگ و آمونیاک، کربنات کلسیم و هیدرواکسیدسیدیم در آزمایش‌های ترسیب استفاده و همگی از شرکت مرک تهیه شد. همچنین استخراج کننده دی اتیل هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA) از شرکت مواد شیمیایی سانداگ<sup>۱</sup> چین و کروزرین از شرکت فلوکا<sup>۲</sup> تامین شد. همچنین از پودر روی صنعتی با خلوص ۹۹/۹۵٪ جهت سمناسیون ایندیم استفاده گردید.

## ۲-۲- روش‌ها

## ۲-۲-۱- آزمایش‌های لیچینگ

آزمایش‌های لیچینگ به وسیله یک هات‌پلیت مجهز به همزن مغناطیسی انجام شد و دما نیز با یک دماسنج دیجیتالی با دقت  $\pm 2^\circ\text{C}$  کنترل شد. آزمایش‌ها در یک بالن ۲۵۰ cc انجام گرفت. در آزمایش‌های لیچینگ ابتدا حجم مورد نظر آب مقطر همراه با حجم مورد نظر از اسیدسولفوریک در بالن ریخته شده

ایندیم یکی از فلزات بسیار مهم در صنایع الکترونیک و هسته‌ای است که معمولاً به همراه کانه‌های فلزی مهم مخصوصاً کانه‌های سولفیدی شامل روی (اسفالریت)، سرب (گالن)، مس (پلی متالیک) و قلع (کاسیتزیت و استانتیت) ظاهر می‌شود. در این میان اسفالریت مهمترین کانه حاوی ایندیم است [۱] و [۲]. در فرآیند متداول بازیابی ایندیم از کنسانتره تشویه شده سولفید روی، ایندیم در پسماند لیچینگ کنسانتره تشویه شده باقی می‌ماند که بخش اصلی این پسماند را ترکیبات آهن تشکیل می‌دهد. بنابراین جهت بازیابی ایندیم لازم است، پسماند لیچینگ با محلول اسیدسولفوریک گرم و غلیظ حل شود. در این روش ایندیم مستقیماً از محلول لیچینگ به وسیله استخراج کننده D2EHPA استخراج می‌گردد. این روش برای محلول‌های لیچینگ مناسب است که غلظت ایندیم در آن برای فرآیند استخراج حلالی مناسب باشد. ولی اگر غلظت ایندیم در پسماند لیچینگ روی بسیار کم باشد و بنابراین غلظت آن در محلول لیچینگ حاصل نیز کم است و برای روش استخراج حلالی مناسب نیست [۳]. در فرآیند ارائه شده، ابتدا سعی شد با احیاء آهن سه ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی در حین فرآیند لیچینگ، زمینه رسوب انتخابی ایندیم از محلول لیچینگ که حاوی یون‌های ایندیم و مقدار قابل توجهی یون‌های آهن و روی بود، فراهم شود. توجه به این نکته ضروری است که محدوده pH رسوب آهن سه ظرفیتی قبل از محدوده رسوب ایندیم و محدوده pH رسوب آهن دو ظرفیتی و روی بعد از محدوده pH رسوب هیدرواکسیدی ایندیم است. به همین دلیل ضروری است قبل از افزایش pH محلول با عامل قلیایی مورد نظر جهت رسوب هیدرواکسیدی ایندیم، آهن سه ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی احیاء شود [۴]. طبیعی است که غلظت ایندیم در رسوب به دست آمده به مراتب بالاتر از پسماند لیچینگ کنسانتره تشویه شده سولفید روی است. بنابراین غلظت ایندیم در محلول حاصل از لیچینگ آن نیز بیشتر خواهد بود. نکته دیگری که به آن باید توجه شود این است که از آنجا که جهت خالص‌سازی و غنی‌سازی محلول حاوی ایندیم از فرآیند استخراج حلالی با استخراج کننده D2EHPA استفاده می‌شود کاهش غلظت آهن سه ظرفیتی در محلول از اهمیت خاصی برخوردار است زیرا محدوده pH استخراج یون‌های ایندیم و آهن سه ظرفیتی توسط استخراج کننده D2EHPA همپوشانی زیادی با هم دارند در

به وسیله هات پلیت به دمای مورد نظر رسانده می‌شد. سپس ۱۰ گرم از پسماند لیچینگ خنثی روی به همراه مقدار مورد نظر از سولفید سدیم که از شرکت مرک تهیه شده بود به محلول اضافه می‌گردید. غلظت جامد در محلول لیچینگ در تمام آزمایش‌های لیچینگ ۱۰۰ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. دور همزن نیز در طول فرآیند لیچینگ و همچنین در تمام آزمایش‌های لیچینگ ۵۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. پس از زمان مورد نظر لیچینگ، پالپ فیلتر گردیده و غلظت ایندیم، آهن و روی در محلول فیلتر شده اندازه‌گیری می‌شد.

به وسیله هات پلیت به دمای مورد نظر رسانده می‌شد. سپس ۱۰ گرم از پسماند لیچینگ خنثی روی به همراه مقدار مورد نظر از سولفید سدیم که از شرکت مرک تهیه شده بود به محلول اضافه می‌گردید. غلظت جامد در محلول لیچینگ در تمام آزمایش‌های لیچینگ ۱۰۰ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. دور همزن نیز در طول فرآیند لیچینگ و همچنین در تمام آزمایش‌های لیچینگ ۵۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. پس از زمان مورد نظر لیچینگ، پالپ فیلتر گردیده و غلظت ایندیم، آهن و روی در محلول فیلتر شده اندازه‌گیری می‌شد.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی پسماند لیچینگ خنثی روی

ترکیب	درصد وزنی	ترکیب	درصد وزنی
Zn	۲۲/۵۰	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۴۰
SO <sub>3</sub>	۳۳/۲۰	MgO	۱/۴۰
SiO <sub>2</sub>	۱۱/۰۰	BaO	۰/۷۰
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۸/۶۰	Cu <sub>2</sub> O	۰/۲۰
PbO	۲/۷۰	K <sub>2</sub> O	۰/۳۰
CaO	۱/۷۰	LOI	۶/۳۰

۲-۲-۴- آزمایش‌های سمناسیون  
جهت انجام آزمایش‌های سمناسیون ایندیم با پودر روی، ۵۰cc محلول حاوی ایندیم را در یک بشر ۱۰۰cc قرار داده و pH آن به وسیله هیدرواکسید سدیم (NaOH) به میزان مورد نظر گردید. دمای محلول با استفاده از هات پلیت به دمای مورد نظر رسانده شد. سپس مقدار پودر روی مورد نظر به محلول اضافه و آزمایش‌ها در مدت زمان مورد نظر انجام گرفت. پس از اتمام زمان آزمایش، مقدار ایندیم در محلول اندازه‌گیری و به روش موازنه جرم درصد سمناسیون ایندیم محاسبه گردید.

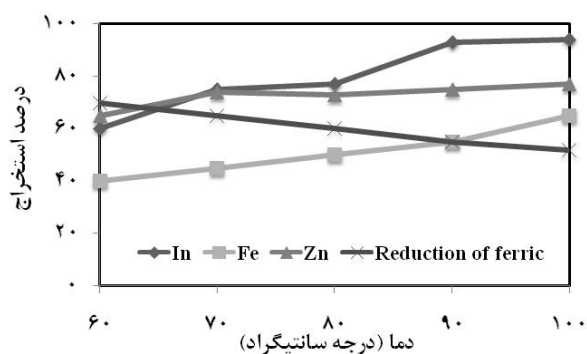
۲-۳- روش آنالیز  
غلظت ایندیم، آهن کل و روی در آزمایش‌ها با دستگاه جذب اتمی مدل VARIAN AA240 اندازه‌گیری شد. برای تعیین غلظت آهن دو ظرفیتی نیز از روش تیتراسیون با دی-کرومات پتاسیم استفاده شد و غلظت آهن سه ظرفیتی نیز از اختلاف غلظت آهن کل و آهن دو ظرفیتی به دست آمد.

۳- نتایج و بحث  
۳-۱- لیچینگ احیایی  
فرآیند لیچینگ پسماند حاوی ایندیم با هدف بیشینه نمودن درصد انحلال ایندیم و درصد احیاء آهن بهینه‌سازی گردید. جهت احیاء آهن از سولفید سدیم استفاده شد. علل مهم استفاده از سولفید سدیم ارزان بودن و کاربری ساده (در مقایسه با ترکیبات سولفیدی گازی مانند گاز H<sub>2</sub>S) و تاثیر جانبی نداشتن بر فرآیند رسوب انتخابی ایندیم می‌باشد. در حالیکه مثلاً استفاده از سولفید روی سبب افزایش غلظت روی و کاهش pH شروع رسوب روی می‌شود که همین نکته سبب تداخل رسوب روی و ایندیم می‌گردد [۴]. در این مرحله پارامترهای موثر بر لیچینگ احیایی شامل غلظت اولیه اسید-سولفوریک، دما، زمان و مقدار سولفید سدیم با اهداف بیان شده بهینه‌سازی می‌گردند.

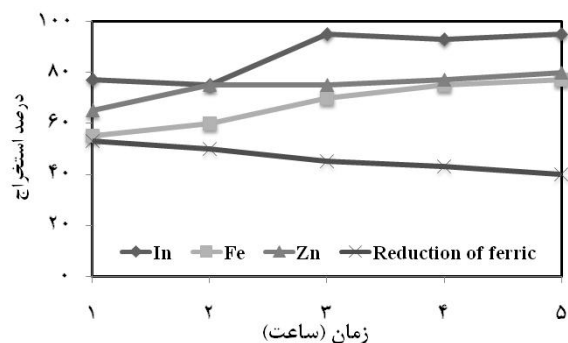
۳-۱-۱- بررسی تاثیر غلظت اولیه اسیدسولفوریک بر روی لیچینگ احیایی  
نتایج آزمایش‌های بررسی تاثیر غلظت اولیه اسیدسولفوریک بر لیچینگ احیایی در شکل ۱ ارائه شده است. همانگونه که در

۲-۲-۲- آزمایش‌های ترسیب  
در آزمایش‌های ترسیب، عامل قلبایی (مخلوهای ساخته شده از آمونیاک، کربنات کلسیم و هیدرواکسید سدیم) به وسیله قطره چکان به محلول اضافه گردید تا pH محلول به pH مورد نظر برسد (pH به وسیله یک pH متر دیجیتال مدل HANNA اندازه‌گیری می‌شد). هنگامی که تاثیر نوع عامل قلبایی، pH و دما بر درصد رسوب ایندیم، آهن و روی مورد بررسی قرار گرفت زمان همزدن محلول پس از رسیدن به pH مورد نظر ۱۵ دقیقه در نظر گرفته شد. سپس پالپ فیلتر گردیده و محلول فیلتر شده مورد آنالیز ایندیم، آهن و روی قرار می‌گرفت و به روش موازنه جرم درصد رسوب ایندیم، آهن و روی محاسبه گردید.

۲-۲-۳- آزمایش‌های استخراج حلالی  
آزمایش‌های استخراج حلالی به وسیله یک هات پلیت مجهز به دماسنج دیجیتال و همزن مغناطیسی با حجم فاز آبی ۲۰cc انجام گرفت. آزمایش‌ها در دمای ۲۵±۲°C و در یک بشر ۵۰cc انجام شد. پس از پایان هر آزمایش، مخلوط دو فاز برای مدت ۳۰ دقیقه در دکانتور قرار داده می‌شد تا دو فاز آبی و آلی کاملاً از همدیگر جدا شوند. سپس غلظت یون‌های مختلف در فاز آبی



شکل ۲: تاثیر دما بر لیچینگ احیایی (غلظت اولیه اسیدسولفوریک ۱۰۰ گرم بر لیتر، زمان ۳ ساعت و مقدار سولفیدسدیم معادل با نسبت استکیومتری با غلظت آهن کل).



شکل ۳: تاثیر زمان بر لیچینگ احیایی (غلظت اولیه اسیدسولفوریک ۱۰۰ گرم بر لیتر، دمای ۹۰°C و مقدار سولفیدسدیم معادل با نسبت استکیومتری با غلظت آهن کل).

#### ۳-۱-۴- بررسی تاثیر مقدار عامل احیاءکننده بر روی لیچینگ احیایی

نتایج آزمایش‌های بررسی تاثیر مقدار عامل احیاءکننده بر لیچینگ احیایی در شکل ۴ ارائه شده است. همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار عامل احیاءکننده نرخ لیچینگ ایندیم، آهن و روی کاهش یافته است. افزایش مقدار عامل احیاءکننده سبب کاهش پتانسیل محلول و همچنین افزایش غلظت یون سولفید در محلول می‌شود به همین دلیل علاوه بر امکان احیاء یون فلزی به حالت فلزی جامد امکان تشکیل ترکیبات سولفیدی جامد نیز افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش مقدار عامل احیاءکننده درصد احیاء آهن افزایش یافته است که دلیل آن را می‌توان در کاهش انحلال آهن و همچنین کاهش پتانسیل محیط و ایجاد شرایط برای احیاء بیشتر آهن سه ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی دانست. با در نظر گرفتن بالاترین نرخ لیچینگ ایندیم و در عین حال بیشترین

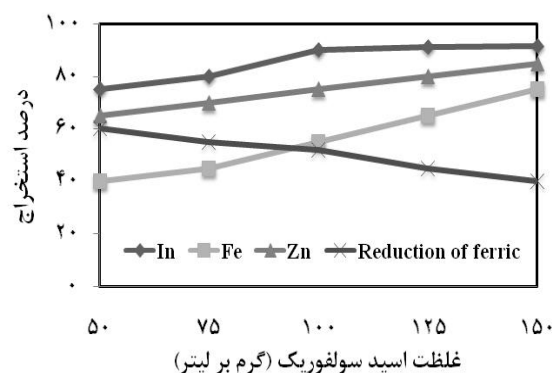
شکل ۱ مشاهده می‌شود و قابل پیش بینی است با افزایش غلظت اولیه اسیدسولفوریک نرخ لیچینگ ایندیم، آهن و روی افزایش یافته ولی نرخ احیاء آهن کاهش یافته است که علت آن افزایش غلظت آهن در محلول است در حالیکه مقدار عامل احیاءکننده ثابت بوده است. با در نظر گرفتن بالاترین نرخ لیچینگ ایندیم و در عین حال بیشترین مقدار احیاء آهن غلظت اولیه ۱۰۰ گرم بر لیتر اسیدسولفوریک به عنوان مقدار بهینه انتخاب می‌شود.

#### ۳-۱-۲- بررسی تاثیر دما بر روی لیچینگ احیایی

نتایج آزمایش‌های بررسی تاثیر دما بر لیچینگ احیایی در شکل ۲ ارائه شده است. همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش دما نرخ لیچینگ ایندیم، آهن و روی افزایش یافته ولی نرخ احیاء آهن کاهش یافته است که علت آن افزایش غلظت آهن است در حالیکه مقدار عامل احیاءکننده ثابت باقی مانده است. با در نظر گرفتن بالاترین نرخ لیچینگ ایندیم و در عین حال بیشترین مقدار احیاء آهن دمای ۹۰°C به عنوان مقدار بهینه انتخاب می‌شود.

#### ۳-۱-۳- بررسی تاثیر زمان بر روی لیچینگ احیایی

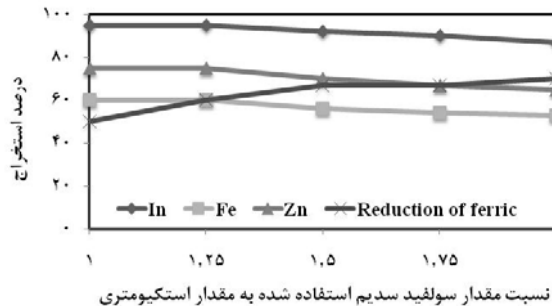
نتایج آزمایش‌های بررسی تاثیر زمان بر لیچینگ احیایی در شکل ۳ ارائه شده است. همانگونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش زمان، نرخ لیچینگ ایندیم، آهن و روی افزایش یافته ولی نرخ احیاء آهن کاهش یافته است. با در نظر گرفتن بالاترین نرخ لیچینگ ایندیم و در عین حال بیشترین مقدار احیاء آهن زمان ۳ ساعت به عنوان مقدار بهینه انتخاب می‌شود.



شکل ۱: تاثیر غلظت اولیه اسیدسولفوریک بر لیچینگ احیایی (دما ۹۰°C، زمان ۳ ساعت و مقدار سولفیدسدیم معادل با نسبت استکیومتری با غلظت آهن کل).

مقدار احیاء آهن مقدار بهینه سولفید سدیم را ۱/۵ برابر نسبت استکیومتری با آهن موجود در پسماند لیچینگ روی در نظر گرفته می‌شود.

در شرایط بهینه لیچینگ احیایی، ۹۷٪ ایندیم، ۷۰٪ روی و ۵۶٪ آهن موجود در پسماند حل شده است و ۶۷٪ آهن موجود در محلول لیچینگ به صورت آهن دو ظرفیتی است. ترکیب شیمیایی محلول لیچینگ در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۴: تاثیر مقدار عامل احیاءکننده بر لیچینگ

احیایی (غلظت اولیه اسیدسولفوریک ۱۰۰ گرم بر لیتر، دمای ۹۰°C و زمان ۳ ساعت).

جدول ۲: غلظت عناصر مختلف در محلول حاصل از لیچینگ پسماند روی

ترکیب	غلظت (g/l)	ترکیب	غلظت (g/l)
Zn	۱۴/۰۰	Cd	۰/۰۷۹
Fe <sup>2+</sup>	۶/۳۶	Pb	۰/۰۳۱
Fe <sup>3+</sup>	۳/۱۳	Ni	۰/۰۰۵
In	۰/۰۱۵	Co	۰/۰۰۱
Cu	۰/۰۷۳	-	-

### ۲-۳-۲- رسوب انتخابی ایندیم

در این مرحله برای یافتن شرایط بهینه رسوب انتخابی ایندیم از آهن و روی موجود در محلول لیچینگ، تاثیر پارامترهای موثر شامل نوع عامل قلیایی، pH رسوب، دما و زمان فرآیند بر درصد رسوب ایندیم، آهن و روی بررسی می‌شوند.

### ۲-۳-۱- بررسی تاثیر pH و نوع عامل قلیایی بر درصد رسوب ایندیم، آهن و روی

نتایج آزمایش‌های بررسی تاثیر pH و نوع عامل قلیایی بر درصد رسوب ایندیم، آهن و روی به ترتیب در شکل‌های a-۵، b-۵ و c-۵ نشان داده شده است. همانگونه که دیده می‌شود با افزایش pH محلول، درصد رسوب عناصر مختلف افزایش یافته است. هنگامی که pH محلول به شش می‌رسد رسوب ایندیم کامل می‌شود و دیگر نیازی نیست که pH محلول افزایش یابد، زیرا سبب افزایش رسوب آهن و روی می‌شود.

همچنین درحالیکه رسوب ایندیم کامل شده است، درصد رسوب آهن و روی با استفاده از آمونیاک، نسبت به هنگامی که از کربنات کلسیم یا هیدرواکسیدسدیم استفاده شده است، کاهش یافته است. در شرایط بهینه (استفاده از آمونیاک و pH محلول ۶ باشد) رسوب ایندیم کامل و درصد رسوب آهن و روی به ترتیب ۱۲/۵٪ و ۱۹٪ به دست آمد.

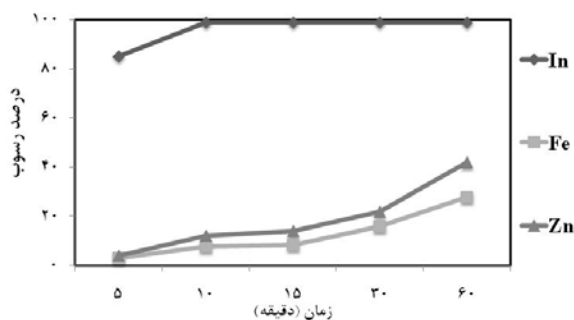
### ۲-۳-۲- تاثیر دمای محلول بر رسوب ایندیم، آهن و روی

نتایج آزمایش‌های بررسی تاثیر دمای محلول بر رسوب ایندیم، آهن و روی در شکل ۶ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود هنگامیکه pH محلول ۶ است رسوب ایندیم کامل شده است و افزایش دما از ۶۰°C به ۹۰°C تاثیری در رسوب ایندیم نداشته است ولی افزایش دما سبب کاهش درصد رسوب آهن و روی شده است که علت آن انحلال مجدد رسوب ناپایدار هیدرواکسید آهن و روی است. بنابراین دمای ۹۰°C را به عنوان دمای بهینه در نظر گرفته می‌شود.

### ۲-۳-۳- تاثیر زمان بر روی رسوب ایندیم، آهن و روی

نتایج آزمایش‌های بررسی تاثیر زمان بر روی رسوب ایندیم، آهن و روی در شکل ۷ ارائه شده است. همانگونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود هنگامیکه pH محلول به شش رسید و پس از گذشت ۱۰ دقیقه رسوب ایندیم کامل می‌شود و افزایش زمان بیش از ۱۰ دقیقه تاثیری بر رسوب ایندیم نداشته است ولی سبب افزایش رسوب آهن و روی شده است. بنابراین زمان ۱۰ دقیقه را به عنوان زمان اختلاط پس از تنظیم pH در نظر گرفته می‌شود.

در شرایط بهینه فرآیند رسوب، رسوب ایندیم کامل شد و درصد رسوب آهن و روی به ترتیب ۷/۸٪ و ۱۲٪ به دست آمد. ترکیب شیمیایی رسوب به دست آمده به روش آنالیز XRF مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. همچنین غلظت ایندیم در رسوب به دست آمده ppm ۲۶۵۰ است.



شکل ۷: تاثیر زمان بر درصد رسوب ایندیم، آهن و روی (عامل قلیایی آمونیاک،  $\text{pH}=6$  و دما  $90^\circ\text{C}$ ).

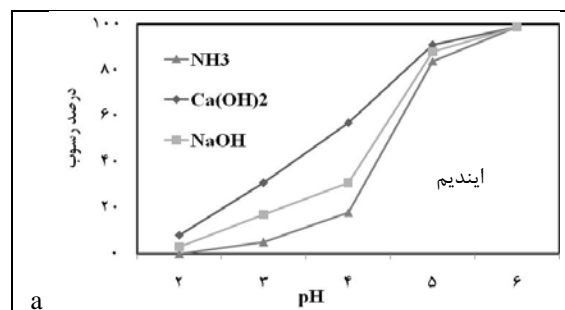
جدول ۳: ترکیب شیمیایی رسوب به دست آمده از خنثی کردن محلول لیچینگ به وسیله آمونیاک

ترکیب	درصد وزنی %	ترکیب	درصد وزنی %
Zn	۳۱/۴۰	$\text{P}_2\text{O}_5$	۱/۰۰
$\text{SO}_3$	۴۷/۴۰	$\text{WO}_3$	۲/۱۰
$\text{SiO}_2$	۳/۷۰	$\text{Al}_2\text{O}_3$	۱/۱۰
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	۷/۸۰	LOI	۵/۵۰
CaO	۰/۵۰	-	-

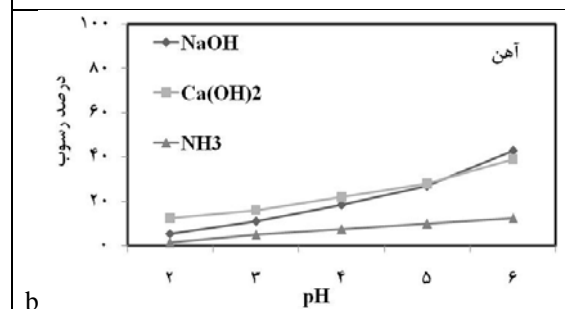
### ۳-۳- بازیابی ایندیم از رسوب ایندیم

رسوب به دست آمده به وسیله محلول اسیدسولفوریک با غلظت  $100$  گرم بر لیتر و دمای  $90^\circ\text{C}$  در مدت  $3$  ساعت لیچینگ شد. همچنین به مقدار  $1/5$  برابر نسبت استکیومتری با آهن سولفید سدیم استفاده شد (مشابه با شرایط لیچینگ پسماند لیچینگ خنثی روی برای بازیابی ایندیم). ترکیب شیمیایی محلول لیچینگ به دست آمده از حل کردن رسوب در جدول ۴ ارائه شده است.

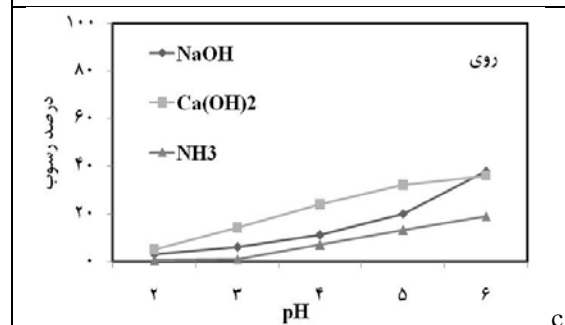
غلظت ایندیم و آهن در محلول حاصل از لیچینگ پسماند لیچینگ روی به ترتیب  $14$  و  $9/5$  ppm گرم بر لیتر بود. در حالیکه غلظت ایندیم و آهن محلول حاصل از لیچینگ رسوب به دست آمده از خنثی سازی محلول لیچینگ  $252$  و  $6$  ppm گرم بر لیتر به دست آمد. همچنین نسبت غلظت آهن به ایندیم در محلول اول  $680$  به دست آمد که در محلول دوم به  $28$  کاهش یافت. بنابراین برای فرآیند استخراج حلالی محلول حاصل از لیچینگ رسوب بسیار مناسب تر است. زیرا با توجه مطالعات انجام شده در زمینه استخراج ایندیم و آهن سه ظرفیتی توسط  $\text{D}_2\text{EHPA}$  مشاهده شده است که محدوده pH استخراج ایندیم و آهن همپوشانی بسیاری دارند که حتی



a

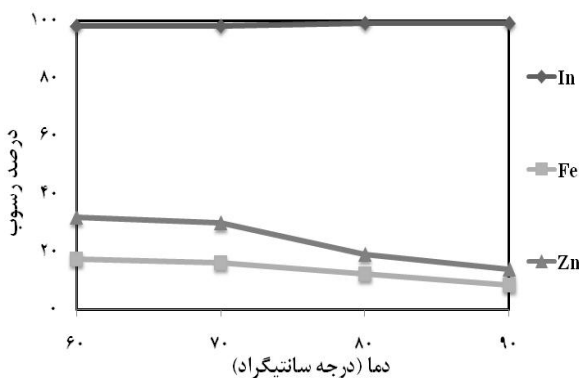


b



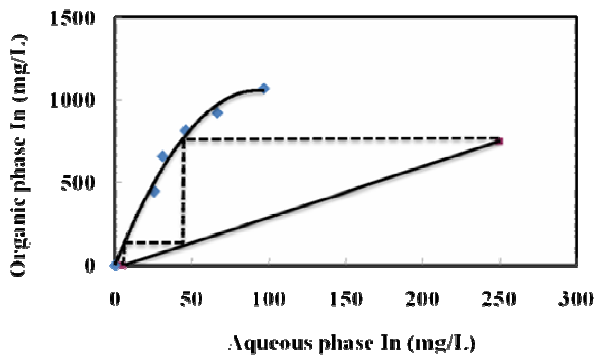
c

شکل ۵: تاثیر نوع عامل قلیایی و pH بر درصد رسوب ایندیم، آهن و روی (دمای  $90^\circ\text{C}$  و زمان  $10$  دقیقه).



شکل ۶: تاثیر دما بر درصد رسوب ایندیم، آهن و روی (عامل قلیایی آمونیاک،  $\text{pH}=6$  و زمان  $15$  دقیقه).

اسیدسولفوریک با هر غلظتی، آهن را از فاز آلی استفاده شده (D<sub>2</sub>EHPA رقیق شده در کروزین) استخراج نمی‌کند. جهت استریپ ایندیم از فاز آلی از محلول اسید سولفوریک با غلظت ۵ مولار و با دمای ۲۵°C استفاده شد. نسبت حجمی فاز آلی به آبی (O/A) ۴ و مدت زمان تماس دو فاز نیز ۵ دقیقه در نظر گرفته شد. در این شرایط آزمایشی، درصد استریپ ایندیم از فاز آلی ۸۲/۴۰٪ به دست آمد. نمودار مک‌کیب‌تیل نیز برای تعیین تعداد مراحل لازم برای استریپ کامل ایندیم از فاز آلی رسم شد. (با انجام آزمایش‌های تاثیر نسبت حجمی دو فاز بر درصد استریپ ایندیم از فاز آلی) که در شکل ۹ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با ۲ مرحله، استریپ ایندیم از فاز آلی کامل می‌شود [۱۰].



شکل ۸: نمودار مک‌کیب‌تیل برای تعیین تعداد مراحل استخراج ایندیم.

۳-۶- سمنتاسیون ایندیم به وسیله پودر روی جهت سمنتاسیون ایندیم با استفاده از پودر روی ابتدا pH محلول حاصل از استریپ فاز آلی به وسیله هیدرواکسید سدیم به سه رسانده شد و سپس فرآیند سمنتاسیون به وسیله پودر روی (با خلوص ۹۹/۹۵٪ و دانه‌بندی ۸۰٪ کوچکتر از ۹۴ میکرومتر) در دمای ۲۵°C و مدت زمان ۶ ساعت انجام شد. همچنین میزان مصرف پودر روی نیز ۱/۵ برابر نسبت استکیومتری با ایندیم در نظر گرفته شد. بازیابی ایندیم در این مرحله بیش از ۹۴/۵۰٪ و خلوص محصول به دست آمده بیش از ۹۴/۵ است [۱۰].

با بهینه‌سازی سایر عوامل موثر بر استخراج نیز نمی‌توان از استخراج آهن جلوگیری کرد. بنابراین لازم است غلظت آهن در محلول آبی را کاهش داد [۵].

جدول ۴: غلظت عناصر مختلف در محلول حاصل از لیچینگ رسوب

ترکیب	غلظت (g/l)	ترکیب	غلظت (g/l)
Zn	۲۱/۰۰	Cd	۰/۲۳
Fe	۶/۰۰	Pb	۰/۰۹
In	۰/۲۵	Ni	۰/۰۲
Cu	۰/۲۱	Co	۰/۰۱
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۲۶/۵۰	-	-

### ۳-۴- آزمایش‌های استخراج ایندیم

ایندیم را از محلول سولفات به وسیله محلول آلی با ترکیب ۳۰٪ وزنی استخراج‌کننده D<sub>2</sub>EHPA و ۷۰٪ وزنی رقیق‌کننده کروزین استخراج گردید. در حالیکه نسبت حجمی فاز آبی به فاز آلی (A/O) نیز ۳ در نظر گرفته شد. همچنین pH محلول آبی ۰/۸ و دمای آن ۲۵°C تنظیم شد. زمان تماس فاز آبی و آلی نیز ۵ دقیقه در نظر گرفته شد. در این شرایط درصد استخراج ایندیم و آهن به ترتیب ۹۳٪ و ۶/۹٪ به دست آمد و سایر یون‌های فلزی موجود در محلول مانند مس، کادمیوم، سرب، نیکل، کبالت و روی استخراج نشدند. برای تعیین تعداد مراحل تئوریک لازم برای استخراج کامل ایندیم نمودار مک‌کیب‌تیل رسم شده است که در شکل ۸ مشاهده می‌شود (با انجام آزمایش‌های تاثیر نسبت حجمی دو فاز بر درصد استخراج ایندیم از فاز آبی). همانگونه که در نمودار ۸ مشاهده می‌شود برای استخراج کامل ایندیم از محلول نیاز به حداقل دو مرحله استخراج از روبرو است [۱۰].

### ۳-۵- آزمایش‌های استریپ ایندیم از فاز آلی

جهت استخراج ایندیم از فاز آلی (استریپ) از محلول اسیدسولفوریک به جای محلول اسیدهیدروکلریک استفاده شد، زیرا اسیدهیدروکلریک با وجود آنکه در غلظت‌های برابر با اسیدسولفوریک درصد بیشتری از ایندیم را از فاز آلی استخراج می‌کند ولی همزمان با استخراج ایندیم مقداری از آهن موجود در محلول آلی را نیز استخراج می‌کند و در نتیجه محلولی از ایندیم با ناخالصی آهن به دست می‌آید که مناسب مرحله بعد (سمنتاسیون ایندیم با روی) نیست [۱۱]. در حالیکه محلول

اینندیم استخراج گردید و بارسم نمودار مک کیب تیل مشخص گردید برای استریپ کامل اینندیم از فاز آلی حداقل به ۲ مرحله استخراج از روبرو نیاز است.

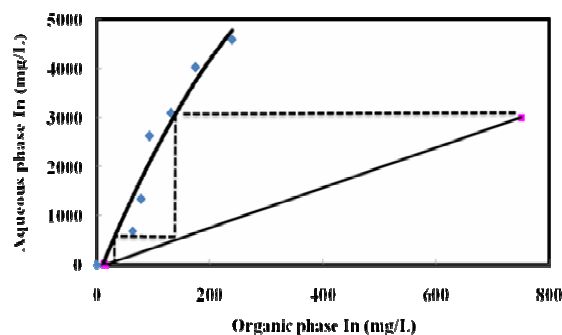
- برای سمناسیون اینندیم از محلول استریپ، pH محلول به ۳ رسانده شد و در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و زمان ۶ ساعت بیش از ۹۴/۵۰٪ اینندیم از محلول به وسیله پودر روی سمته شد و خلوص محصول به دست آمده بیش از ۹۴٪ است.
- بازیابی کلی اینندیم از پسماند لیچینگ روی، بیش از ۹۲٪ به دست آمد.

#### ۵- تقدیر و تشکر

از دانشگاه تربیت مدرس و پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای بخاطر فراهم کردن امکان این تحقیق و شرکت سرب و روی ایرانکوه اصفهان بخاطر در اختیار گذاشتن کنسانتره سولفید روی تقدیر و تشکر می‌شود.

#### منابع

- [1] Alfantazi, A.M; Moskalyk, R.R; 2003; "Processing of indium: a review", Minerals Engineering, Vol. 16, 687-694.
- [2] Pavia, A.P; 2001; "Recovery of indium from aqueous solutions by solvent extraction", Separation Science And Technology, Vol. 36, No. 7, 1395-1419.
- [3] Ke, Xu; 2007; "Study on the recovery of gallium from phosphorus flue dust by leaching with spent sulfuric acid solution and precipitation", Hydrometallurgy, Vol. 86, 172-177.
- [4] وقار، رامز؛ ۱۳۷۸؛ "هیدرومتالورژی"، انتشارات شرکت ملی صنایع مس ایران، چاپ اول.
- [5] Keishi tomii, Funabashi; Annaka Tusuchida, Hideyuki; 1981; "Solvent extraction recovery process for indium", US patent 4292284.
- [6] Shi-qing, Li; Mo-tang, Tang; Jing, He; 2006; "Extraction of indium from indium-zinc concentrates", Transactions of Nonferrous Metals. Society of China, Vol. 16, 1448-1554.
- [7] Çopur, Mehmet; Özmetin, Cengiz; Özmetin, Elif and Kocakerim, M. Muhtar; 2004; "Optimization study of the leaching of roasted zinc sulphide concentrate with sulphuric acid solutions", Chemical Engineering and Processing, Vol. 43, 1007-1014.



شکل ۹: نمودار مک کیب تیل برای تعیین تعداد مراحل استریپ اینندیم.

#### ۴- نتیجه گیری

- مقادیر بهینه عوامل موثر بر لیچینگ پسماند لیچینگ روی جهت بازیابی اینندیم و احیاء آهن شامل غلظت اولیه اسید سولفوریک، دما، زمان و مقدار سولفید سدیم به ترتیب ۱۰۰ گرم بر لیتر،  $90^{\circ}\text{C}$ ، سه ساعت و ۱/۵ برابر نسبت استکیومتری با آهن به دست آمد. در شرایط بهینه ۹۷٪ اینندیم موجود در پسماند حل شد و ۶۷٪ آهن موجود در محلول لیچ به صورت آهن دو ظرفیتی ظاهر شد.
- نظر به غلظت کم (۱۴ ppm) اینندیم و غلظت بسیار زیاد (۹/۵ گرم بر لیتر) آهن در محلول لیچینگ، لذا استخراج مستقیم اینندیم از محلول لیچینگ به وسیله استخراج کننده  $\text{D}_2\text{EHPA}$  امکان پذیر نبود. بنابراین جهت تهیه محلولی غلیظتر از اینندیم، سعی شد اینندیم از محلول لیچینگ حدالمقدور انتخابی رسوب داده شود و سپس با حل کردن رسوب به دست آمده محلولی مناسب فرآیند استخراج حلالی تهیه شود.
- با هدف بیان شده pH محلول لیچینگ به وسیله آمونیاک در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  به ۶ رسانده شد، پس از ۱۰ دقیقه رسوب اینندیم کامل شد و همراه آن ۶/۸۰٪ و ۱۲٪ آهن و روی موجود در محلول نیز رسوب کرد.
- رسوب به دست آمده با محلول اسیدسولفوریک گرم در مدت سه ساعت حل شد و اینندیم موجود در آن به وسیله فاز آلی که ترکیبی از  $\text{D}_2\text{EHPA}$  (۳۰٪ وزنی) و کروزین (۷۰٪ وزنی) بود استخراج شد. در یک مرحله استخراج ۹۳٪ اینندیم به همراه ۶/۹٪ آهن موجود در محلول استخراج گردید.
- با رسم نمودار مک کیب تیل مشخص گردید، برای استخراج کامل اینندیم حداقل به دو مرحله استخراج از روبرو نیاز است.
- برای استریپ انتخابی اینندیم از فاز آلی، از محلول ۵ مولار اسیدسولفوریک استفاده شد. در یک مرحله استریپ ۸۲/۴۰٪



[۱۰] کلینی، سید محمد جواد؛ مهرپویا، حسین؛ صابریان، کمال؛ عبداللهی، محمود؛ ۱۳۸۸، "استحصال فلز ایندیم از محلول سولفات" علوم و مهندسی جداسازی، جلد اول، ش دوم، ص ۱-۱۳.

[11] Fortes, M.C.B; Martins, A.H; Benedetto, J.S; 2003; "*Indium recovery from acidic aqueous solutions by solvent extraction with D2EHPA: a statistical approach to the experimental design*", Brazilian Journal Of Chemical Engineerin, Vol 20, No 2.

[۸] کلینی، سید محمد جواد؛ صابریان، کمال؛ عبداللهی، محمود؛ مهرپویا، حسین؛ ۱۳۸۷ "لیچینگ انتخابی روی و ایندیم از کنسانتره تشویه شده سولفید روی" دومین کنفرانس مهندسی معدن، ایران.

[9] Koleini, S. M. J; Saberian, K; Abdolahi, M. and Mehrpouya, H; 2008; "*Optimization of effective parameters in roasting process of zinc sulfide concentrate*", Mineral processing technology conference Indian (MPT).

#### پی‌نوشت

<sup>1</sup> Sandog

<sup>2</sup> Fluka

