نشریه علوم و مهندسی جداسازی
دوره اول، شماره دوم، سال ۱۳۸۸، صفحه ۱ تا ۱۳

Journal of Separation Science and Engineering
Vol. 1, No. 2, 2010, pp. 1-13

استحصال فلز ایندیم از محلول سولفاته

سید محمد جواد کلینی[۱*]، حسین مهرپویا[۲]، کمال صابریان[۳]، محمود عبداللهی[۴]

۱. استادیار گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس (Koleini@modares.ac.ir)*
۲. کارشناس ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس
۳. استادیار گروه مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای
۴. دانشیار گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله :
دریافت ۲ تیر ۱۳۸۸
دریافت پس از اصلاحات ۱۵ مهر ۱۳۸۸
پذیرش نهایی ۳۰ مهر ۱۳۸۸

کلمات کلیدی :
ایندیم
استخراج حلالی
استریپ
سمنتاسیون

چکیده

در این مطالعه، فرآیندهای استخراج حلالی و سمنتاسیون ایندیم جهت بازیابی ایندیم از محلول سولفاته مورد مطالعه قرار گرفته است. در مرحله استخراج ایندیم، مقادیر بهینه عوامل موثر شامل pH محلول آبی، زمان تماس بین فازها، غلظت استخراج کننده در فاز آلی و نسبت حجمی فاز آبی به آلی به ترتیب ۰/۸، ۵ دقیقه، ۳۰٪ وزنی D_2EHPA در فاز آلی و ۳ به دست آمد. در مرحله استریپینگ، اسید سولفوریک به عنوان عامل استریپ انتخاب شد و مقادیر بهینه پارامترهای عوامل موثر شامل غلظت ۵ مولار اسید سولفوریک، زمان تماس ۵ دقیقه و نسبت حجمی فاز آلی به آبی ۴ به دست آمد. فرآیند سمنتاسیون ایندیم از محلول استریپینگ با پودر روی انجام شده است. مقادیر بهینه عوامل موثر بر فرآیند سمنتاسیون شامل: مقدار پودر روی ۲ برابر نسبت استکیومتری با ایندیم، زمان ۶ ساعت، دما ۲۵°C و pH محلول ۳ به دست آمد. بازیابی کل ایندیم حداقل ۹۰٪ بدست آمد.

* عهده دار مکاتبات

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

ایندیم یکی از فلزات بسیار مهم در صنایع الکترونیک و هسته‌ای است که کاربرد آن روز به روز افزایش می‌یابد. مهمترین کاربرد ایندیم تهیه فیلم‌های نازک حاوی ایندیم است که در تولید LCD ها، صفحه نمایش‌های کامپیوترهای خانگی، لپ‌تاپ‌ها و وسایل الکترونیکی پخش‌کننده لوح‌های فشرده به کار می‌رود [۱]. ایندیم معمولاً به همراه کانه‌های فلزی مهم مخصوصاً کانه‌های سولفیدی شامل روی (اسفالریت)، سرب (گالن)، مس (پلی‌متالیک)، و قلع (کاسیتریت و استانیت) ظاهر می‌شود. در این میان اسفالریت مهمترین کانه حاوی ایندیم است. تولید صنعتی ایندیم معمولاً به صورت محصول جانبی از فرآیند لیچینگ روی است [۲]. در مرحله حذف آهن از محلول لیچینگ روی ایندیم در رسوب جاروسیت تجمع می‌یابد. برای بازیابی ایندیم از رسوب جاروسیت لازم است تا رسوب جاروسیت با محلول اسید سولفوریک غلیظ و داغ حل شود و سپس ایندیم از محلول لیچینگ به وسیله استخراج‌کننده D_2EHPA استخراج می‌شود و پس از استریپ ایندیم از فاز آلی، به وسیله پودر روی سمنتاسیون می‌شود [۳]. بنابراین ایندیم را می‌توان از محلول لیچینگ روی با استفاده از روش‌های استخراج حلالی و سمنتاسیون استحصال نمود.

مطالعات زیادی بروی فرآیند استخراج حلالی ایندیم صورت گرفته است. پاویا (Pavia) استخراج کننده‌های ایندیم را بر اساس نوع مکانسیم استخراج از محلول آبی به سه دسته استخراج‌کننده‌های اسیدی، چلات اسیدی و انحلالی تقسیم‌بندی کرد[۲]. محققین برای استخراج ایندیم و جدایش آن از سایر یونها، از استخراج‌کننده‌های مختلفی شامل Cyanex925، Cyanex923، Cyanex301 و Lix973N استفاده کردند[۴، ۵، ۶، ۷، ۸]. اما در این میان تنها استخراج‌کننده‌ای که در صنایع برای بازیابی ایندیم به کار می‌رود D2EHPA است [۳]. تومی (Tommi) نشان داد که با تنظیم دقیق اسیدیته محلول می‌توان ایندیم را به صورت انتخابی از آهن به وسیله D_2EHPA استخراج کرد [۹]. همچنین اثر نوع رقیق‌کننده بر استخراج ایندیم به وسیله D_2EHPA مورد مطالعه قرار گرفته است و مشاهده گردید که رقیق‌کننده‌های آلیفاتیک مثل کروزین سبب دیمریزاسیون و پلی‌مریزاسیون D_2EHPA نمی‌شوند، بنابراین ظرفیت استخراج یون‌ها را توسط D_2EHPA کاهش نمی‌دهند [۱۰].

فرآیند استریپ ایندیم از D_2EHPA نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. معمولاً برای استریپ ایندیم از D_2EHPA از محلول اسید سولفوریک یا اسید هیدروکلریک استفاده می‌شود که انتخاب نوع عامل استریپ بستگی به سایر یون‌های موجود در محلول آلی دارد که همراه ایندیم توسط فاز آلی استخراج شده‌اند[۲،۱۰].

فرآیند الکتروشیمیایی سمنتاسیون، یکی از روش‌های شناخته شده در هیدرومتاورژی جهت بازیابی یون‌های فلزی از محلول و یا حذف یون‌های سمی یا مزاحم از محلول‌ها می‌باشد [۱۱]. در فرآیند تولید روی جهت حذف و بازیابی یون‌های نیکل و کادمیوم از محلول سولفات روی از روش سمنتاسیون با پودر روی استفاده می‌شود [۱۲]. همچنین در کارخانه‌های کوچک لیچینگ کانی‌های اکسیده مس، جهت بازیابی مس از محلول سولفات مس از روش سمنتاسیون با آهن استفاده می‌شود [۱۱]. با گسترش تکنولوژی بازیابی فلزات از منابع ثانویه، روش سمنتاسیون در بازیابی ایندیم، نیکل، کبالت، قلع و سرب به کار می‌رود [۱۳،۱۴].

در فرآیند بازیابی ایندیم، آخرین مرحله، سمنتاسیون ایندیم از محلول استریپینگ فاز آلی است. سمنتاسیون ایندیم معمولا با روی یا آلومینیوم انجام می‌گیرد، که امروزه روی کاربرد بسیار بیشتری نسبت به آلومینیوم جهت سمنتاسیون ایندیم دارد [۱]. در این مطالعه از پودر روی جهت سمنتاسیون ایندیم استفاده شده است.

هدف از مطالعه حاضر تعیین شرایط بهینه برای

عوامل موثر بر فرآیند استخراج حلالی ایندیم از محلول سولفاته توسط استخراج‌کننده D_2EHPA و کروزین به عنوان رقیق‌کننده و سپس تعیین شرایط بهینه برای عوامل موثر بر فرآیند سمنتاسیون ایندیم با پودر روی از محلول استریپ است. ابتدا عوامل موثر بر فرآیند استخراج ایندیم از محلول لیچینگ شامل غلظت استخراج‌کننده در فاز آلی (C)، زمان تماس بین فاز آبی و فاز آلی (t)، pH محلول آبی (pH) و نسبت حجمی فاز آبی به آلی (A/O) با هدف بیشینه نمودن فاکتور جدایش ایندیم و آهن بهینه‌سازی می‌گردند. سه عامل C، t و pH به روش طراحی آزمایش تاگوچی بهینه‌سازی می‌شوند و سپس عامل A/O به روش تغییر یک عامل مورد بررسی قرار می‌گیرد. در مرحله دوم نیز عوامل موثر بر فرآیند استریپ ایندیم از فاز آلی شامل نوع و غلظت اسید، زمان تماس دو فاز و نسبت حجمی فاز آلی به آبی (O/A) مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. همچنین دیاگرام مک‌کیب‌تیل جهت تعیین تعداد مراحل لازم برای استخراج و استریپ کامل ایندیم رسم خواهد شد. در مرحله سوم هدف، تعیین شرایط بهینه برای عوامل موثر بر فرآیند سمنتاسیون ایندیم با پودر روی است. برای نیل به این هدف عوامل موثر بر فرآیند سمنتاسیون ایندیم به وسیله پودر روی شامل pH محلول، دمای محلول، زمان فرآیند و مقدار پودر روی هر کدام در ۴ سطح مورد مطالعه و به روش طراحی آزمایش‌های تاگوچی بهینه‌سازی شدند.

۲- مبانی تئوری

۲-۱- فرآیند استخراج حلالی

دی اتیل هگزیل فسفریک اسید (D_2EHPA) از استخراج‌کننده‌های استر اسیدی است که مکانسیم استخراج یون‌ها توسط این استخراج‌کننده از محلول آبی، مکانیسم تبادل کاتیونی است. همچنین معمولاً برای استریپ از D_2EHPA نیاز به محلول اسیدی غلیظ است [۱۵]. در معادله (۱) واکنش استخراج یون‌های سه ظرفیتی توسط D_2EHPA ارائه شده است. در معادله (۱) HA معرف جزء استخراج کننده و aq و o به ترتیب معرف فاز آبی و آلی است [۱۵].

$$M^{3+}_{aq} + \tfrac{3}{2}(HA)_{2,o} = MA_{3,o} + 3H^{+}_{aq} \qquad (۱)$$

روش محاسبه فاکتور جدایش (β) ایندیم و آهن نیز در معادله (۲) ارائه شده است. D_{In} و D_{Fe} به ترتیب ضریب توزیع ایندیم و آهن هستند [۱۵].

$$\beta = Separation\ factor = \frac{D_{In}}{D_{Fe}} \qquad (۲)$$

۲-۲- فرآیند سمنتاسیون

فرآیند سمنتاسیون ایندیم توسط روی در معادله (۳) ارائه شده است [۱].

$$2In^{3+} + 3Zn \rightarrow 3Zn^{2+} + 2In \qquad (۳)$$

واکنش بدلیل اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی موجود بین ایندیم و روی رخ می‌دهد. روی با پتانسیل مثبت بیشتر وارد محلول شده (اکسایش) و جانشین ایندیم با پتانسیل مثبت کمتر می‌شود و ایندیم با پتانسیل مثبت کمتر به صورت فلزی رسوب می‌کند[۱۶]. در جدول (۱) پتانسیل واکنش روی و ایندیم ارائه شده است. رابطه بین تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) و پتانسیل استاندارد احیاء (E°) یک واکنش الکتروشیمیایی در معادله (۴) ارائه شده است که Z تعداد الکترون انتقال یافته و F ثابت فاراده می‌باشد[۱۶].

$$\Delta G^\circ = -ZFE^\circ \qquad (۴)$$

جدول (۱): سری‌های الکتروشیمیایی پتانسیل استاندارد احیاء[۱۴]

Half reaction	E° (V)	ΔG° (Kcal)
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0.762	-35.19
$In^{3+} + 3e \rightarrow In$	0.335	-46.35

$$E^{\circ}_{cell} = 0.335 - (-0.763) = 1.098 \quad (۵)$$

$$\Delta G^{\circ} = -ZFE^{\circ} = -2*96500*1.098 = -211914 J/mol \quad (۶)$$

$$\Delta G^{\circ} = -211914 : (4.18*1000) = -50.70 Kcal/mol \quad (۷)$$

با توجه به اینکه انرژی آزاد گیبس منفی است واکنش به صورت خود به خودی پیش خواهد رفت.

۳- مواد و روش‌ها

۳-۱- مواد

محلول سولفاته حاوی ایندیم که برای آزمایش‌های استخراج استفاده شده است از محلول لیچینگ پسماند لیچینگ خنثی کنسانتره تشویه شده سولفید روی معدن ایرانکوه اصفهان تامین شده است [۱۷،۱۸]. ترکیب شیمیایی محلول حاوی ایندیم در جدول (۲) ارائه شده است.

استخراج کننده دی اتیل هگزیل فسفریک اسید (D_2EHPA) از شرکت مواد شیمیایی ساندوگ (Sandog) چین تهیه شده است. کروزین نیز از شرکت فلوکا (Fluka) تامین شد. همچنین از پودر روی صنعتی با خلوص ۹۹/۹۵٪ جهت سمنتاسیون ایندیم استفاده شد.

جدول (۲): ترکیب شیمیایی محلول حاوی ایندیم

Species	C (g/L)	Species	C (g/L)
Zn	21.00	Cd	0.23
Fe	6.00	Pb	0.09
In	0.25	Ni	0.02
Cu	0.21	Co	0.01
H_2SO_4	26.50	-	-

۳-۲- روش انجام آزمایش‌ها

۳-۲-۱- آزمایش‌های استخراج حلالی

آزمایش‌های استخراج‌حلالی به وسیله یک هات‌پلیت مجهز به دماسنج دیجیتالی و همزن مغناطیسی انجام گرفت. آزمایش‌ها در دمای ۲۵±۲°C و در یک بشر ۵۰cc انجام شد. در آزمایش‌های استخراج pH محلول آبی به وسیله یک pH متر دیجیتالی مدل HANNA اندازه‌گیری می‌شد. 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 به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل VARIAN AA240 اندازه گیری می‌شد و به روش موازنه جرم غلظت عناصر در فاز آلی نیز محاسبه می‌شد.

۳-۲-۲- آزمایش‌های سمنتاسیون

جهت انجام آزمایشهای سمنتاسیون ایندیم با پودر روی، ۵۰cc محلول حاوی ایندیم را در یک بشر ۱۰۰cc ریخته و pH آن به وسیله هیدرواکسیدسدیم (NaOH) به میزان مورد نظر رسانده شد. پس از تنظیم pH دمای محلول به وسیله هات‌پلیت به دمای مورد نظر رسانده شد. مقدار پودر روی مورد نظر نیز به محلول اضافه گردید و آزمایش‌ها در مدت زمان مورد نظر انجام گرفت. پس از اتمام زمان آزمایش، محلول مورد آنالیز ایندیم قرار گرفته و به روش موازنه جرم درصد سمنتاسیون ایندیم محاسبه می‌گردید.

۴- ارائه نتایج و تحلیل یافته ها

۴-۱- آزمایش‌های استخراج حلالی

۴-۱-۱- آزمایش های استخراج

در این مرحله ابتدا سه عامل غلظت استخراج‌کننده در فاز آلی (C)، زمان تماس بین فاز آبی و آلی (t) و pH محلول آبی(pH) به روش طراحی آزمایش تاگوچی با هدف بیشینه نمودن فاکتور جدایش ایندیم و آهن بهینه‌سازی می‌شوند و سپس عامل موثر نسبت حجمی فاز آبی به آلی (A/O) مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

- **طراحی آزمایش‌ها**

روش تاگوچی یک تکنیک توانمند برای افزایش کارایی فرایندها است. در این مرحله سه عامل C، t و pH هر کدام در سه سطح به روش تاگوچی مورد بررسی قرار خواهند گرفت. در روش فول فاکتوریل (Full factorial) در بررسی سه عامل هر کدام در سه سطح تعداد آزمایش‌ها 3^3 معادل ۲۷ تا است اما در روش تاگوچی به ۹ آزمایش کاهش می‌یابد که از مزایای روش تاگوچی همین کاهش تعداد آزمایش‌ها و کاهش هزینه‌ها است

[۱۹،۲۰]. سطوح سه پارامتر مورد بررسی در جدول (۳) ارائه شده است. در جدول (۴) مقادیر پارامترها در هر آزمایش به همراه نتایج متوسط درصد استخراج ایندیم و آهن و فاکتور جدایش ارائه شده است.

جدول (۳): سطوح پارامترهای مورد بررسی در آزمایش‌ها

Parameter	L_1	L_2	L_3
pH	0.4	0.8	1.2
C [$W_{\%}$]	10	20	30
t [min]	5	7.5	10

هدف از آنالیز تاگوچی در این مطالعه این است تا تاثیر هر پارامتر بر روی فاکتور جدایش ایندیم و آهن بررسی شود و همچنین مقادیر بهینه هر پارامتر جهت دستیابی به بالاترین فاکتور جدایش تعیین شود. آزمایش ها با دو بار تکرار انجام گرفت و برای آنالیز داده‌ها از روش تحلیل واریانس (ANOVA) در نرم افزار صفحه گسترده EXCEL استفاده شد. نتایج تحلیل واریانس فاکتور جدایش ایندیم و آهن در جدول (۵) ارائه شده است.

در شکل (۱) تاثیر سه پارامتر C، t و pH بر روی فاکتور جدایش ایندیم و آهن ارائه شده است. همانگونه که در شکل (۱) و جدول (۵) مشاهده می‌شود به ترتیب زمان تماس دو فاز، pH محلول آبی و غلظت استخراج‌کننده در فاز آلی بیشترین تاثیر را بر روی فاکتور جدایش ایندیم و آهن داشته است. در جدول (۶) مقادیر بهینه سه پارامتر بررسی شده برای رسیدن به بالاترین فاکتور جدایش ایندیم و آهن ارائه شده است.

با توجه به آنکه مقدار نسبت واریانس استاندارد (F_{Table}) با درجه آزادی ۱ و واریانس خطا ۲ در سطح اعتماد ۹۰٪ برابر ۸/۵۲ است و تقریبا برابر نسبت واریانس بدست آمده برای پارامتر C است، و از نسبت واریانس به دست آمده برای عوامل pH و t کوچکتر است لذا می‌توان نتیجه گرفت که عوامل pH، C و t تاثیر با معنی بر فاکتور جدایش ایندیم و آهن دارند و نیاز به ادغام‌سازی پارامترها نیست.

با توجه به عوامل دارای تاثیر بارز بر فاکتور جدایش ایندیم و آهن (t، pH و C)، ماکزیمم فاکتور جدایش ایندیم و آهن و دامنه اطمینان پاسخ، با شرایط بهینه بدست آمده محاسبه می‌گردد که این مقدار در زیر آمده است.

$$Y_{opt} = ۱۰۴/۶ \pm ۲۱/۳۸ \qquad (۸)$$

با انجام آزمایش تایید، میزان استخراج ایندیم و آهن در شرایط بهینه مقدار ۹۱ و ۸/۵ درصد بدست آمد و فاکتور جدایش ایندیم و آهن ۱۰۸/۸۴ محاسبه گردید که در محدوده محاسبه شده برای پاسخ قرار دارد و نتایج آماری را تایید می‌کند.

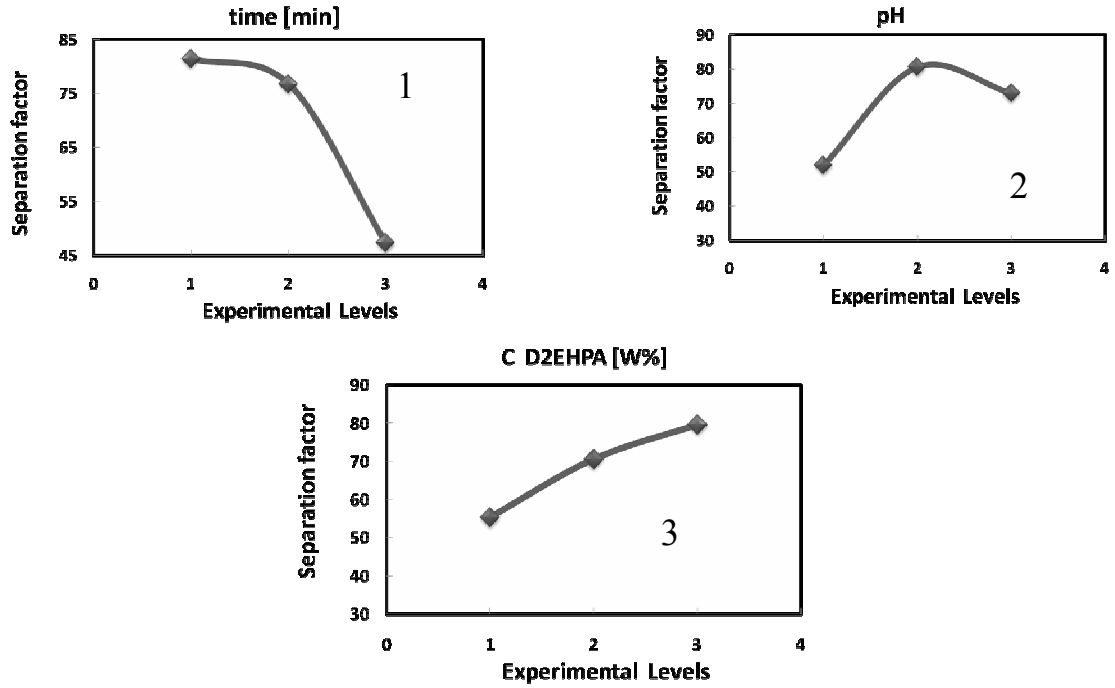
جدول (۴): مقادیر پارامترها در آزمایش ها و نتایج آزمایش‌ها

No	Parameters pH	C [W%]	t [min]	In [%]	Fe [%]	β (In/Fe)
1	0.4	10	5	81.30	7.47	53.84
2	0.4	20	7.5	85.40	8.25	65.00
3	0.4	30	10	87.87	16.37	37.01
4	0.8	10	7.5	86.29	8.17	70.72
5	0.8	20	10	92.72	16.68	63.64
6	0.8	30	5	91.33	8.93	107.32
7	1.5	10	10	89.68	17.36	41.37
8	1.5	20	5	90.10	9.85	83.19
9	1.5	30	7.5	95.24	17.45	94.52

جدول (۵): نتایج تحلیل واریانس داده های آزمایش های استخراج*

parameters	f	S	V	S'	F	P [%]
pH	2	1319.71	659.85	1212.46	12.31	27.66
T	2	2050.43	1025.21	1943.19	19.12	44.33
C	2	906.80	453.04	798.84	8.45	18.22
Error	2	107.24	53.62	428.97	-	9.79
Total	8	4383.46	-	-	-	100

* در جدول (۵) f، S، V، S' و F به ترتیب معرف درجه آزادی، مجموع مربعات، میانگین مربعات، مجموع مربعات خالص و نسبت واریانس هستند [۱۲].



شکل (۱): تاثیر ۱: زمان تماس دو فاز ، ۲: pH و ۳: غلظت استخراج‌کننده در فاز آلی بر فاکتور جدایش ایندیم و آهن.

جدول (۶): مقادیر بهینه پارامترهای موثر بر فاکتور جدایش

Parameters	Optimum value
pH	0.80
t (min)	5
C [W%]	30

- **بررسی تاثیر نسبت حجمی فاز آبی به فاز آلی بر روی فاکتور جدایش ایندیم و آهن**

نتایج بررسی تاثیر نسبت حجمی فاز آبی به فاز آلی بر روی فاکتور جدایش ایندیم و آهن در جدول (۷) ارائه شده است. همانگونه که در جدول (۷) مشاهده می‌شود با افزایش نسبت A/O فاکتور جدایش ایندیم و آهن کاهش یافته است. بنابراین بالاترین فاکتور جدایش ایندیم و آهن هنگامی به دست می‌آید که حجم فاز آبی و آلی برابر باشد. نکته دیگری که در انتخاب نسبت حجمی دو فاز باید به آن توجه شود تغلیظ محلول حاوی ایندیم است (با توجه به اینکه فرآیند بعد از مرحله استخراج حلالی جهت بازیابی ایندیم، فرآیند سمنتاسیون است، برای آنکه فرآیند سمنتاسیون از کارایی بالایی برخوردار باشد لازم است محلول حاوی ایندیم به قدر کافی غلیظ باشد [۹] که برای رسیدن به این هدف لازم است نسبت حجمی دو فاز را افزایش داد. با توجه به مطالب بیان شده و مقدار فاکتور جدایش مناسب هنگامی که A/O برابر ۳ است این مقدار به عنوان مقدار بهینه نسبت حجمی دو فاز در نظر گرفته می‌شود.

در جدول (۸) ترکیب شیمیایی محلول آبی پس از یک مرحله استخراج (رافینیت) ارائه شده است. با مقایسه ترکیب محلول آبی قبل و بعد از فرآیند استخراج مشاهده می‌شود که یون‌های مس، روی، کادمیم، نیکل، کبالت و سرب در این شرایط آزمایش اصلاً استخراج نشده‌اند.

جدول (۷): شرایط و نتایج آزمایش‌های بررسی تاثیر نسبت حجمی فاز آبی و آلی

A/O	In [%]	Fe [%]	β (In/Fe)
1	91.00	8.50	108.84
2	89.80	8.10	99.89
3	87.60	6.90	95.32
4	81.60	6.50	63.79
5	73.50	5.80	45.05
7	61.20	4.90	30.61

جدول (۸): ترکیب شیمیایی محلول حاوی ایندیم پس از یک مرحله استخراج

C (g/L)	Species	C (g/L)	Species
0.23	Cd	21.00	Zn
0.09	Pb	5.59	Fe
0.02	Ni	0.03	In
0.01	Co	0.21	Cu

دیاگرام مک‌کیب‌تیل نیز برای تعیین تعداد مراحل تئوریکی لازم جهت استخراج کامل ایندیم از محلول آبی رسم شد که در شکل (۲) ارائه شده است. همانگونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود در شرایط بهینه به دست آمده برای فرآیند استخراج، حداقل به دو مرحله استخراج از روبرو نیاز است تا ایندیم به طور کامل از محلول آبی استخراج شود.

۴-۱-۲- آزمایش های استریپ ایندیم از فاز آلی

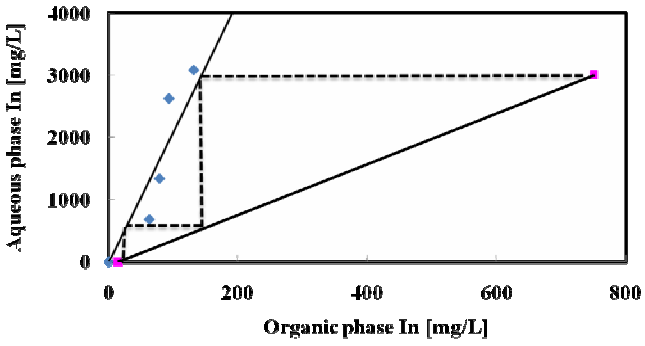
همانگونه که در بخش مقدمه بیان شد جهت استریپ ایندیم از فاز آلی (استخراج‌کننده D_2EHPA که با کروزین رقیق شده است) معمولاً از محلول اسید هیدروکلریک و یا اسید سولفوریک استفاده می شود. هدف از این مرحله تعیین شرایط بهینه برای دستیابی به بالاترین درصد استریپ ایندیم و در عین حال استریپ کاملاً انتخابی ایندیم از آهن است. علت اهمیت استریپ انتخابی ایندیم از آهن نیز در این است که جهت استحصال ایندیم از محلول استریپ از روش سمنتاسیون با روی استفاده می‌شود و پتانسیل اکسایش-کاهش ایندیم و آهن از روی کمتر است. بنابراین در فرآیند سمنتاسیون، آهن همراه ایندیم رسوب می‌کند که سبب کاهش عیار محصول نهایی فرایند سمنتاسیون خواهد شد.

در این مرحله عوامل موثر بر فرآیند استریپ ایندیم شامل نوع و غلظت محلول اسیدی، زمان تماس دو فاز و نسبت حجمی فاز آلی به آبی (O/A) مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

- **بررسی تاثیر نوع و غلظت محلول اسیدی بر استریپ ایندیم از فاز آلی**

آزمایش‌های بررسی تاثیر نوع و غلظت اسید بر استریپ انتخابی ایندیم از آهن با اسیدهیدروکلریک و اسیدسولفوریک در غلظت‌های مختلف انجام گرفت که نتایج این آزمایش‌ها در جداول (۸) و (۹) ارائه شده است. در این آزمایش‌ها زمان تماس فاز آلی و آبی ۵ دقیقه و نسبت حجمی فاز آبی و آلی نیز برابر ۱ در نظر گرفته شده است.

همانگونه که در جدول (۹) مشاهده می‌شود در غلظت‌های کم اسیدهیدروکلریک، درصد استریپ ایندیم از فاز آلی کم است و درعین حال آهن نیز بازیابی نمی‌شود. ولی با افزایش غلظت اسیدهیدروکلریک درصد بازیابی ایندیم افزایش یافته و همراه آن آهن نیز استریپ می‌شود. بنابراین به نظر می‌رسد اسیدهیدروکلریک برای استریپ ایندیم مناسب نیست.



شکل(۲): دیاگرام مک کیب تیل فرآیند استخرج ایندیم از محلول سولفاته

همانگونه که در جدول (۱۰) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اسیدسولفوریک درصد استریپ ایندیم از فاز آلی افزایش یافته است ولی اصلاً آهن از فاز آلی بازیابی نشده است. بنابراین اسیدسولفوریک به عنوان عامل استریپ ایندیم از فاز آلی انتخاب می‌شود. همچنین با توجه به اینکه بالاترین درصد استریپ ایندیم در غلظت ۵ مولار اسید سولفوریک به دست آمد این مقدار را به عنوان مقدار بهینه غلظت اسید سولفوریک در نظر می‌گیریم (با توجه به اینکه در مرحله سمنتاسیون نیاز به خنثی‌سازی محلول است بنابراین افزایش غلظت محلول اسیدی از لحاظ اقتصادی مناسب نیست).

جدول (۹): نتایج آزمایش‌های بررسی تاثیر غلظت اسیدهیدروکلریک بر استریپینگ ایندیم و آهن

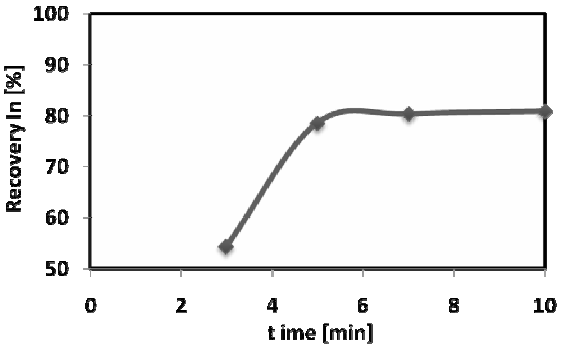
C_{H2SO4} [M]	In [%]	Fe [%]
0.10	7.60	0.00
0.30	25.40	0.00
0.50	38.60	0.00
1	54.30	5.00
3	81.70	8.50
5	94.30	55.00

جدول (۱۰): نتایج آزمایش‌های بررسی تاثیر غلظت اسیدسولفوریک بر استریپینگ ایندیم و آهن

C_{H2SO4} [M]	In [%]	Fe [%]
0.10	9.50	0.00
0.30	23.66	0.00
0.50	34.70	0.00
1	4.80	0.00
3	78.60	0.00
5	91.50	0.00

- **بررسی تاثیر زمان تماس دو فاز بر درصد استریپ ایندیم**

نتایج آزمایش‌های بررسی تاثیر زمان تماس دو فاز بر درصد استریپ ایندیم در شکل (۳) ارائه شده است. همانگونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس از ۳ دقیقه به ۵ دقیقه درصد استریپ ایندیم افزایش یافته است ولی افزایش زمان تماس بیش از ۵ دقیقه تاثیری بر استریپ ایندیم نداشته است. بنابراین زمان تماس ۵ دقیقه را به عنوان مقدار بهینه زمان تماس دو فاز در نظر گرفته می‌شود. در این شرایط درصد استریپ ایندیم از فاز آلی ۹۱/۵ ٪ به دست آمد.

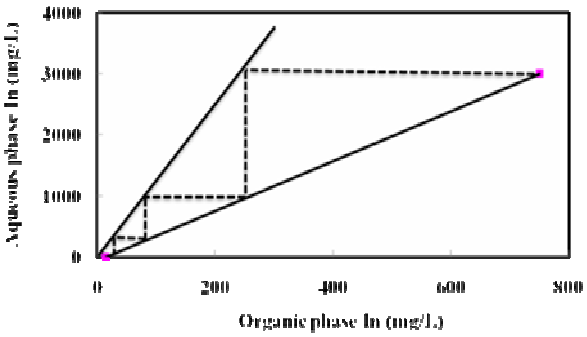


شکل (۳): تاثیر زمان تماس دو فاز بر استریپ ایندیم از فاز آلی (غلظت محلول اسید سولفوریک ۵ مولار و حجم فاز آبی و آلی برابر).

- **بررسی تاثیر نسبت حجمی فاز آلی به فاز آبی بر درصد استریپ ایندیم**

نتایج آزمایش‌های بررسی تاثیر نسبت حجمی فاز آلی به فاز آبی بر استریپ ایندیم در جدول (۱۱) ارائه شده است. همانگونه که در جدول (۱۱) مشاهده می‌شود با افزایش O/A درصد استریپ ایندیم کاهش یافته است. بنابراین بالاترین درصد استریپ ایندیم هنگامی به دست می‌آید که حجم فاز آبی و آلی برابر باشد. اما نکته‌ای که در انتخاب مقدار بهینه O/A باید به آن توجه کرد تغلیظ محلول حاوی ایندیم برای فرآیند سمنتاسیون است. بنابراین با توجه به درصد استریپ مناسب ایندیم هنگامیکه O/A برابر ۴ است و با هدف تغلیظ محلول ایندیم نسبت ۴ را به عنوان مقدار بهینه نسبت حجمی فاز آلی به آبی در نظر گرفته می‌شود.

دیاگرام مک‌کیب‌تیل نیز برای تعیین تعداد مراحل تئوریکی لازم جهت استریپ کامل ایندیم از محلول آلی رسم شده است که در شکل (۴) ارائه شده است. همانگونه که در شکل (۴) مشاهده می‌شود در شرایط بهینه به دست آمده برای فرآیند استریپ، حداقل به سه مرحله استریپ از روبرو نیاز است تا ایندیم به طور کامل از محلول آلی استریپ شود.



شکل(۴): دیاگرام مک‌کیب‌تیل فرآیند استریپ ایندیم از فاز آلی.

جدول (۱۱): نتایج آزمایش های بررسی نسبت حجمی فاز آلی به فاز آبی (O/A) بر استریپ ایندیم

No	O/A	In [%]
1	1	91.50
2	2	89.40
3	4	87.50
4	5	82.40
5	7	76.60
6	9	68.00

۴-۲- فرآیند سمنتاسیون

در این مرحله چهار عامل اسیدیته محلول سولفاته (pH)، زمان فرآیند (t)، دمای محلول (T) و میزان پودر روی (Z) به روش طراحی آزمایش تاگوچی با هدف بیشینه نمودن درصد سمنتاسیون ایندیم بهینه‌سازی می‌شوند.

پودر روی مصرفی در این مرحله دارای D_{80} معادل ۹۴ میکرون بود (۸۰٪ پودر روی از سرندی که دهانه آن معادل ۹۴ میکرون است عبور کرده است) و همچنین میزان دور همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. سطوح چهار پارامتر مورد بررسی در جدول (۱۲) ارائه شده است. در جدول (۱۳) مقادیر پارامترها در هر آزمایش به همراه نتایج متوسط درصد سمنتاسیون ایندیم ارائه شده است.

جدول (۱۲): عوامل و سطوح مختلف هر یک

Parameter	Levels			
	1	2	3	4
pH	1.5	2	2.5	3
t (h)	1	2	4	6
T (°C)	25	35	45	55
Z (Zn/In)	1	1.2	1.5	3

جدول (۱۳): آرایه L_{16} مورد استفاده و نتایج آزمایش‌ها

No	pH	T [°C]	t [h]	Z [Zn/In]	In [%]
1	1.5	25	1	1	46.59
2	1.5	35	2	1.2	45.00
3	1.5	45	4	1.5	52.87
4	1.5	55	6	2	72.13
5	2	25	2	1.5	68.41
6	2	35	1	2	62.22
7	2	45	6	1	75.52
8	2	55	4	1.2	59.75
9	2.5	25	4	2	90.06
10	2.5	35	6	1.5	79.21
11	2.5	45	1	1.2	69.20
12	2.5	55	2	1	70.89
13	3	25	6	1.2	89.03
14	3	35	4	1	64.74
15	3	45	2	2	83.04
16	3	55	1	1.5	75.31

در جدول (۱۴) نتایج تحلیل واریانس برای داده‌های سمنتاسیون ایندیم ارائه شده است. با توجه به آنکه مقدار نسبت واریانس استاندارد (F_{Table}) با درجه آزادی ۱ و واریانس خطا ۳ در سطح اعتماد ۹۵٪ که برابر ۱۰/۱۲۸ است از نسبت واریانس بدست آمده برای همه پارامترها کوچک‌تر است، لذا می‌توان نتیجه گرفت که تمام عوامل، تاثیر با معنی بر مقدار بازیابی ایندیم دارند.

در جدول (۱۵) مقادیر بهینه چهار پارامتر بررسی شده برای رسیدن به بالاترین درصد بازیابی ایندیم از محلول ارائه شده است. با توجه به شرایط بهینه بدست آمده در جدول (۱۵)، ملاحظه می‌شود که آزمایشی با شرایط فوق انجام نشده است. لذا با توجه به عوامل دارای تاثیر بارز بر بازیابی ایندیم، بیشترین بازیابی ایندیم و دامنه اطمینان پاسخ، در مقیاس دسی‌بل و با شرایط بهینه بدست آمده محاسبه می‌گردد که این مقدار در زیر آمده است.

$$Y_{opt} = ۹۲/۸۵ \pm ۴/۴۴ \qquad (۹)$$

با انجام آزمایش تایید، میزان بازیابی ایندیم در شرایط بهینه مقدار ۹۰/۲۳٪ بدست آمد که در محدوده محاسبه شده برای پاسخ قرار دارد و نتایج آماری را تایید می‌کند.

در شکل (۵) تاثیر چهار پارامتر pH، t، T و Z بر روی بازیابی ایندیم ارائه شده است. همانگونه که از شکل (۵) و جدول (۱۴) مشاهده می‌شود به ترتیب اسیدیته محلول سولفاته (pH)، مقدار پودر روی (Z)، زمان فرآیند (t) و دمای محلول (T) بیشترین تاثیر را بر سمنتاسیون ایندیم از محلول سولفاته داشته‌اند.

در فرآیند سمنتاسیون ایندیم، هنگامیکه pH محلول کاهش می‌یابد یا دمای محلول افزایش می‌یابد، شرایط مناسب‌تری جهت انحلال فلز ایندیم سمنته شده و پودر روی مصرفی فراهم می‌شود که سبب کاهش کارایی فرآیند سمنتاسیون ایندیم و افزایش مصرف پودر روی می‌شوند. به همین دلایل بالاترین درصد سمنتاسیون ایندیم هنگامی به دست آمد که pH و دمای محلول به ترتیب در بالاترین و پایین ترین سطح خود قرار دارند. همانگونه که از جدول (۱۵) مشاهده می‌شود فرآیند سمنتاسیون ایندیم در زمان ۶ ساعت به بالاترین میزان بازیابی می‌رسد لذا این فرآیند، زمان‌بر است.

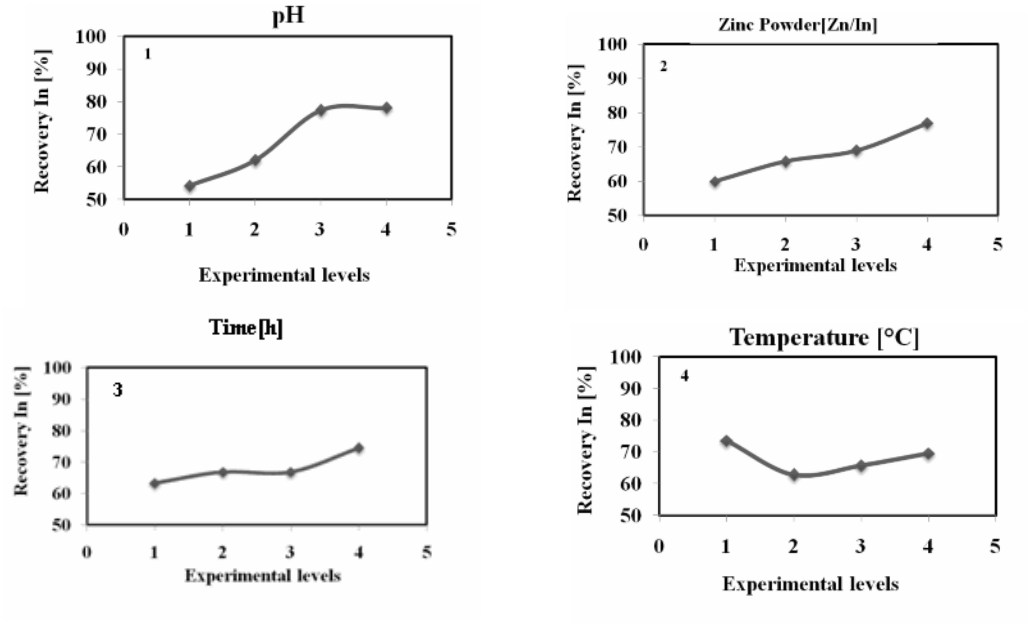
جدول (۱۴): نتایج تحلیل واریانس برای داده‌های سمنتاسیون ایندیم*

Parameter	f	S	V	S'	F	P [%]
pH	3	1663.72	554.57	1653.05	155.98	59.06
t [min]	3	265.22	88.41	254.55	24.51	9.10
T [°C]	3	261.44	87.15	250.87	24.86	8.90
Zn [Zn/In]	3	597.76	199.25	587.10	56.04	20.98
Error	3	10.67	3.56	55.13	-	1.91
Total	15	279.81	-	-	-	100

*در جدول (۱۴) f، S، V، S' و F به ترتیب معرف درجه آزادی، مجموع مربعات، میانگین مربعات، مجموع مربعات خالص و نسبت واریانس هستند [۱۲].

جدول (۱۵): مقادیر بهینه پارامترهای موثر در سمنتاسیون ایندیم با پودر روی

Parameter	Optimum value
pH	3
t [hour]	6
Temperature [°C]	25
Zinc [Zn/In]	2



شکل(۵): تاثیر ۱: pH ، ۲: مقدار پودر روی، ۳: زمان فرآیند و ۴: دمای محلول بر سمنتاسیون ایندیم از محلول سولفاته.

۵- ارائه نتایج و تحلیل یافته ها

۱- ایندیم از محلول سولفاته با استخراج‌کننده D_2EHPA که با کروزین رقیق شده بود استخراج شد. مقادیر بهینه عوامل موثر بر استخراج ایندیم شامل زمان تماس دو فاز، pH محلول آبی و غلظت استخراج‌کننده در فاز آلی به روش تاگوچی تعیین گردید که به ترتیب ۵ دقیقه، ۰/۸ و ۳۰٪ وزنی در فاز آلی به دست آمد. سپس تاثیر پارامتر نسبت حجمی فاز آبی به آلی بررسی شد که نسبت ۳ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. درصد استخراج ایندیم و آهن و همچنین فاکتور جدایش ایندیم و آهن به ترتیب ۸۷/۶۰٪، ۶/۹۰٪ و ۹۵/۳۲٪ به دست آمد.

۲- با رسم نمودار مک‌کیب‌تیل مشخص گردید، برای استخراج کامل ایندیم حداقل به دو مرحله استخراج از روبرو نیاز است.

۳- محلول اسید سولفوریک با توجه به استریپ کاملاً انتخابی ایندیم از فاز آلی به محلول اسید هیدروکلریک که همزمان آهن را نیز استریپ می‌کرد ترجیح داده شد، مقادیر بهینه عوامل موثر بر استریپ ایندیم توسط محلول اسید سولفوریک شامل غلظت محلول اسید سولفوریک، زمان تماس دو فاز و نسبت حجمی فاز آلی به فاز آبی به ترتیب ۵ مولار، ۵ دقیقه و ۴ به دست آمد و درصد استریپ ایندیم در این شرایط ۸۷/۵۰٪ به دست آمد.

۴- بارسم نمودار مک‌کیب‌تیل مشخص گردید برای استریپ کامل ایندیم از فاز آلی حداقل به ۲ مرحله استخراج از روبرو نیاز است.

۵- سمنتاسیون ایندیم از محلول سولفاته به وسیله پودر روی انجام شد. عوامل موثر بر سمنتاسیون ایندیم شامل مقدار پودر روی (Z)، زمان (t)، دما (T) و pH محلول سولفاته به روش طراحی آزمایش‌های تاگوچی بهینه‌سازی شدند. جهت این امر از آرایه L_{16} استفاده گردید و مقادیر بهینه پارامترها به ترتیب، مقدار پودر روی ۲ برابر نسبت استکیومتری با ایندیم، زمان ۶ ساعت، دمای $25^{\circ}C$ و pH، ۳ به دست آمد. در شرایط بهینه به دست آمده، بازیابی ایندیم از محلول سولفاته بیش از ۹۰٪به دست آمد و خلوص محصول نهایی فرآیند سمنتاسیون نیز بیش از ۹۰٪ بود.

۶- تقدیر و تشکر

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

مراجع

[1] A.M. Alfantazi, R.R. Moskalyk; "Processing of indium: a review", Minerals Engineering, 16, (2003), 687-694.

[2] A.P. Pavia; "Recovery of indium from aqueous solutions by solvent extraction", Sepration Science And Technology, 36(7), (2001), 1395-1419.

[3] Li. Shi-qing, Tang. Mo-tang, He. Jing; "Extraction of indium fiom indium-zinc concentrates", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16, (2006), 1448-1454.

[4] J. N. Iyer, P. M. Dhadke; "Liquid-Liquid extraction and seperation of gallium (III), indium (III), and tallium (III) by cyanex-925", Separation Science And Technology, 36(12), (2001), 2773-2784.

[5] Deep. Gupta, Malik Poonma. Akash; "Liquid–liquid extraction and recovery of indium using Cyanex 923", Analytical Chimica Acts, 513, (2004), 463-471.

[6] S. D. Pawar, P. M. Dhadke, "Extraction and separation studies of Ga(III), In(III) and Tl(III) using the neutral organophosphorous extractant, Cyanex-923", J. Serb. Chem. Soc, 68(7), (2003), 581-591.

[7] M. Rodríguez, Avila; "Thermodynamic study of the extraction of indium(III) and cadmium(II) by cyanex 301 from concentrated HCl media", Solvent Extraction and Ion Exchange, 16 (2), (1998), 471-485.

[8] F.J. Alguacil, "Solvent extraction of indium by LIX 973N", Hydrometallurgy, 51 (1999) 97-102.

[9] M.C.B. Fortes, A.H. Martins and J.S. Benedetto; "Indium recovery from acidic aqueous solutions by solvent extraction with D2EHPA: a statistical approach to the experimental design", Brazilian Journal Of Chemical Engineerin, 20(2), (2003).

[10] Paolo. Fossi; "Process for the recovery of indium", United States patents 4372922, (1983).

[11] W. Djoudi, F. Aissani-Benissad S. Bacha-Bourouina; "Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments", Chemical Engineering Journal, 133, (2007), 1-6.

[12] Mohammad Sadegh. Safarzadeh, Davood. Moradkhani, Ojaghi. Ilkhchi; "Determination of the optimum conditions for the cementation of cadmium with zinc powder in sulfate medium", Chemical Engineering and Processing, 46, (2007), 393-399.

[13] E. Sayilgan, T. Kukrer, G. Civelekoglu, F. Ferella, A. Akcil, F. Veglio, M. Kitis; "A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries", Hydrometallurgy, In press, (2009).

[14] Barakat, M.A; "Recovery of lead, tin and indium from alloy wire scrap", Hydrometallurgy, 49, (1998), 63-73.

[15] M.S. Lee, J.G. Ahn, E.C. Lee; "Solvent extraction separation of indium and gallium from sulphate solutions using D2EHPA", Hydrometallurgy, 63, (2000), 269-276.

[16] Gupta, C.k, Mukherjee, T.K; "hydrometallurgy in extraction process volume 2", Crc Press, (1990).

[17] S. M. J. Koleini, K. Saberian, M. Abdolahi and H. Mehrpouya; "Selective leaching of zinc and indium from roasted zinc sulphide concentrate", The international conference of mining engineering in Iran, (2008).

process conditions for the extraction and separation of zirconium and hafnium by solvent extraction", Hydrometallurgy, 90, (2008), 115-120.

[20] Antony, J., Antony, F.J; "Teaching the Taguchi method to industrial engineers", Work Study 50 (4), (2001), 141–149.

[18] S. M. J. Koleini, K. Saberian, M. Abdolahi and H. Mehrpouya; "Extraction of indium from zinc sulphide concentrates containing very low amount of indium", Asian journal of chemistry, 21(7), (2009), 5611-5620.

[19] M. Taghizadeh, R. Ghasemzadeh, S.N Ashrafizadeh, K. Saberyan, M. Ghanadi Maragheh; "Determination of optimum

Recovery of indium from sulfate solution

S. M. J. Koleini[1]; H. Mehrpouya[2]; K. Saberyan[3]; M. Abdolahi[4]

1. Assistant Prof. Mineral processing Dept, Tarbiat Modares University .

2. Postgraduate student, Mineral processing Dept, Tarbiat Modares University .

3. Assistant Prof. Advanced Materials Research Group, Nuclear Science and Technology Research Institute.

4. Prof. Mineral processing Dept, Tarbiat Modares University.

A R T I C L E I N F O

Article history :
Received 23 June 2009
Received in revised form 7 October 2009
Accepted 22 October 2009

Keywords:
Indium
Solvent extraction
Stripping
Cementation.

A B S T R A C T

In this study, the solvent extraction and cementation processes for the recovery of indium from sulfate solution have been studied. In the extracting step from sulfate solution, optimum values of effective parameters including, pH of aqueous solution, time of contact between phases, D_2EHPA concentration in organic phase and volume ratio of aqueous phase to organic phase were obtained 0.8, 5 min, 30%W D_2EHPA in organic phase and 3, respectively. In stripping stage, Sulfuric acid was used as the striping agent and optimum values of effective parameters were obtained 5 M sulfuric acid, time of 5 min and O/A=4. Cementation of indium from stripping solution was performed using zinc powder. Optimum values of effective parameters including powder quantity 2 times to stoichiometric quantity of indium, temperature of 25 °C, pH of solution 3 and time of reaction 6h were obtained. Under optimum conditions, indium recovery of at least 90% was achieved.

All rights reserved.