



钴对羟肟萃取剂的毒化及其抑制研究进展

邓静娴^{1,2,3,4}, 武彪^{1,2,3,4}, 孙启^{1,2,4}, 温建康^{1,2,3,4}, 刘学^{1,2,4}

- (1. 有研科技集团有限公司 生物冶金国家工程实验室, 北京 101407;
2. 有研资源环境技术研究院(北京)有限公司, 北京 101407;
3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088;
4. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

摘 要: 在萃取实践中发现, 钴会对羟肟萃取剂产生毒化, 严重制约钴萃取冶金的应用和发展。介绍了羟肟萃取体系下钴萃取的发展现状, 详细综述了羟肟萃取体系下钴的氧化和毒化行为及其机理, 通过对比分析了钴在氨性介质溶液体系和羟肟萃取体系下的化学性质及行为, 阐明钴对羟肟萃取剂毒化产生的原因。在此基础上, 重点综述有机磷酸和有机磷酸对羟肟萃取体系下钴的毒化的抑制行为及机理, 分析了有机磷酸/羟肟协萃体系下毒化被抑制的原因, 指出当前在钴对羟肟萃取剂毒化及其抑制研究方面存在的问题与不足, 展望未来该领域有待深入研究的方向与方法, 为钴对羟肟萃取剂毒化问题的解决提供了理论依据和指导方向。

关键词: 羟肟萃取剂; 钴的萃取; 毒化; 有机酸; 抑制机制

文章编号: 1004-0609(2021)-07-1922-11

中图分类号: TF111

文献标志码: A

引文格式: 邓静娴, 武彪, 孙启, 等. 钴对羟肟萃取剂的毒化及其抑制研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1922–1932. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36603

DENG Jing-xian, WU Biao, SUN Qi. Research progress of poisoning and inhibition of cobalt to hydroxyoxime extractant and its inhibition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1922–1932. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36603

钴是一种战略性矿产资源, 是制备高温合金、硬质合金、防腐合金、磁性合金以及各种钴盐的重要原料^[1], 广泛应用于信息技术、航空航天、生物医药、新能源汽车等领域^[2–3]。在自然界中, 钴主要以铜、镍的伴生资源形式存在, 如铜钴伴生矿、镍钴伴生矿等, 独立钴矿物极少^[4]。近年来, 随着新能源电池、电子信息工业等领域的快速发展, 钴消费量日益增大, 产生了大量的钴废料, 这是目前另一重要钴资源。由于特殊赋存状态, 钴通常作为铜、镍等金属的冶炼副产品, 提取工艺以火法–湿法结合、全湿法工艺流程为主, 溶剂萃取分离是其中的重要环节。溶剂萃取是通过利用金属离子在同一相中的分配系数不同, 而达到分离目的一种分离技术^[5], 是目前工业上最常用的提取和分离方法之

一, 因其选择性高、绿色高效、设备简单、便于工业化连续等特点^[6], 广泛应用于金属的分离和回收。在钴镍冶金中, 由于其化学性质相似, 在矿床中共、伴生程度很高, 分离难度大, 而现代工业发展对钴镍分离冶金的要求比较高, 因此溶剂萃取法得到广泛的应用。

常用于钴的萃取剂主要有酸性萃取剂、碱性萃取剂、螯合类萃取剂等。其中, 羟肟萃取剂因其萃取效率高、选择性能优异、结构稳定, 是目前铜镍钴冶金过程中应用最广泛的萃取剂之一^[7–8]。羟肟萃取剂分子中同时含有羟基(—OH)和肟基(—C=NOH)两个官能团。根据肟基在碳原子上的位置不同, 可分为 α -羟肟和 β -羟肟, 其肟基分别连在与羟基相邻的 α 和 β 碳原子上, 例如 LIX63(5,8-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904271)

收稿日期: 2020-07-01; **修订日期:** 2021-01-26

通信作者: 孙启, 高级工程师, 博士; 电话: 17813216287; E-mail: sunqi_je@163.com

二乙基-7-羟基-6-十二烷基肟)和 LIX84(2-羟基-5-壬基苯基乙酮肟),在萃取过程中其与金属离子配位分别形成五元环和六元环。相比于 α -羟肟, β -羟肟和金属离子配位时空间位阻较小,形成螯合环的环内张力也较小,因而萃合物更稳定,对金属离子的萃取能力更强,应用优势更明显。 β -羟肟主要分为羟酮肟(如 LIX84)和羟醛肟(如 LIX860 和 2-羟基-5-十二烷水杨醛肟)两类萃取剂。其中,羟酮肟萃取剂具有相分离性极佳、不易形成第三相但萃取速率慢等特点;羟醛肟萃取剂具有萃取能力优异、萃取速度较快、萃取回收率较高但反萃较难等特点^[9-10]。

工业上,通常将羟酮肟和羟醛肟以一定比例混合,从而达到最佳的萃取效果。然而,在利用羟肟萃取剂萃取含 Co^{2+} 溶液时, Co^{2+} 被萃取进入有机相后,与羟肟萃取剂形成一种非常稳定的螯合萃合物,即使采用极为苛刻的条件,也很难将其完全反萃出来,即钴对羟肟萃取剂产生了毒化^[11]。随着萃取剂的循环使用,钴在有机相中逐渐累积,导致萃取剂的萃取容量严重降低,阻碍萃取工艺运行。因此,如何经济有效解决钴对羟肟萃取剂的毒化是当前亟待研究的关键问题。

1 羟肟萃取体系下钴的萃取及毒化研究现状

1.1 羟肟萃取剂萃取钴的研究现状

羟肟萃取剂是铜的优良萃取剂。随着羟肟萃取剂的研发、改进及其工业化应用,学者们尝试将其用于钴的提取和分离,并从溶液介质和萃取剂种类两方面开展相关研究。一方面,溶液介质体系直接影响钴的络合状态,进而影响其萃取行为。不同溶液体系中钴的络合状态不同,萃取反应过程和机理也不尽相同^[12]。目前,工业上常见的钴溶液介质体系主要有硫酸体系、氨(铵)盐体系、盐酸体系等,而研究大多集中于硫酸体系。另一方面,羟肟萃取剂的结构、物化性质等因素均会对其萃钴的能力产生较大影响,目前,羟肟萃取剂逐步由 α -羟肟向 β -羟肟过渡。

在 20 世纪 70 年代,学者们普遍采用 α -羟肟萃取剂(如 LIX63)提取分离硫酸溶液中的钴。RENNINGER 等^[13]利用 LIX63 从酸性溶液中萃取钴,发现在萃取温度为 25 °C、相比 O/A(有机相与

水相体积之比)为 1:1、pH 值为 5.5 的条件下,钴的萃取很快达到平衡。CHENG 等^[14]利用 LIX63 从含铜、钴、锌、锰溶液中分离钴时发现,在 40 °C、相比 O/A 为 1:1 的条件下,随着萃取平衡 pH 值的升高,萃取率呈上升趋势;当平衡 pH 值为 7.0 时,钴的萃取率可达到 98%。BARNARD 等^[15-16]在采用 LIX63 萃取钴时发现,该萃取剂热稳定性较差,体系温度较高时易于降解,但 LIX63 对 Co^{2+} 的选择性能较强。美国某矿公司对 LIX64N(LIX63 和 LIX64 的混合, LIX64: 2-羟基-5-十二烷基二苯甲酮肟)萃取分离镍钴进行了研究,发现在 10% LIX64N 的条件下,增大相比可以提高钴的萃取效果^[12]。通过大量研究发现,虽然 α -羟肟萃取剂对钴具有较强的萃取和分离性能,但其稳定性较差,在酸性强、温度较高等条件下易于分解。随后, LIX84、LIX860 等 β -羟肟萃取剂受到广泛关注。ZHANG 等^[17]研究了 LIX860 萃取体系下钴镍的萃取分离性能,通过萃取平衡曲线发现,该萃取剂对钴具有一定的选择性,在 20% LIX860(体积分数)、温度为 25 °C、相比 O/A 为 1:1、平衡 pH 为 5 的条件下,钴的萃取率达到 90%以上。HUTTON-ASHKENNY 等^[18]采用 LIX860 萃取钴时发现,当温度为 40 °C、pH 为 6.1 时,钴的萃取率可达 90%以上。易爱飞等^[19]采用 LIX84 萃取废旧锂电池正极活性材料的硫酸浸出液时发现,钴的萃取率随 LIX84 体积分数的增加呈上升趋势。文献调研表明,与 α -羟肟萃取剂相比, β -羟肟萃取剂不仅结构更稳定,且对钴的选择性更强。此外,学者们还深入研究了羟肟萃取体系下钴的萃取反应机制及萃合物配位状态,一致认为 1 个 Co^{2+} 与 2 个羟肟萃取剂分子发生配位反应生成 $\text{Co}(\text{HL})_2$,羟肟萃取剂中酚羟基中的氧原子和肟基中的氮原子参与 Co^{2+} 配位,形成平面四配位结构(见图 1),萃取反应如式(1)所示,其中 HL 表示羟肟萃取剂^[20-21]。

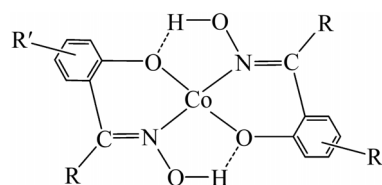


图 1 钴与羟肟萃取剂配位结构图^[20-21]

Fig. 1 Coordination structures of cobalt with hydroxyoxime^[20-21]

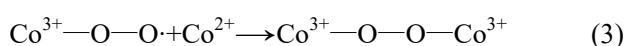
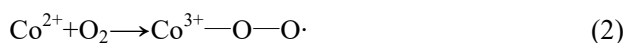
采用羟肟萃取剂萃取分离钴的研究已有不少报道, 众多研究均表明该类萃取剂对钴具有较好的选择性能, 可用于钴的提取分离。然而, 上述研究局限于对羟肟萃取体系下钴的萃取性质的探索, 缺乏对萃取工艺全流程系统研究, 钴对羟肟萃取剂毒化的问题未能引起足够的重视。近年来, 随着羟肟萃取剂在铜镍钴萃取冶金工业中的大规模应用, 毒化问题日趋突出。

1.2 钴对羟肟萃取剂毒化及其机理研究现状

为弄清钴对羟肟萃取剂毒化产生的原因, 国内外学者借助于电化学理论和配位化学理论等, 围绕 Co^{2+} 在羟肟萃取剂中的化学行为变化和空间配位结构两个方面开展大量研究, 取得了一些阶段性成果, 逐步查明了钴对羟肟萃取剂毒化产生的原因。学者们发现氨离子或羟肟萃取剂与 Co^{2+} 配位后, 二者表现出相似的化学行为, 因此, 在综述过程中予以参照或对比分析。

1.2.1 钴在羟肟萃取剂中的化学行为

早在 1981 年, GUESNET 等^[22]在利用 LIX65N (2-羟基-5-壬基二苯甲酮肟)萃取 Co^{2+} 时就发现, Co^{2+} 会对该羟肟萃取剂产生毒化。近年来, 人们采用有氧无氧对比法和还原法等对 Co^{2+} 在羟肟萃取剂中化学状态及行为进行研究, 间接证实了 Co^{2+} 在羟肟萃取剂中发生氧化, 且该氧化过程与空气中的 O_2 有关。汪胜东等^[23]在使用 LIX84 从氨性溶液中萃取铜、镍时发现, 钴同时也能被萃取, 但 Co^{2+} 与 LIX84 形成的萃合物不稳定, 能被迅速氧化, 形成非常稳定的 Co^{3+} 萃合物而难以反萃, 影响萃取剂的继续使用。为了直观深入地认识 Co^{2+} 在羟肟萃取剂中的氧化过程, NISHIHAMA 等^[24]利用电子共振波谱法研究了 Co^{2+} 在 LIX84 中的氧化行为, 对比氩气和空气两种气氛下萃合物的电子共振谱发现, 氩气保护下的萃合物有 Co^{2+} 的特征宽峰。通入空气后, 特征宽峰逐渐消失, 转而出现在 Co^{3+} 的尖峰, 证明了 Co^{2+} 在有机相中被 O_2 氧化为 Co^{3+} , 且 Co^{2+} 的配合物很容易和氧结合, 并被氧化成 Co^{3+} 形成超氧络合物(如式(2)所示)。这种超氧络合物, 会与另一个 Co^{2+} 结合, 形成 μ -超氧络合物(如式(3)所示)。



为了进一步研究 Co^{2+} 在羟肟萃取剂中的氧化过程, 从电化学角度进一步论证该氧化反应发生的可能性, 学者们从 Co^{2+} 的经典溶液化学方向入手, 并逐渐向有机体系过渡。从电化学角度而言, Co^{2+} 与羟肟萃取剂配位后被氧化的过程本质上属于电化学反应, 其配合物结构对应的氧化电位越低, 越容易被氧化。在水溶液中, Co^{2+} 的氧化电位与溶液介质有密切关系。纯水溶液中 Co^{2+} 的氧化电位为 1.8 V, 当溶液中引入铵盐介质后, Co^{2+} 的氧化电位降至 0.17 V, 因此 Co^{2+} 在氨性介质溶液中易于氧化为 Co^{3+} 。参照这一性质, 孙启等^[25-26]采用循环伏安法研究了 Mextral 84H(以 2-羟基-5-壬苯基乙酮肟为有效成分)体系下 Co^{2+} 萃合物的循环伏安特性, 计算出钴的氧化还原电位, 通过对比不同介质体系下 Co^{2+} 的氧化电位, 证明该氧化反应是自发过程。不同介质体系下 Co^{2+} 的氧化还原电位如表 1 所示。

表 1 不同介质体系下 Co^{2+} 的氧化电位

Table 1 Oxidation potential of Co^{2+} in different media

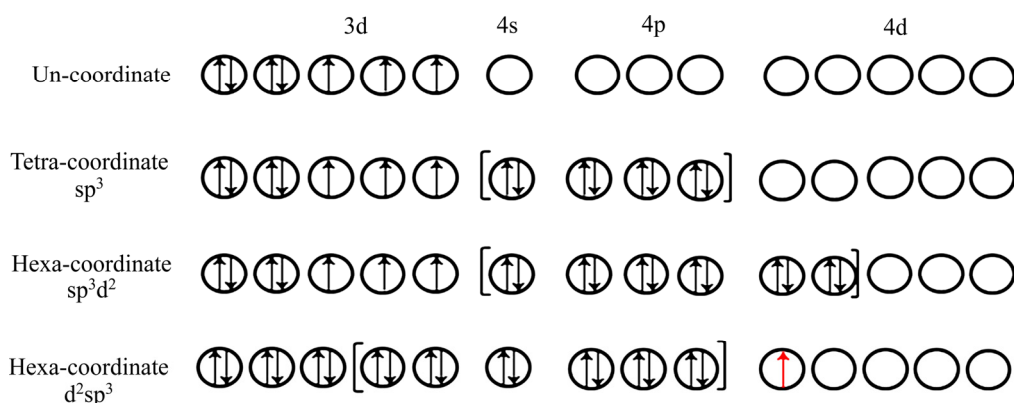
Media	Oxidation potential of $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (vs SHE)/V
H_2O	1.8
NH_3	0.17
LIX84	0.29

通过研究 Co^{2+} 在羟肟萃取剂中的化学行为, 人们对毒化过程有了较为清晰的认识, 即 Co^{2+} 进入有机相后, 与羟肟萃取剂形成平面四配位结构, 并被空气中的 O_2 迅速氧化为 Co^{3+} , 与羟肟萃取剂可能形成了非常稳定的萃合物, 即使采用极端条件也很难将其从有机相中反萃出来。因此, 氧化前后萃合物性质和配位状态成为探析毒化原因的关键。

1.2.2 羟肟萃取体系下钴萃合物的性质及配位结构

为了进一步从微观角度全面认识钴对羟肟萃取剂毒化产生的原因, 采用价键理论和杂化理论从微观分子层面对羟肟萃取体系中钴的氧化电位、配位状态、空间结构和杂化方式进行研究显得尤为重要。

Co^{2+} 的最外层电子排布为 $3d^7$, 其常见的杂化方式为四配位的 sp^3 杂化、六配位的内轨型 $d^2\text{sp}^3$ 杂化和六配位的外轨型 sp^3d^2 杂化, 三种杂化方式下 Co^{2+} 最外层电子排布如图 2 所示^[25]。 Co^{2+} 在溶液中的配位和杂化方式与配位络合离子性质存在紧密

图 2 不同杂化方式下 Co^{2+} 的最外层电子排布Fig. 2 Outermost electron arrangement of Co^{2+} under different hybridization methods

的关联。价键理论认为, 配位原子的电荷对 Co^{2+} 的配位化合物结构有较大的影响: 一方面, 中心离子与配位原子的电负性相差较大时, 倾向于生成六配位的外轨型 sp^3d^2 杂化的络离子; 中心离子与配位原子的电负性相差较小时, 则倾向于生成六配位的内轨型 d^2sp^3 杂化的络合离子。另一方面, 弱配位场的负离子配体如卤素离子等参与配位时, 特别倾向于生成四配位的 sp^3 杂化的络离子^[27]。四配位的 sp^3 杂化和六配位的内轨型 d^2sp^3 杂化均较为稳定, 在一定条件下易于相互转化。

根据经典溶液化学理论, 人们分别得到 Co^{2+} 和 Co^{3+} 在纯水和氨性介质溶液中的络合参数、状态和杂化方式。在纯水中 Co^{2+} 的配位形式为 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 因参与配位的氧原子的电负性较大, 其杂化方式为外轨形 sp^3d^2 杂化。这种杂化方式的中心 Co^{2+} 的 4d 轨道有两对成对电子, 其正八面体构型相对稳定, 钴的氧化电位为 1.8 V。在氨性介质中, 当溶液 $\text{pH} \leq 7$ 时, 溶液中以 NH_4^+ 为主, 较难参与配位, Co^{2+} 的络合状态与水溶液中类似; 当 $\text{pH} \geq 8$ 时, 游离态的 NH_3 浓度急剧升高, Co^{2+} 倾向于与 NH_3 形成配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 该结构的稳定常数为 1.3×10^5 , 在空气中极易被氧化成三价 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 氧化后生成的络合物的稳定常数为 4.5×10^{33} ^[28-29]。上述现象产生的原因主要是: 当溶液中有 NH_3 存在时, Co^{2+} 的配位方式为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 参与配位的氮原子的电负性较小, 其杂化方式为内轨型的 d^2sp^3 杂化; 这种杂化方式的 Co^{2+} 的 4d 轨道只有一个活泼的孤电子, 容易被氧化而失去, 此时 Co^{2+} 的氧化电位为 0.17 V^[30]。因此,

杂化方式决定了萃合物中 Co^{2+} 的氧化电位。钴在有机相中氧化行为与配位状态、杂化方式之间也存在类似的关联。不同介质溶液体系下 Co^{2+} 络合物的配位及杂化方式如表 2 所示^[31]。

表 2 不同介质体系下 Co^{2+} 络合物的配位及杂化方式Table 2 Oxidation potential of Co^{2+} and coordination and hybridization mode of complex under different coordinations

Media	Coordination mode	Hybridization mode
H_2O	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	sp^3d^2
NH_3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	d^2sp^3

在上述理论和研究基础上, HUTTON-ASHKENNY 等^[18]研究了 Co^{2+} 对 LIX860 的毒化行为, 通过实验现象推测, Co^{2+} 在有机相中形成了 $\text{Co}+\text{LIX860}_2$ 萃合物, 该萃合物为四配位的平面四边形结构, O_2 易于在其轴向配位使得 Co^{2+} 被氧化, 但该结论缺乏相应的理论支撑。NOMBONA 等^[32]提出钴的氧化电位大小与其配位结构和杂化方式有关。孙启等^[26]通过对 Mextral 84H 与钴的萃合物进行循环伏安扫描、紫外-可见光谱与红外光谱分析, 发现有机相中 Co^{2+} 的氧化电位为 0.29 V, 结合 Mextral 84H 与钴的萃合物组成和配位结构研究, 推测 Mextral84H 与 Co^{2+} 形成了六配位的八面体结构, 其杂化方式为内轨型 d^2sp^3 杂化。配位后萃合物中的 Co^{2+} 很容易被氧化为 Co^{3+} 。萃合物中钴的 4d 轨道的单电子氧化失去后, 萃合物中 Co^{3+} 的 3d、4s 和 4p 轨道均处于全满状态, 其稳定性相比于 sp^3d^2

杂化的配合物更强,因而难以将 Co^{3+} 从 Mextral 84H 中反萃出来, 导致毒化的产生。

目前, 学者们通过对羟肟萃取体系中 Co^{2+} 氧化行为的一系列实验研究, 对 Co^{2+} 在有机相中的氧化过程已初步达成共识。对于 Co^{2+} 在羟肟萃取剂中易于氧化以及氧化后形成非常稳定萃合物的原因, 虽然有学者根据配位化学和结构化学理论提出了可能的机制, 但大多学者主要侧重于毒化的条件试验研究, 还未有学者对氧化前后钴萃合物的物化性质及稳定性差异进行系统研究, 钴与羟肟萃取剂形成萃合物的配位状态、空间结构和键合状态还需要进一步明确。

2 有机酸对羟肟体系下钴萃取及毒化影响的研究现状

为了有效解决钴对羟肟萃取剂的毒化问题, 国内外学者从含钴溶液和羟肟体系两个方面入手, 对毒化抑制展开了相关研究。一方面, 通过向含钴溶液中加入电负性较强的配体, 使钴形成较为稳定的钴络合物而难以被萃入羟肟萃取剂中, 从而避免毒化的产生。MACKENZIE 等^[33]采用 LIX84 从氨性红土镍矿浸出液中萃取镍时, 利用氨介质中 Co^{2+} 易氧化且形成稳定络合物的特性, 以期解决钴对 LIX84 毒化的问题。然而, 在萃取工艺运行过程中发现, 氨介质溶液中仍然存在微量的 Co^{2+} , 并会随镍一同被萃取进入有机相, 进而产生毒化, 仍需要对毒化的有机相进行后续处理, 难以从根本上解决问题。另一方面, 通过向羟肟萃取体系中引入抑制剂, 从而抑制钴对羟肟萃取剂的毒化。该方向是目前国内外学者研究的主要方向, 并形成一些阶段性研究成果。有研究发现, 有机酸的引入不仅能够有效抑制钴对羟肟萃取剂的毒化, 组成的二元萃取体系还对钴产生协萃效应, 提高羟肟萃取剂对钴的分离性能和萃取效率^[34]。

近年来, 有机酸/羟肟协同萃取体系在钴分离领域的应用得到了广泛的关注。一般认为, 钴被羟肟萃取剂萃入有机相后, 与羟肟萃取剂配位形成平面四配位结构。此时, 由于 Co^{2+} 的配位数尚未达到饱和, 水分子也有可能参与配位, 形成了含水的萃合物 $\text{Co}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 该萃合物亲油性较差。当萃取体系中引入有机酸后, 有机酸取代了萃合物中的水分

子, 从而提高了萃合物的疏水性, 产生了协萃效应, 对钴的选择性增强^[35]。根据有机酸的差异, 协萃体系可分为有机羧酸/羟肟协萃体系和有机膦酸/羟肟协萃体系。由于协萃体系不同, 对钴的萃取机理不同, 有机酸对羟肟萃取剂钴的毒化抑制机制也不相同^[36]。

2.1 有机羧酸/羟肟协萃体系

有机羧酸/羟肟协萃体系主要分为有机羧酸/ α -羟肟体系和有机羧酸/ β -羟肟体系。由于 α -羟肟与 β -羟肟之间存在较大的化学性质差异, 使得两种体系下 Co^{2+} 的萃取机理和毒化抑制机理不同。

2.1.1 有机羧酸/ α -羟肟协萃体系

19 世纪 70 年代, FLETT 等^[37-38]对 Versatic 10/LIX63、P507/LIX63、环烷酸/LIX63、十二烷酸/LIX63 等协萃体系进行了系统研究。结果表明, 上述协萃体系对二价金属离子能产生显著的协同效应, 使得其对钴的选择性大大提高; 但通过光谱分析发现, 该萃合物为混合型络合物, 由于 LIX63 肟基官能团氮原子质子化使得钴反萃变得困难。JONES 等^[39]采用 Versatic 10/LIX63 体系萃取钴, 经一次萃取, 钴的萃取率便可达到 96% 以上。吴霞等^[40]采用斜率法对 Versatic 10/LIX63 协萃体系下 Co^{2+} 的萃取行为进行研究, 得到萃合物中金属离子和萃取剂的化学计量比为 1:2:2, 萃合物的结构可能为 $\text{Co}(\text{HL})_2(\text{HA})_2$ (HA 表示 Versatic 10)。ZHU 等^[41]研究了 Versatic 10/LIX63 体系下钴的配位结构, 制备了萃合物晶体, 并采用 XRD 对晶体进行表征, 证实钴萃合物为 $\text{Co}(\text{HL})_2(\text{HA})_2$ 的八面体结构。BARNARD 等^[42]采用 Versatic 10 与新合成的羟肟萃取剂(1-羟基环己基)-苯基肟组成的协萃体系萃取钴, 通过最大饱和量法计算, 得出萃取剂和金属离子形成的萃合物的化学计量比同样为 1:2:2。此后, D'ALESSIO 等^[43]利用该羟肟萃取剂与异丁酸组成的协萃体系萃取钴, 成功制备了钴的萃合物晶体, 并通过 X 射线衍射分析了萃合物的结构, 发现在该体系中萃合物分子式为 $\text{Co}_3(\text{L-H})_4(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_2$ 。在该萃合物中, 中心 Co^{2+} 为八面体配位结构, 参与配位的是 N_2O_4 ; 其余两个 Co^{2+} 配位数为 5, 参与配位的是 NO_4 。但由于萃合物的结构复杂, 所以无法确定两种萃取剂羟基上质子的去向。上述 Co^{2+} 的五配位方式在萃合物中比较常见, 在这种配位方式中,

参与配位的配体为两分子的羟肟和一分子的亚硝酰基,其中羟肟上的 N_2O_2 共面,而亚硝酰基则位于平面顶端,形成四棱锥的空间结构。

在上述萃取行为和机理研究基础上,CHENG^[44]在利用 Versatic 10/LIX63 萃取体系从镍红土矿浸出液中萃取钴镍时发现,Versatic 10 的加入能够抑制钴对 LIX63 的毒化。当有机相中钴的负载时间为 76 h 时,单一 LIX63 体系下钴的反萃率仅为 29%,而协萃体系下钴的反萃率达到 99%以上。通过萃取及毒化实验推断,在 Versatic 10/LIX63 协同体系中,钴与萃取剂形成了 Co^{2+} -Versatic 10-LIX63 的萃合物;由于 Versatic 10 作为萃取剂时,LIX63 为协萃剂,仅间接参与 Co^{2+} 的配位,因而没有产生毒化。文献[13, 15]中发现,虽然 Versatic 10 对 LIX63 萃钴时的毒化具有较好的抑制作用,但由于 LIX63 结构稳定性较差,工业应用较少,因而针对毒化的研究较少,尚未提出较为系统的毒化抑制机制。

2.1.2 有机羧酸/ β -羟肟协萃体系

有机羧酸/ β -羟肟协萃体系对钴几乎不产生协萃效应。JOO 等^[45]对 Versatic 10/LIX84-I 体系的协萃性能进行了研究,发现在同等条件下与单一体系相比,向 LIX84-I 中加入 Versatic 10 不能提高该体系对钴的萃取能力。HUTTON-ASHKENNY 等^[18]对单一 LIX860 和典型的有机酸/LIX860 体系萃取钴进行研究后发现,与单一 LIX860 体系相比,Versatic 10 的加入并没有明显提高钴的萃取率,对毒化的抑制作用有限。孙启^[25]采用典型有机酸/Mextral84H 体系研究了钴的萃取及其对羟肟萃取剂毒化机制,结果表明,Versatic 10/Mextral84H 协萃体系对钴几乎没有协萃效应,Versatic 10 没有参与 Mextral84H 和 Co^{2+} 的配位,因而未能抑制毒化;萃合物的空间结构和杂化方式与单一 Mextral84H 体系下配位情况相同,配合物的分子式为

$\text{Co}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (见图 3)。

采用有机羧酸/ β -羟肟协萃体系萃取钴时,有机羧酸并不参与钴的萃取,其萃取反应过程和机制与单一羟肟萃取剂体系相似,因而无法解决钴对羟肟萃取剂的毒化问题。

2.2 有机膦酸/羟肟协萃体系

有机膦酸/羟肟协萃体系对钴表现出很强的协同效应。目前,针对该体系的研究大多以有机膦酸/LIX84 和有机膦酸/LIX860 为主。ZHANG 等^[17]采用 P204/LIX860 体系对酸性溶液中的钴镍进行萃取研究,结果表明,与单一膦酸体系相比,协萃体系下钴的 pH_{50} (指钴在萃取率为 50%时对应的平衡酸度的大小)沿着正协同效应方向移动了 0.89 个 pH 单位,且钴的萃取和反萃速率很快,3 min 内即可以达到平衡。WANG 等^[46]采用 Cyanex 301/LIX63 体系萃取钴镍发现,该体系很好地增强了钴的萃取。

HUTTON-ASHKENNY 等^[18]研究了 LIX860、P204/LIX860、P507/LIX860、Cyanex 272/LIX860 和 Versatic 10/LIX860 体系下钴对 LIX860 的毒化情况,结果表明,上述有机酸能够抑制 Co^{2+} 对羟肟萃取剂的毒化,酸性较强的有机酸对毒化的抑制效果更好,抑制效果由大到小依次为 $\text{P204} > \text{Cyanex 272} = \text{P507} > \text{Versatic 10}$ 。通过实验结果推测,单一 LIX860 萃取 Co^{2+} 时,形成了四配位的平面四边形结构的萃合物;当 P204 加入该萃取体系后,由于 P204 具有极强的配位倾向,在该萃合物的轴向配位,形成了更稳定的萃合物。孙启^[25]研究了典型有机酸膦酸和羧酸对毒化的影响,发现随着负载 Co^{2+} 有机相静置时间的延长,单一 Mextral84H 体系中钴的反萃率明显降低,而 P204/Mextral84H、P507/Mextral84H、Cyanex 272/Mextral84H 体系中钴的反萃率仅略微降低。这表明钴对单一



图3 Versatic 10/Mextral 84H 体系下钴萃合物可能的空间结构

Fig. 3 Possible spatial structure of cobalt extract with Versatic 10/Mextral 84H

Mextral84H 体系明显产生了毒化, 而 P204、P507、Cyanex 272 的引入能够有效抑制毒化。随着磷酸浓度的升高, 对毒化的抑制效果逐渐增强。随后 SUN 等^[26]通过电化学分析等方法对单一 Mextral84H、P204/Mextral84H、Versatic 10/Mextral84H、Cyanex 272/Mextral84H 等协萃体系下 Co^{2+} 的萃取进行了研

究, 发现在 P204/Mextral 84H 体系中, 由于 P204 也参与 Co^{2+} 的配位, 取代了原配合物中 H_2O 的位置, 其杂化方式由 d^2sp^3 杂化向氧化电位更高的 sp^3d^2 杂化转化, 因而抑制了毒化。配合物的分子式为 $\text{Co}(\text{H}_2\text{B}_2\text{L}_2)$ (见图 4^[26], 分子式中 HB 表示 P204), P204 抑制钴对 Mextral84 毒化的过程如图 5 所示^[26]。

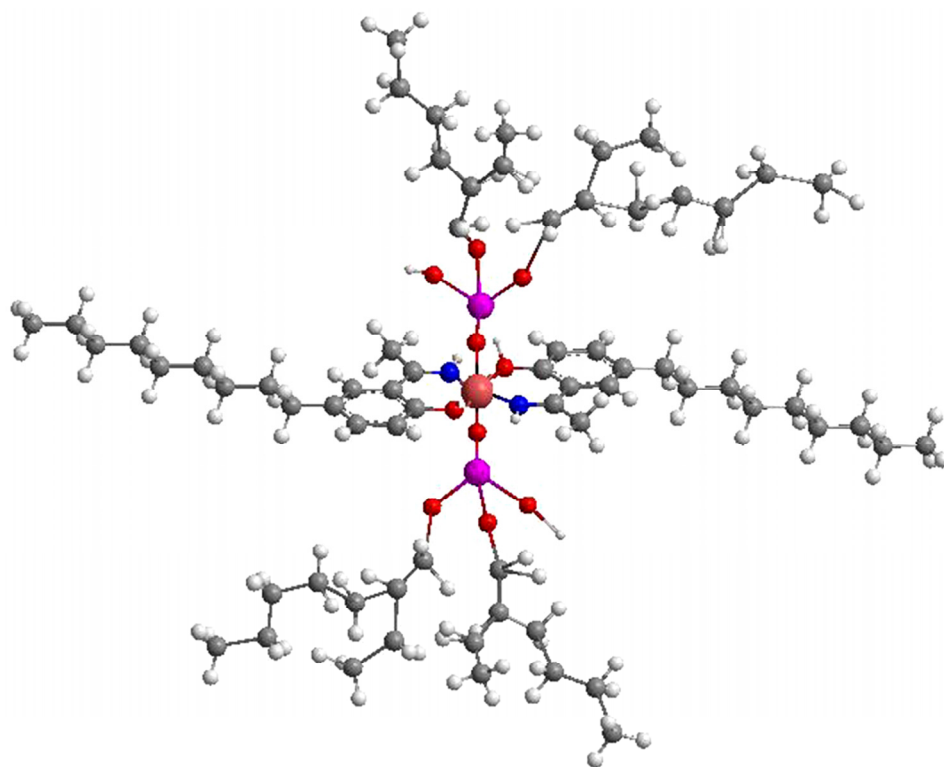


图 4 P204/Mextral 84H 体系下钴萃合物可能的空间结构^[26]

Fig. 4 Possible spatial structure of cobalt extract with P204/Mextral 84H^[26]

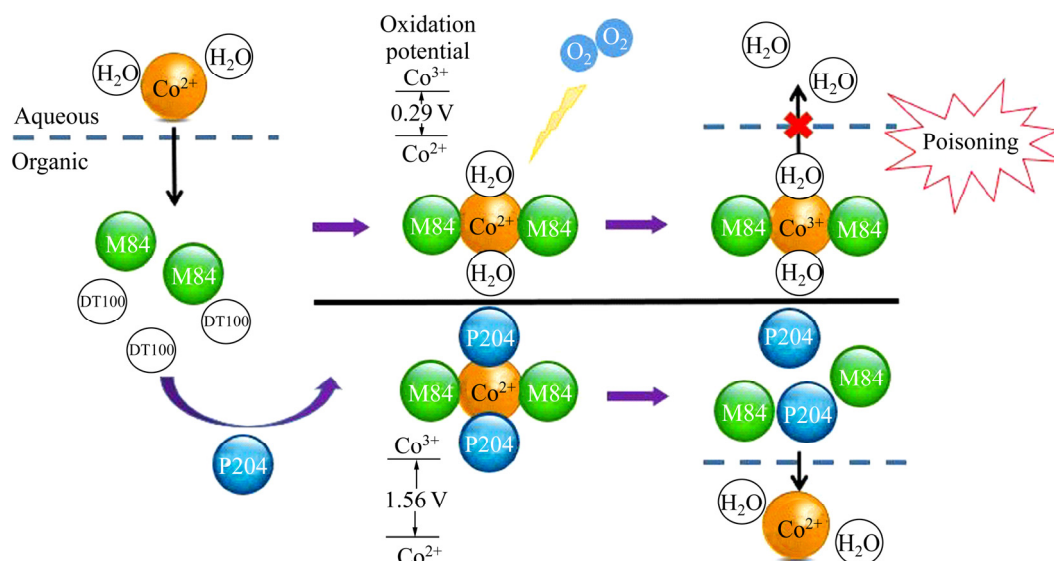


图 5 P204 抑制钴对 Mextral 84H 毒化示意图^[26]

Fig. 5 Schematic diagram of P204 inhibiting cobalt poisoning on Mextral 84H^[26]

综上所述,通过引入有机酸来抑制毒化时,有机酸要有较强的酸性和配位能力,可以参与钴的配位,使得萃合物向更稳定的配位及杂化方式转变,提高中心 Co^{2+} 的氧化电位,从而抑制毒化。

总体看来,有机酸的引入对毒化具有一定的抑制作用,且抑制作用随有机酸酸性和配位能力的增强而增强,同时有机酸的加入还能够较好地实现金属离子的分离。关于有机酸抑制毒化的机制,目前从实验计算和结构表征的角度看均有一定的研究进展,但将两者结合起来对协萃及毒化抑制机理进行的系统研究较少,对毒化及其抑制的微观机制缺乏足够的认识,还未从根本上解决钴对羟肟萃取剂毒化的问题,需进一步从微观结构上探明有机酸对毒化的抑制,从而更好地指导解决毒化问题。

3 结语及展望

钴对羟肟萃取剂的毒化问题是阻碍羟肟萃取剂应用的原因之一。当前的研究在钴对羟肟萃取剂的毒化及其抑制原因方面有了初步的认识,也探索出对毒化抑制的方法。钴对羟肟萃取剂的毒化主要取决于萃合物的配位方式和空间结构,而有机酸的引入改变了钴与羟肟萃取剂之间的配位状态,从而抑制了毒化。与其他抑制毒化的方法相比,有机酸/羟肟协萃体系不仅对毒化有一定的抑制作用,而且能较好地实现金属离子的分离,是未来解决毒化问题的发展方向。

当前关于钴对羟肟萃取剂毒化及其抑制的研究虽已有一定的成果,但对于毒化产生的原因以及抑制毒化的微观机制还缺乏系统研究,还需将实验探索与平衡计算、表征手段相结合,进一步对毒化前后钴萃合物的物化性质及稳定性差异进行研究。近年来,量子化学计算和X射线吸收光谱等方法越来越多地应用在萃取剂分子和金属萃合物的结构及性质研究中,未来也可将其与实验探索相结合,以便更全面地揭示钴对羟肟萃取毒化及其抑制机理。

REFERENCES

[1] 张欣. 含钴马氏体时效硬化不锈钢的电化学性能研

究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019.

ZHANG Xin. Study on electrochemical properties of Co-containing martensitic age-hardened stainless steels[D].

Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019.

[2] 王辉, 丰成友, 张明玉. 全球钴矿资源特征及勘查研究进展[J]. 矿床地质, 2019, 38(4): 739–750.

WANG Hui, FENG Cheng-you, ZHANG Ming-yu. Characteristics and exploration and research progress of global cobalt deposits[J]. Mineral Deposits, 2019, 38(4): 739–750.

[3] 王京, 石香江, 王寿成, 等. 未来中国钴资源需求预测[J]. 中国资源经济, 2019(10): 28–33.

WANG Jing, SHI Xiang-jiang, WANG Shou-cheng, et al. Demand forecast of China's cobalt resource in the future[J]. Natural Resource Economics of China, 2019(10): 28–33.

[4] 杨卉芃, 王威. 全球钴矿资源现状及开发利用趋势[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 41–49, 55.

YANG Hui-fan, WANG Wei. Global cobalt resources status and exploitation trends[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 41–49, 55.

[5] 张建军, 陈为亮, 李照刚. 从钴渣中回收钴的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2017(4): 11–15.

ZHANG Jian-jun, CHEN Wei-liang, LI Zhao-gang. Research progress of recovering cobalt from cobalt residues[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(4): 11–15.

[6] 刘文森, 雷泽, 朱兆武, 等. 含氮杂环化合物与有机酸协同体系在镍、钴萃取分离中的应用[J]. 过程工程学报, 2020, 20(4): 19–26.

LIU Wen-sen, LEI Ze, ZHU Zhao-wu, et al. Application of synergistic system of nitrogenous heterocyclic compounds and organic acids in extraction and separation of nickel and cobalt[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2020, 20(4): 19–26.

[7] 杨佳棋, 李立清, 冯罗, 等. 铜离子萃取剂的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(9): 60–68.

YANG Jia-qi, LI Li-qing, FENG Luo, et al. Research progress of copper extractants[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(9): 60–68.

[8] HEALY M R, ROEBUCK J W, DOIDGE E D, et al. Contributions of inner and outer coordination sphere bonding in determining the strength of substituted phenolic pyrazoles

- as copper extractants[J]. Dalton Transactions, 2016, 45(7): 3055–3062.
- [9] 刘 玥. Mextral 系列金属萃取剂的性能和应用[J]. 印制电路信息, 2010(4): 52–54.
- LIU Yue. Performance and application of Mextral series metal extractants[J]. Printed Circuit Information, 2010(4): 52–54.
- [10] 刘晓荣, 申君辉, 刘妍君, 等. 羟肟萃取剂 LIX984N 酸解和铜萃取分相性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(4): 818–824.
- LIU Xiao-rong, SHEN Jun-hui, LIU Yan-jun, et al. Degradation of oxime extractants LIX984N under impact of acid solution and phase disengagement of copper solvent extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(4): 818–824.
- [11] HUTTON-ASHKENNY M, BARNARD K R, IBANA D. Reagent degradation in the synergistic solvent extraction system LIX63/Versatic10/Nonyl-4PC[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2016, 7(34): 603–621.
- [12] 马荣骏. 萃取冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 489–563.
- MA Rong-jun. Extraction metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 489–563.
- [13] RENNINGER D R, OSSEO-ASARE K. Stoichiometry of liquid-liquid extraction of nickel and cobalt by LIX63[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 1983, 14(1): 41–47.
- [14] CHENG C Y, BARNARD K R, ZHANG W S, et al. Recovery of nickel, cobalt, copper and zinc in sulphate and chloride solutions using synergistic solvent extraction[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24(2): 237–248.
- [15] BARNARD K R, TURNER N L. The effect of temperature on hydroxyoxime stability in the LIX63-Versatic 10-tributyl phosphate synergistic solvent extraction system under synthetic nickel laterite conditions[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109(3/4): 245–251.
- [16] BARNARD K R, TURNER N L, SHIERS D W. LIX63 stability in the presence of Versatic 10 under proposed commercial extract and strip conditions, part III: Effect of manganese and cobalt loading on oxime stability at 30 °C[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 268–277.
- [17] ZHANG P W, YOKOYAMA T, SUZUKI T M, et al. The synergistic extraction of nickel and cobalt with a mixture of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and 5-dodecylsalicylaldoxime[J]. Hydrometallurgy, 2001, 61: 223–227.
- [18] HUTTON-ASHKENNY M, BARNARD K R, IBANA D. Partial inhibition of LIX860-cobalt(III) formation by organic acids[C]// International Solvent Extraction Conference. Würzburg: International Solvent Extraction Conference, 2014.
- [19] 易爱飞, 张 健, 朱兆武, 等. 废旧锂电池正极活性材料硫酸浸出液萃取纯化[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019, 40(10): 64–70.
- YI Ai-fei, ZHANG Jian, ZHU Zhao-wu, et al. Extraction of impurities from leaching solution of cathode active material of spent lithium ion batteries by sulfuric acid [J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2019, 40(10): 64–70.
- [20] ELIZALDE M, OCIO A, ANDRADE F, et al. Synergistic extraction of cobalt(II) by mixtures of Bis(2-Ethylhexyl) Phosphoric acid and LIX 860[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2013, 31(3): 269–280.
- [21] KAKOI T, URA T, KASAINI H, et al. Separation of cobalt and nickel by liquid surfactant membranes containing a synthesized cationic surfactant[J]. Separation Science and Technology, 1998, 33(8): 1163–1180.
- [22] GUESNET P, BAUER D. Solvent-extraction of cobalt by LIX-65-N-oxidation of cobalt(II) chelates in organic-phase[J]. Analysis, 1981, 9(4): 129–134.
- [23] 汪胜东, 尹才研, 蒋开喜, 等. 多金属结核氨浸液中镍钴铜的萃取分离[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002(6): 7–9.
- WANG Sheng-dong, YIN Cai-qiao, JIANG Kai-xi, et al. Solvent extraction separation of Ni, Co and Cu from ammonia leaching solution of ocean polymetallic nodules[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2002(6): 7–9.
- [24] NISHIHAMA S, SAKAGUCHI N, HARAI T, et al. Photoreductive stripping of cobalt loaded on hydroxyoxime extractant in a liquid-liquid extraction system[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(12): 4986–4990.
- [25] 孙 启. 有机酸/羟肟协同萃取复杂体系中铜镍钴锌镉及机理研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2017.
- SUN Qi. Study on synergistic solvent extraction and mechanism of copper, nickel, cobalt, zinc and cadmium in complex solution with organic acids and hydroxyoximes[D]. Beijing: Beijing General Research Institute for Nonferrous

- Metals, 2017.
- [26] SUN Q, YANG L M, HUANG S T. Mechanism of poisoning hydroxyoximes by cobalt in different organic systems[J]. Hydrometallurgy, 2018, 181: 64–73.
- [27] 肖超, 肖连生. 钴、镍萃取分离原理与方法[J]. 湿法冶金, 2010, 29(4): 225–228.
- XIAO Chao, XIAO Lian-sheng. Theory of solvent extraction separation of cobalt and nickel[J]. Hydrometallurgy of China, 2010, 29(4): 225–228.
- [28] 苗常霖. 溶剂萃取分离氨性溶液中的铜镍钴及机理研究[D]. 昆明: 云南大学, 2019.
- MIAO Chang-lin. Separation of copper, nick and cobalt from ammonia solution by solvent extraction and its mechanism[D]. Kunming: Yunnan University, 2019.
- [29] 杨瑞四. 基于膦氧类化合物对羟肟类萃取剂的反协同效应分离氨/氯化铵体系中的铜钴镍[D]. 昆明: 云南大学, 2016.
- YANG Rui-si. Separation of copper, cobalt and nickel in ammonia/ammonium chloride solutions based on the antisnergism effect of phosphorous oxide compounds on hydroxamic extractants[D]. Kunming: Yunnan University, 2016.
- [30] 孙启, 杨丽梅, 黄松涛, 等. 钴镍萃取过程中萃合物配位结构的研究进展[J]. 稀有金属, 2017, 41(7): 816–825.
- SUN Qi, YANG Li-mei, HUANG Song-tao, et al. Research and prospect on coordination structures of cobalt and nickel extracted complexes during solvent extraction: A review[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(7): 816–825.
- [31] MACKENZIE M, VIRNIG M, FEATHER A. The recovery of nickel from high-pressure acid leach solutions using mixed hydroxide product LIX®84-INS technology[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(12): 1220–1233.
- [32] NOMBONA N, NYOKONG T. The synthesis cyclic voltammetry and spectro-electrochemical studies of Co^{2+} phthalocyanines tetra-substituted at the α and β positions with phenylthio groups[J]. Dyes and Pigments, 2009, 80(1): 130–135.
- [33] MACKENZIE M, VIRNIG M, FEATHER A. The recovery of nickel from high-pressure acid leach solutions using mixed hydroxide product-LIX84-INS technology[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(12): 1220–1233.
- [34] 徐志刚, 季尚军, 王朝华, 等. 溶液中镍钴萃取分离技术研究状况[J]. 湿法冶金, 2018, 37(5): 342–348.
- XU Zhi-gang, JI Shang-jun, WANG Chao-hua, et al. Review on separation of nickel and cobalt in solution by solvent extraction technology[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(5): 342–348.
- [35] 孙启, 杨丽梅, 黄松涛, 等. 协同萃取机制的研究现状及展望[J]. 稀有金属, 2016, 40(11): 1177–1187.
- SUN Qi, YANG Li-mei, HUANG Song-tao, et al. Research and prospect on synergistic solvent extraction mechanism[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(11): 1177–1187.
- [36] 李晓晖, 黄松涛, 温建康, 等. 钴和镍协同萃取分离研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(7): 2026–2032.
- LI Xiao-hui, HUANG Song-tao, WEN Jian-kang, et al. Research progress of synergistic solvent extraction of cobalt and nickel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 2026–2032.
- [37] FLETT D S, WEST D W. Extraction of metal ions by LIX63/carboxylic acid mixtures[C]// Proceedings International Solvent Extraction Conference. London: Society of Chemical Industry, 1971: 214–223.
- [38] FLETT D S, TITMUSS S. Synergistic effect of LIX63 on the extraction of copper and cobalt by naphthenic acid[J]. J Inorg Nucl Chem, 1968, 31(8): 2162–2163.
- [39] JONES D, MAYHEW K, MCCOY T, et al. A process to separate cobalt from nickel[C]// Proceedings of ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper. Melbourne: ALTA Metallurgical Services, 2010: 1–9.
- [40] 吴霞, 朱山, 李松. LIX63和Versatic 10萃取体系中镍钴锰的协萃机制研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(1): 34–40.
- WU Xia, ZHU Shan, LI Song. Synergistic extraction mechanism of Versatic 10 and LIX63 for Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} [J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(1): 34–40.
- [41] ZHU S, HU H P, LI J Y, et al. The coordination structure of the extracted cobalt(II) complex with a synergistic mixture containing Lix63 and Versatic10[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2017, 64(7): 833–842.
- [42] BARNARD K R, SHIERS D, KELLY N J, et al. Synthesis of α -hydroxy oxime and its synergistic behavior with Versatic 10[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2015, 33(2): 166–182.
- [43] D'ALESSIO D, LOMBARDO D M, VAUGHAN J G, et al. Structural variations in metal complexes of a tertiary α -hydroxyoxime[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(16): 7163–7168.

- [44] CHENG C Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime[J]. Hydrometallurgy, 2006, 84(1): 109–117.
- [45] JOO S H, SHIN D J, OH C H, et al. Selective extraction and separation of nickel from cobalt, manganese and lithium in pre-treated leach liquors of ternary cathode material of spent lithium-ion batteries using synergism caused by Versatic 10 acid and LIX84-I[J]. Hydrometallurgy, 2016, 159: 65–74.
- [46] WANG L Y, LEE M S. Synergistic extraction of Co(II) over Ni(II) from chloride solutions by a mixture of Cyanex 301 and LIX 63[J]. Geosystem Engineering, 2017, 6(20): 311–317.

Research progress of poisoning and inhibition of cobalt to hydroxyoxime extractant and its inhibition

DENG Jing-xian^{1, 2, 3, 4}, WU Biao^{1, 2, 3, 4}, SUN Qi^{1, 2, 4}, WEN Jian-kang^{1, 2, 3, 4}, LIU Xue^{1, 2, 4}

(1. National Engineering Laboratory of Biometallurgy, GRINM Group Co., Ltd., Beijing 101407, China;

2. GRINMAT Resources and Environment Technology Institute Co., Ltd, Beijing 101407, China;

3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;

4. GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: The poisoning of the extractant caused by cobalt was observed during cobalt extraction process, which severely restrict the application of hydroxyoxime extractant and the further growth of cobalt extraction. This article introduces the development status of cobalt extraction with hydroxyoxime extractants. The oxidation and poisoning behaviors and mechanisms of cobalt under hydroxyoxime extraction system in detail were reviewed. Comparative analyses of the chemical properties and behavior of cobalt in ammonia and hydroxyoxime organic solution were conducted, and the cause of poisoning of hydroxyoxime extractants by cobalt was clarified. On this basis, the inhibition behaviors and mechanisms of the poisoning organic carboxylic acid and phosphoric acid with the hydroxyoxime extraction system were reviewed emphatically, the reasons why the poisoning inhibited with phosphoric acid/hydroxyoxime synergistic extraction systems were analyzed. The current problems and deficiencies of poisoning of hydroxyoxime extractants caused by cobalt and its inhibitions are pointed out. Finally, the paper looks forward to the future directions and methods for in-depth research in this field, which provides a theoretical basis and guidance for solving the problem of poisoning of hydroxyoxime extractants caused by cobalt.

Key words: hydroxyoxime extractant; cobalt extraction; poisoning; organic acid; inhibition mechanism

Foundation item: Project(51904271) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-07-01; **Accepted date:** 2021-01-26

Corresponding author: SUN Qi; Tel: +86-17813216287; E-mail: sunqi@grinm.com

(编辑 李艳红)