

Ekstrakcija i separacija kobalta i nikla s ekstraktantima Cyanex 302, Cyanex 272 i njihovom smjesom

KUI – 17/2008
Prispjelo 27. ožujka 2006.
Prihvaćeno 5. svibnja 2008.

Z. Lenhard*

Metalurški fakultet, Sisak – Sveučilište u Zagrebu
Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak, Hrvatska

U radu su ispitane ekstrakcija i separacija kobalta(II) i nikla(II) iz sulfatnih otopina s različitim početnim koncentracijama komercijalnih organofosfornih ekstraktanata Cyanexa 302, Cyanexa 272 i njihovim smjesama, u kerozinu kao razrjeđivaču. Pripremljeni uzorci sadržavali su smjesu nikla(II) i kobalta(II), čije su masene koncentracije bile slične koncentracijama dobivenim izluživanjem siromašnih ruda ili otpadnih sirovina sumpornom kiselinom. Uz omjer masenih koncentracija nikla prema kobaltu ($\zeta_{Ni/Co}$) 25, eksperimenti su provedeni i s omjerom $\zeta = 125$, da se ispita selektivnost kobalt-nikal iz otopina s mnogo većom masenom koncentracijom nikla nego kobalta. Ekstrakcija sa smjesom otapala provedena je zbog mogućeg sinergističkog učinka. Ostali početni uvjeti (pH, temperatura, obujmni omjer faza $\psi_{organska-vodena}$ i vrijeme kontakta) odgovarali su optimalnim rezultatima dobivenim pri prijašnjim ispitivanjima.

Dobiveni rezultati pokazali su utjecaj vrste i početne masene koncentracije ekstraktanta te početnog omjera $\zeta_{Ni/Co}$ na ekstrakciju i separaciju kobalta i nikla. Pri ispitivanju uvjetima ekstraktant Cyanex 302 pokazao se boljim od Cyanexa 272. Pri ekstrakciji sa smjesom ispitivanih ekstraktanata nije dobiven očekivani sinergistički, nego antagonistički učinak.

Ključne riječi: *Ekstrakcija otapalima, kobalt, nikal, sinergizam*

Uvod

Izluživanjem siromašnih ruda i otpadnih sirovina sumpornom kiselinom sastojci kobalt i nikal prevode se u otopinu. Najčešća metoda za njihovo vađenje iz te otopine je ekstrakcija otapalima. Otapalo čini ekstraktant (aktivna komponenta koja je odgovorna za prijenos otopljenog metala iz jedne faze u drugu) otopljen u odgovarajućem razrjeđivaču (aromatski ili alifatski ugljikovodik). Odlični ekstraktanti za ekstrakciju i separaciju kobalta i nikla iz sulfatnih otopina su organofosforne kiseline, koje ekstrahiraju kobalt i nikal u skladu s mehanizmom kationske izmjene, pa kiselost vodene faze (pri ravnoteži) ima izrazit učinak na njihovu ekstrakciju, kako je prikazano sljedećom jednadžbom:¹



gdje je M^{n+} kation metala, RH je ekstraktant, a MR_n nastali organometalni spoj.

Rezultati su također pokazali da je bolje primijeniti ekstraktant koji selektivno ekstrahira kobalt, a nikal ostavlja u otopini. Selektivnost ispitanih komercijalnih organofosfornih ekstraktanata slijedi ovaj niz: fosforna (D2EHPA) < fosfonska (PC88A, Ionquest 801) < fosfinska (Cyanex 272, Cyanex 302) kiselina.^{2,3} Navedeni ekstraktanti pokazuju uvjerljivu moć separacije kobalta i nikla kod otopina s većom omjernom vrijednošću na strani nikla prema kobaltu.³ Oda-

birom odgovarajućih početnih uvjeta (pH, temperature, obujmnog omjera faza...) mogu se separirati i drugi metali koji se nalaze u otopini (na primjer magnezij).^{4,5}

Zadnjih tridesetak godina intenzivno se ispituju operacije ekstrakcija i separacija kobalta i nikla sa smjesama ekstraktanata, zbog primijećenog povećanja ekstrakcije izazvanog sinergističkim učinkom. Ekstrakcija se provodi s različitim ili istim vrstama ekstraktanata, a njihov odabir ovisi o tipu otopine iz koje se vadio metal (kloridna, amonijakna i najčešće sulfatna).⁶⁻⁸

U sklopu višegodišnjih ispitivanja ekstrakcije i separacije kobalta(II) i nikla(II) iz otopina dobivenih izluživanjem siromašnih ruda ili otpadnih sirovina sumpornom kiselinom, u radu su primijenjeni komercijalni organofosforni ekstraktanti Cyanex 302, Cyanex 272 i njihove smjese, s ciljem postizanja boljeg odjeljivanja kobalta od nikla.

Svi eksperimenti provedeni su kod dva omjera masenih koncentracija nikla prema kobaltu ($\zeta_{Ni/Co}$): 25 i 125. Ostali početni uvjeti odgovarali su optimalnim rezultatima dobivenim pri prethodnim ispitivanjima.⁹⁻¹¹

Iz dobivenih vrijednosti za razdjelne brojeve, sinergističke koeficijente i faktore separacije, procijenjen je utjecaj početnih koncentracija komercijalnih ekstraktanata Cyanexa 302, Cyanexa 272 ili njihove smjese te obujmnih udjela faza i omjera masenih koncentracija nikla prema kobaltu, na separaciju kobalta od nikla.

* E-mail adresa: zdenkalenhard@yahoo.co.uk

Ekperimentalni dio

Reagensi

Za ekstrakciju otapalima primijenjeni su sljedeći ekstraktanti (bez daljnjeg pročišćavanja): Cyanex 302, koji sadrži 84 % bis(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfinske kiseline, te Cyanex 272 koji sadrži 85 % bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinske kiseline (ekstraktanti su poklon kanadske tvrtke Cytec). Razrjeđivač je bio kerozin (INA, Hrvatska) gustoće $\rho = 0,8 \text{ kg m}^{-3}$ (20 °C). Ostale primijenjene kemikalije bile su analitički čiste.

Metode analize

Masene koncentracije kobalta (uz nitrozo-R-sol) i nikla (uz dimetilglioksim i $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) određivane su mjerenjem apsorbancije kod $\lambda = 520 \text{ nm}$, odnosno $\lambda = 465 \text{ nm}$.

Aparatura

Za namještanje i određivanje ravnotežnog pH upotrijebljen je digitalni pH-metar Schott (Njemačka), za određivanje masene koncentracije kobalta i nikla spektrofotometar VARIAN, tip M635 (Australija), a za termostatiranje uzoraka termostat U15C, proizvodnje VEB MLW-Prüfgeräte-Werk (Medingen, Njemačka).

Uzorci i postupci

Uzorci smjese kobalta i nikla pripremljeni su otapanjem sulfatnih soli kobalta i nikla u sumpornoj kiselini ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$). Masena koncentracija kobalta bila je prosječno $\gamma = 0,15 \text{ g L}^{-1}$ u svim eksperimentima, a nikla $\gamma = 3,80 \text{ g L}^{-1}$ u eksperimentima s omjerom $\xi_{\text{Ni/Co}} = 25$, odnosno $18,80 \text{ g L}^{-1}$ pri omjeru $\xi_{\text{Ni/Co}} = 125$.

Početni pH (pH_0) uzoraka namješten je koncentriranom otopinom NH_4OH prije uravnotežavanja. Početne vrijednosti pH ($\text{pH}_0 = 8$), temperature ($\vartheta = 25 \text{ °C}$), vremena kontakta ($t = 2 \text{ minute}$) te obujmnih omjera organske prema vodenoj fazi ($\psi = 1$ i $0,5$), bile su jednake u svim eksperimentima, a odabrane su na osnovi prethodnih ispitivanja.^{9–11} Koncentracije Cyanexa 302 ili Cyanexa 272, razrjeđenih u kerozinu bile su $\varphi = 2,5, 5,0, 7,5$ i 10% . Smjese Cyanex 302 i Cyanexa 272 u kerozinu sadržale su sljedeće obujmne udjele ekstraktanata: $\psi = 10/10, 10/7,5, 10/5,0, 10/2,5, 7,5/2,5, 5,0/5,0, 2,5/7,5$.

Eksperimenti su provedeni u graduiranim kivetama ($V = 15 \text{ cm}^3$), termostatiranim 15 minuta na 25 °C , koje su nakon toga 2 minute ručno protresane. Nakon separacije faza, određene su masene koncentracije metala u vodenoj fazi. Masene koncentracije metala u organskoj fazi proračunate su iz razlike masenih koncentracija u vodenoj fazi prije i poslije ekstrakcije.

Rezultati i diskusija

Utjecaj početnih obujmnih udjela ekstraktanata

Utjecaj početnog udjela Cyanexa 302 ili Cyanexa 272 na ekstrakciju i separaciju kobalta i nikla ispitivan je u području $\varphi = 2,5 - 10 \%$. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 1–4 i u tablici 1. Učinkovitost ekstrakcije može se

procijeniti iz vrijednosti razdjelnog broja, K , koji daje odnos ukupne masene koncentracije metala u organskoj i vodenoj fazi pri ravnoteži:

$$K = \gamma_{\text{org}}/\gamma_{\text{vod}}$$

Tablica 1 – Utjecaj početnog obujmnog udjela Cyanexa 302 i Cyanexa 272 na faktor separacije kobalt-nikal ($\alpha_{\text{Co/Ni}}$)

Table 1 – The influence of initial volume fraction of Cyanex 302 and Cyanex 272 on cobalt-nickel separation factor ($\alpha_{\text{Co/Ni}}$)

Omjer $\xi_{\text{Ni/Co}}$ Ratio $\xi_{\text{Ni/Co}}$	Poč. udjel ekstraktanta, $\varphi/\%$ Initi. fraction of extractants, $\varphi/\%$	$\alpha_{\text{Co/Ni}}$			
		Cyanex 302		Cyanex 272	
		$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$	$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$
25	2,5	135,1	239,7	25,6	30,3
	5,0	70,0	133,6	19,9	28,2
	7,5	20,2	50,9	19,9	28,6
	10	27,3	57,2	13,2	21,7
125	2,5	267,8	226,9	92,5	202,0
	5,0	305,6	245,1	55,4	71,1
	7,5	229,3	456,6	41,3	69,4
	10	239,1	635,5	64,8	83,6

Porast razdjelnog broja za kobalt (K_{Co}) s povećanim početnim udjelom ekstraktanta veći je kod Cyanexa 302 (slika 1) nego kod Cyanexa 272 (slika 2). S obzirom na početni omjer $\xi_{\text{Ni/Co}}$, više vrijednosti K_{Co} dobivene su za omjer 125 pri ekstrakciji sa Cyanexom 302 (posebno za obujmni omjer faza 0,5), a sa Cyanexom 272 za omjer 25. U oba slučaja razdjelni broj su viši za obujmni omjer faza od $\psi = 0,5$.

Utjecaj početnih udjela ekstraktanata na razdjelni broj za nikal (K_{Ni}) veći je pri omjeru $\xi_{\text{Ni/Co}} = 25$ i obujmni omjer faza $\psi = 1$, za oba primjenjena ekstraktanta (slike 3 i 4).

Važan parametar za određivanje separacije metala je faktor separacije ili selektivitet ($\alpha_{\text{A/B}}$), koji se definira kao omjer razdjelnih brojeva dva metala izmjerenih pri istim uvjetima:

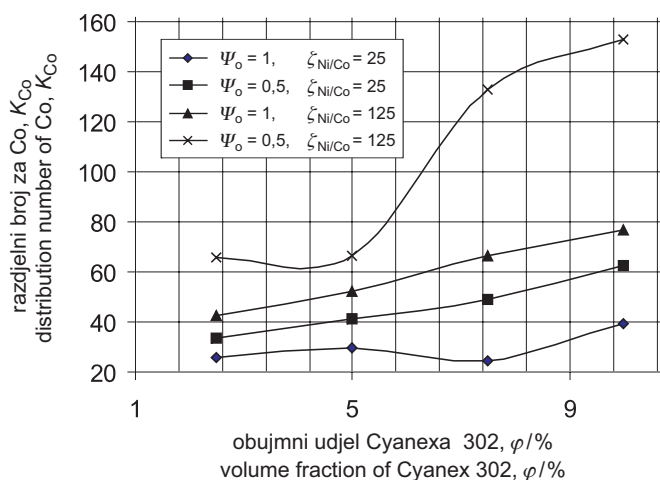
$$\alpha_{\text{A/B}} = K_{\text{A}}/K_{\text{B}}$$

Utjecaj povećanja početnih udjela ekstraktanta na faktore separacije ($\alpha_{\text{Co/Ni}}$) uočen je samo kod ekstrakcije s Cyanexom 302, pri omjeru $\xi_{\text{Ni/Co}} = 125$ i obujmnog omjera faza $\psi = 0,5$. U ostalim se slučajevima vrijednosti faktora separacije (tablica 1) više ili manje smanjuju s povećanim početnim udjelom ekstraktanata. Razlog je veći utjecaj udjela ekstraktanata na ekstrakciju nikla nego kobalta, pri ispitivanim uvjetima.

Mnogo veće vrijednosti faktora separacije pri ekstrakciji s Cyanexom 302, posebno pri omjeru $\xi_{\text{Ni/Co}} = 125$, pokazuju da je Cyanex 302 bolji ekstraktant za separaciju kobalta od nikla od Cyanex 272. Do sličnih zaključaka dolaze i drugi autori.^{5,6}

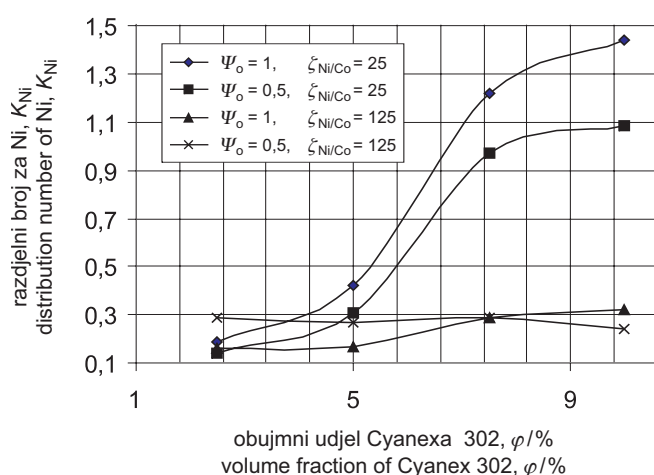
Utjecaj početnih udjela smjese ekstraktanata

Ekstrakcija kobalta i nikla sa smjesom ekstraktanata Cyanexa 302 i Cyanexa 272 ispitana je radi moguće procjene



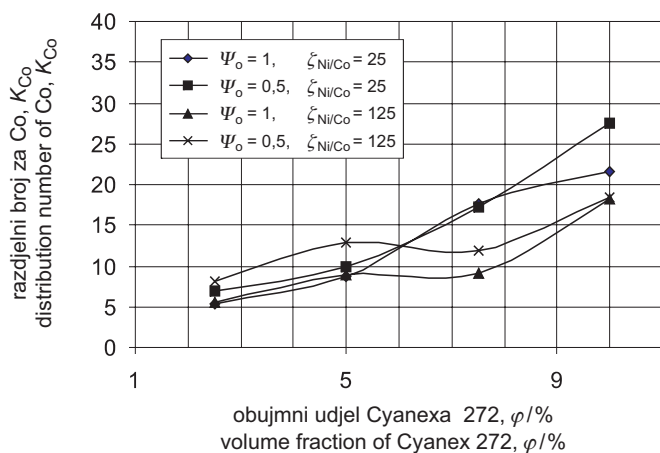
Slika 1 – Utjecaj početnog obujmnog udjela Cyanexa 302 na razdjelni broj kobalta (K_{Co})

Fig. 1 – The influence of initial volume fraction of Cyanex 302 on the distribution number of cobalt (K_{Co})



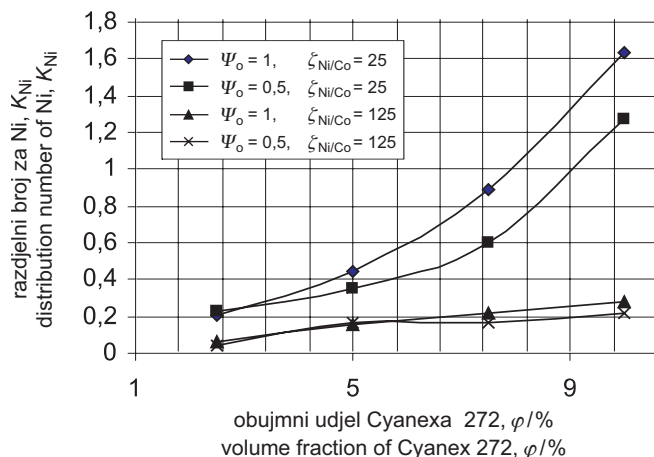
Slika 3 – Utjecaj početnog obujmnog udjela Cyanexa 302 na razdjelni broj nikla (K_{Ni})

Fig. 3 – The influence of initial volume fraction of Cyanex 302 on the distribution number of nickel (K_{Ni})



Slika 2 – Utjecaj početnog obujmnog udjela Cyanexa 272 na razdjelni broj kobalta (K_{Co})

Fig. 2 – The influence of initial volume fraction of Cyanex 272 on the distribution number of cobalt (K_{Co})



Slika 4 – Utjecaj početnog obujmnog udjela Cyanexa 272 na razdjelni broj nikla (K_{Ni})

Fig. 4 – The influence of initial volume fraction of Cyanex 272 on the distribution number of nickel (K_{Ni})

sinergističkog učinka. Učinkovitost ekstrakcije može se ocijeniti prema razdjelnom broju za smjesu ekstraktanata (K_{AB}), koji je veći od zbroja razdjelnih brojeva ekstraktanta, kada djeluju svaki sam (K_A i K_B), kako je prikazano:

$$K_{AB} = K_A + K_B + \Delta K,$$

odnosno prema *sinergističkom koeficijentu SC*, prikazanom jednadžbom:

$$SC = \log \left(\frac{K_{AB}}{K_A + K_B} \right)$$

Smjese miješanih ekstraktanata pripravljene su na dva načina. Kod prvog načina smjesa je sadržavala $\varphi = 10\%$ Cyanexa 302 u svim eksperimentima, a udjel Cyanexa 272 mijenjan je od $\varphi = 2,5$ – 10% (2,5, 5,0, 7,5, 10,0). Kod drugog načina zbroj udjela oba ekstraktanta bio je uvijek $\varphi = 10\%$, pri čemu se udjel Cyanexa 302 smanjivao od $\varphi = 7,5$ na $\varphi = 2,5\%$, a istodobno se udjel Cyanex 272 po-

većao od $\varphi = 2,5$ do $7,5\%$. Ostali početni uvjeti bili su isti kao pri ekstrakcijama sa samo jednim ekstraktantom.

Utjecaji udjela smjese ekstraktanata na razdjelne brojeve i sinergističke koeficijente dani su u tablici 2 (za kobalt) i tablici 3 (za nikal). Vrijednosti za K_{Co} slične su pri oba omjera masenih koncentracija $\zeta_{Ni/Co}$. Pri eksperimentima gdje je obujmni udjel Cyanexa 302 držan konstantnim na $\varphi = 10\%$, a udjel Cyanexa 272 se povećavao, K_{Co} je povišen povećanim udjelom Cyanexa 272 u smjesi (npr. od 25,17 do 31,60 za $\psi_0 = 1$ i $\zeta_{Ni/Co} = 25$, ili od 54,80 do 59,22 za $\psi_0 = 0,5$ i $\zeta_{Ni/Co} = 125$). Kod eksperimenata gdje je zbroj udjela bio 10% , uočeno je znatno smanjivanje K_{Co} s povećanim udjelom Cyanexa 272 (npr. od 27,20 do 13,56 za $\psi = 1$ i $\zeta_{Ni/Co} = 25$ ili od 48,40 do 22,50 za $\psi = 0,5$ i $\zeta_{Ni/Co} = 125$). Sve dobivene vrijednosti sinergističkih koeficijenata manje su od nule, što znači da kod ekstrakcije kobalta s miješanim ekstraktantima Cyanexom 302 i Cyanexom 272 pri ispitivanim uvjetima nije došlo do očekivanog sinergizma nego antagonizma.

T a b l i c a 2 – Utjecaj početnog obujmnog udjela smjese Cyanexa 302 i Cyanexa 272 na sinergistički koeficijent za kobalt

T a b l e 2 – The influence of initial volume fraction of mixture Cyanex 302 and Cyanex 272 on the synergistic coefficient of cobalt

Omjer $\xi_{Ni/Co}$ Ratio $\xi_{Ni/Co}$	Smjesa ekstraktanata Cyanex 302 + Cyanex 272 (φ /%) Mixture of ext. Cyanex 302 + Cyanex 272 (φ /%)	$K_{Co, AB}$		$K_{Co, A}$		$K_{Co, B}$		ΔK		SC	
		$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$	$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$	$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$	$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$	$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$
25	10+2,5	25,17	50,33	39,25	62,40	5,38	6,97	-19,46	-19,04	-0,249	-0,139
	10+5,0	32,00	64,00	39,25	62,40	8,76	9,84	-16,01	-8,24	-0,176	-0,053
	10+7,5	32,00	53,00	39,25	62,40	17,68	17,16	-24,93	-10,56	-0,250	-0,176
	10+10	31,60	79,50	39,25	62,40	21,49	27,56	-29,14	-10,46	-0,284	-0,053
	7,5+2,5	27,20	45,00	24,67	49,33	5,38	6,97	-2,85	-11,30	-0,043	-0,097
	5,0+5,0	22,83	38,86	29,40	41,43	8,76	9,84	-15,33	-12,41	-0,223	-0,120
	2,5+7,5	13,56	24,67	25,67	33,56	17,68	17,16	-29,79	-26,05	-0,504	-0,313
125	10+2,5	27,40	54,80	76,50	153,00	5,55	8,08	-54,65	-106,28	-0,476	-0,469
	10+5,0	28,60	57,20	76,50	153,00	8,87	12,80	-56,77	-108,60	-0,475	-0,462
	10+7,5	28,60	57,20	76,50	153,00	9,08	11,79	-56,98	-107,59	-0,476	-0,460
	10+10	29,40	59,20	76,50	153,00	18,13	18,40	-65,23	-112,20	-0,507	-0,461
	7,5+2,5	24,20	48,40	66,50	133,00	5,55	8,08	-47,85	-92,68	-0,475	-0,465
	5,0+5,0	18,14	27,78	51,96	66,17	8,87	12,80	-42,69	-51,19	-0,526	-0,453
	2,5+7,5	14,00	22,50	42,84	65,80	9,08	11,79	-37,92	-55,09	-0,569	-0,538

$K_{Co, AB}$ = smjesa ekstraktanata
 $K_{Co, AB}$ = mixture of extractants

$K_{Co, A}$ = Cyanex 302
 $K_{Co, A}$ = Cyanex 302

$K_{Co, B}$ = Cyanex 272
 $K_{Co, B}$ = Cyanex 272

T a b l i c a 3 – Utjecaj početnog obujmnog udjela smjese Cyanexa 302 i Cyanexa 272 na sinergistički koeficijent za nikal

T a b l e 3 – The influence of initial volume fraction of mixture Cyanex 302+Cyanex 272 on the synergistic coefficient of nickel

Omjer $\xi_{Ni/Co}$ Ratio $\xi_{Ni/Co}$	Smjesa ekstraktanata Cyanex 302 + Cyanex 272 (φ /%) Mixture of ext. Cyanex 302 + Cyanex 272 (φ /%)	$K_{Ni, AB}$		$K_{Ni, A}$		$K_{Ni, B}$		ΔK		SC	
		$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$	$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$	$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$	$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$	$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$
25	10+2,5	1,70	1,20	1,44	1,09	0,21	0,23	+0,05	-1,012	+0,013	-0,041
	10+5,0	1,94	1,67	1,44	1,09	0,44	0,35	+0,06	+0,23	+0,014	+0,064
	10+7,5	1,95	2,12	1,44	1,09	0,89	0,60	-0,38	+0,43	-0,077	+0,098
	10+10	1,56	2,66	1,44	1,09	1,63	1,27	-1,51	+0,30	-0,294	+0,052
	7,5+2,5	1,37	1,27	1,22	0,97	0,21	0,23	-0,06	+0,07	-0,019	+0,025
	5,0+5,0	1,16	0,98	0,42	0,31	0,44	0,35	+0,30	+0,32	+0,130	+0,172
	2,5+7,5	1,70	1,26	0,19	0,14	0,89	0,60	+0,62	+0,52	+0,197	+0,231
125	10+2,5	0,47	0,49	0,32	0,24	0,06	0,04	+0,09	+0,21	+0,092	+0,243
	10+5,0	0,47	0,26	0,32	0,24	0,16	0,17	+0,01	-0,15	-0,009	-0,198
	10+7,5	0,61	0,41	0,32	0,24	0,22	0,17	+0,07	0	+0,053	0
	10+10	0,64	0,48	0,32	0,24	0,28	0,22	+0,04	+0,02	+0,028	+0,018
	7,5+2,5	0,45	0,24	0,29	0,29	0,06	0,04	+0,10	-0,09	+0,109	-0,138
	5,0+5,0	0,36	0,21	0,17	0,27	0,16	0,17	+0,03	-0,23	+0,038	-0,321
	2,5+7,5	0,30	0,29	0,16	0,29	0,22	0,17	-0,08	-0,17	-0,103	-0,200

$K_{Ni, AB}$ = smjesa ekstraktanata
 $K_{Ni, AB}$ = mixture of extractants

$K_{Ni, A}$ = Cyanex 302
 $K_{Ni, A}$ = Cyanex 302

$K_{Ni, B}$ = Cyanex 272
 $K_{Ni, B}$ = Cyanex 272

Za ekstrakciju nikla dobiveni su nešto drugačiji rezultati. Vrijednosti za K_{Ni} niže su pri omjeru $\zeta_{Ni/Co} = 125$ (bolja separacija od kobalta) nego pri omjeru $\zeta_{Ni/Co} = 25$ (tablica 3). U većini eksperimenata, ekstrakcija nikla pokazala je slab sinergistički učinak (ipak nešto veći za omjer $\zeta_{Ni/Co} = 25$).

Faktori separacije kobalta od nikla dobiveni sa smjesom ekstraktanata Cyanex 302 i Cyanex 272 prikazani u tablici 4 ukazuju da nije dobiven očekivani sinergistički, nego antagonistički učinak. Utjecaj početnih uvjeta na faktore separacije je znan. Tako su viši faktori separacije dobiveni za omjer $\zeta_{Ni/Co} = 125$ za oba ispitivana obujmna omjera faza (posebno za $\psi = 0,5$) i za oba početna udjela miješanih ekstraktanata. Pri obujmnim omjeru faza $\psi = 1$, za oba omjera masenih koncentracija $\zeta_{Ni/Co}$, faktor separacije $\alpha_{Co/Ni}$ smanjuje se s povećanim udjelom Cyanexa 272 u smjesi, osim kod ekstrakcije sa smjesom gdje je Cyanex 302 držan konstantnim na $\varphi = 10\%$, a povećavani udjel Cyanexa 272, gdje je primijećeno povećanje. Za obujmni omjer faza $\psi = 0,5$ također se može govoriti o smanjivanju $\alpha_{Co/Ni}$ s povišenjem udjela Cyanexa 272 u smjesi, bez obzira na mala odstupanja u pojedinim eksperimentima.

Usporedba dobivenih rezultata s rezultatima drugih autora o separaciji kobalta od nikla sa smjesom organofosfornih komercijalnih ekstraktanata ograničena je zbog različitih početnih uvjeta (udjela ekstraktanata, različitih vrsta razrjeđivača, temperature itd.). Tako *Darvishi* i suradnici⁶ ispituju sinergističke učinke Cyanexa 272 i Cyanexa 302 na separaciju kobalt/nikal pri ekstrakciji s D2EHPA-om (bis(2-etilheksil)fosforna kiselina). Bolji učinak se dobiva sa sinergističkom smjesom D2EHPA/Cyanex 302 nego sa smjesom D2EHPA/Cyanex 272. Drugi autori¹⁰ ispituju sinergističke učinke također sa smjesama organofosfornih ekstraktanata: D2EHPA/Cyanex 272 i D2EHPA/PC88A (mono-2-etilheksilni ester 2-etilheksilfosfonske kiseline), a bolje rezultate dobivaju primjenom smjese D2EHPA/Cyanex 272.

Zaključak

Ekstrakcija i separacija kobalta i nikla iz sulfatnih otopina ispitana je s komercijalnim ekstraktantima Cyanexom 302, Cyanexom 272 i njihovim smjesama. Iz dobivenih rezultata mogu se donijeti određeni zaključci.

Cyanex 302 je bolji ekstraktant za ekstrakciju i separaciju kobalta od nikla (slika 1 i 2).

Povećanjem početnih udjela ekstraktanta poboljšava se učinkovitost ekstrakcije kobalta, ali znatno više s Cyanexom 302 nego s Cyanexom 272.

Uspješnost ekstrakcije nikla također se povećava s povećanjem početnih udjela ekstraktanta, ali nešto manje za ekstraktant Cyanex 302, što ukazuje na bolju separaciju kobalta od nikla s tim ekstraktantom.

Početni omjer masenih koncentracija $\zeta_{Ni/Co}$ kao i početni obujmni omjer faza također utječu na ekstrakciju kobalta i nikla. S Cyanexom 302 dobivene su veće djelotvornosti kobalta pri početnom omjeru masenih koncentracija $\zeta_{Ni/Co} = 125$, a s Cyanexom 272 kod $\zeta_{Ni/Co} = 25$. Za oba ekstraktanta bolja je djelotvornost ekstrakcije kobalta pri početnom obujmnom omjeru faza $\psi_0 = 0,5$. Veću iskoristivost

Tablica 4 – Utjecaj početnog obujmnog udjela smjese Cyanexa 302 i Cyanexa 272 na faktor separacije kobalt-nikal ($\alpha_{Co/Ni}$)

Table 4 – The influence of initial volume fraction of mixture of Cyanex 302 and Cyanex 272 on the cobalt-nickel separation factors ($\alpha_{Co/Ni}$)

Omjer $\zeta_{Ni/Co}$ Ratio $\zeta_{Ni/Co}$	Smjesa ekstraktanata Cyanex 302 + Cyanex 272 ($\varphi/\%$) Mixture of ext. Cyanex 302 + Cyanex 272 ($\varphi/\%$)	$\alpha_{Co/Ni}$	
		$\psi_0 = 1$	$\psi_0 = 0,5$
25	10+2,5	14,8	41,9
	10+5,0	16,5	38,3
	10+7,5	16,4	25,0
	10+10	20,3	29,7
	7,5+2,5	19,9	35,6
	5,0+5,0	19,7	39,7
	2,5+7,5	8,0	19,6
125	10+2,5	58,3	111,8
	10+5,0	60,9	220,0
	10+7,5	46,9	139,5
	10+10	45,9	123,3
	7,5+2,5	54,0	201,7
	5,0+5,0	50,4	132,3
	2,5+7,5	46,7	77,6

ekstrakcije nikla dobivene su za oba ekstraktanta kod početne masene koncentracije $\zeta_{Ni/Co} = 25$, ali nešto više za obujmnog omjera faza $\psi = 1$ nego $\psi = 0,5$.

Na osnovi prethodnih rezultata vidi se da faktor separacije $\alpha_{Co/Ni}$ raste s porastom početne koncentracije Cyanexa 302 pri omjeru $\zeta_{Ni/Co} = 125$ i $\psi_0 = 0,5$, a u ostalim slučajevima pada.

Sa smjesom ispitivanih ekstraktanata nije dobiven očekivani sinergistički učinak. Utjecaj početnog omjera masenih koncentracija $\zeta_{Ni/Co}$ ne utječe znatno na ekstrakciju kobalta. Primijećeno je povećanje izdašnosti ekstrakcije kobalta s povećanjem udjela Cyanexa 272 u smjesi, gdje je koncentracija Cyanexa 302 držana na $\varphi = 10\%$. U smjesama gdje je zbroj obujmnih udjela bio $\varphi = 10\%$ došlo je do smanjenja djelotvornosti ekstrakcije kobalta s povećanjem udjela Cyanexa 272.

S obje smjese ekstraktanata bolja moć separacija kobalta od nikla dobivena je za omjer $\zeta_{Ni/Co} = 125$, za oba obujmna omjera faza.

Faktor separacije smanjuje se za oba obujmna omjera faza s povećanjem udjela Cyanexa 272 u smjesi.

Budući da s primijenjenim smjesama ekstraktanata Cyanex 302 i Cyanex 272 nisu postignuti bolji sinergistički učinci pri ekstrakciji i separaciji kobalta i nikla, buduća istraživanja će se usmjeriti na pronalaženje novih kombinacija organofosfornih ekstraktanata koji bi trebali dati očekivane učinke u ispitivanim sustavima.

Popis simbola List of symbols

c	– koncentracija, mol L ⁻¹ – concentration, mol L ⁻¹
K_A	– razdjelni maseni omjer metala A, $\gamma_{\text{org}}/\gamma_{\text{vod}}$ – distribution ratio of metal A, $\gamma_{\text{org}}/\gamma_{\text{aq}}$
ΔK	– veličina sinergističkog pojačanja ekstrakcije – magnitude of synergistic enhancement of extraction
SC	– sinergistički koeficijent – synergistic coefficient
t	– vrijeme, min – time, min
V	– obujam, L – volume, L
$\alpha_{A/B}$	– faktor separacije – separation factor
γ	– masena koncentracija metala, g L ⁻¹ – mass concentration of metal, g L ⁻¹
ϑ_0	– početna temperatura, °C – initial temperature, °C
ζ	– maseni omjer – mass ratio
λ	– valna duljina, nm – wave length, nm
ρ	– gustoća kapljevine, kg m ⁻³ – liquid density, kg m ⁻³

φ	– obujmni udjel, % – volume fraction, %
ψ	– obujmni omjer faza, $V_{\text{org}}/V_{\text{vod}}$ – phase volume ratio, $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$

Literatura References

1. Ch. K. Gupta, *Chemical Metallurgy (Principles and Practice)*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KGaA, Weinheim, 2003, str. 512–515.
2. W. A. Rickelton, D. S. Flett, D. W. West, *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2** (1984) 815.
3. B. K. Tait, *Hydrometallurgy* **32** (1993) 365.
4. P. E. Tsakiridis, S. Agazini-Leonardou, *Minerals Engineering* **17** (2004) 913.
5. N. B. Devi, K. C. Nathasarma, V. Chakra, *Hydrometallurgy* **34** (1994) 331.
6. D. Darvishi, D. F. Haghshenas, E. Keshavarz Alamdari, S. K. Sadmezhaad, M. Halali, *Hydrometallurgy* **77** (2005) 227.
7. A. Cerpa, F. J. Alguacil, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **79** (2004) 455.
8. K. Sarangi, B. R. Reddy, R. P. Das, *Hydrometallurgy* **52** (1999) 253.
9. Da. Maljković, Z. Lenhard, M. Balen, *Proceedings First European Metals (EMC'91) Brussels 1991*, str. 175–181.
10. Da. Maljković, Z. Lenhard, *Proceedings Int. Solvent Extr. Conf. (ISEC'2002) Johannesburg 2002*, str. 982–987.
11. Da. Maljković, Z. Lenhard, Du. Maljković, *Proceedings of the XVIIIth Int. Conf. Ars Separatoria, Zloty Potok 2003*, str. 161–164.

SUMMARY

**Extraction and Separation of Cobalt and Nickel with Extractants
Cyanex 302, Cyanex 272 and Their Mixture**

Z. Lenhard

The extraction and separation of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions with different initial volume fractions of commercial organophosphorus extractants Cyanex 302, Cyanex 272 and their mixture, in kerosene as diluent, were investigated. Prepared samples contained the mixture of cobalt(II) and nickel(II) in mass concentrations chosen to approximate the mass concentrations of the two metals in solutions obtained by leaching typical low-grade ores or waste materials with sulphuric acid. The experiments were carried out at two concentration ratios of nickel to cobalt ($\xi_{\text{Ni/Co}}$), 25 and 125. The latter ratio was chosen as model for the solutions of naturally occurring ores and other materials in which the concentration of nickel is much higher than that of cobalt. In all cases, the concentration of cobalt was approximately $\gamma = 0.15 \text{ g L}^{-1}$, and the concentration of nickel was approximately $\gamma = 3.80 \text{ g L}^{-1}$ (at $\xi_{\text{Ni/Co}} = 25$) and 18.80 g L^{-1} (at $\xi_{\text{Ni/Co}} = 125$). Other initial values were based on conditions found to be optimal in previous investigations, and kept constant in all experiments: $\text{pH}_0 = 8$, $\vartheta_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, phase volume ratio organic to aqueous $\psi = 1$ and 0.5, contact time 2 minutes.

The tested fractions of extractants (Cyanex 302 or Cyanex 272), diluted in kerosene, were $\varphi = 2.5, 5.0, 7.5$ and $\varphi = 10 \%$. The studies of the mixture of extractants were carried out at two sets of fractions. In the first set, the fraction of Cyanex 302 was kept at $\varphi = 10 \%$, and Cyanex 272 was varied in the range $\varphi = 2.5\text{--}10 \%$. In the second set, the mass concentration of each of the two extractants was varied in the range $\varphi = 2.5\text{--}10 \%$ so that the total fraction of the two extractants always added up to $\varphi = 10 \%$.

The obtained results describe the influences of type and initial volume fraction of extractant on the separation and extraction of cobalt and nickel. Under the investigated range of conditions, Cyanex 302 outperformed Cyanex 272 in cobalt-nickel separation, which is obvious from the distribution ratios for cobalt (Figs. 1 and 2) and nickel (Figs. 3 and 4) as well as from the cobalt-nickel separation factors (Table 1).

In the extraction of cobalt and nickel with different mixtures of Cyanex 302 and Cyanex 272, no evidence for any synergistic effects were found, as indicated by the obtained synergistic coefficients (Table 2 and 3) and separation factors for cobalt and nickel (Table 4).

In the follow-up work to this study, we plan to investigate new mixtures of extractants for their ability to separate cobalt from nickel in solutions with properties similar to those encountered in the extraction industry.

*Faculty of Metallurgy, Sisak
University of Zagreb
Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak, Croatia*

*Received March 27, 2006
Accepted May 5, 2008*