

# 螯合剂-夹带剂协同超临界 CO<sub>2</sub> 萃取废催化剂中钴的研究

刘继艳<sup>1</sup>, 牟洪祥<sup>2</sup>, 隋立华<sup>1</sup>, 刘静如<sup>1\*</sup>, 张树才<sup>1</sup>

(1. 中石化安全工程研究院有限公司, 化学品安全全国重点实验室, 山东 青岛 266104;

2. 应急管理部化学品登记中心, 山东 青岛 266104)

**摘要:**引入螯合-夹带溶剂体系协同超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术对金属钴进行了萃取-反萃研究。采用多因素萃取实验考察了温度、压力、萃取时长等因素对钴盐萃取率的影响, 分别获取了最佳温度、压力与萃取时间为 60℃、14 MPa 以及 30 min, 最高单级萃取率可达 95% 以上。最后, 借助反萃实验实现了目标金属钴的有效回收, 反萃率为 91%。该研究为二次资源中高附加值金属的回收提供了一定的数据支撑。

**关键词:** 危废资源化; 废催化剂; 高附加值金属回收; 超临界萃取

中图分类号: TQ016

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)08-0230-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.040

## Chelating agent-entraining agent cooperated supercritical CO<sub>2</sub> extraction of cobalt from spent catalysts

LIU Ji-yan<sup>1</sup>, MU Hong-xiang<sup>2</sup>, SUI Li-hua<sup>1</sup>, LIU Jing-ru<sup>1\*</sup>, ZHANG Shu-cai<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Safety, Sinopec Research Institute of Safety Engineering Co., Ltd.,

Qingdao 266104, China; 2. National Registration Center for Chemicals, Ministry of Emergency Management,

Qingdao 266104, China)

**Abstract:** In this study, the chelating agent-entraining agent system are employed to synergize with the supercritical CO<sub>2</sub> extraction technique for the extraction and back-extraction of cobalt. Multi-factor extraction experiments are carried out to evaluate the impact of temperature, pressure and extraction time on the extractive efficiency of cobalt salts. It is determined that the optimal temperature, pressure, and extraction time are 60℃, 14 MPa and 30 min, respectively. In this case, the highest single-stage extraction efficiency exceeds 95%. Moreover, the target metal cobalt is effectively recovered by the back-extraction experiment with a back-extraction rate of 91%. This study provides a certain reference for the recovery of high value-added metals from secondary resources.

**Key words:** hazardous waste reutilization; spent catalysts; high value metals recovery; supercritical extraction

随着石油工业的快速发展, 炼油催化剂的需求量呈现日益增长的趋势, 由此产生的废催化剂量迅速增加, 据统计, 近年来我国石化行业产生的废催化剂约为 20 万吨<sup>[1-2]</sup>。在这些废催化剂中含有大量高附加值金属, 例如催化裂化废催化剂与加氢废催化剂中金属元素的含量为 5%~20%, 包括钴、镍、钒、钼与铂族元素等多种高附加值金属, 且品位高于一般矿石<sup>[3-6]</sup>。2021 年, 生态环境部颁布的新版《国家危险废物名录》明确将石油加工精制过程中产生的废催化剂列为危险废物, 若这些含金属废催化剂未合理处置, 势必会带来严重的环境隐患。传统含金属固废资源化处置方法包括离子交换法、化学沉淀法、有机溶剂萃取法等, 这些方法存在适用范围

小、具有金属脱除率低、二次污染严重等局限性<sup>[7]</sup>。与传统方法相比, 超临界二氧化碳萃取技术操作维护简单、金属脱除率高、无危险废物排放, 可以同步实现废催化剂无害化处理与金属资源回收<sup>[8-10]</sup>, 符合减污降碳协同增效要求, 为废催化剂的资源化处置开辟了一条绿色、高效的新途径。

目前, 针对超临界二氧化碳萃取金属的研究主要聚焦于高附加值稀土元素、铂族元素以及高污染的放射性元素的提取。稀土元素作为许多清洁能源技术的重要组成部分, 存在于电子、磁铁、催化剂等多种领域的二次资源中。Sinclair 等<sup>[11]</sup>借助超临界二氧化碳萃取技术, 以硝酸/磷酸三丁酯作为螯合剂, 从佬锡矿精矿中回收了镧、铈、镨和钕等稀土元

收稿日期: 2024-06-26; 修回日期: 2025-06-16

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科技部项目 (H23003)

作者简介: 刘继艳 (1996-), 女, 博士, 工程师, 研究方向为环境化工, liujy.qday@sinopec.com; 刘静如 (1982-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为环境化工, 通讯联系人, liujr.qday@sinopec.com。

素,实现了与传统浓硝酸浸出法相同的回收率。Yao 等<sup>[12]</sup>开发了一种可持续性超临界二氧化碳萃取工艺,用于从镍金属氢化物电池中回收稀土元素,同时讨论了温度、压力、搅拌速率等操作参数对萃取效率的影响,结果表明,镧、铈、镨、钕的回收率分别可以达到 86%、86%、88% 和 90%。从含电子废弃物、废汽车尾气催化剂等二次资源中回收铂族金属对国家安全与经济发展具有重要意义。例如,Faisal 等<sup>[13]</sup>采用超临界二氧化碳流体从报废汽车尾气催化剂中回收金属铂、钯和铑,结果表明,纯超临界二氧化碳流体对铂族元素的萃取几乎没有作用,添加磷酸三丁酯作为螯合剂后,在 60℃、20 MPa 下反应 2 h,钯的萃取率超过 96%。Samsonov 等<sup>[14]</sup>借助微波辅助超临界二氧化碳萃取技术,从独居石精矿和磷石膏中实现了稀土元素钆和铈的提取。综上所述,超临界萃取金属技术均处于技术储备阶段,对于后续药剂回用问题几乎未进行研究,另外,目前利用超临界萃取技术提取废催化剂中钴的研究鲜为少见。

由于二氧化碳为非极性物质,其用于带正电的极性金属离子萃取时效率极低,因此本研究引入螯合剂和夹带剂协同改变目标金属离子极性或溶剂的极性,以提高金属的萃取效率。本文以回收废催化剂中的钴为例,开展了螯合剂和夹带剂协同超临界萃取钴盐实验设计,考察了温度、压力、萃取时长等主要因素对萃取效果的影响,同时设计了反萃实验进行了萃取相中金属钴的回收。

## 1 实验试剂与方法

### 1.1 实验试剂

本实验中使用药剂的名称、纯度以及生产厂家等信息见表 1,实验过程中采用的试剂均为分析纯。配置溶液所用去离子水为实验室自制。

表 1 钴盐萃取实验试剂

药剂名称	级别(纯度)	生产厂家
氯化钴(CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	AR(>97%)	国药集团化学试剂有限公司
二硫代氨基甲酸钠(NaDDC)	AR(>99%)	国药集团化学试剂有限公司
磷酸三丁酯(TBP)	AR(>98%)	国药集团化学试剂有限公司
18-冠醚 6(DC18-C6)	AR(>99%)	国药集团化学试剂有限公司
乙酰丙酮	AR(>99%)	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	AR(>99%)	国药集团化学试剂有限公司
乙醇	AR(>99%)	国药集团化学试剂有限公司
丙酮	AR(>99%)	国药集团化学试剂有限公司

### 1.2 实验方法

本研究采用实验室试制的超临界二氧化碳萃取装置进行螯合萃取实验,该装置主要由萃取釜、分离釜、夹带剂泵与二氧化碳输送泵等构成,见图 1。先利用超临界二氧化碳静态溶解螯合剂一段时间,随后超临界流体携带螯合剂进行动态萃取金属离子。具体操作过程为:液化二氧化碳经过泵加压后,与螯合剂在混合器中混合均匀,经加热器升温至设定温度后进入萃取釜进行萃取;萃取液减压后依次进入分离釜实现组分分离,萃余相中金属离子的浓度通过电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。

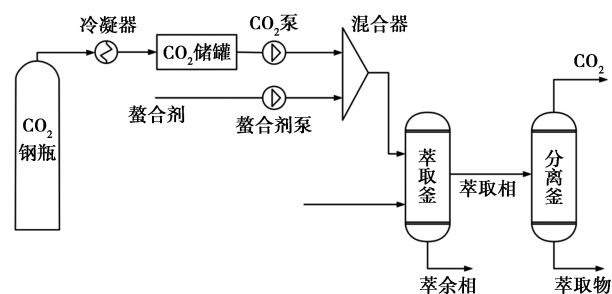


图 1 超临界萃取工艺流程图

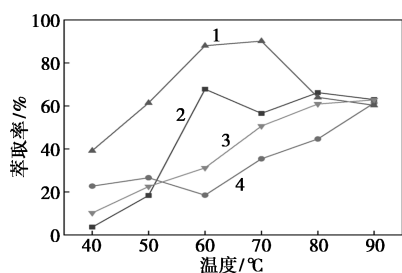
萃取完成后,金属离子在萃取相中以金属螯合物的形式存在,若要实现螯合剂的回用以及金属离子的提取,需要在萃取相中加入反萃剂。通过比较不同反萃剂对金属反萃行为的影响,可以为螯合-夹带药剂的重复利用以及钴盐的金属回收提供指导。分别取体积比为 1:2 的萃取相和水,在锥形瓶中混合,然后置于磁力搅拌恒温水浴槽中,搅拌速度控制在 300 r/min。在温度为 25℃、反萃时间为 10 min 条件下进行反萃实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 螯合剂的筛选

从二硫代氨基甲酸盐、有机磷、冠醚以及 β-二酮这 4 大类螯合剂中各选取 1 种具有代表性的螯合剂,分别为二乙基二硫代氨基甲酸钠(NaDDC)、磷酸三丁酯、18-冠醚-6、乙酰丙酮。在压力为 10 MPa 条件下,分别考察了不同温度条件下这 4 种螯合剂对钴盐的萃取效果,如图 2 所示。

由图 2 可见,在相同压力条件下,随着温度升高,萃取率迅速提升,达到一定温度后趋势逐渐平缓。其中,磷酸三丁酯在 4 种螯合剂中的萃取效果最佳,而其余 3 种螯合剂的萃取率均远远不如磷酸三丁酯。表 2 所示为 4 种螯合剂的毒性结果,其中磷酸三丁酯毒性最低,18-冠醚-6 毒性最高。因此,



1—磷酸三丁酯;2—18-冠醚-6;3—NaDDC;4—乙酰丙酮

图 2 4 种螯合剂的萃取效果对比

表 2 螯合剂毒性

药剂名称	大鼠经口毒性 LD <sub>50</sub> /(mg·kg <sup>-1</sup> )
NaDDC	1500
磷酸三丁酯	3000
18-冠醚-6	525
乙酰丙酮	950

综合对比优选磷酸三丁酯作为螯合剂。

### 2.2 夹带剂的筛选

添加合适的夹带剂和金属离子形成氢键,可以提高金属螯合物和溶剂的相互作用,同时促进金属离子从固体基质中解吸,有效提升超临界二氧化碳对金属离子的萃取能力。本实验比较了添加甲醇、乙醇、水和丙酮 4 种夹带剂时钴盐的萃取效果。在夹带剂添加均为 10%、温度为 60 °C、压力为 20 MPa、静态萃取时间为 30 min 的条件下进行了萃取实验,实验结果如图 3 所示。甲醇、乙醇、丙酮和水对钴离子的萃取率分别为 60.7%、62.1%、58.1%、57.2%,在 4 种夹带剂中,丙酮对钴离子的萃取效果最差。考虑甲醇、丙酮具有一定的毒性,以及水作为夹带剂时对设备腐蚀严重,因此本研究选择乙醇作为萃取体系的夹带剂。

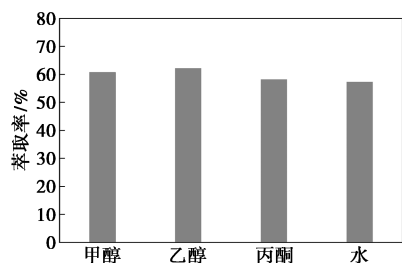


图 3 添加不同夹带剂时的萃取效果

### 2.3 萃取实验结果

考察温度、压力以及萃取时间等操作条件对金属离子提取效果的影响,可揭示各因素对金属提取效果的作用规律,为萃取工艺参数的获取提供数据

支持。本节主要研究超临界二氧化碳协同磷酸三丁酯-乙醇萃取体系对固态金属钴盐的萃取特性。

#### 2.3.1 温度对萃取率的影响

萃取温度对超临界二氧化碳螯合萃取的影响主要在于改变超临界流体的密度、螯合反应的速率、金属离子和金属螯合物脱离基质的速度与向螯合剂的转移速度。将氯化钴固体样品与适量硅藻土混匀后,置入超临界二氧化碳流体萃取装置进行实验,在萃取压力为 10 MPa、静态萃取时间为 30 min 的条件下萃取。经过分离后,萃取相溶液颜色与钴离子在有机相中高自旋态的颜色一致,表明超临界二氧化碳协同磷酸三丁酯-乙醇体系实现了固体基质中钴离子的有效提取。

为了讨论萃取温度对固体基质中钴离子萃取率的影响,保持萃取压力为 10 MPa,静态萃取时间为 30 min 不变,同时固定一定的二氧化碳流量,分别测定了 40、50、60、70、80、90 °C 和 100 °C 下,温度对超临界二氧化碳螯合萃取率的影响,如图 4 所示。当温度从 40 °C 升至 60 °C 时,超临界二氧化碳螯合萃取率从 56% 提升至 92%,在该时间段内,金属离子在超临界流体中的扩散速率占据主导,随着温度的提升,螯合剂以及金属螯合物的挥发性增强,导致螯合剂和金属螯合物在超临界二氧化碳中的扩散速度提升,另外,从反应动力学的角度而言,升高温度有利于金属螯合物及时打破固体基质的吸附能垒,加速脱离固体基质从而向超临界流体相移动,从而加快螯合反应的进行。当温度高于 60 °C 后,随温度的升高,萃取率由 92% 下降至 80% 以下,主要是因为温度影响了超临界二氧化碳流体的溶解度和稳定性,超临界二氧化碳的密度随着温度的升高而减小,导致金属螯合物的溶解度降低,此外,温度过高也会加快金属螯合物的分解。此时,在压力为 10 MPa、静态萃取时间为 30 min 时,最优的萃取温度为 60 °C。

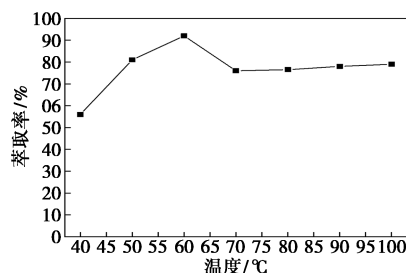


图 4 温度对钴盐萃取率影响

#### 2.3.2 压力对萃取率的影响

萃取压力影响超临界二氧化碳流体的密度和极

性,从而影响螯合剂和金属螯合物在超临界二氧化碳中的溶解度。为了评估萃取压力对固体基质中钴离子萃取率的影响,在通入一定流量的二氧化碳流体后,固定萃取温度为 60℃、静态萃取时间为 30 min,考察了萃取压力分别为 10、11、12、13、14、15 MPa 和 16 MPa 时萃取率的变化规律,如图 5 所示。萃取压力对超临界二氧化碳萃取钴离子的影响是扩散能力和溶解能力共同作用的结果。当压力从 10 MPa 升高至 12 MPa 时,随着萃取压力的增加,超临界二氧化碳的密度增加,对螯合剂和金属螯合物的溶解能力增强,萃取越完全;当压力从 14 MPa 升高至 16 MPa 时,萃取率急剧下降,这是因为随着压力的升高,金属离子的扩散速率降低,抑制金属离子从固态基质上脱附进入超临界二氧化碳。另外,过高的压力不利于萃取过程的安全进行,也会对设备的设计与加工标准提出更高要求,同时缩短设备使用寿命。综合以上分析,当压力为 14 MPa 时,萃取效果最好。

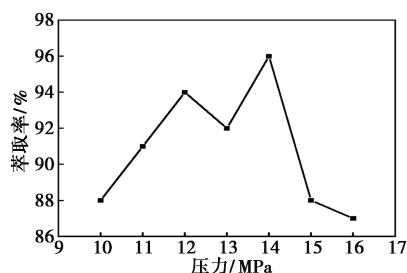


图5 压力对钴盐萃取率影响

### 2.3.3 萃取时间对萃取率的影响

分析不同时间段萃取规律的变化,掌握最佳萃取时间,对确定最优超临界二氧化碳螯合萃取工艺至关重要。超临界二氧化碳萃取过程可以分为快速萃取阶段、过渡阶段以及慢速萃取阶段。在萃取压力为 10 MPa、萃取温度为 60℃、静态萃取时间为 15、20、25、30、35、40 min 和 45 min 时,分别讨论了静态萃取时间对钴离子萃取率的影响,如图 6 所示。随着萃取时间的延长,钴离子的萃取率逐渐增加,在 30 min 时,萃取率达到了 88%,表明固体基质中的钴离子逐渐被萃出。从 30 min 至 45 min,固体基质中的大部分金属钴已经被充分萃取,系统达到了一定的溶解平衡状态。通过分析可以判断,在此温度和压力下,本体系的最佳静态萃取时间为 30 min,说明并非萃取时间越长,萃取效果最好。不同的固体基质的最佳萃取时间可能存在差异,本实验使用的固体基质为硅藻土,若替换为颗粒表面更为粗糙、比

表面积更大、孔道结构更复杂的土壤,可为金属离子提供更多的吸附位点,所需的静态萃取时间会更长。

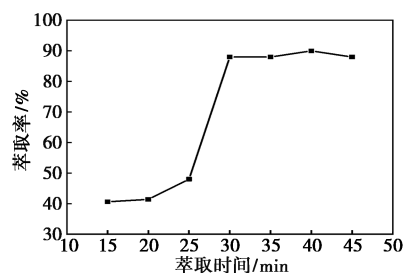


图6 萃取时间对钴盐萃取率影响

### 2.4 反萃实验结果

本研究采用不同类型的反萃剂,对富集金属的萃取相开展反萃实验。通过测定反萃液中各组分的浓度,计算出金属钴的反萃率。为了研究反萃剂类型对钴离子反萃结果的影响,比较了 0.1 mol/L 硫酸、0.1 mol/L 盐酸以及水这 3 种反萃剂的效果。按体积比 1:2 取萃取相和反萃剂并于锥形瓶中混合均匀,在温度为 25℃、反萃时间为 10 min 条件下,开展了反萃实验。图 7 为 3 种不同的反萃剂对负载钴离子有机相单级反萃效果的影响,结果显示单级反萃能力的大小依次为稀硫酸、水、盐酸。其中,稀硫酸与水的反萃效果差别不大,反萃率分别为 93% 与 91%,经 3 级反萃后可以实现萃取相中负载金属的有效提取。综合考虑安全性、成本及设备腐蚀性等因素,优先选用水作为反萃剂。

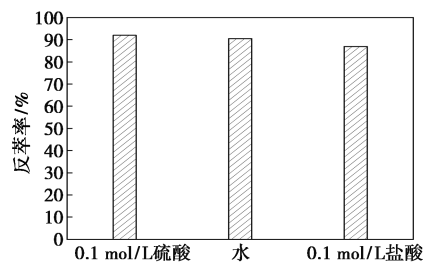


图7 不同种类反萃剂对反萃结果的影响

水作为反萃剂进行 3 级反萃后,钴盐由蓝色变为钴离子原本的粉红色。这是因为钴离子与磷酸三丁酯反应生成的螯合物处于高自旋态时呈蓝色,而经过反萃后原来的金属螯合物分解,钴离子变回原有的氯化钴形态存在于液体中,这也证明了水作为反萃剂的可行性与有效性。

### 3 结论

本文通过利用螯合-夹带溶剂体系协同超临界萃取对钴盐进行了资源化回收,得出的主要结

论如下。

(1) 优选出最佳螯合剂-夹带剂协同药剂体系。对不同类型的螯合剂的萃取效果进行了考察,结合萃取率和毒性分析,从二乙基二硫代氨基甲酸钠、磷酸三丁酯、18-冠醚-6、乙酰丙酮这 4 类螯合剂中,筛选出磷酸三丁酯作为最优的螯合剂。通过对比甲醇、乙醇、水和丙酮四种夹带剂对钴盐的萃取率,发现乙醇作为夹带剂时的萃取效果最好,以此形成磷酸三丁酯-乙醇螯合夹带萃取体系。

(2) 采用多因素分析实验,考察了超临界螯合萃取工艺的温度、压力、静态萃取时间 3 大主要因素对萃取效果的影响。在一定超临界二氧化碳流量下,实现了钴盐的直接萃取,分别获取了最佳萃取温度、压力和静态萃取时间为 60℃、14 MPa、30 min,最高单级萃取率 >95%。

(3) 通过开展反萃实验实现了萃取相中金属钴的有效回收。分别对比了 3 种不同夹带剂作用下的反萃效果,证明了水作为反萃剂的优越性和可行性,单级反萃率可达到 91%。

### 参考文献

- [1] 丁云集,张深根.废催化剂中铂族金属回收现状与研究进展[J].工程科学学报,2020,42(3):257-269.
- [2] 张孟磊.加氢脱硫废催化剂中钨钼组分的高效分离与回收研究[D].杭州:浙江大学,2021.
- [3] Wu F, Liu X, Qu G. High value-added resource utilization of solid waste: Review of prospects for supercritical CO<sub>2</sub> extraction of valuable metals[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 372: 133813.
- [4] Rui A, Bauer-Siebenlist B, Senila M, et al. Promising polymer-as-

sisted extraction of palladium from supported catalysts in supercritical carbon dioxide [J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2020, 41: 101232.

- [5] 史志胜,丁云集,张深根.废加氢催化剂的回收现状与研究进展[J].化工进展,2021,40(10):5302-5312.
- [6] 何如意,栗达,杨昆鹏,等.煤焦油加氢废钨催化剂中回收钨的实验研究[J].现代化工,2020,(11):139-143.
- [7] 刘璞.废钨-钼催化剂中钨的回收方法研究[D].兰州:兰州理工大学,2021.
- [8] 贾文龙,宋硕硕,李长俊,等.超临界 CO<sub>2</sub> 萃取含油污泥研究现状与进展[J].化工进展,2022,41(12):6573-6585.
- [9] Fayaz S M, Abdoli M A, Baghdadi M, et al. Extraction of silver from computer printed circuit boards wastes by supercritical fluids: Pre-treatment study[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022, 19: 4883-4890.
- [10] Qamar S, Torres Y J M, Parekh H S, et al. Extraction of medicinal cannabinoids through supercritical carbon dioxide technologies: A review[J]. Journal of Chromatography B, 2021, 1167: 122581.
- [11] Sinclair L K, Baek D L, Thompson J, et al. Rare earth element extraction from pretreated bastnäsite in supercritical carbon dioxide [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2017, 124: 20-29.
- [12] Yao Y, Farac N F, Azimi G. Supercritical fluid extraction of rare earth elements from nickel metal hydride battery [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(1): 1417-1426.
- [13] Faisal M, Atsuta Y, Daimon H, et al. Recovery of precious metals from spent automobile catalytic converters using supercritical carbon dioxide [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2008, 3(4): 364-367.
- [14] Samsonov M D, Trofimov T I, Kulyako Y M, et al. Supercritical fluid extraction of rare earth elements, thorium and uranium from monazite concentrate and phosphogypsum using carbon dioxide containing tributyl phosphate and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid [J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2016, 10: 1078-1084. ■

(上接第 229 页)

- [17] Prins R, Zhao Y, Sivasankar N, et al. Mechanism of C—N bond breaking in hydrodenitrogenation [J]. Journal of Catalysis, 2005, 234(2): 509-512.
- [18] Ni J, Leng W H, Mao J, et al. Tuning electron density of metal nickel by support defects in Ni/ZrO<sub>2</sub> for selective hydrogenation of fatty acids to alkanes and alcohols [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 253: 170-178.
- [19] Li S R, Zhang C X, Huang Z Q, et al. A Ni@ZrO<sub>2</sub> nanocomposite for ethanol steam reforming enhanced stability via strong metal-oxide interaction [J]. Chemical Communications, 2013, 49(39): 4226-4228.
- [20] Li G H, Hu L J, Hill J M. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and coprecipitation [J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 301(1): 16-24.
- [21] Garvie R C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect [J]. Journal of Physical Chemistry, 1965, 69(4): 1238-1243.

- [22] Puigdollers A R, Ilias F, Pacchioni G. Structure and properties of zirconia nanoparticles from density functional theory calculations [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(8): 4392-4402.
- [23] Hengne A M, Samal A K, Enakonda L R, et al. Ni-Sn-supported ZrO<sub>2</sub> catalysts modified by indium for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. ACS Omega, 2018, 3(4): 3688-3701.
- [24] Rahman M A, Rout S, Thomas J P, et al. Defect-rich dopant-free ZrO<sub>2</sub> nanostructures with superior dilute ferromagnetic semiconductor properties [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(36): 11896-11906.
- [25] Ganduglia-Pirovano M V, Hofmann A, Sauer J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges [J]. Surface Science Reports, 2007, 62(6): 219-270.
- [26] Zhao L L, Zhao J H, Wu T J, et al. Synergistic effect of oxygen vacancies and Ni species on tuning selectivity of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst for hydrogenation of maleic anhydride into succinic anhydride and  $\gamma$ -butyrolactone [J]. Nanomaterials, 2019, 9(3): 406. ■