

УДК 542.61:546.742

## Окислительно-восстановительные процессы при экстракции кобальта в системах с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой

И.Ю. Флейтлих, Н.А. Григорьева\*,  
В.И. Кузьмин, Г.Л. Пашков

Институт химии и химической технологии СО РАН  
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

Received 15.05.2013, received in revised form 22.05.2013, accepted 31.05.2013

*В статье приведены данные по экстракции кобальта из сернокислых растворов бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой (HR, Цианекс 301) в нонане и толуоле. Установлено, что экстракция кобальта характеризуется быстрой реакцией с образованием комплекса  $CoR_2$  тетраэдрического строения с последующим окислением  $Co(II)$  кислородом воздуха и образованием октаэдрического комплекса  $CoR_3$ . Спектрофотометрически показано, что реакция окисления кобальта по металлу и по бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоте имеет первый порядок. Изучен процесс окисления дитиофосфината кобальта (II) до дитиофосфината кобальта (III) дисульфидом дитиофосфиновой кислоты (R-R). Реакция окисления кобальта имеет второй порядок по металлу и первый – по дисульфиду. Показано, что этот окислительно-восстановительный процесс обратим. Изучено влияние электронодонорных добавок (ЭДД, L) на окислительно-восстановительные процессы при экстракции кобальта Цианекс 301. В качестве добавок использовали: триоктиламин (ТОА), триалкиламин фракции  $C_7-C_9$  (ТАА), октиламин (ОА), трибутилфосфат (ТБФ), n-октанол (ОС). По степени подавления окисления кобальта в системах с Цианекс 301 – добавки можно расположить в следующий ряд:  $ТОА > ТБФ \gg n\text{-октанол} \approx HR$  без добавок. Экстракция  $Co$  в зависимости от типа добавки изменяется в ряду:  $HR+октиламин > HR \approx HR+октанол \gg HR+ТОА$ .*

*Ключевые слова: жидкостная экстракция; бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота, кобальт, окислительно-восстановительный процесс.*

### Введение

Цианекс 301, активным компонентом которого является бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота (HR), представляет большой интерес для гидрометаллургии кобальта [1]. Исследования по химии экстракции кобальта Цианекс 301 немногочисленны; по мнению авторов, комплексы имеют тетраэдрическую конфигурацию [2–5]. Необходимо отметить, что в большинстве работ при изучении экстракции кобальта бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофос-

финовой кислотой совершенно не рассматривали возможность протекания Red-Ox процессов в органической фазе.

Ранее была изучена экстракция кобальта ди(2-этилгексил)дитиофосфорной кислотой (Д2ЭГДТФК), химические свойства которой во многом аналогичны с дитиофосфиновой кислотой [6]. Показано, что в инертных растворителях Co(II) быстро извлекается в органическую фазу с образованием комплекса  $CoR_2$  тетраэдрической конфигурации. В открытых системах кобальт медленно окисляется кислородом воздуха до Co(III) с образованием комплекса  $CoR_3$  октаэдрической конфигурации. В [7, 8] показано, что образующийся дитиофосфат Co(III) в дальнейшем медленно диспропорционирует на дитиофосфат Co(II) и дисульфид дитиофосфорной кислоты. Именно этим процессом объясняется протекание обратного процесса – восстановление Co (III).

В настоящей работе приведены результаты исследований по экстракции кобальта из сернокислых растворов бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой в отсутствие и присутствии электронодонорных добавок, а также по изучению Red-Ox процессов, протекающих при его экстракции.

### Экспериментальная часть

В работе использовали бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновую кислоту (HR), очищенную по методике [9]. Очищенный продукт содержал 98 % основного вещества. Дисульфид бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты  $R_2P(S)-S-S-(S)PR_2$ , (R-R) получали по методике [8]. В качестве электронодонорных добавок использовали триоктиламин (ТОА), триалкиламин фракции  $C_7-C_9$  (ТАА), октиламин (ОА), трибутилфосфат (ТБФ), n-октанол (ОС).

Методика проведения экспериментов по экстракции кобальта и по изучению Red-Ox процессов в органических растворах описана в [10].

Определение кобальта проводили в водной фазе (рафинатах), общее содержание кобальта в органической фазе устанавливали по разности между его исходным и конечным содержанием в водном растворе после экстракции. Кроме того, концентрацию Co (III) в экстрактах определяли спектрофотометрически, по величине оптической плотности ( $\lambda = 455$  нм;  $l = 1$  см), в этом случае концентрацию Co(II) находили по разности между общей концентрацией кобальта и Co (III).

### Результаты и обсуждение

**Экстракция кобальта.** В электронных спектрах поглощения (ЭСП) свежеполученного экстракта кобальта (II) имеются полосы с максимумами в области 620, 675 и 790 нм, относящиеся к комплексам  $CoR_2$  тетраэдрической конфигурации. В присутствии избытка экстрагента, по мере выдержки экстрактов на воздухе, в спектре поглощения появляется полоса в области 455 нм, относящаяся к комплексам кобальта (III) октаэдрической конфигурации  $CoR_3$  [6].

Окисление кобальта с образованием более прочных соединений приводит к постепенному увеличению коэффициентов распределения металла (табл.).

Билогарифмические зависимости коэффициентов распределения кобальта от кислотности ( $\lg D_{Co} = f(-\lg C_{H^+})$ ) и концентрации мономерной формы дитиофосфиновой кислоты ( $\lg D_{Co} = f(\lg C_{мон.})$ )

Таблица. Кинетика экстракции кобальта 0,4 М раствором бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в нонане 0,5 М  $H_2SO_4 + 2,0$  М  $Li_2SO_4$ ;  $C_{Co} = 5,17 \cdot 10^{-2}$  М; O:B = 1:1

| Время,<br>мин/ч | $C_{Co} \cdot 10^2$ , М |        | $D_{Co}$ | $C_{Co^{2+}} \cdot 10^2$ , М<br>(орг.ф.) | $C_{Co^{3+}} \cdot 10^2$ , М<br>(орг.ф.) |
|-----------------|-------------------------|--------|----------|--|--|
|                 | В.ф.                    | Орг.ф. |          |  |  |
| 2 мин           | 0,95                    | 4,22   | 4,44     | 3,39                                     | 0,83                                     |
| 10 мин          | 0,89                    | 4,29   | 4,78     | 3,29                                     | 1,00                                     |
| 1,0 час         | 0,86                    | 4,31   | 4,99     | 3,07                                     | 1,24                                     |
| 2,0             | 0,85                    | 4,32   | 5,10     | 2,64                                     | 1,68                                     |
| 4,0             | 0,81                    | 4,37   | 5,37     | 2,44                                     | 1,93                                     |
| 8,0             | 0,75                    | 4,42   | 5,92     | 1,54                                     | 2,88                                     |
| 16,0            | 0,73                    | 4,44   | 6,09     | 1,41                                     | 3,03                                     |
| 24,0            | 0,73                    | 4,46   | 6,13     | 1,31                                     | 3,15                                     |

в нонане показывают значения тангенсов угла наклона зависимостей 2,2 и  $\geq 2,0$  соответственно. Качественная оценка результатам может быть дана, в частности, для объяснения отклонения зависимости  $\lg D_{Co}$  от  $\lg C_{мон}$  в сторону увеличения тангенса угла ее наклона выше 2. В этом случае в начальный момент времени, когда в системе по катионам кобальта (II) достигается состояние, близкое к равновесному, тангенс угла наклона этой зависимости близок к двум. При дальнейшем длительном контактировании водного и органического растворов в присутствии кислорода воздуха доля окисленного кобальта в органической фазе возрастет. Окисление кобальта, в свою очередь, приведет к росту коэффициентов распределения металла.

**Окисление кобальта (II) в органической фазе кислородом воздуха.** Одним из наиболее значимых факторов, влияющих на скорость окисления кобальта, является концентрация HR. В отсутствие избытка экстрагента существенного окисления кобальта кислородом воздуха не наблюдается (рис. 1, кривая 1). (По оси ординат отложены значения оптической плотности при  $\lambda = 455$  нм, которые прямо пропорциональны концентрациям окисленного кобальта.) Скорость окисления существенно возрастает при добавлении дитиофосфиновой кислоты (рис. 1, кривые 2-4). Начальные скорости окисления кобальта линейно растут в зависимости от концентрации экстрагента, т.е. реакция имеет первый порядок по экстрагенту.

Данные по окислению кобальта от времени, представленные в координатах  $\ln CoR_2(исх)/CoR_2(\tau) = f(\tau)$ , показывают, что зависимость линейна, это свидетельствует о первом порядке реакции по металлу.

**Red-Ox-процессы в системе  $CoR_2$  – дисульфид.** Red-Ox-процессы в изучаемой системе не ограничиваются процессом окисления кобальта (II) кислородом воздуха. В частности, возможен и обратный процесс – восстановление кобальта (III) до кобальта (II). В нормальных условиях этот процесс характеризуется крайне низкой скоростью, однако при повышении температуры он проявляется достаточно отчетливо (рис. 2, кривая 2).

Концентрация Co (III) в органической фазе во времени уменьшается, что, очевидно, связано с восстановлением Co (III) дитиофосфинат-ионом до Co(II) с образованием дисульфида дитиофосфиновой кислоты (R-R). Процесс восстановления Co(III) тоже обратим; так, при смешении растворов дитиофосфината кобальта (II) с дисульфидом имеет место возрастание

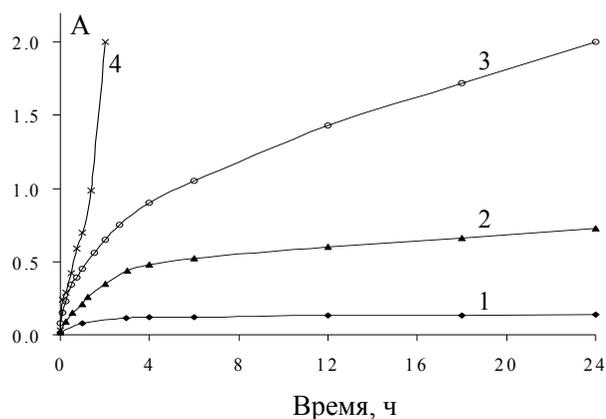


Рис. 1. Влияние дитиофосфиновой кислоты и времени выдержки экстрактов в воздушной атмосфере на окисление кобальта в нонане: 1 – 0,001 М CoR<sub>2</sub> (I); 2 – (I) + 0,02 М HR; 3 – (I) + 0,1 М HR; 4 – (I) + 0,2 М HR

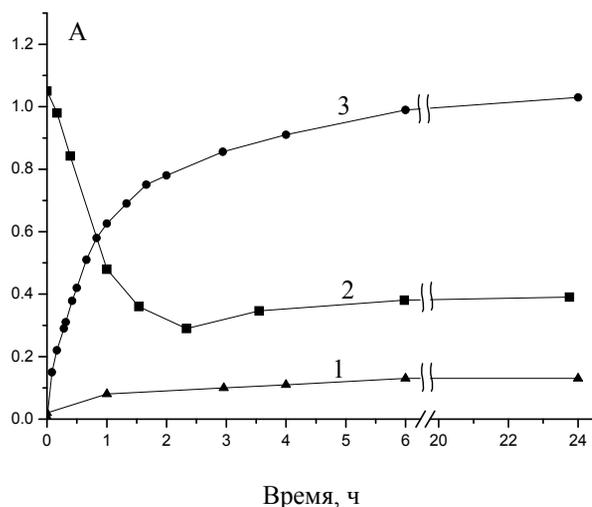


Рис. 2. Изменение оптической плотности от времени при восстановлении и окислении кобальта в экстрактах

интенсивности поглощения полосы Co(III) во времени, что свидетельствует об обратной реакции – окислении Co(II) дисульфидом до Co(III) (рис. 2, кривая 3), при этом окраска экстрактов меняется от голубого до коричневого.

1. Изменение оптической плотности растворов CoR<sub>2</sub> в отсутствие дисульфида. CoR<sub>2</sub> – 0,001 М; T = 22 °С.

2. Восстановление CoR<sub>3</sub>; CoR<sub>3</sub>(исх.) = 0,0005 М в толуоле; T = 60 °С.

3. Окисление CoR<sub>2</sub> дисульфидом; CoR<sub>2</sub>(исх.) = 0,0005 М; R-R(исх.) = 0,02 М в толуоле; T = 22 °С.

Исследовано влияние концентрации кобальта(II) и дисульфида на скорость окисления кобальта. Показано, что скорость окисления кобальта линейно возрастает с увеличением концен-

трации дисульфида в смеси, что свидетельствует о первом порядке реакции по этому реагенту. Зависимость окисления  $\text{CoR}_2$  дисульфидом от времени в координатах  $\text{CoR}_2(\text{исх.})/\text{CoR}_2(\tau) = f(\tau)$  линейна, это свидетельствует о втором порядке реакции по металлу.

Методом изомолярных серий показано, что соотношение  $\text{CoR}_2 : \text{R-R}$  достаточно близко к 2 (1,7:1). Это дает основание записать уравнение обратимой Red-Ox-реакции в системе « $\text{CoR}_2$  – дисульфид» в следующем виде:

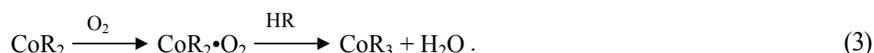


Таким образом, в целом экстракционное извлечение кобальта Цианекс 301 можно описать следующими процессами:

– экстракция кобальта (II)



– дальнейшее окисление кобальта кислородом воздуха в присутствии дитиофосфиновой кислоты по схеме:



Образующийся комплекс  $\text{CoR}_3$  диспропорционирует, в свою очередь, на  $\text{CoR}_2$  и дисульфид – R-R (1).

Кроме того, изучено влияние электронодонорных добавок (ЭДД, L) на окислительно-восстановительные процессы при экстракции кобальта бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой.

Насыщенный кобальтом экстракт в отсутствие добавок достаточно устойчив к окислению в течение длительного времени (рис. 3, кривая 1). При наличии в органической фазе свободной

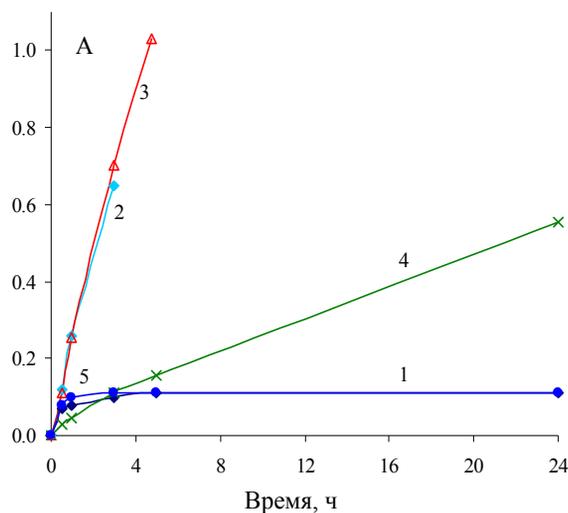


Рис. 3. Зависимость оптической плотности кобальтовых экстрактов в системах с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой (HR) в нонане в присутствии добавок от времени выдержки экстрактов на воздухе. Состав экстрактов: концентрация кобальта 0,001 М; концентрация HR 0,02 М. 1 –  $\text{CoR}_2$ ; 2 –  $\text{CoR}_2 + \text{HR}$  (I); 3 – I + 0,3 М н-октанола; 4 – I + 0,15 М ТБФ; 5 – I + 0,04 М ТОА

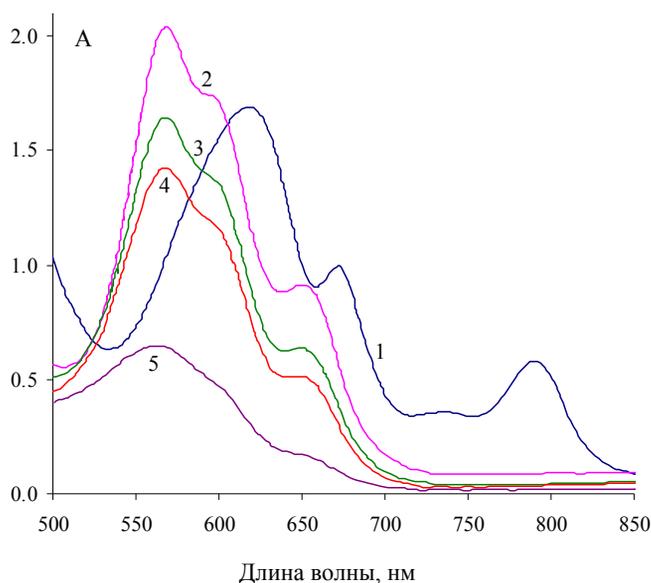


Рис. 4. Электронные спектры поглощения кобальтовых экстрактов с бис(2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновой кислотой в нонане в присутствии октиламина (ОА) Состав экстрактов: 1 – Co -0,02 М (I); 2 – (I) + 0,1 М ОА; 3 – (I) + 0,3 М ОА; 4 – (I) + 0,5 М ОА; 5 – (I) + 0,8 М ОА

дитиофосфиновой кислоты при контакте с воздухом наблюдается заметное окисление Co(II) в органической фазе с образованием дитиофосфината кобальта  $\text{CoR}_3$  октаэдрической конфигурации (рис. 3, кривая 2).

Введение *n*-октанола в органическую фазу заметно не сказывается на скорости окисления кобальта – кривые 2 и 3 практически совпали. В отличие от октанола ТБФ существенно предотвращает окисление кобальта (рис. 3, кривая 4). В присутствии ТОА (рис. 3, кривая 5) окисление кобальта практически полностью предотвращается. Как можно видеть, введение ЭДД в кобальтовые экстракты, содержащие дитиофосфиновую кислоту, подавляет окисление кобальта. Это связано как с уменьшением активности дитиофосфиновой кислоты в присутствии добавок, так и с взаимодействием добавок с исходным комплексом кобальта (II), препятствующим окиснению экстрагированного комплекса. Свежеполученный экстракт кобальта (II) в отсутствие электронодонорных добавок имеет голубую окраску, которая в электронных спектрах поглощения обусловлена полосами с максимумами в области 620, 675 и 790 нм, относящимися к тетраэдрической конфигурации  $\text{CoR}_2$ . Введение добавок во всех случаях приводит к появлению новых полос поглощения в спектрах экстрактов и уменьшению интенсивности полос исходного тетраэдрического комплекса  $\text{CoR}_2$ . В качестве примера приведены ЭСП кобальтовых экстрактов в системе  $\text{CoR}_2$  + октиламин в нонане (рис. 4).

Изменения в ЭСП экстрактов кобальта однозначно свидетельствуют о взаимодействии исходного  $\text{CoR}_2$  с добавками и образовании смешанно-лигандных комплексов типа  $\text{CoR}_2 \cdot nL$ , где  $n = 1,2$ , октаэдрической или тетрагонально-пирамидальной конфигурации.

Экстракция Co носит сложный характер в зависимости от типа добавки и изменяется в ряду:  $\text{HR} + \text{октиламин} > \text{HR} \approx \text{HR} + \text{октанол} \gg \text{HR} + \text{ТОА}$ . Такое поведение Co находит удовлет-

ворительное объяснение с точки зрения известных представлений о наложении синергетического и антагонистического эффектов.

Как видно, экстракция кобальта с Цианекс 301 носит сложный характер; наряду с собственно экстракцией протекают Red-Ох-процессы в органической фазе; присутствие электронодонорных добавок в органической фазе оказывает существенное влияние на протекание этих процессов.

#### Список литературы

- [1] CYANEX® 301, Extractant, 2007, Technical Brochure, CYTEC INDUSTRIES INC., West Paterson, New jersey. 14 P.
- [2] *Tsakiridis P.E., Agatzini S.L.* // Hydrometallurgy. 2004. № 72. P. 269–278.
- [3] *Tait B.K.* // Hydrometallurgy. 1993. № 32. P. 365–372.
- [4] *Sole C., Hyskei B.* // Hydrometallurgy. 1992. № 30. P. 345–365.
- [5] *Menoyo B., Elizalde M.P.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1997. Vol. 15. № 4. P. 563–576.
- [6] *Доленко Г.Н., Холькин А.И., Чернобров А.С. и др.* // Известия СО АН СССР. 1979. Сер. Хим. науки. № 2. С. 32–41.
- [7] *Кузьмин В.И., Логутенко О.А., Кузьмина В.Н.* // ЖНХ. 1999. Т. 44. № 7. С. 1223–1227.
- [8] *Кузьмин В.И., Климкина Т.А., Логутенко О.А.* // ЖНХ. 1998. Т. 43. № 5. С. 877–880.
- [9] *Zhu Y., Chen J., Jiao R.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1996. Vol. 14. Issue 1. P. 61–68.
- [10] *Fleitlikh I.Yu., Grigorieva N.A., Kuz'min V.I., Pashkov G.L.* // Hydrometallurgy. 2012. № 129-130; P. 43–49.

## **Redox Processes During Cobalt Extraction to the Systems with Bis(2,4,4-Trimethylpentyl)Dithiophosphinic Acid**

**Isaak Y. Fleitlikh, Natalya A. Grigorieva,  
Vladimir I. Kuz'min and Gennady L. Pashkov**  
*Institute of Chemistry and Chemical Technology  
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

---

*The paper presents data on cobalt extraction from sulfate solutions with bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid (HR, trade mark Cyanex 301) diluted with nonane and toluene. It was concluded that cobalt extraction with bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid is characterized by a fast reaction resulting in the formation of the tetrahedral  $\text{CoR}_2$  complex in the organic phase followed by Co(II) oxidation with air oxygen and the formation of the octahedral  $\text{CoR}_3$  complex. The cobalt oxidation reaction is first order with regard to both the metal and bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid concentrations. Oxidation of cobalt(II) dithiophosphinate to cobalt(III) dithiophosphinate by the disulfide of dithiophosphinic acid (RR) has been studied. The cobalt oxidation reaction is second order with regard to the metal concentration and first order with regard to the disulfide concentration. The redox process was shown to be reversible. Cobalt extraction in the presence of various electron donor additives (L) has been studied. Trioctyl amine (TOA), octylamin (OA), n-octanol, tributylphosphate (TBP) were used as additives. On degree of suppression of oxidation of cobalt in systems with Cyanex 301 + additives it is possible to arrange in following seriesr TOA> ТБФ>> n-oktanol  $\approx$  HR without additives. A decrease in cobalt extraction is observed in the series: HR+ octylamin > HR  $\approx$  HR+ n-octanol>> HR +TOA.*

*Keywords: liquid-liquid extraction, bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithio-phosphinic acid, cobalt, CYANEX 301, redox process.*

---