

هشتمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ايران  
دانشکده مهندسی مواد ، دانشگاه صنعتی اصفهان  
۲۱ و ۲۲ مهرماه ۱۳۸۳

## مکانیزم و ترمودینامیک استخراج حلالی کبالت - نیکل توسط حلال‌های اورگانوفسفرو، بخش اول: مخلوط DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup>

داود حق‌شناس فتمه‌سری<sup>۱</sup>، داریوش درویشی<sup>۲</sup>، اسکندر کشاورز علمداری<sup>۳</sup>  
سید خطیب الاسلام صدرنژاد<sup>۴</sup>، محمد حلالی<sup>۵</sup>  
۱، ۲، ۴ و ۵- دانشکده مهندسی و علم مواد ، دانشگاه صنعتی شریف  
۳- دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت ، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

### چکیده

در این مقاله ترکیبی از DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> برای استخراج نیکل و کبالت مورد استفاده قرار گرفت. مشاهده شده است که مکانیزم استخراج نیکل توسط ترکیبی از DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> به شکلی است که در آن Cyanex 302<sup>®</sup> نقشی در واکنش استخراج نیکل ندارد، در حالیکه در استخراج کبالت، Cyanex 302<sup>®</sup> همانند DEHPA عمل می‌کند. همچنین این نتایج نشان می‌دهند که افزایش Cyanex 302<sup>®</sup> به استخراج کننده DEHPA منجر به جدایش بهتر کبالت از نیکل می‌شود. در این بررسی مشاهده می‌شود که افزایش دما منجر به افزایش مقدار (  $\text{pH}_{0.5}^{\text{Ni}} - \text{pH}_{0.5}^{\text{Co}}$  ) در نسبت‌های مختلف مولی از DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> می‌گردد.

واژه های کلیدی: مکانیزم، ترمودینامیک، استخراج حلالی، کبالت، نیکل، DEHPA ، Cyanex 302<sup>®</sup>

## مقدمه

کاربرد فلزات کبالت و نیکل در صنایع مختلف و کمبود مواد معدنی کبالت و نیکل در ایران باعث شده است تا استخراج و بازیابی این دو فلز از سایر منابع نظیر کاتالیست‌های مستعمل، قراضه‌های آلیاژی، غبارات کوره قوس الکتریکی، دورریزهای باتری، پس‌آب‌های آبکاری و فیلتر کیک‌های واحدهای استخراج روی صورت گیرد. از آنجایی که، منابع کبالت و نیکل موجود در ایران از عیار چندان بالایی برخوردار نیستند بنظر می‌رسد استفاده از روش‌های پیرومتالورژی کارایی چندان ندارد. لذا موثرترین و مناسب‌ترین روش در مورد استحصال این دو فلز از منابع اولیه و ثانویه، روش‌های هیدرومتالورژی می‌باشد.

استفاده از روش استخراج حلالی در بازیابی و استحصال فلزاتی نظیر روی، کادمیم، کبالت و نیکل مدت‌هاست که مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [۱-۹]. با توجه به مشابه بودن خواص فیزیکوشیمیایی نیکل و کبالت، استفاده از استخراج کننده مناسب، جهت جداسازی و بازیابی این دو فلز، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۰-۱۷]. پس از آنکه استخراج کننده‌های فسفریکی نظیر DEHPA (Di-2-Ethyl Hexyl Phosphoric Acid) جدایش مناسبی را از خود نشان ندادند، تلاش‌های فراوانی جهت بهبود خواص استخراج کننده‌ها انجام گرفت که منجر به معرفی استخراج کننده‌های گروه Cyanex شد [۱، ۱۰، ۱۷ و ۱۸]. استخراج کننده‌های گروه Cyanex انتخاب پذیری مناسبی را جهت جدایش کبالت و نیکل از خود نشان می‌دهند اما استفاده از آن‌ها به دلیل قیمت بالای آن، چندان مقرون به صرفه نیست.

آنچه در این مطلب مد نظر است، ارائه یک استخراج کننده با قابلیت انتخاب پذیری بالا و در کنار آن قیمت مناسب می‌باشد. در این مقاله به بررسی استخراج کننده‌های ترکیبی (مخلوطی از DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup>) (Di-4,4,2-Trimethyl Pentyl mono Thio Phosphonic Acid) به عنوان گروه جدیدی از استخراج کننده‌ها، در استخراج و جداسازی کبالت و نیکل از محیط سولفاتی پرداخته شده است.

## مواد و روش تحقیق

یون‌های فلزی کبالت و نیکل موجود در فاز آبی بصورت جداگانه توسط حلال‌های ترکیبی رقیق شده در کروژین استخراج شدند. Cyanex 302<sup>®</sup> ساخت شرکت سیانامید (Cyanamid) آمریکا و DEHPA ساخت شرکت فلوکا (Fluka) سوییس می‌باشد. در این آزمایش‌ها نسبت‌های مختلف مولی از DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> به ترتیب ۰/۱-۰/۵، ۰/۲-۰/۴ و ۰/۳-۰/۳ و همچنین جهت مقایسه DEHPA خالص با غلظت ۰/۶ مولار مورد استفاده قرار گرفتند. در این بررسی حجم‌های مساوی از محلول‌های آبی و آلی به

مدت یک ساعت و در دمای محیط توسط یک دستگاه همزن مکانیکی هم زده شدند تا به تعادل برسند. جدایش دو فاز توسط قیف دکانتور انجام شد و پس از جدایش pH محلول‌های آبی اندازه‌گیری شدند. برای تعیین درصد استخراج و ضریب توزیع یون فلزی در فاز آبی و فاز آلی، غلظت فلزات در محلول‌های آبی و آلی مورد آنالیز قرار گرفت. آنالیز محلول‌های آبی به روش تیتراسیون مستقیم و با استفاده از محلول EDTA و شناساگر Moruxide انجام شد. برای اندازه‌گیری غلظت فاز آلی مقدار ۱۰ cc از فاز آلی باردار شده توسط ۲۰ cc اسید سولفوریک ۲۰۰ gr/lit به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط تحت عملیات تهی‌سازی قرار گرفت. سپس غلظت محلول‌های آبی حاصل از تهی‌سازی به روش تیتراسیون آنالیز شدند. همچنین این آزمایش‌ها در سه دمای ۲۰، ۴۰، ۶۰ °C با دقت دمایی  $\pm 1^\circ\text{C}$  انجام شد که برای کنترل دما از یک حمام بن‌ماری استفاده شد.

### یافته‌ها و بحث

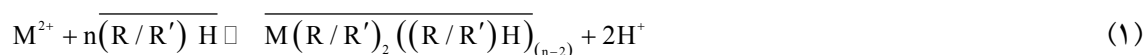
جدایش کبالت و نیکل یکی از مشکلات بزرگ در تصفیه و جدایش این دو فلز می‌باشد. بنابراین استفاده از یک استخراج کننده ترکیبی جهت جدایش کبالت و نیکل به نظر لازم می‌رسید بطوری که بتوان از خاصیت هم‌پوشانی آنها استفاده کرد. در بررسی‌ها و مطالعاتی که انجام شد، مشاهده گردید که Cyanex 302<sup>®</sup> در pHهای پایین قادر به استخراج نیکل نمی‌باشد در حالیکه کبالت را به راحتی جذب می‌کند. شکل ۱ تغییرات درصد استخراج کبالت و نیکل بر حسب pH را با استفاده از ۲۰ درصد حجمی DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود در pHهای پایین ( $\text{pH} < 4$ ) Cyanex 302<sup>®</sup> استخراج کننده انتخابی برای کبالت می‌باشد. بر همین اساس فرضیه جدایش کبالت و نیکل با استفاده از استخراج کننده‌های ترکیبی از همین جا سرچشمه گرفت. بنابراین تعیین مکانیزم و ترمودینامیک استخراج کبالت و نیکل با استفاده از استخراج کننده‌های ترکیبی نیز از اهداف اصلی این پروژه قرار گرفت.

### مکانیزم استخراج

تعیین مکانیزم استخراج منوط به تشخیص چگونگی اندرکنش DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> بر روی یکدیگر می‌باشد. برای این کار آزمایشهایی صورت گرفت تا در آن نقش DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> بر روی استخراج کبالت و نیکل مشخص شود. شکل ۲ تغییرات درصد استخراج کبالت بر حسب pH را با استفاده از ۲۰ درصد درصد حجمی (۰/۶ مولار) DEHPA و استخراج کننده ترکیبی مجموع ۰/۶ مولار DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup>، نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود نمودار تغییرات درصد استخراج بر حسب pH برای تمامی نسبت‌های مختلف [DEHPA]:[Cyanex 302<sup>®</sup>] تقریباً بصورت یکسان می‌باشد. نتایج حاصل از شکل ۲ نشان می‌دهد که عمل کرد و نقش Cyanex 302<sup>®</sup> در استخراج کبالت همانند DEHPA می‌باشد. به عبارت دیگر میزان استخراج کبالت در نسبت‌های مختلفی از DEHPA به

Cyanex 302<sup>®</sup> در مقدار ثابتی از مخلوط استخراج کننده‌ها برابر ۰٫۶ مول بر لیتر ثابت است. شکل ۳ تغییرات درصد استخراج نیکل بر حسب pH را با استفاده از ۲۰ درصد حجمی (۰٫۶ مولار) DEHPA و استخراج کننده ترکیبی مجموع ۰٫۶ مولار DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup>، نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار Cyanex 302<sup>®</sup>، نمودار زیگموییدی نیکل به سمت راست شیفت پیدا می‌کند. به عبارتی افزایش Cyanex 302<sup>®</sup> منجر به کاهش درصد استخراج می‌گردد بطوری که برای نسبت‌های مختلف [DEHPA]:[Cyanex 302<sup>®</sup>] (۰٫۶-، ۰٫۵-۰٫۱، ۰٫۴-۰٫۲ و ۰٫۳-۰٫۳) به ترتیب برابر با ۳٫۳، ۳٫۴۷، ۳٫۶۵ و ۴٫۰۱ می‌باشد. شکل ۴ تغییرات درصد استخراج نیکل بر حسب pH را با استفاده از ۱۰ درصد حجمی (۰٫۳ مولار) DEHPA و مخلوط DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> با نسبت ۰٫۳-۰٫۳ را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود نمودارهای زیگموییدی مربوط به استخراج نیکل با استفاده از این دو استخراج کننده بر روی یکدیگر منطبق شده‌اند. بنابراین با توجه به نتایج حاصل از شکل‌های ۱ و ۴ به نظر می‌رسد که قابلیت استخراج مخلوط DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> با نسبت ۰٫۳-۰٫۳ همانند ۱۰ درصد حجمی (۰٫۳ مولار) DEHPA باشد.

با توجه به این که مشاهده می‌شود عملاً Cyanex 302<sup>®</sup> بر روی منحنی زیگموییدی نیکل در محدوده  $2 < \text{pH} < 5$  (شکل ۴) تاثیری ندارد، در اولین نگاه منطقی به نظر می‌رسد که واکنش استخراج نیکل با استفاده از مخلوط DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> با نسبت ۰٫۳-۰٫۳ مشابه با ۱۰ درصد حجمی (۰٫۳ مولار) DEHPA در نظر گرفته شود. از طرفی چون Cyanex 302<sup>®</sup> به تنهایی عامل استخراج کننده مناسبی برای نیکل نمی‌باشد (شکل ۱)، می‌توان این نتیجه را برای سایر نسبت‌های DEHPA: Cyanex 302<sup>®</sup> تعمیم داد. بر این اساس می‌توان واکنش استخراج را بصورت زیر در نظر گرفت:



که در آن R و R' به ترتیب بیانگر گروه بنیان فسفریک و متو تیوفسفینیک اسید می‌باشند. بنابراین ثابت واکنش به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K = \frac{[M(R/R')_2((R/R')H)_{(n-2)}][H^+]^2}{[M^{2+}][R/R'H]^n} \quad (2)$$

بر اساس رابطه ضریب توزیع  $(D = \frac{[M(R/R')_2((R/R')H)_{(n-2)}]}{[M^{2+}]})$  و با لگاریتم گرفتن از رابطه فوق

رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$\text{Log}D = \text{Log}K + 2\text{pH} + n\text{Log}[(R/R')H] \quad (3)$$

که در آن ثابت واکنش (K) تابعی از دماست و بصورت رابطه زیر می‌باشد:

$$\text{LogK} = -\frac{\Delta H}{2.3RT} + \frac{\Delta S}{2.3R} \quad (۴)$$

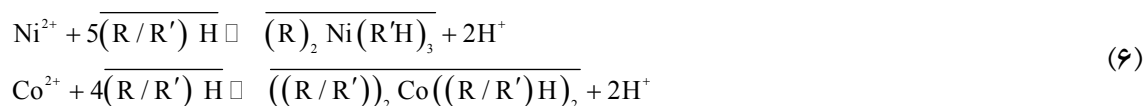
### بررسی اثر غلظت استخراج کننده و تعیین ضریب استوکیومتری واکنش

از آنجایی که واکنش استخراج به ازای یک مول از کاتیون فلزی مورد نظر نوشته می شود و نیز کاتیون مورد نظر دو ظرفیتی است، بنابر اصل موازنه بار در یک واکنش، ضریب یون هیدروژن ( $H^+$ ) برابر با ۲ در نظر گرفته می شود. همچنین جهت محاسبه ضریب استوکیومتری عامل استخراج کننده (n)، در معادله ثابت تعادل، می بایست غلظت تعادلی عامل استخراج کننده منظور گردد.

$$[(R/R')H]_{\text{equ}} = [(R/R')H]_o - n \times [M]_{\text{Org}} \quad (۵)$$

که در آن  $[(R/R')H]_{\text{equ}}$  غلظت تعادلی عامل استخراج کننده،  $[(R/R')H]_o$  غلظت اولیه عامل استخراج کننده،  $[M]_{\text{Org}}$  مقدار فلز جذب شده توسط فاز آلی و n ضریب استوکیومتری عامل استخراج کننده می باشد. بنابراین با رسم تغییرات  $f(D) = \text{LogD} - n\text{Log}[(R/R')H]_{\text{equ}}$  بر حسب pH و به کمک روش سعی و خطا و با استفاده از نرم افزار KaleidaGraph، می توان مقدار n را به صورتی محاسبه کرد که مقدار شیب نمودار (ضریب pH در معادله ۳) برابر با ۲ بدست آید. شکل ۵ تغییرات  $f(D) = \text{LogD} - n\text{Log}[(R/R')H]_{\text{equ}}$  بر حسب pH را برای کبالت و نیکل توسط مخلوطی از DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> با نسبت (۰٫۳-۰٫۳) نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود مقدار شیب در جاییکه مقدار n به ترتیب برای کبالت و نیکل ۴ و ۵ در نظر گرفته می شود برابر با ۲ بدست می آید. مقدار n برای سایر ترکیبات محاسبه شد، که نتایج حاصل از آن در جدول ۱ درج شده است.

همانطور که ملاحظه می شود در صورتی که تنها DEHPA عامل استخراج باشد، مقدار n برای کبالت و نیکل برابر با ۴ خواهد بود. همچنین در صورتیکه مخلوطی از DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> عامل استخراج باشد، مقدار n برای کبالت و نیکل به ترتیب برابر با ۴ و ۵ خواهد بود. با توجه به اینکه مقدار n برای DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> بصورت مجزا برابر با ۴ و ۶ است [۹] واکنش پیشنهادی برای استخراج کبالت و نیکل به صورت زیر می باشد:



### بررسی اثر دما و تعیین انتالپی ظاهری واکنش استخراج

با توجه به نتایج حاصل از جدول ۱ و معادله (۳)، مقادیر عرض از مبدا برابر با LogK می باشد. همچنین با انجام آزمایش های فوق در دو دمای ۴۰ و ۶۰°C، می توان مقادیر LogK را نیز در این دو دما بدست آورد. با رسم تغییرات  $\text{LogK} = \text{LogD} - n\text{Log}[(R/R')H]_{\text{equ}} - 2\text{pH}$  بر حسب  $1000/T$  (بر اساس معادله ۴) می توان مقادیر انتالپی ظاهری را محاسبه نمود.

شکل ۶ تغییرات Log K بر حسب  $1000/T$  را برای استخراج کبالت و نیکل نشان می دهد. همانطور که

ملاحظه می شود واکنش استخراج کبالت و نیکل گرماگیر می باشد. نتایج حاصل از این شکل نشان می دهد که با افزایش مقدار Cyanex 302<sup>®</sup>، دما تاثیر چشمگیرتری بر روی استخراج این دو فلز دارد. اما در مورد واکنش استخراج نیکل مشاهده می شود که در  $20^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$ ، افزایش دما تاثیر قابل ملاحظه ای ندارد. این در حالی است که در  $40^{\circ}\text{C} < T < 60^{\circ}\text{C}$ ، بویژه برای مخلوط استخراج کننده 302<sup>®</sup> با نسبت (۰/۳-۰/۳) افزایش دما تا حدودی تاثیر خود را نشان می دهد.

### اثر افزودن Cyanex 302<sup>®</sup> بر جدایش کبالت و نیکل

از آنجایی که عملاً افزودن Cyanex 302<sup>®</sup> بر DEHPA به ازای غلظت مولی عامل استخراج کننده ثابت (۰/۶ مولار) بر روی منحنی استخراج کبالت تاثیر چندانی ندارد، و از طرفی افزودن Cyanex 302<sup>®</sup> تحت شرایط مشابه در استخراج نیکل سبب کاهش میزان استخراج نیکل می گردد، می توان چنین نتیجه گرفت با افزایش غلظت Cyanex 302<sup>®</sup> مقدار  $\text{pH}_{0.5}^{\text{Ni}} - \text{pH}_{0.5}^{\text{Co}}$  (اختلاف pH نیکل و کبالت به ازای ۵۰ درصد استخراج) افزایش یابد. به عبارتی دیگر افزایش Cyanex 302<sup>®</sup> منجر به جدایش بهتر کبالت از نیکل می گردد. مقادیر  $\text{pH}_{0.5}^{\text{Ni}}$  و  $\text{pH}_{0.5}^{\text{Co}}$  در جدول ۲ درج شده است. این نتایج نشان می دهند که بهترین جدایش مربوط به مخلوط استخراج کننده DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> با نسبت ۰/۳-۰/۳ می باشد. فاکتور جدایش عامل مهمی جهت تعیین انتخاب پذیری در استخراج فلزات می باشد. در مورد کبالت و نیکل فاکتور جدایش به صورت زیر تعریف می شود:

$$\beta_{\text{Co/Ni}} = \frac{D_{\text{Co}}}{D_{\text{Ni}}} \quad (7)$$

هر چه مقدار ضریب توزیع نیکل کاهش یابد، جدایش بهتری بدست می آید. به عبارتی دیگر ضریب جدایش بیشتر منجر به استخراج انتخابی بهتری می گردد. نتایج مربوط به فاکتور جدایش کبالت و نیکل در جدول ۳ ذکر شده است. همانطور که ملاحظه می شود مخلوط DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> جدایش بهتری را نسبت به حالتی که تنها DEHPA عامل استخراج است، می دهد. همچنین این مقادیر نشان می دهند که با مخلوط DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> در  $\text{pH} < 2.75$  بهترین جدایش صورت می گیرد.

### نتیجه گیری کلی

- ۱- مکانیزم استخراج کبالت توسط Cyanex 302<sup>®</sup> همانند DEHPA می باشد. این در حالی است که عمل کرد و نقش Cyanex 302<sup>®</sup> در استخراج نیکل بسیار ضعیف می باشد.
- ۲- در ترکیبات مختلف DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup>، ضریب استوکیومتری n (ضریب (R/R') در معادله ۱) برای کبالت و نیکل به در شرایطی که این ضریب برای کبالت و نیکل وقتی که تنها DEHPA عامل استخراج است، ۴ بدست می آید.
- ۳- واکنش استخراج کبالت و نیکل توسط مخلوطی از DEHPA و Cyanex 302<sup>®</sup> گرماگیر است و با

افزایش مقدار Cyanex 302<sup>®</sup> میزان انتالپی ظاهری افزایش می‌یابد.

۴- با افزایش مقدار Cyanex 302<sup>®</sup> جدایش کبالت از نیکل بهتر می‌شود. همچنین با افزایش دما میزان جدایش بیشتر می‌شود.

۵- در  $\text{pH} < 2.75$  بهترین شرایط جدایش کبالت از نیکل بدست می‌آید.

## مراجع

- 1- Brain K. Tait, "Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302<sup>®</sup> and Cyanex 272<sup>®</sup>", Hydrometallurgy, 1993; 32 : 365-372.
- 2- George Owusu, "Selective extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant", Hydrometallurgy, 1998 ; 47 : 205-215.
- 3- Pingwei Zhang, Toshiro Yokoyama, Osamu Itabashi, Yoshito Wakui, Toshishige M.Suzuki, Katsutoshi Inoe, "Recovery of metal values from nickel-metal hydride rechargeable batteries", Journal of Power Sources, 1999 ; 77 : 116-122 .
- 4- C.A. Nogueira, F. Delmas , "New flowsheet for the recovery of Cd, Co and Ni from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction" , Hydrometallurgy ,1999 ; 52 : 267-287.
- 5- E. Lindell, E. Jaaskelainen, E. Paatero, B. Nyman , "Effect of reversed micelles in Co/Ni separation by Cyanex 272<sup>®</sup>" ; Hydrometallurgy , 2000; 56 : 337-357.
- 6- P.V.R. Bhaskara Sarma, B.R.Reddy, "Liquid-liquid extraction of nickel at macro-level concentration from sulphate/chloride solution using phosphoric acid based extractants" , Minerals Engineering , 2002 ; 15 : 461-464 .
- 7- Taili Zhou, Batric Pesic , "A pyridine-based chelating solvent extraction system for selective extraction of nickel and cobalt" , Hydrometallurgy , 1997; 46 : 37-53.
- 8- Karamatollah Rezaei, Hashem Nedjate , "Diluent effect on the distribution ratio and separation factor of Ni(II) in the liquid-liquid extraction from aqueous acidic solutions using dibutyldithiophosphoric acid" , Hydrometallurgy , 2003 ; 68 : 11-21.
- 9- Jhon S. Preston , "Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids" , Hydrometallurgy,1982;9 :115-133.
- 10- Zbigniew Hubicki, Halina Hubicka , "Studies on the extraction of nickel (II) sulphate purification using Cyanex 272<sup>®</sup>" , Hydrometallurgy ,1996; 40 : 65-76.
- 11- Ralf Manski, Hans-Jörg Bart, Astrid Görge, Michael Traving, Jochen Strube, Werner Bäcker , "Equilibria based on Ge-models in a Co/Ni phosphinic acid system" , International Solvent Extraction Conference(ISEC) , 2002 ; Vol. 1 : 161-166.
- 12- P.E. Tsakiridis, S.L. Agatzini , "Process for recovery of cobalt and nickel in presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272<sup>®</sup>" , Minerals Engineering , 2004 ; 17 : 535-543 .
- 13- P.E. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou , "Process for recovery of cobalt and nickel in presence of magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272<sup>®</sup> and Cyanex 302<sup>®</sup>" , Minerals Engineering , 2004 ; Article in Press.
- 14- S.K. Sahu, A. Agrawal, B.D. Pandey, V.Kumar , "Recovery of copper , nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction" , Hydrometallurgy ; , 2004 ; Article in Press.

- 15- N.B. Devi, K.C. Nathsarma, V. Chakravorty , “Separation and recovery of cobalt (II) and nickel (II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272®”, Hydrometallurgy , 1998 ; 49 : 47–61.
- 16- Chu Yong Cheng , “Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA” , Hydrometallurgy , 2000 ; 56 : 369–386.
- 17- J.S. Preston, A.c. Preez , “Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines”, Hydrometallurgy, 2000, 58: 239–250.
- 18- Darko Maljkovic, Zdenka Lenhard , “The effect of organophosphoric extractant concentration and initial phase volume ratio on cobalt(II) and nickel(II) extraction” , International Solvent Extraction Conference(ISEC) , 2002 ; Vol. 2 : 982-987.

جدول ۱- مقادير n محاسبه شده و معادلات f(D)

(R/R') <sub>H</sub>	Co			Ni		
	f(D)	R	n	f(D)	R	n
DEHPA:Cyanex 302®=0.6:0.0	- 4.92+2.08pH	0.99	4.0	-5.11+1.99pH	0.99	4.0
DEHPA:Cyanex 302®=0.5:0.1	- 4.46+1.99pH	0.99	4.1	-5.28+2.07pH	0.99	5.0
DEHPA:Cyanex 302®=0.4:0.2	- 4.70+1.98pH	0.99	4.0	-5.38+2.04pH	0.99	5.0
DEHPA:Cyanex 302®=0.3:0.3	- 5.03+2.07pH	0.99	4.0	-6.22+2.06pH	0.99	5.0

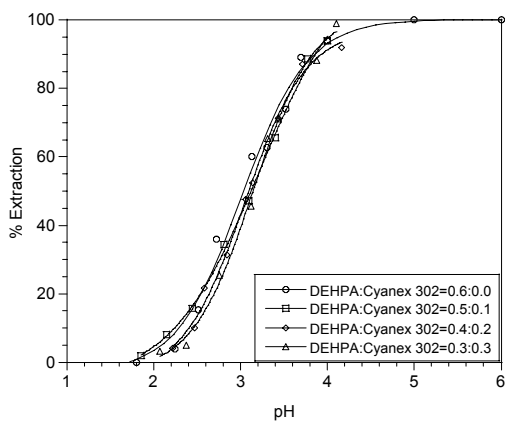
جدول ۲- مقادير  $pH_{0.5}^{Ni}$  و  $pH_{0.5}^{Co}$  و  $pH_{0.5}^{Ni} - pH_{0.5}^{Co}$ 

[DEHPA]: [Cyanex 302®]	$pH_{0.5}$				
	Ni	Co	Ni-Ni <sub>[DEHPA]=0.6 molar</sub>	Co-Co <sub>[DEHPA]=0.6 molar</sub>	Ni-Co
0.6:0.0	3.3	3.04	0	0	0.26
0.5:0.1	3.47	3.11	0.17	0.07	0.36
0.4:0.2	3.65	3.11	0.35	0.07	0.54
0.3:0.3	4.01	3.13	0.71	0.09	0.88

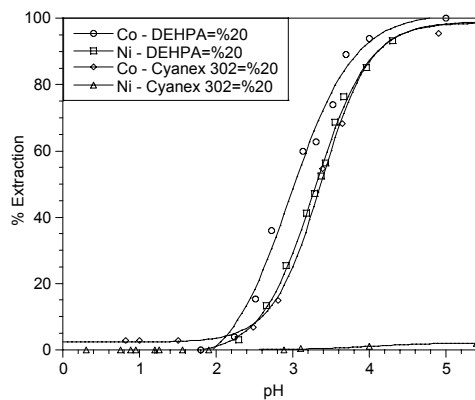


جدول ۳- مقادیر ضریب توزیع و فاکتور جدایش کبالت و نیکل

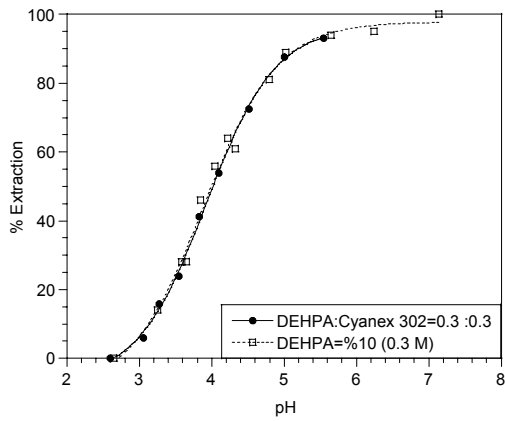
pH	DEHPA=0.6			DEHPA:Cyanex 302®=0.3:0.3		
	D <sub>Co</sub>	D <sub>Ni</sub>	β <sub>Co/Ni</sub>	D <sub>Co</sub>	D <sub>Ni</sub>	β <sub>Co/Ni</sub>
2.3	0.108	0.044	2.437	0.055	0	∞
2.5	0.223	0.082	2.709	0.130	0	∞
2.75	0.494	0.215	2.295	0.287	0.014	20.361
3	0.919	0.413	2.225	0.649	0.067	9.707
3.25	1.593	0.748	2.129	1.207	0.134	8.982
3.4	2.674	1.314	2.035	2.189	0.242	9.030
3.6	4.488	2.278	1.971	4.219	0.393	10.732
3.8	7.741	4.025	1.923	7.969	0.630	12.649
4	12.889	6.610	1.950	18.120	0.966	18.762



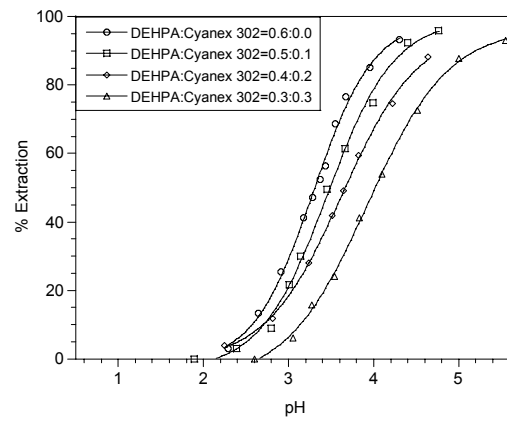
شکل ۲- تغییرات درصد استخراج کبالت بر حسب pH



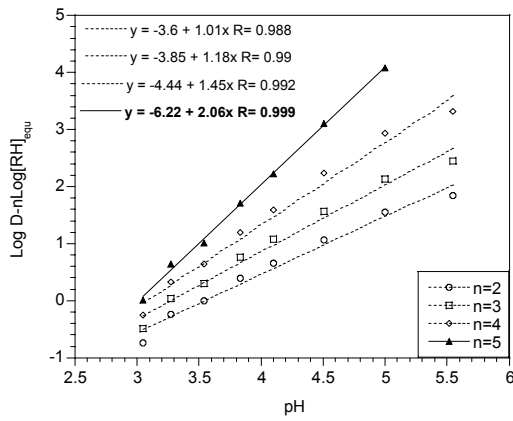
شکل ۱- تغییرات درصد استخراج کبالت و نیکل بر حسب pH



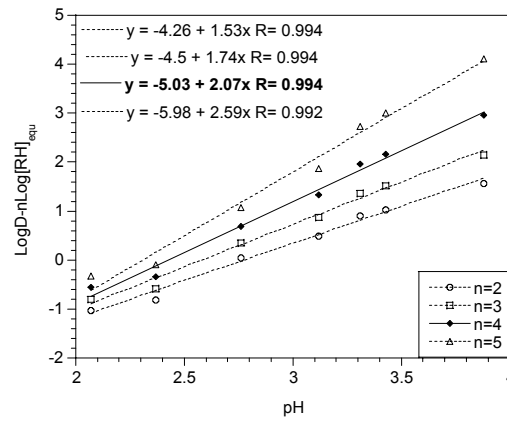
شکل ۴- تغییرات درصد استخراج نیکل بر حسب pH



شکل ۳- تغییرات درصد استخراج نیکل بر حسب pH



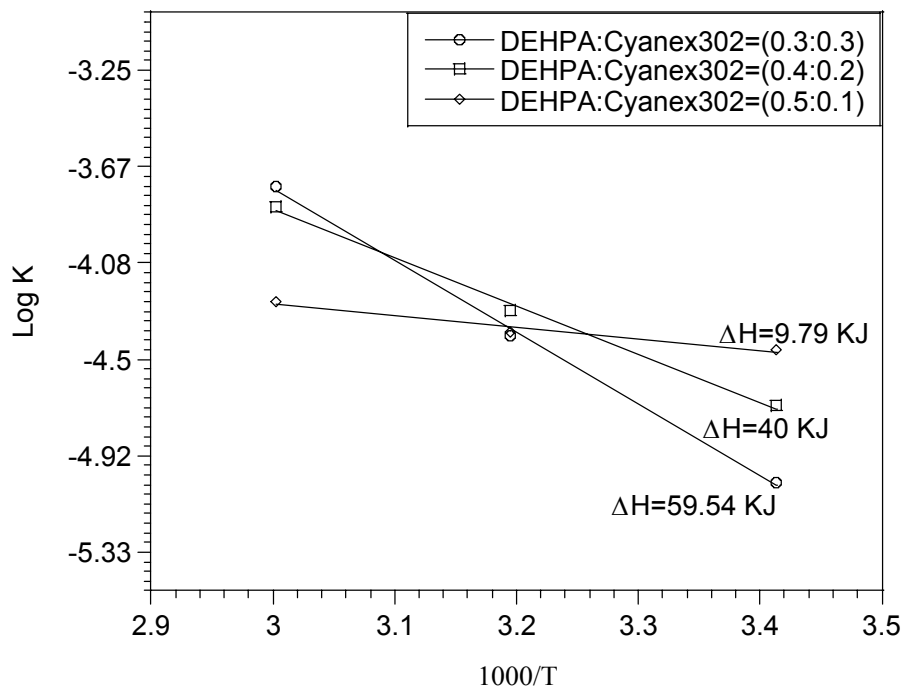
(ب)



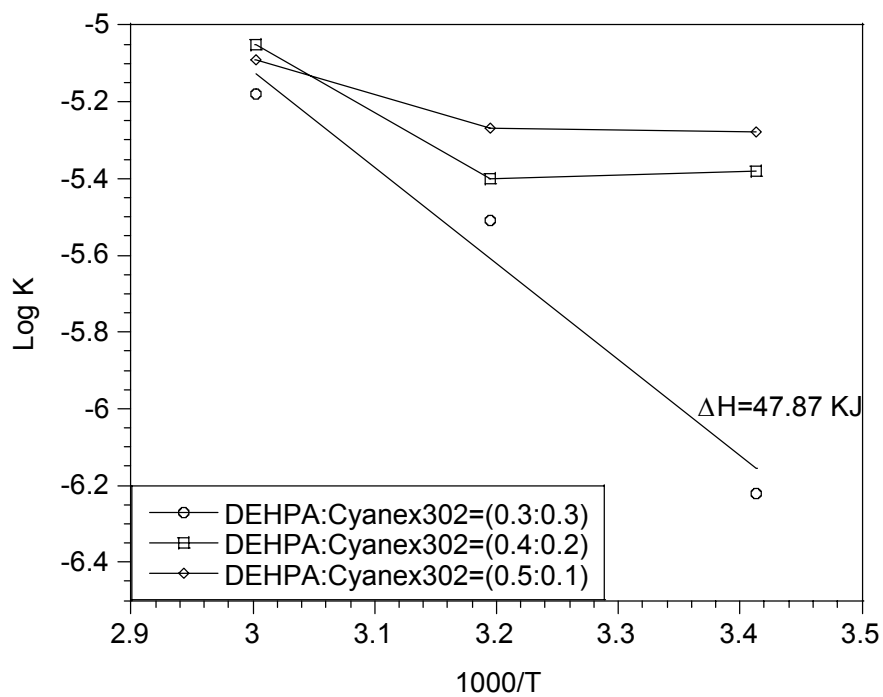
(الف)

شکل ۵- تغییرات  $f(D) = \text{Log}D - n\text{Log}[(R/R')H]_{\text{equ}}$  بر حسب pH

الف کبالت ب نیکل



(الف)



(ب)

شکل ۶- تغییرات Log K بر حسب 1000/T  
الف) کبالت ب) نیکل

