

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2022.03.010

疏水性低共熔溶剂萃取分离镍钴

何喜红¹, 肖海锋¹, 李林波^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安 710055;

2. 陕西省冶金工程技术研究中心, 西安 710055)

摘要:采用三辛基甲基氯化铵 (Aliquat 336) 与薄荷醇组成的疏水性低共熔溶剂 (DES) 为萃取剂, 从硫氰酸钠溶液中分离 Co(II) 和 Ni(II), 考察了 SCN⁻ 浓度、温度、酸度等条件对萃取分离性能的影响, 研究了 Co(II) 和 Ni(II) 的反萃行为, 并采用紫外-可见吸收光谱法分析了疏水 DES 萃取 Co(II) 的机理。结果表明, Co(II) 和 Ni(II) 的分配比随着 SCN⁻ 浓度的增加而增加, 温度和酸度对镍钴的萃取分离性能影响很小, 优化条件下 Co(II) 和 Ni(II) 的分离因子大于 400; 萃入有机相的 Ni(II) 可采用 0.1 mol/L NH₃ · H₂O + 0.1 mol/L NH₄Cl + 4 mol/L NaCl 溶液洗涤到水相; 有机相中的 Co(II) 可采用 1 mol/L 乙二胺完全反萃。该 DES 体系萃取 Co(II) 的机理为阴离子交换。

关键词:疏水性低共熔溶剂; 萃取; 钴/镍分离; 资源回收

中图分类号: TF804.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2022)03-0070-06

Extraction and Separation of Cobalt and Nickel using Hydrophobic Deep Eutectic Solvent

HE Xihong¹, XIAO Haifeng¹, LI Linbo^{1,2}

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Shaanxi Engineering Research Center of Metallurgy, Xi'an 710055, China)

Abstract: A hydrophobic deep eutectic solvent (DES) composed of trioctylmethylammonium chloride (Aliquat 336) and L-menthol is used as the extractant for the separation of Co(II) and Ni(II) from sodium thiocyanate solution. The effects of SCN⁻ concentration, temperature, acidity on the extraction and separation performance were investigated. The stripping behavior of Co(II) and Ni(II) was studied, and the mechanism of extraction of Co(II) by hydrophobic DES was studied by ultraviolet-visible spectroscopy analysis. The results showed that the distribution coefficients of Co(II) and Ni(II) increased with the increase of SCN⁻ concentration, while the acidity and temperature had little influence on the extraction separation performance. Under the optimum conditions, the separation factor of Co(II) and Ni(II) can exceed 400. The stripping of Ni(II) was performed in 0.1 mol/L NH₃ · H₂O + 0.1 mol/L NH₄Cl + 4 mol/L NaCl solution, the Co(II) in the organic phase can be completely stripped by 1 mol/L ethylenediamine. Anion exchange mechanism of Co(II) during the extraction process was proposed.

Key words: hydrophobic deep eutectic solvent; extraction; Co/Ni separation; resource recovery

收稿日期: 2021-07-09

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2021JM-370)

Fund: Supported by the Natural Science Basic Research Program of Shaanxi (2021JM-370)

作者简介: 何喜红 (1984—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为湿法冶金。

通信作者: 李林波 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要从事有色金属冶金方面的研究。

引用格式: 何喜红, 肖海锋, 李林波, 等. 疏水性低共熔溶剂萃取分离镍钴[J]. 有色金属工程, 2022, 12(3): 70-75.

HE Xihong, XIAO Haifeng, LI Linbo, et al. Extraction and Separation of Cobalt and Nickel using Hydrophobic Deep Eutectic Solvent[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(3): 70-75.

钴和镍是两种重要的有色金属元素。前者常用于制造催化剂、磁性材料、锂离子电池等,后者常用于制造不锈钢、耐高温、耐腐蚀合金、镍基电池等^[1-2]。由于钴和镍的化学性质相似,它们常在矿床中共生、伴生,并且常共存于合金废料、矿泥、烟尘、催化剂等^[3-4]。为实现这些矿物、炉渣等物料中钴、镍的利用,需要进行两者的分离。分离方法包括火法与湿法,其中湿法通常先用酸、碱将矿物等物料中的钴、镍浸出,再通过溶剂萃取等方法将两种金属离子分离^[5-6]。

萃取剂是溶剂萃取法的关键,分离钴和镍的最常见萃取剂为磷酸类萃取剂,包括 2-乙基己基磷酸酯(P204)、2-乙基己基磷酸单-2-乙基己酯(P507)、二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(Cyanex272)、二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代次膦酸(Cyanex301)等^[7-9]。除此之外,胺类萃取剂,如季铵盐、叔胺盐也可用于两者的分离^[10-11]。传统的溶剂萃取法可实现镍钴的有效分离,但萃取剂中需要加入煤油等有机溶剂作稀释剂,为避免三相的出现,胺类萃取剂中还需要加入正辛醇等试剂作为相改良剂,由于稀释剂和相改良剂易挥发,污染操作环境,并且易燃烧,存在安全隐患^[12-13]。

低共熔溶剂(DES)是一类新型的绿色溶剂,其由一定化学计量比的氢键受体(如季铵盐)和氢键供体(如酰胺、羧酸和多元醇)组合而成。与煤油等稀释剂相比,DES 挥发性低,避免了传统萃取体系中稀释剂易挥发、易燃的不足^[14]。疏水性低共熔溶剂是不溶于水的一类 DES,在萃取有机物,气体吸收方面有所应用^[15-18]。除此之外,也有文献报道可用其萃取金属离子^[19-25]。如 OSCH 等^[20]采用利多卡因与癸酸组成的疏水 DES 萃取碱金属和过渡金属元素。GENG 等^[21]采用季铵盐与己酸组成的疏水 DES 从盐酸体系中萃取 Au(Ⅲ)。由于疏水 DES 制备成本低、清洁环保、可设计,将其应用于萃取分离金属离子具有良好前景。但迄今为止,还未见到采用疏水 DES 萃取分离镍钴的报道。基于此,本文以薄荷醇为氢键供体,三辛基甲基氯化铵为氢键受体,组成疏水 DES,研究其萃取分离镍钴的行为及机理。

1 实验

1.1 原料和试剂

三辛基甲基氯化铵(Aliquat 336)($\geq 97\%$, 罗恩)、薄荷醇($\geq 99\%$, 罗恩)、七水合硫酸钴($\geq 99.5\%$, 天津大茂)、氯化钠($\geq 99.5\%$, 郑州银丰)、氯化

铵($\geq 99.5\%$, 天津天力)、六水合硫酸镍($\geq 98.5\%$, 天津福晨)、硫氰酸钠($\geq 98.5\%$, 天津福晨)、酒精($\geq 99.7\%$ 天津富宇)、HCl(36%~38%, 罗恩)、氨水(分析纯, 四川西陇)、无水乙二胺($\geq 99\%$, 天津大茂)。本研究中使用的所有试剂均未纯化,直接使用。

1.2 实验仪器

旋涡混合器(GL-88B, 海门市其林贝尔仪器制造有限公司);离心机(金坛区西城新瑞仪器厂);恒温磁力搅拌器(天津市赛得利斯实验分析仪器制造厂);磁力搅拌水浴锅(HH-4J, 常州朗越仪器制造有限公司);pH 计(PHS-25, 上海仪电科学仪器股份有限公司);原子吸收分光光度计(AA-6800, SHIMADZU);紫外-可见分光光度计(TU-1901, 北京普析通用仪器有限责任公司)。

1.3 实验方法

DES 制备:首先用三辛基甲基氯化铵与薄荷醇(结构式如图 1 所示)分别作为氢键受体与氢键供体,按照摩尔比 1:1 将两者混合。然后将混合物放置于烘箱并加热至 80℃,搅拌至形成均匀的透明液体,冷却至室温即可得到疏水 DES。

Co(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)水溶液的制备:准确称取一定量的硫酸钴(或硫酸镍)、硫氰酸钠于烧杯,加水溶解后,用盐酸调节 pH 值至所需 pH 值后转移至容量瓶,用水定容,然后再用 pH 计测定该溶液的 pH 值,此值为溶液的初始 pH 值。

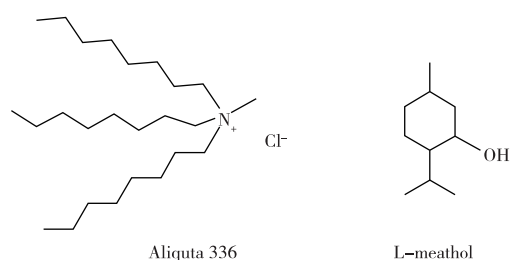


图 1 三辛基甲基氯化铵和薄荷醇的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of the Aliquat 336 and L-menthol

萃取实验:以疏水 DES 为有机相,Co(Ⅱ)与 Ni(Ⅱ)的硫氰酸钠溶液为水相进行萃取实验。具体过程为:采用旋涡混合器,将等体积的 DES 与水相混合振荡 5 min(实验结果表明平衡时间为 1.5 min),萃取平衡后,采用离心机在 2000 转下离心 2 min 分相,测定有机相和水相中的金属离子浓度,计算分配比和分离因子。

反萃实验:采用 0.1 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ +0.1 mol/L NH_4Cl +4 mol/L NaCl 溶液为反萃剂,进行反萃

Co(II)和Ni(II)的实验;采用 1 mol/L 乙二醇为反萃剂,进行反萃 Co(II)的实验。具体过程为:按照 1:1 的相比,将负载有机相(DES 相)与反萃取剂混合振荡 5 min,离心分相,测定反萃液或有机相中的金属离子浓度,由此计算反萃率。

金属离子测定方法:Co(II)和 Ni(II)浓度采用原子吸收分光光度计测定。其中水相浓度稀释一定倍数后直接测定,有机相浓度采用硝酸和硫酸的混酸溶液经高温硝化后测定。

分配比和反萃率计算:采用式(1)计算分配比 D 。

$$D = \frac{C_{\text{DES}}}{C_{\text{aq}}} \quad (1)$$

式中, C_{aq} 为水相中金属离子浓度, mol/L; C_{DES} 为有机相中金属离子浓度, mol/L。

采用式(2)计算分离因子($\beta_{\text{Co/Ni}}$)。

$$\beta_{\text{Co/Ni}} = \frac{D_{\text{Co}}}{D_{\text{Ni}}} \quad (2)$$

采用式(3)计算反萃率(%S)。

$$\%S = \left(1 - \frac{C_{\text{DES}}}{C_{\text{DES(int)}}}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中, C_{DES} 为反萃后 DES 中剩余金属离子浓度, mol/L; $C_{\text{DES(int)}}$ 为初始 DES 中的金属离子浓度, mol/L。

2 结果与讨论

2.1 金属离子浓度对萃取分离镍钴的影响

采用摩尔比为 1:1 的三辛基甲基氯化铵与薄荷醇组成的 DES 为萃取相,设定 SCN^- 初始浓度为 1 mol/L, Ni(II)溶液的初始 pH 值均为 6.2, Co(II)溶液的初始 pH 值为 4.4,测定 Co(II)和 Ni(II)的分配比随初始水相金属离子浓度的影响,结果如图 2 所示。可以看出, D_{Co} 随着初始 Co(II)浓度的增加而降低,当初始 Co(II)浓度小于 0.2 mol/L 时, D_{Co} 大于 10; D_{Ni} 随着初始 Ni(II)浓度的增加略微下降,在测定浓度为 0.1~0.5 mol/L 时, D_{Ni} 小于 0.025。Co(II)和 Ni(II)的分离因子也随着金属离子浓度的增加而下降,当 Co(II)和 Ni(II)的浓度均为小于 0.2 mol/L 时,分离因子大于 400。由此可见,Co(II)和 Ni(II)的初始浓度较小时(小于 0.2 mol/L),采用该疏水 DES 可实现两者的有效分离。

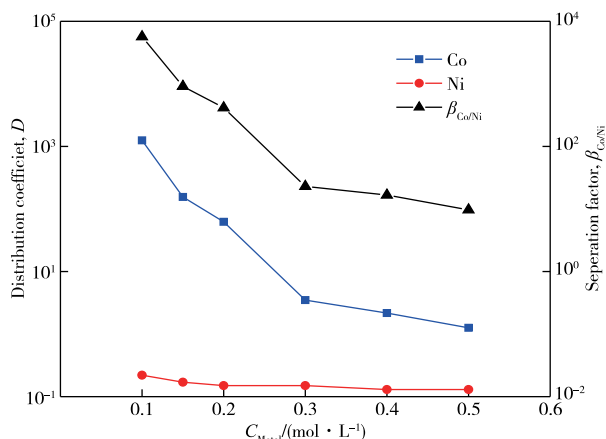


图 2 Co(II)和 Ni(II)初始浓度对萃取分离性能的影响
Fig. 2 Effects of Co(II) and Ni(II) initial concentration on the extraction and separation behaviors

2.2 SCN^- 浓度对萃取分离镍钴的影响

SCN^- 浓度对疏水 DES 的萃取性能有很大影响,Co(II)、Ni(II)初始浓度均为 0.2 mol/L, Co(II)、Ni(II)溶液初始 pH 值分别为 4.4、6.2,测定不同 SCN^- 浓度下金属离子的分配比,结果如图 3 所示。对于 Co(II), D_{Co} 随着 SCN^- 浓度的增加而增加;对于 Ni(II), SCN^- 浓度小于 0.8 mol/L 时, D_{Ni} 基本不变, SCN^- 浓度大于 0.8 mol/L 时, D_{Ni} 随着 SCN^- 浓度的增加而增加。Co(II)和 Ni(II)的分离因子随 SCN^- 浓度先增加,后略微减小,在 SCN^- 浓度为 1.0~1.4 mol/L 内,两者之间的分离因子大于 400。

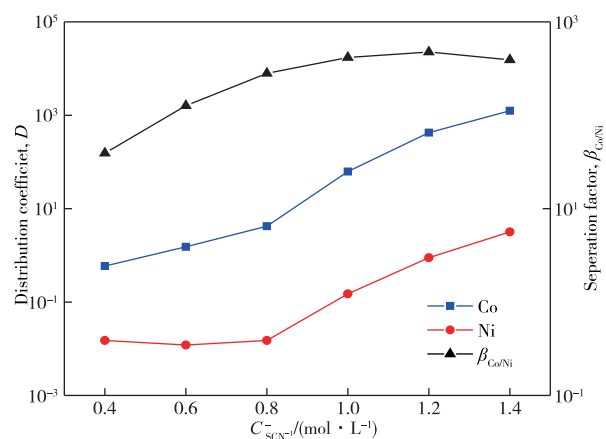


图 3 SCN^- 初始浓度对 Co(II)和 Ni(II)萃取分离性能的影响

Fig. 3 Effects of SCN^- initial concentration on the extraction and separation behaviors of Co(II) and Ni(II)

2.3 初始水相 pH 值对萃取分离镍钴的影响

在初始 Co(II) 、 Ni(II) 浓度均为 0.2 mol/L ， SCN^- 浓度为 1 mol/L 的条件下，研究 pH 值对疏水 DES 萃取分离镍钴的性能影响，结果如图 4 所示。当 pH 值为 $1 \sim 4$ 时， D_{Co} 、 D_{Ni} 基本不变， Co(II) 和 Ni(II) 的分离因子随着酸度变化也基本不变，都大于 300。因此，采用三辛基甲基氯化铵与薄荷醇组成的疏水 DES 作萃取剂时，可在一个较宽的酸度范围内进行镍钴分离。

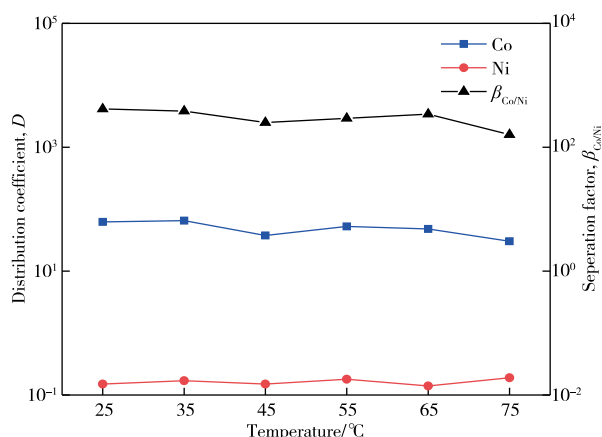


图 4 pH 值对 Co(II) 和 Ni(II) 萃取分离性能的影响

Fig. 4 Effects of pH values on the extraction and separation behaviors of Co(II) and Ni(II)

2.4 温度对萃取分离镍钴的影响

在初始 Co(II) 、 Ni(II) 浓度均为 0.2 mol/L ， SCN^- 浓度为 1 mol/L 的条件下，研究温度对疏水 DES 萃取分离镍钴的影响，结果如图 5 所示。可以看出，温度由 25°C 增加到 75°C 时， D_{Co} 、 D_{Ni} 均没有明显变化，且都大于 100，说明两者的分离因子随着温度变化也较小。

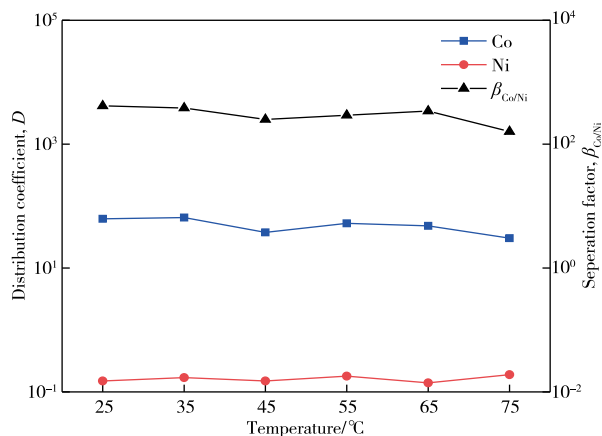


图 5 温度对 Co(II) 和 Ni(II) 萃取分离性能的影响

Fig. 5 Effects of temperature on the extraction and separation behaviors of Co(II) and Ni(II)

2.5 镍钴反萃

由于萃取过程中有少量的 Ni(II) 也被萃入有机相，为此，首先采用 $0.1 \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ mol/L NH}_4\text{Cl} + 4 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液为反萃剂，从有机相中反萃 Ni(II) 。在此过程中，部分 Co(II) 也被反萃到水相，结果如图 6 所示。可以看出，经过 2 次反萃， Ni(II) 反萃率可以达到 99.9%，钴的反萃率小于 25%。为此，采用该反萃体系，可将萃入有机相的 Ni(II) 洗涤到水相，使得有机相中只剩下 Co(II) 。有机相 Co(II) 的反萃采用 1 mol/L 乙二胺溶液，其反萃结果如图 7 所示，经过三次反萃， Co(II) 的反萃率可以达到 99.9%，乙二胺可实现 Co(II) 的完全反萃。

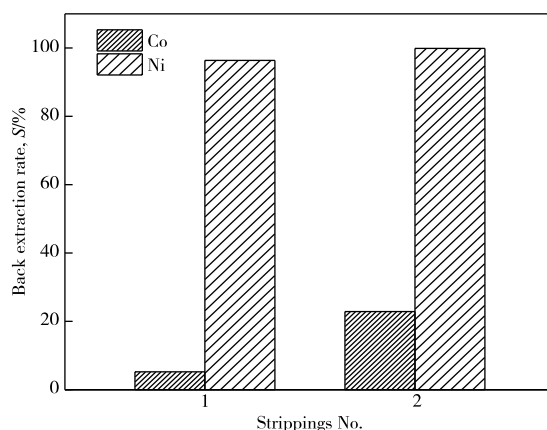


图 6 负载疏水 DES 相中 Co(II) 和 Ni(II) 的反萃

Fig. 6 Stripping behaviors of Co(II) and Ni(II) from the loaded organic phases of hydrophobic DES

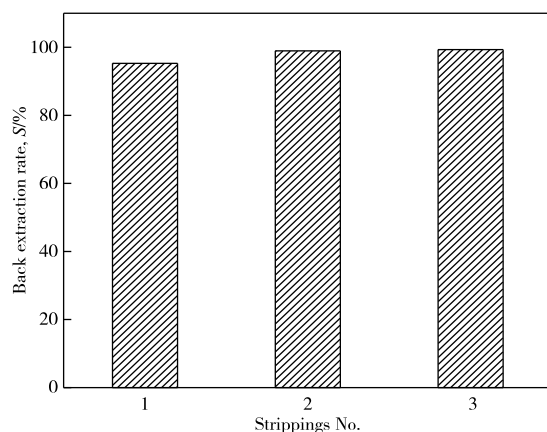


图 7 负载疏水 DES 相中 Co(II) 的反萃

Fig. 7 Stripping behaviors of Co(II) from the loaded organic phases of hydrophobic DES

2.6 光谱分析

传统的溶剂萃取体系中，季铵盐萃取 Co(II) 的机理为阴离子交换。为了确定疏水 DES 萃取

Co(II)的机理,测定了水相和有机相中Co(II)的紫外-可见吸收光谱,结果如图8所示。Co(II)在水溶液中以 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的形式存在,其吸收峰位于512 nm,加入NaSCN后,在620 nm出现了一个新的吸收峰,表明Co(II)与 SCN^- 可形成络合物。萃入有机相后,Co(II)的光谱发生了明显变化,在590、627 nm处出现了吸收峰,这与 $[\text{CoSCN}_4]^{2-}$ 的特征吸收一致^[26-27]。由此可见,疏水DES萃取Co(II)时,Co(II)在水相形成络阴离子,与疏水DES中的氯离子发生阴离子交换,被萃入有机相。因此,疏水DES萃取Co(II)的机理为阴离子交换,反应式如式(4)所示。

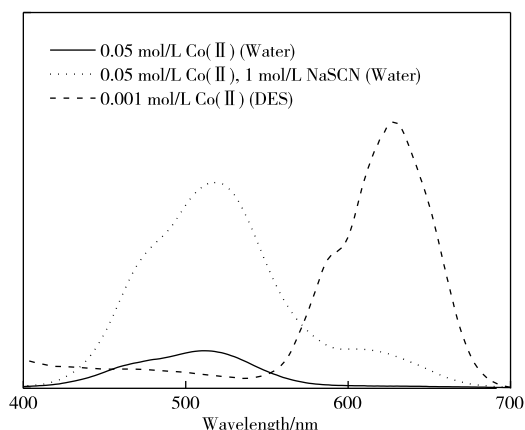
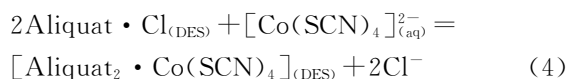


图8 Co(II)在水相与有机相中的紫外-可见光谱

Fig. 8 UV-vis spectrums of Co(II) in water and DES(1:1)

3 结论

1) 三辛基甲基氯化铵与薄荷醇组成的疏水DES作为一种新型的绿色萃取剂,能够在NaSCN水溶液中实现Co(II)和Ni(II)的有效分离,在NaSCN浓度为1 mol/L,Co(II)、Ni(II)浓度小于0.2 mol/L条件下,Co(II)的分配比大于60,Co(II)和Ni(II)之间的分离因子大于400。

2) 萃入有机相的Ni(II)可采用0.1 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0.1 mol/L NH_4Cl + 4 mol/L NaCl溶液进行洗涤,经过2级洗涤,Ni(II)反萃率可以达到99.9%。洗涤后的有机相只剩下Co(II),可采用1 mol/L乙二胺溶液反萃,经过3级反萃,反萃率可以达到99.9%,乙二胺可实现Co(II)的完全反萃。

3) 与传统溶剂季铵盐萃取体系类似,该疏水DES萃取Co(II)的机理为阴离子交换。

参考文献:

- [1] ZENG X L, LI J H. On the sustainability of cobalt utilization in China [J]. Resources Conservation Recycling, 2015, 104: 12-18.
- [2] COMAN V, ROBOTIN B, ILEA P. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review [J]. Resources Conservation Recycling, 2013, 73: 229-238.
- [3] PARK K, MOHAPATRA D. Process for cobalt separation and recovery in the presence of nickel from sulphate solutions by Cyanex 272 [J]. Metals Materials International, 2006, 12(5): 441-446.
- [4] 李亮. 钴镍的溶剂萃取分离工艺研究综述 [J]. 湖南有色金属, 2015, 31(6): 51-54.
LI Liang. Research review on the separation of cobalt and nickel by solvent extraction [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2015, 31(6): 51-54.
- [5] 吴展, 胡琴. 镍二次资源回收利用的现状与展望 [J]. 矿产与地质, 2013, 27: 59-62.
WU Zhan, HU Qin. Present and prospect of nickel secondary resources recovery and utilization [J]. Mineral Resources and Geology, 2013, 27: 59-62.
- [6] 杨泽宇, 张文, 申亚芳, 等. 红土镍矿处理方法现状 [J]. 中国有色冶金, 2020, 49(4): 7-12.
YANG Zeyu, ZHANG Wen, SHEN Yafang, et al. Current status of smelting process of laterite nickel ore [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(4): 7-12.
- [7] TAIT B K. Cobalt-nickel separation: The extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272 [J]. Hydrometallurgy, 1993, 32(3): 365-372.
- [8] DEVI N B, NATHSARMA K, CHAKRAVORTTY V. Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272 [J]. Hydrometallurgy, 1998, 49: 47-61.
- [9] 李英, 张利华, 郭胜惠, 等. P507 微乳液膜萃取分离钴镍的研究 [J]. 有色金属工程, 2016, 6(6): 40-44.
LI Ying, ZHANG Lihua, GUO Shenghui, et al. Extraction and separation of cobalt from nickel by P507 microemulsion liquid membrane [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2016, 6(6): 40-44.
- [10] NAYL A A. Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173: 223-230.
- [11] SAYAR N, FILIZ M, SAYAR A. Extraction of Co(II)

- and Ni (II) from concentrated HCl solutions using Alamine 336[J]. Hydrometallurgy, 2009, 96: 148-153.
- [12] SWAIN N, PRADHAN S, MISHRA S. Efficiency of Aliquat 336 for hydrometallurgical separation of Sm (III) and Co (II) from nitrate medium[J]. Minerals Engineering, 2019, 139. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2019. 105872.
- [13] 徐志刚, 季尚军, 王朝华, 等. 溶剂萃取法从溶液中分离镍和钴综述[J]. 湿法冶金, 2018, 37(5): 342-348.
- XU Zhigang, JI Shangjun, WANG Chaohua, et al. Review on separation of nickel and cobalt in solution by solvent extraction technology[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(5): 342-348.
- [14] TIECCO M, CAPPELLINI F, NICOLETTI F, et al. Role of the hydrogen bond donor component for a proper development of novel hydrophobic deep eutectic solvents[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 281: 423-430.
- [15] ZUBEIR L F, OSCH D J G P V, ROCHA M A A, et al. Carbon dioxide solubilities in decanoic acid-based hydrophobic deep eutectic solvents [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2018, 63(4): 913-919.
- [16] CAO J, YANG M, CAO F L, et al. Well-designed hydrophobic deep eutectic solvents as green and efficient media for the extraction of artemisinin from artemisia annua leaves[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(4): 3270-3278.
- [17] OSCH D J G P V, ZUBEIR L F, BRUINHORST A V D, et al. Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants [J]. Green Chemistry, 2015, 17(9): 4518-4521.
- [18] RIBEIRO B D, FLORINDO C, IFF L C, et al. Menthol-based eutectic mixtures: hydrophobic low viscosity solvents [J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2015, 3(10): 2469-2477.
- [19] OSCH D J G P V, MATSUMOTO M. Use of deep eutectic solvent as extractant for separation of Fe (III) and Mn (II) from aqueous solution [J]. Separation Science and Technology, 2019, 54(5): 759-765.
- [20] OSCH D J G P V, PARMENTIER D, DIETZ C H J T, et al. Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents [J]. Chemical Communications, 2016, 52(80): 11987-11990.
- [21] GENG Y Q, XIANG Z Y, LV C, et al. Recovery of gold from hydrochloric medium by deep eutectic solvents based on quaternary ammonium salts[J]. Hydrometallurgy, 2019, 188: 264-271.
- [22] SHI Y Y, XIONG D Z, ZHAO Y Y, et al. Highly efficient extraction/separation of Cr (VI) by a new family of hydrophobic deep eutectic solvents [J]. Chemosphere, 2019, 241. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2019. 125082.
- [23] LIU R H, GENG Y Q, TIAN Z J, et al. Extraction of platinum (IV) by hydrophobic deep eutectic solvents based on trioctylphosphine oxide[J]. Hydrometallurgy, 2021, 199. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2020. 105521.
- [24] HANADA T, GOTO M. Synergistic deep eutectic solvents for lithium extraction [J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2021, 9: 2152-2160.
- [25] NI S N, SU J, ZHANG H P, et al. A cleaner strategy for comprehensive recovery of waste SmCo magnets based on deep eutectic solvents [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412. DOI: 10. 1016/j. cej. 2021. 128602.
- [26] VELLOSO N C F, NEVES E A, GUTZ I G R. Spectrophotometric and potentiometric study of the cobalt (II)-thiocyanate system in aqueous medium[J]. Polyhedron, 1985, 4: 2043-2050.
- [27] KATZIN L I, GEBERT E. Spectrophotometric studies of cobalt (II) thiocyanate complexes in organic solvents[J]. Journal of the American Chemical Society, 1950, 72(12): 5659-5662.

(编辑 王爱平)