

УДК 542.61:546.742

## Экстракция никеля, кобальта и цинка из сернокислых растворов бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой

Г.Л.Пашков, Н.А.Григорьева\*, И.Ю.Флейтлих,  
Н.И. Павленко, Л.К.Никифорова  
Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Россия 660049, Красноярск, К. Маркса, 42<sup>1</sup>

Received 3.08.2009, received in revised form 7.09.2009, accepted 14.09.2009

*В работе приведены данные по экстракции никеля, кобальта и цинка из сернокислых растворов бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой (HR) в нонане. Методами ИК-спектроскопии изучено состояние бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в нонане. Показано, что до содержания  $< 0,1$  М дитиофосфиновая кислота в растворе существует только в виде мономеров, при повышении концентрации HR происходит самоассоциация экстрагента. Определены концентрации мономерной формы экстрагента в зависимости от изменения общей концентрации бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в нонане в интервале от 0,0 до 1,0 М HR.*

*На основании данных межфазного распределения никеля, кобальта и цинка в системах с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой с использованием ИК- и электронных спектров поглощения экстрактов определены составы экстрагируемых комплексов.*

*Ключевые слова: жидкостная экстракция, никель, кобальт, цинк, бис(2,4,4-триметилпентил)-дитиофосфиновая кислота.*

### Введение

Экстрагент Цианекс-301, активным компонентом которого является бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота (HR), представляет большой интерес для гидрометаллургии никеля, кобальта и цинка [1]. Этот экстрагент способен эффективно извлекать цветные металлы из растворов различного состава, в частности, из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд [2], отработанных никельсодержащих катализаторов [3], а также океанических

конкреций [4]. Однако работы по извлечению никеля, кобальта и цинка имели, в основном, технологическую направленность, а должного внимания изучению химии экстракции этих элементов, а также состоянию самого экстрагента в органической фазе не уделялось.

В настоящей работе изучена экстракция никеля, кобальта и цинка из сернокислых растворов бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой в нонане. Предварительно было изучено состояние бис(2,4,4-

\* Corresponding author E-mail address: natasha@icct.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

триметилпентил)-дитиофосфиновой кислоты в нонане с применением ИК-спектроскопии.

### Экспериментальная часть

В работе использовали бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновую кислоту (Цианекс-301), очищенную по методике [5]. Очищенный продукт содержал 98 % основного вещества. Минеральные соли и кислоты использовались квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.», нонан - марки «ч».

Регистрацию ИК-спектров экстрагента и экстрактов в нонане осуществляли на ИК-Фурье спектрометре VECTOR-22 фирмы Bruker в области 400-4000 см<sup>-1</sup> в кюветах с толщиной слоя 0,072 – 1,02 мм с окнами из бромистого калия. Концентрации мономеров в исследуемых растворах кислоты рассчитаны с использованием первой производной по полосе поглощения мономера при 2578 см<sup>-1</sup>.

Опыты по экстракции проводили путем механического перемешивания фаз при температуре 22±0,1 °С в течение 20 часов для никеля и кобальта и в течение 1 часа для цинка. Соотношение объемов водной и органической фаз равнялось 1:1, постоянная ионная сила (I) в водном растворе поддерживалась смесью сульфата лития и серной кислоты (2,5 М). Содержание металлов в водных фазах определялось атомно-адсорбционной спектроскопией. Электронные спектры органических фаз сняты на спектрофотометре Shimadzu UV-300.

Определение общего содержания воды в никелевых экстрактах проводили с использованием кулонометрического титратора Фишера «Эксперт-007».

### Результаты и обсуждение

#### Состояние экстрагента

На рис. 1 приведены дифференциальные ИК-спектры (вычтен спектр нонана) в области валентных ν<sub>S-H</sub>-колебаний раство-

ров бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (HR) в нонане. При концентрациях экстрагента менее 0,1 М в спектре наблюдается одна узкая полоса поглощения с максимумом при 2578 см<sup>-1</sup>, которая отнесена к валентным колебаниям SH-группы мономера исследуемой кислоты (кривая 1) [6]. С увеличением концентрации кислоты в спектрах наряду с полосой поглощения мономера появляется широкая полоса при 2400 см<sup>-1</sup> (кривые 2, 3, 4), что означает присутствие в концентрированных растворах кроме мономерной формы ассоциатов со связью S-H...S. На рис. 2 приведена зависимость концентрации мономеров от исходной концентрации HR в нонане. В дальнейшем при изучении экстракционных закономерностей использовались концентрации *мономеров*.

#### Экстракция никеля

Экстракция никеля растворами бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты замедлена, для достижения равновесия необходимо не менее 20 часов перемешивания фаз. Уравнение экстракции никеля мономерной формой экстрагента, без учёта полимеризации экстрагируемого соединения в органической фазе, может быть записано в следующем виде:



с константой экстракции

$$K_{\text{Ni-H}} = \frac{C_{\text{Ni(o)}} \cdot C_{\text{H}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{э.с.}} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^2}{C_{\text{Ni(o)}} \cdot C_{\text{HR}}^{(2+s)} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^q \cdot \gamma_{\pm} \cdot \gamma_{\text{HR}}^{(2+s)}}, \quad (2)$$

где 2 – заряд экстрагируемого катиона (никеля), s – сольватное, а q – гидратное числа. C<sub>Ni(o)</sub>, C<sub>Ni(b)</sub>, C<sub>H+</sub>, C<sub>HR</sub> – концентрации никеля в органической и водной фазах, ионов водорода в водной фазе и концентрация мономеров в органической фазе; γ<sub>э.с.</sub>, γ<sub>±</sub>, γ<sub>H+</sub>, γ<sub>HR</sub> –

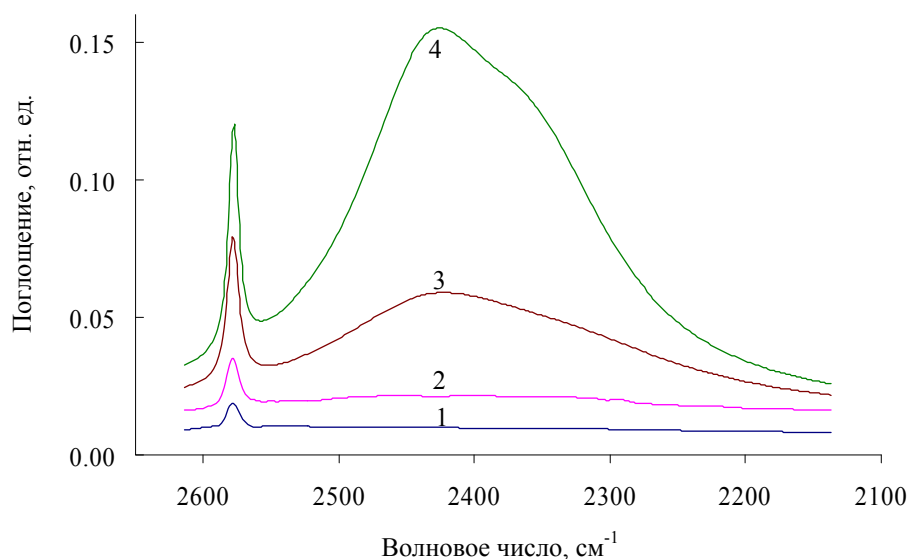


Рис. 1. Дифференциальные ИК-спектры бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты.  $C_{\text{исх.}}, M$ : 1-0,05; 2-0,1; 3-0,4 и 4-1,0

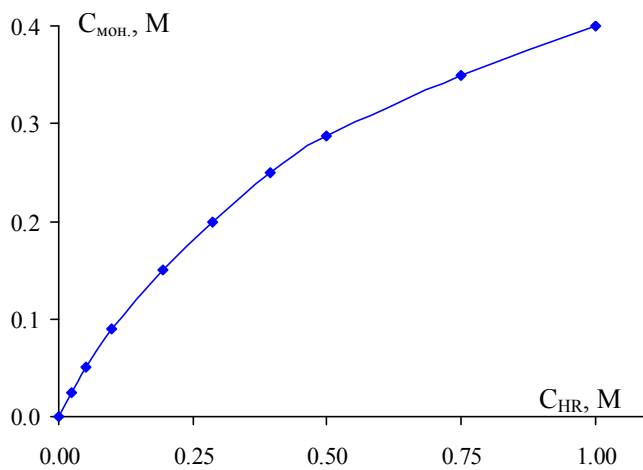


Рис. 2. Зависимость концентрации мономеров от исходной концентрации HR в нонане

соответствующие коэффициенты активности,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  – активность воды.

При постоянстве коэффициентов активности в сопряжённых фазах и активности воды после логарифмирования уравнения (2) имеем:

$$\lg D_{\text{Ni}} = \lg K'_{\text{Ni-H}} + (2+s)\lg C_{\text{HR}} - 2\lg C_{\text{H}^+}, \quad (3)$$

где «D» – коэффициент распределения никеля ( $C_{\text{Ni(o)}}/C_{\text{Ni(w)}}$ ).

Из уравнения (3) следует, что тангенс угла наклона зависимости  $\lg D_{\text{Ni}} = f(-\lg C_{\text{H}^+})$  должен быть равен 2, а зависимости  $\lg D_{\text{Ni}} = f(\lg C_{\text{мон.}})$  равен  $2+s$ . На рис. 3 представлена билогарифмическая зависимость коэффициентов распределения никеля от концентрации мономерной формы бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в нонане. Значение  $\text{tg } \alpha$  для этой зависимости оказалось близко к двум ( $2,1 \pm 0,15$ ). Отсюда следует, что сольватное число  $s$  равно нулю и, соответственно, экстрагент связан только с двумя молекулами дитиофосфиновой кислоты. Величина  $\text{tg } \alpha$  близка к 2, что свидетельствует о мономерной природе экстрагируемого соединения в органической фазе.

Тангенс угла наклона зависимости  $\lg D_{\text{Ni}} = f(-\lg C_{\text{H}^+})$  оказался равен 2,5. Содержание воды в органической фазе без никеля и в никелевых экстрактах оказалось практически одинаково  $\sim 0,05$  моль/л, что свидетельствует об одинаковой степени гидратации экстрагента и экстрагируемого комплекса. ИК-спектры исходного экстрагента и никелевых экстрактов в области поглощения воды ( $3000\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ ) практически идентичны, откуда можно сделать вывод, что вода координационно не связана с никелем в составе экстрагируемого комплекса.

В электронных спектрах никелевых экстрактов (рис. 4) хорошо проявляются четыре полосы с максимумами в области 333 нм, 394

нм, 563 нм и 738 нм с коэффициентами экстинкции ( $\epsilon$ , л/моль•см) 26500, 1050, 110 и 83, соответственно. По аналогии с электронными спектрами поглощения ди(2-этилгексил) фосфата никеля первые две полосы отнесены к полосам переноса заряда, а последние – к d-d переходам. Вид спектра соответствует плоско-квадратному строению экстрагируемого комплекса никеля, в котором сам никель и два дитиофосфинат-иона находятся в одной плоскости [7].

Таким образом, по данным межфазного распределения и спектральных методов показано, что комплекс никеля с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой отвечает составу  $\text{NiR}_2$ , имеет плоско-квадратное строение и гидратирован во внешней сфере.

### Экстракция кобальта

В отличие от никеля кобальт экстрагируется достаточно быстро. Наблюдается постепенное возрастание коэффициентов распределения кобальта, что обусловлено окислением  $\text{Co(II)}$  до  $\text{Co(III)}$  в органической фазе кислородом воздуха и, соответственно, возрастанием в экстракте доли  $\text{Co(III)}$  (табл. 1).

Изменение электронных спектров поглощения (ЭСП) кобальтовых экстрактов от продолжительности их выдержки на воздухе (рис. 5) также подтверждает данные по возрастанию доли  $\text{Co(III)}$ . Свежеприготовленный экстракт (время перемешивания фаз 30 сек.) имеет голубую окраску, которая в ЭСП обусловлена полосами поглощения комплекса  $\text{Co(II)}$  в области 675 и 605 нм, относящимися к тетраэдрической конфигурации  $\text{CoR}_2$  (кр.1). После часа контакта с воздухом экстракт приобретает зеленую окраску, появляется полоса поглощения в области 455 нм (кр.2), относящаяся к комплексам  $\text{Co(III)}$  октаэдрической конфигурации [7]. При дальнейшем контакте

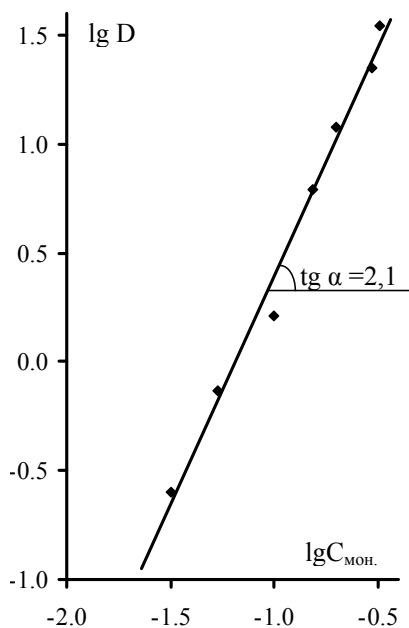


Рис. 3. Зависимость экстракции никеля от концентрации мономерной формы бис(2,4,4-триметилпентил)-дителиофосфиновой кислоты в нонане. Водная фаза, М: Ni-0,055; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,25; Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,25

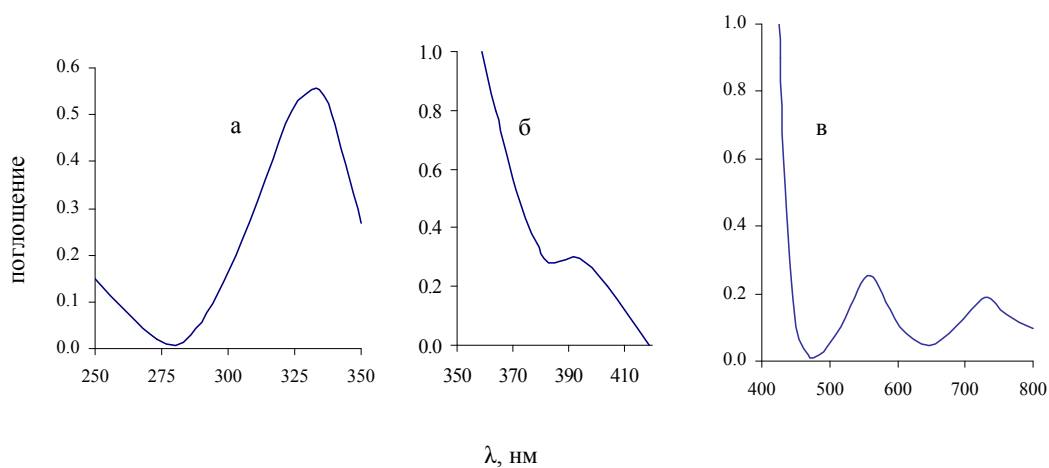


Рис. 4. Электронные спектры поглощения никелевых экстрактов с бис(2,4,4-триметилпентил)-дителиофосфиновой кислотой в нонане. Содержание никеля в органической фазе, М: а) C<sub>Ni</sub> = 10<sup>-4</sup>; б) C<sub>Ni</sub> = 10<sup>-3</sup> в) C<sub>Ni</sub> = 10<sup>-2</sup>; l=0,2 см

Таблица 1. Влияние продолжительности контакта фаз на экстракцию кобальта 0,4 М раствором бис(2,4,4-триметилпентил)дителиофосфиновой кислоты в нонане

Условия эксперимента: 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2,0 М Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Co=0,052 М

Время, ч.	0,16	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0	24,0
D <sub>Co</sub>	4,8	5,0	5,1	5,4	6,0	6,1	6,1
α <sub>Co(III)</sub> в орг.фазе, %	23,3	28,7	38,8	44,2	65,1	68,3	70,7

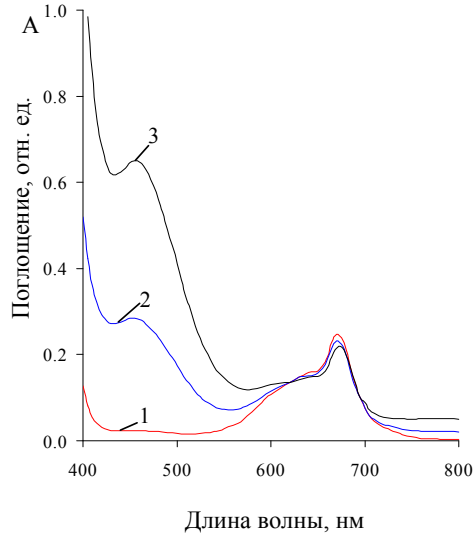


Рис. 5. Зависимость электронных спектров поглощения экстрактов кобальта (0,005моль/л Co, 0,2моль/л Цианекс 301) в нонане от продолжительности хранения на воздухе ( $l = 0,2$  см): 1 – после 30 секунд перемешивания; 2 – после 1,0 час; 3 – после 3,0 часа

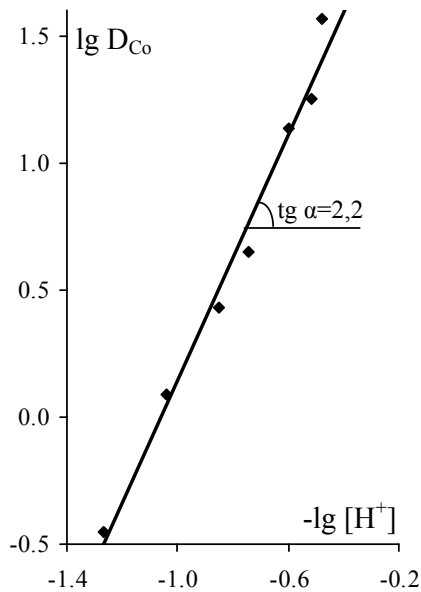


Рис. 6. Зависимость экстракции кобальта 0,4 М раствором бис(2,4,4-триметилпентил)-дитиофосфиновой кислоты от кислотности водной фазы. Водная фаза:  $\Sigma H_2SO_4 + Li_2SO_4 = 2,5$  М; Co - 0,055 моль/л

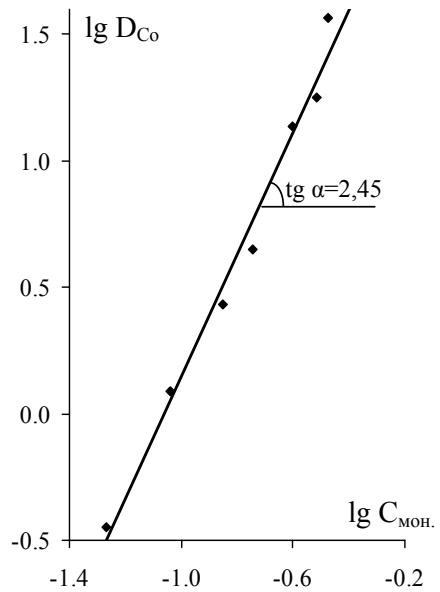
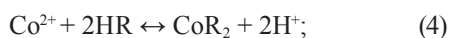


Рис. 7. Зависимость экстракции кобальта от концентрации мономерной формы бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты. Водная фаза: 0,5 М  $H_2SO_4 + 2,0$  М  $Li_2SO_4$ ; Co - 0,055 моль/л

с кислородом воздуха (3 часа, кр. 3) интенсивность полосы поглощения в области 455 нм заметно возрастает и экстракт приобретает темно-коричневую окраску. Одновременно наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полосы поглощения  $\text{CoR}_2$  в области 675 нм, что свидетельствует об уменьшении в экстракте доли кобальта (II).

На рис. 6 приведена зависимость влияния на экстракцию кобальта кислотности водного раствора. Значение тангенса угла наклона зависимости  $\lg D_{\text{Co}} = f(-\lg C_{\text{H}^+})$  равно 2,2 (близко к заряду экстрагируемого катиона). Тангенс угла наклона зависимости  $\lg D_{\text{Co}} = f(\lg C_{\text{мон.}})$  равен 2,45 (рис. 7), что свидетельствует о наличии в органической фазе двух комплексов кобальта –  $\text{CoR}_2$  и  $\text{CoR}_3$ .

Согласно полученным данным, экстракция кобальта с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой может быть описана уравнениями реакций: экстракция Co без его окисления (ур.4) и с окислением (ур.5) в органической фазе:

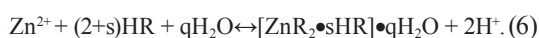


Таким образом, показано, что при экстракции кобальта с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой в органической фазе образуются комплексы, отвечающие составу  $\text{CoR}_2$  тетраэдрического строения и  $\text{CoR}_3$  октаэдрического строения.

### Экстракция цинка

Экстракция цинка в отличие от никеля и кобальта очень сильная – заметное извлечение из сульфатных растворов происходит даже при высоком содержании кислоты (4-6 М). Кинетика процесса экстракции цинка высокая, для установления равновесия продолжительность контакта фаз должна быть не более 5 мин.

Экстракция цинка мономерной формой экстрагента может быть описана уравнением 6, аналогично экстракции никеля (ур.1):



Константы реакции экстракции  $K_{\text{Zn-H}}$  и  $\lg D_{\text{Zn}}$  описываются уравнениями 2 и 3, так же как и при экстракции никеля. Значение  $\text{tg } \alpha$  для бимолекулярной зависимости коэффициентов распределения цинка от концентрации мономерной формы бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в нонане оказалось близко к 2 (1,8). Сольватное число  $s$  равно нулю, и, соответственно, экстрагируемый комплекс не полимеризован.

Отсутствие воды в экстрагируемом комплексе цинка подтверждено с использованием ИК-спектроскопии (рис. 8). В спектрах цинковых экстрактов в области валентных колебаний OH-групп присутствует малоинтенсивная полоса поглощения при  $3210 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям  $\nu_{\text{OH}}$ . Интенсивность последней постоянна и не зависит от содержания цинка в органической фазе, что свидетельствует об отсутствии гидратации экстрагируемого комплекса. В ИК-спектрах исходного экстрагента присутствуют полосы поглощения в области  $2578 \text{ см}^{-1}$  и  $2351 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям S-H-мономеров и ассоциатов экстрагента. В области при  $614 \text{ см}^{-1}$  имеется полоса, которая относится к валентным колебаниям P=S. В спектре экстракта, насыщенного цинком, исчезают полосы поглощения S-H-групп, что соответствует катионообменному характеру процесса, кроме того, в области P=S колебаний появляются дублеты при  $614 \text{ см}^{-1}$  и  $594 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к симметричным и асимметричным колебаниям дитиофосфинат-иона. С использованием данных по межфазному

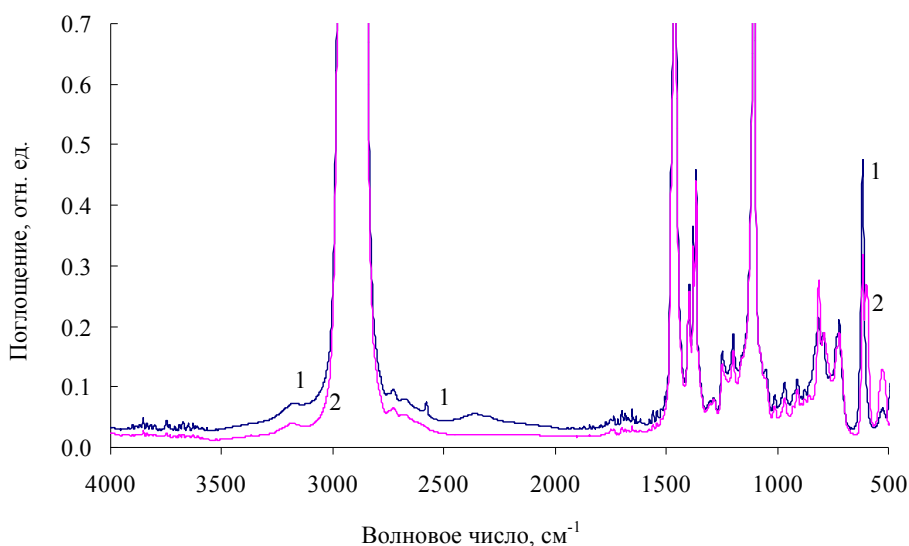


Рис. 8. ИК-спектры 0,2 М Цианекс-301 (1) и 0,2 М Цианекс-301, насыщенного цинком (2) в нонане

распределению и спектральных методов показано, что экстрагируемый комплекс цинка с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой имеет мономерную природу, не гидратирован и отвечает составу  $ZnR_2$ , по-видимому, тетраэдрической конфигурации.

Изучено влияние растворителей на экстракцию цинка. Экстрагируемость уменьшается в ряду нонан >  $CCl_4$  > толуол > октанол-1, очевидно, лиотропный ряд связан с увеличением взаимодействия растворителя с дитиофосфиновой кислотой и, соответственно, уменьшением активности экстрагента. Степень извлечения цинка достаточно высокая во всех растворителях, однако, если при использовании алифатических растворителей

реэкстракция цинка растворами серной кислоты практически невозможна, то в случае применения высших спиртов при концентрации серной кислоты > 6,0 М это уже вполне достижимо.

Выявленные особенности в поведении никеля, кобальта и цинка при экстракции в системах с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой, а именно, медленная кинетика экстракции никеля, окисление кобальта в органической фазе, сильная экстракция цинка из растворов серной кислоты, и, соответственно, трудность его реэкстракции, необходимо учитывать при разработке технологических схем извлечения этих металлов из растворов различного состава.

### Список литературы

1. CYANEX® Extractant, 2007, Technical Brochure, CYTEC INDUSTRIES INC.
2. I. Mihaylov, E. Krause, D.F.Colton, Y.Okita, J.-P.Duterque and J.-J.Perraud. The development of a novel hydrometallurgical process for nickel and cobalt recovery from Goro laterite ore. CIM Bulletin (2000), V. 93, № 1041, 124-130.
3. R.Singh, A.R.Khwaja, B.Gupta, S.N.Tandon. Extraction and separation of nickel (II) using bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid (Cyanex 301) and its recovery from spent catalyst and electroplating bath residue // Solvent Extraction and Ion Exchange (1999), Vol.17, Issue 2, 367-390.



4. B.Gupta, A.Deep, V.Singh, S.N.Tandon. Recovery of cobalt, nickel and copper from sea nodules by their extraction with alkylphosphines // Hydrometallurgy, 2003, V.70, 121-129.
5. Y.Zhu, J.Chen, R.Jiao. Extraction of Am (III) and Eu (III) from Nitrate Solution with Purified Cyanex 301 // Solvent Extraction and Ion Exchange (1996), Vol. 14, Issue 1, 61-68.
6. G.Allen, R.O.Colclough. Hydrogen bonding of the thiol group in phosphinodithioic acids // J.Chem.Soc. (1957), V.9, 3912-3915.
7. Доленко Г.Н., Холькин А.И., Чернобров А.С., Гольцова Э.А., Гиндин Л.М., Кузнецова Л.М. Исследование состава и строения экстрагируемых комплексов некоторых металлов в системах с ди(2-этилгексил)дитиофосфорной кислотой // Известия Сибирского отделения АН СССР (1979), Серия химических наук, №2, 32-41.

## **Nickel, Cobalt and Zinc Extraction from Sulphate Media with Bis (2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic Acid**

**Gennady L. Pashkov, Natalia A. Grigorieva, Igor Yu. Fleitlikh,  
Nina I. Pavlenko and Lidia K. Nikiforova**  
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
42 K. Marx, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

---

*The paper presents data on nickel, cobalt and zinc extraction from sulphate solutions with nonane-diluted bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid (HR). An IR spectroscopy method is used to examine the state of HR in nonane, and it was shown to exist as a monomer up to a concentration of 0.1 M. With a further increase in concentration, the acid forms associated species. The value of the concentration of the monomeric form is determined as a function of the total HR concentration in nonane in the range of 0.0–1.0 M. Based on the comparative analysis of the extraction equilibrium data together with information from the visible and IR absorption spectra of the extract, the configuration of the nickel, cobalt and zinc complexes in the organic phase was determined.*

*Key words: Liquid-liquid extraction, nickel, cobalt and zinc ions, bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid.*

---