

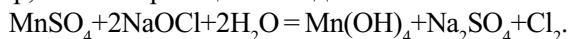
Очистка кобальтового раствора от примеси марганца

П.А. Воропанова¹, Е.С. Лихачева², П.Д. Ковальчук³, Н.В. Хабалова⁴

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес представляет очистка раствора кобальта от марганца. Оба металла по многим параметрам обладают близкими свойствами, что затрудняет их разделение. Среди известных методов разделения нашли применение сорбционные, экстракционные, электрохимические, реагентного осаждения, комплексообразования и другие [1–4].

При небольшом содержании ион марганца можно осадить гипохлоритом из раствора, подогретого до 50–60 °С и подкисленного до 10–15 г/дм³ H₂SO₄. Весьма активным окислителем марганца также является газообразный хлор. Во всех случаях операцию ведут при строгой дозировке реагентов, например, согласно реакции осаждения:



Процесс осаждения является многостадийным и осуществляется с большими потерями кобальта при осаждении. Это связано также и с тем, что активный хлор в растворе окисляет, наряду с марганцем, также и кобальт, что приводит в данных условиях к существенному осаждению и соосаждению последнего.

По методу определения марганца Mn (II) [5–6] его титруют потенциометрически перманганатом калия в кислой среде. Окислительно-восстановительная реакция между Mn (II) и Mn (VII) протекает количественно только в присутствии фторидов, которые связывают трехвалентный марганец в устойчивое комплексное соединение.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В данной работе представлены результаты очистки раствора кобальта от примеси марганца реагентными методами с использованием комплексообразования и различия в свойствах ионов металлов, находящихся в различных степенях окисления.

Исследованиями установлено, что при использовании в качестве окислителя пероксида водорода

или хлора результаты аналогичны тем, которые получены при использовании в качестве окислителя марганцевоокислого калия.

В табл. 1–3 даны результаты селективного осаждения марганца из растворов сульфата кобальта (II) и марганца (II) с использованием в качестве окислителей KMnO₄, MnO₂, Co(OH)₃. Окислители применяли в количестве, необходимом для окисления марганца(II) до марганца (III). Окисление проводили при комнатной температуре. Осаждение осуществляли также в присутствии макрокомпонентов KCl, NaCl и NaF, взятых в количестве, необходимом для образования комплекса 4KF · Mn₂F₆ · H₂O или 4NaF · Mn₂F₆ · H₂O. Перемешивание осуществляли в течение 15–20 мин.

Состав исходного раствора, г/дм³: Co 30, Mn 0,6 или 12,0; pH 3,5.

В опытах 1–3 (табл. 1) осаждение марганца осуществляли из растворов сульфата кобальта (II) с концентрацией 0,6 г/дм³ Mn (II) в отсутствие фторидов и хлоридов. Осадок отделяли от раствора фильтрованием через фильтр средней плотности и промывали дистиллированной водой. При использовании в качестве окислителя KMnO₄ содержание ионов Mn в фильтрате возрастает примерно в два раза, значительно содержание ионов марганца и в промывной воде. При использовании в качестве окислителей MnO₂ и Co(OH)₃ содержание ионов марганца в растворе уменьшается на порядок, ионы марганца в промывной воде отсутствуют, извлечение марганца составляет 95 %, потери кобальта составляют 10–20 %.

В опытах 4–9 (табл. 2) осаждение марганца осуществляли из растворов сульфата кобальта (II) с концентрацией 0,6 г/дм³ Mn (II) на фоне макрокомпонентов из фторидов и хлоридов натрия и калия. Извлечение марганца не менее 98 %, особенно высокие показатели получены при использовании в качестве окислителя KMnO₄ в присутствии NaF (извлечение 100 %).

¹Воропанова Л.А. – д.т.н., профессор СКГМИ(ГТУ)

²Лихачева Е.С. – к.т.н., доцент СКГМИ(ГТУ)

³Ковальчук Л.Д. – инженер СКГМИ(ГМИ)

⁴Хабалова Н.В. – аспирант СКГМИ(ГТУ)

В опытах 10–15 (табл. 3) осаждение марганца осуществляли из растворов сульфата кобальта (II) с концентрацией 12 г/дм³ Mn (II) на фоне макро-компонентов из фторидов и хлоридов натрия и калия. Извлечение марганца не менее 83 % получено для всех окислителей на фоне макрокомпонента NaF, особенно высокие показатели получены при использовании в качестве окислителя KMnO₄ в присутствии NaF (извлечение 100 %).

Во всех опытах в процессе осаждения за счет окислительно-восстановительных реакций происходило повышение pH раствора.

Нагревание улучшает показатели извлечения марганца.

Проведен рентгенофазовый анализ осадков, полученных в условиях опытов табл. 3.

В системе CoSO₄+MnSO₄+KMnO₄+NaF+H₂O вероятными фазами осадка являются Mn₂O₃, MnO₂, (Co,Mn)(CoMn)₂O₄, Na₃MnF₆, NaMnF₃, Co(OH)₂ и другие, при этом соотношение Co:Mn ≤ 1:5.

В системе CoSO₄+MnSO₄+Co(OH)₃+NaF+H₂O вероятными фазами осадка являются Mn₃O₄, MnO₂, CoMn₂O₄, Mn(O,OH)₂, MnF₃, NaMnF₃, CoMn₂O₄, CoOOH, Co(OH)₂ и другие, при этом соотношение Co:Mn ≤ 1:3,5.

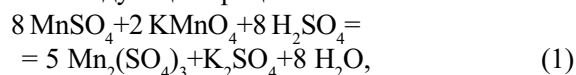
В системе Co₄+MnSO₄+Co(OH)₃+KCl+H₂O вероятными фазами осадка являются Mn₂O₃, MnO, MnCl₂, K₄MnO₄, K₃MnO₄, (Co,Mn)(CoMn)₂O₄, CoMn₂O₄, (Co,Mn)(CoMn)₂O₄, KMnCl₃, MnOOH, Co₃O₄, Co(OH)₂ и другие, при этом соотношение Co:Mn ≤ 1:4.

В системе CoSO₄+MnSO₄+MnO₂+KCl+H₂O вероятными фазами осадка являются K₂Mn₄O₈, K₂Mn₄O₉, MnCo₂O₄, Mn(O,OH)₂, Co₃O₄, CoOOH и другие, при этом соотношение Co:Mn ≤ 1:3,5.

В системе CoSO₄+MnSO₄+MnO₂+NaCl+H₂O вероятными фазами осадка являются MnO₂, NaMnO₂, Mn(O,OH)₂, CoOOH и другие, при этом соотношение Co:Mn ≤ 1:1,5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Согласно данным [5–6], при использовании в качестве окислителя KMnO₄ в присутствии NaF возможны следующие процессы:



при этом реакция диспропорционирования

№ опыта	KMnO ₄ , г	Объем фильтрата, дм ³	Концентрация Mn, мг/дм ³ , в фильтрате	Вес осадка, г
1	0,24	0,98	550	0,29
2	0,72	0,98	540	0,38
3	0,88	0,97	320	0,88
4	1,02	0,96	170	1,36

Mn₂(SO₄)₃+2H₂O=MnSO₄+2H₂SO₄+MnO₂ (2) в присутствии фтористого калия не происходит, так как образуется комплекс 4KF×Mn₂F₆×H₂O, стабилизирующий ион Mn³⁺, чем, вероятно, и объясняются лучшие результаты извлечения примеси марганца в присутствии ионов калия и фтора. Кроме того, все исходные компоненты находятся в растворе, что обеспечивает лучший массообмен.

Следует отметить, что процесс окисления ионов марганца (II) по реакции (1) в отсутствие ионов кобальта и макрокомпонентов из фторидов и хлоридов осуществляется медленно, в пределах 8 часов осадок не образуется и только через сутки наблюдается образование осадка. В условиях опыта 1 табл. 1, но в отсутствие ионов кобальта в растворе объемом 1 дм³ и порционном введении окислителя KMnO₄ получено:

Следует иметь в виду, что использование ионов фтора представляет экологическую опасность для экосистем, поэтому его следует вводить в раствор в строго оптимальном количестве, не допуская избытка, к тому же его применение целесообразно в замкнутом цикле, что возможно при переработке осадка марганца с целью использования фторида и марганца в обороте.

На рис. 1 дана схема процесса селективного осаждения ионов марганца из раствора сульфата кобальта. На первой стадии осуществляли селективное осаждение марганца щелочью в присутствии окислителя пероксида водорода, кобальт оставался в растворе. Для доизвлечения кобальта, захваченного осадком с маточным раствором, осуществляли обработку выпавшего осадка кислотой с последующим обратным растворением кобальта при контакте выпавшего осадка с кислым раствором.

В табл. 4 дан материальный баланс этого процесса по марганцу и кобальту.

На рис. 2 дана зависимость изменения концентраций ионов кобальта (а) и марганца (б) в растворе в процессе обратного селективного растворения кобальта при обработке марганцевого кека раствором серной кислоты при pH=3,76. Величину pH регулировали в течение 4 часов, а через сутки она составила pH=4,50.

Таблица 1

Результаты селективного осаждения примеси марганца из раствора сульфата кобальта (II),
 объем раствора 1 дм³, температура комнатная
 $C_{исх} = 30 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}$, $C_{исх} = 0,6 \text{ г/дм}^3 \text{ Mn}$.

№ п/п	Концентрация в исходном растворе, г/дм ³			Объем, дм ³		Концентрация, мг/дм ³				Вес осадка, г
	KMnO ₄	Co(OH) ₃	MnO ₂	Фильтрата	Промывной воды	В фильтрате		В промывной воде		
						Co	Mn	Co	Mn	
1	4,3	-	-	0,90	2,36	29500	1240	220	275	3,6
2	-	1,2	-	0,94	2,38	29000	32	160	нет	1,0
3	-	-	1,18	0,94	1,54	29000	37,5	160	нет	0,6

Таблица 2

Результаты селективного осаждения примеси марганца из раствора сульфата кобальта (II)
 в присутствии макрокомпонентов KCl, NaCl и NaF, объем раствора 1 дм³,
 температура комнатная $C_{исх} = 30 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}$, $C_{исх} = 0,6 \text{ г/дм}^3 \text{ Mn}$.

№ п/п	Концентрация в исходном растворе, г/дм ³						Концентрация Mn, мг/дм ³ , в фильтрате
	KMnO ₄	Co(OH) ₃	MnO ₂	NaCl	KCl	NaF	
4	4,3	-	-	-	-	2,86	сл
5	-	1,2	-	-	-	2,86	4
6	-	1,2	-	-	3,56	-	8
7	-	-	1,18	-	3,56	-	7
8	-	-	1,18	2,78	-	-	5
9	-	-	1,18	-	-	2,86	7

Таблица 3

Результаты селективного осаждения примеси марганца из раствора сульфата кобальта (II)
 в присутствии макрокомпонентов KCl, NaCl и NaF,
 объем раствора 1 дм³, температура комнатная, $C_{исх} = 30 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}$, $C_{исх} = 12 \text{ г/дм}^3 \text{ Mn}$.

№ п/п	Концентрация в исходном растворе, г/дм ³						Объем, дм ³		Концентрация Mn, мг/дм ³		Вес осадка, г
	KMnO ₄	Co(OH) ₃	MnO ₂	NaCl	KCl	NaF	Фильтрата	Промывной воды	В фильтрате	В пром. воде	
10	8,6	-	-	-	-	40	0,8	1,9	Сл	Сл	48,2
11	-	24	-	-	71,2	-	1,0	0,7	950	350	23,2
12	-	24	-	-	-	40	0,8	0,8	110	755	42,8
13	-	-	23,6	55,6	-	-	0,9	1,3	890	305	21,3
14	-	-	23,6	-	71,2	-	0,9	1,0	1065	105	23,4
15	-	-	23,6	-	-	40	0,9	0,8	200	51	56,4

Таблица 4

Материальный баланс процесса селективного осаждения ионов марганца (II) из раствора сульфата кобальта (II) $C_{исх} = 30 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}$, $C_{исх} = 10 \text{ г/дм}^3 \text{ Mn}$ $V_{исх} = 200 \text{ см}^3$ (схема рис. 1)

Исходный раствор	Фильтрат		Промывная вода	Осадок 3	Невязка баланса
	1	2			
Масса марганца, г					
2,000	0	0,331	0,302	1,253	0,114
Масса кобальта, г					
6,000	0	5,320*	0,302	0,378	-
Массовое отношение Co:Mn					
3:1	-	16:1	1:1	1:3	-

Примечание: масса кобальта в фильтрате 2 найдена по разности массы кобальта в исходном растворе и суммы масс кобальта в промывной воде и осадке 3.

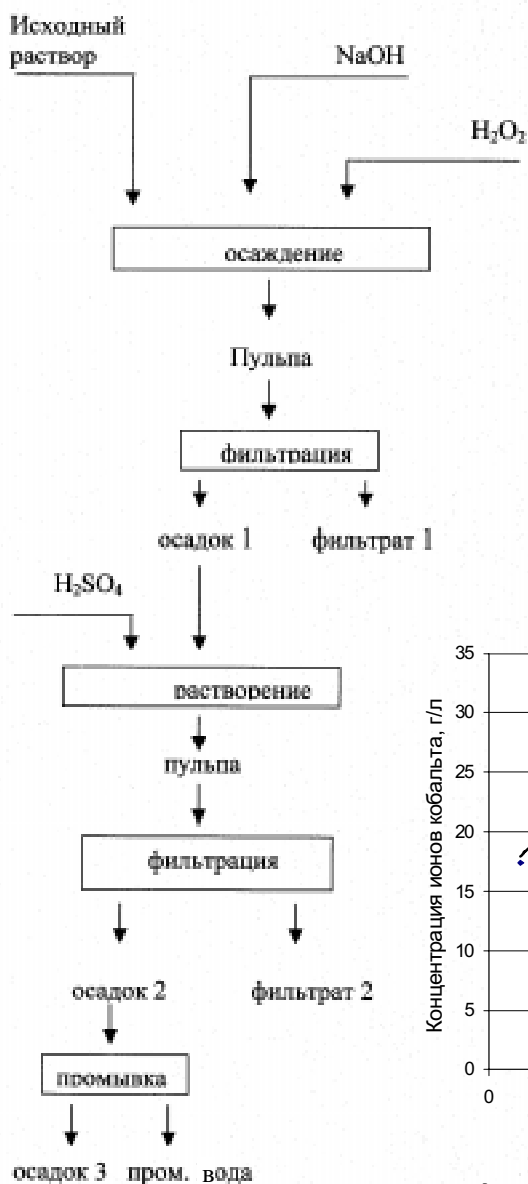


Рис. 1.

Марганцевый кек получен осаждением по схеме рис. 1 из исходного раствора с концентрацией $C_{\text{исх}} = 30 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}$, $C_{\text{исх}} = 0,05 \text{ г/дм}^3 \text{ Mn}$, окислитель – H_2O_2 . В фильтрате 1 получено: $0,406 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}$ и $0,0067 \text{ г/дм}^3 \text{ Mn}$, а после повторного доосаждения получено: $0,0067 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}$ и $0,0007 \text{ г/дм}^3 \text{ Mn}$. В фильтрате 2 получено: $21,65 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}$ и $0,008 \text{ г/дм}^3 \text{ Mn}$.

Уравнения, адекватные экспериментальным данным, имеют вид:

$$C_{\text{Co}} = 3,765 \ln(t) + 7,4287 \text{ г/дм}^3 \quad (R^2 = 0,9252)$$

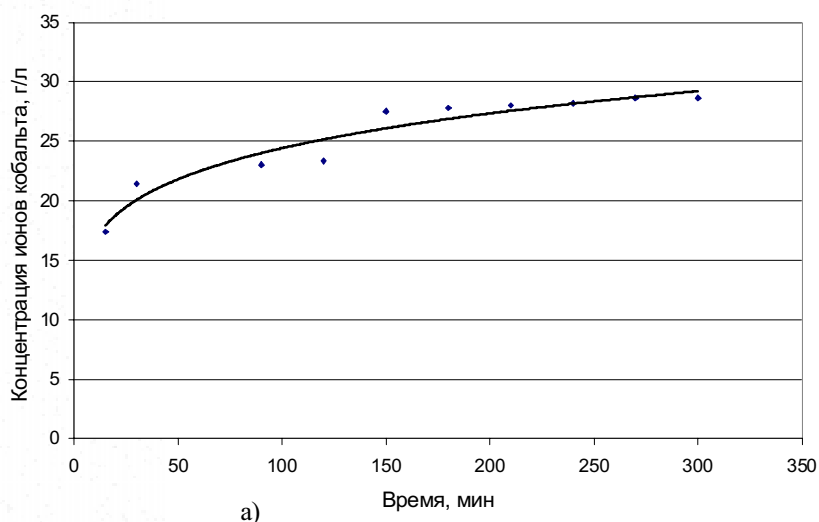
$$C_{\text{Mn}} = 13,064 \ln(t) + 66,132 \text{ мг/дм}^3, \quad (R^2=0,9776),$$

где C – текущая концентрация $\text{Me} = \text{Co}$ (г/дм^3) или Mn (мг/дм^3) в процессе выщелачивания марганца за время t , мин.

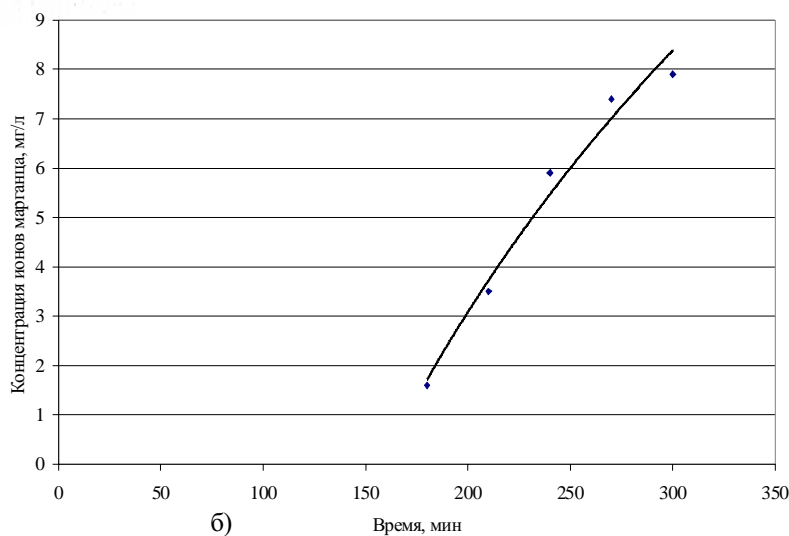
На рис. 3 дана схема процесса селективного осаждения ионов марганца из раствора сульфата кобальта объемом 200 см^3 на фоне макрокомпонента NaF ($C_{\text{исх}} = 30 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}$, $C_{\text{исх}} = 10 \text{ г/дм}^3 \text{ Mn}$, окислитель – MnO_2) с последующим обратным растворением кобальта при контакте выпавшего осадка с кислым перекисным раствором, а в табл. 5 дан материальный баланс этого процесса по марганцу.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности селективного осаждения марганца из растворов сульфата кобальта (II), особенно в присутствии ионов калия и фтора [7–8].

Использование комплекса из фторидов калия, стабилизирующего марганец (III), сокращает расход окислителя, необходимого для процесса окис-



а)



б)

Рис. 2

Таблица 5

Материальный баланс процесса селективного осаждения ионов марганца (II) из раствора сульфата кобальта (II) $C_{\text{исх}} = 30 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}$, $C_{\text{исх}} = 10 \text{ г/дм}^3 \text{ Mn}$, $V_{\text{исх}} = 200 \text{ см}^3$ (схема рис. 2)

Исходный раствор	$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Масса марганца, г		Пром. вода	Осадок 3	Невязка баланса
		1	2			
1,9700	1,0900	0,1806	2,6700	0,0075	0,1800	0,0219

ления марганца по схеме $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}$, снижает соосаждение кобальта при выделении марганца в виде труднорастворимого соединения.

Обратным селективным растворением кобальта из осадка, содержащего гидроксиды и оксиды кобальта и марганца сложного состава, кислым раствором возможна очистка растворов кобальта от примеси марганца.

Обратное растворение осадка в кислом растворе, в том числе и при использовании восстановителя только на восстановление кобальта по схеме $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$, дает дополнительные возможности для глубокого разделения кобальта и марганца [7,9].

ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы очистки кобальтового раствора от марганца реагентными методами, позволяющими снизить затраты реагента, повысить извлечение кобальта и качество товарного металла, улучшить условия труда.

2. Разработанные способы позволяют устранить брак огневого кобальта по марганцу за счет его доизвлечения из марганцевого кека.

3. Применение разработанных способов, особенно при их последовательном использовании и при необходимом числе циклов очистки на каждой стадии обработки, позволяет получить кобальт высокой чистоты, при этом марганец может быть выделен в продукт, в котором отношение $\text{Mn:Co} \geq 10:1$.

4. Замена хлора на другие окислители позволяет сделать процесс экономичнее и экологически безопаснее.

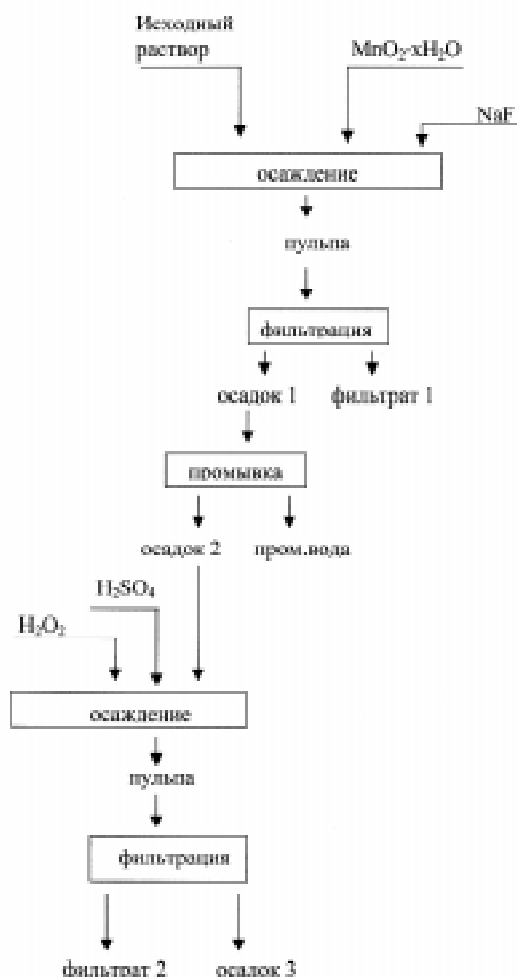


Рис. 3.

Литература

1. Худяков И.Ф., Кляйн С.Э., Агеев Н.Г. *Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов*. – М.: *Металлургия*, 1993.
2. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. *Кобальт*. – М.: *Машиностроение*. Ч. 2, 1995.
3. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. *Теория гидрометаллургических процессов*. – М.: *Металлургия*, 1993 г.
4. Патент 2212460 РФ, 2003 // *Электрохимический способ очистки водных растворов кобальта от марганца* / Воропанова Л.А., Хоменко Л.П.
5. Звенигородская В.М., Готсдинер Р.Г. *Заводская лаборатория*, XII, 140, 1946.
6. Звенигородская В.М. *Заводская лаборатория*, XV, 1470, 1949.
7. Воропанова Л.А., Лихачева Е.С., Ковальчук Л.Д., Хоменко Л.П., Стасенко Т.В., Фролова Н.В. *Очистка кобальтового раствора от марганца в производстве металлического кобальта* // Отчет по х/д теме № 106-1 между ОАО ВЦНТ и ОАО «ГМК «Норильский никель», г. Владикавказ, 2001 г.
8. Патент 2214468 РФ, 2003 // *Способ очистки водных растворов кобальта от марганца* / Воропанова Л.А., Лихачева Е.С., Ковальчук Л.Д.
9. Патент 2214469 РФ, 2003 // *Способ очистки водных растворов кобальта от марганца* / Воропанова Л.А., Лихачева Е.С.