



Д.т.н. Л.А. Воропанова,
СКГМИ



Аспирантка СКГМИ
Л.П. Хоменко

Электрохимический процесс очистки водных растворов кобальта от примеси марганца

Л.А. Воропанова, Л.П. Хоменко

ВВЕДЕНИЕ

После автоклавного растворения сульфидных кобальтовых сплавов раствор поступает в гидрометаллургическую переработку, где происходит фракционная очистка кобальтсодержащих никелевых растворов от примесей и осаждение гидроксида кобальта.

Известны способы очистки сульфатных и хлоридно-сульфатных растворов кобальта от марганца окислением марганца газообразным хлором, сорбцией кобальта на анионите с последующей его десорбцией кислым раствором [1].

Одним из наиболее перспективных является электрохимический способ [2]. Этим способом из сульфатных и хлоридно-сульфатных растворов кобальта (II) и марганца (II) получен катодный кобальт высокой степени чистоты, который по данным спектрального и рентгенофазового анализов практически не содержит марганец и имеет блестящую ровную поверхность.

При электролитическом выделении кобальта отпадает необходимость в организации специальных стадий очистки растворов кобальта от примеси марганца, что сокращает количество обслуживающего персонала. При переходе на экстракционную технологию селективного извлечения кобальта из растворов сложного состава

на наличие марганца высокой степени окисления, образующегося в электрохимическом процессе, снижает или полностью ликвидирует остатки растворенной органики, попадающей в раствор в процессе экстракции.

Целью данной работы является исследование влияния различных факторов на процесс электроэкстракции кобальта из сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов кобальта и марганца.

Анод – свинец, содержащий 1 % серебра, катод – алюминий.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Известно, что результаты электроэкстракции кобальта зависят от величины pH раствора [3], в данной работе процессы исследованы при pH 1.

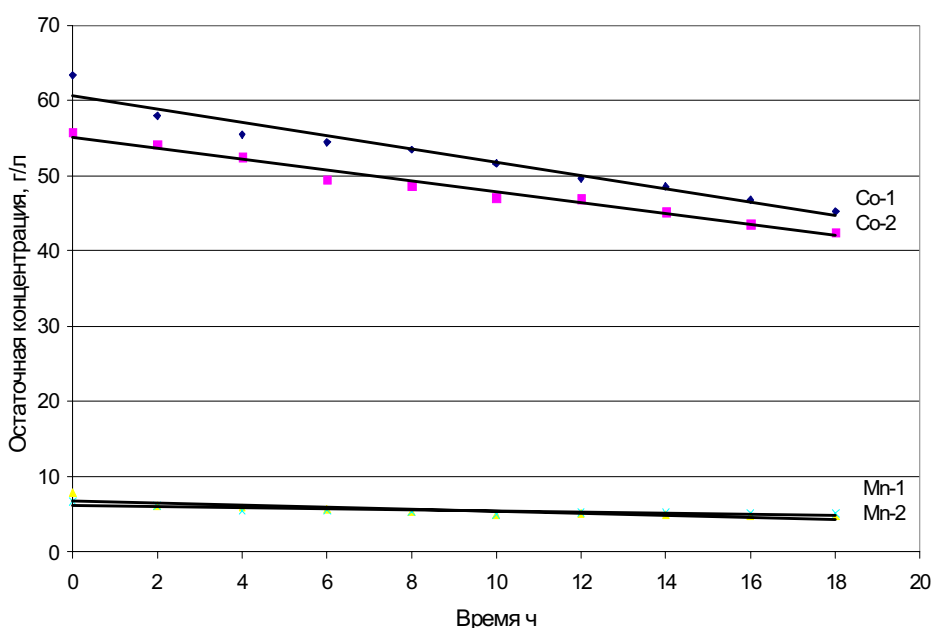


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации ионов кобальта (Co) и марганца (Mn) от времени извлечения из сульфатных (1) и сульфатно-хлоридных (2) растворов.

Сульфатно-хлоридные растворы получали добавлением к раствору сульфата кобальта CoCl_2 или NaCl . При этом количество хлор-иона не превышало той концентрации, при которой образующийся при электролизе хлор мог бы выделиться в виде газа: расчет проводили с учетом того, что выделяющийся за время эксперимента хлор находится в растворенном состоянии.

В табл. 1 даны результаты электролиза из сульфатных и хлоридно-сульфатных растворов кобальта и марганца. Установлено, что результаты электролиза зависят от концентрации исходного раствора, плотности тока, температуры, напряжения, продолжительности электролиза.

На рис. 1 и 2 даны зависимости от времени остаточных концентраций (рис. 1) и извлечений (рис. 2) ионов кобальта и марганца из сульфатных и суль-

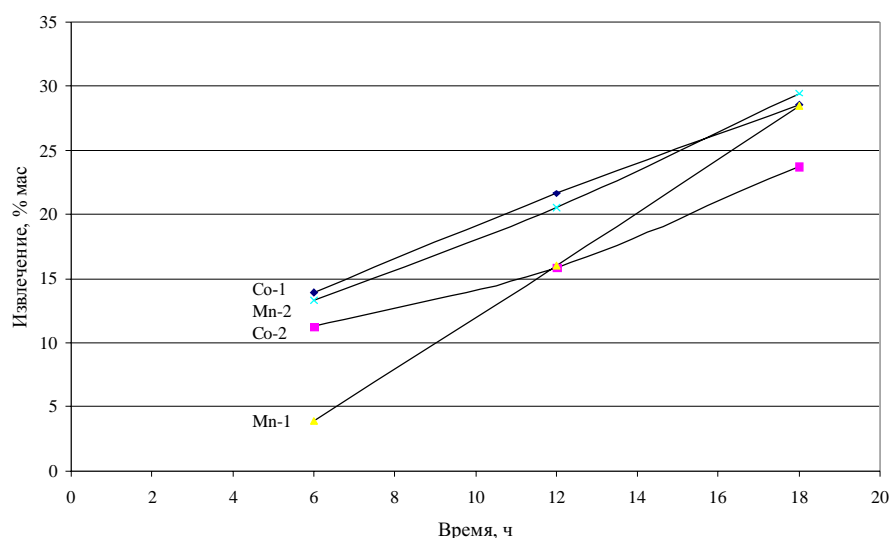


Рис. 2. Зависимость от времени извлечения ионов кобальта (Co) и марганца (Mn) из сульфатных (1) и сульфатно-хлоридных (2) растворов.

фатно-хлоридных растворов, полученные по данным табл. 1.

Как видно, уменьшение концентрации кобальта при извлечении из сульфатных растворов происходит быстрее, чем при извлечении из сульфатно-хлоридных растворов, в то время как концентрация марганца уменьшается незначительно и не зависит от отсутствия или наличия иона хлора в электроли-

Таблица 1

Результаты электролиза из сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов Co (II) и Mn (II)

(Объемы: раствора – 1300, электролита – 400 см^3 ; pH 1, температура 21–23, $^{\circ}\text{C}$; площади: катода – 33, анода – 36 см^2 ; расстояние между электродами – 7,8 см; плотность тока: катода – 303, анода – 278 $\text{A}/\text{м}^2$).

Время электролиза, ч	Остаточная концентрация ионов в растворе, г/дм ³			Напряжение, В	Масса, г		Выход по току, %	Удельный расход электроэнергии кВт·ч/кг
	Co	Mn	Co:Mn		кобальт катодный	анодный шлам		
Растворы сульфатов Co (II) и Mn (II)								
0	63,29	7,70	8,22	-	0	0	0	0
6	54,47	7,40	7,36	5,6	3,6229	0,9076	54,9	9,3
12	49,60	6,47	7,67	5,1	5,0839	1,6692	38,5	12,0
18	45,24	5,51	8,94	4,7	6,1059	2,3596	30,8	13,9
Сульфатно-хлоридные растворы Co (II) и Mn (II)								
0	55,75	7,30	7,64	-	0	0	0	0
6	49,47	6,33	7,82	5,6	3,2623	0,4583	49,5	10,3
12	46,91	5,80	8,09	5,2	4,8424	1,6996	36,7	12,9
18	42,50	5,15	8,25	5,1	5,6641	3,0238	28,2	16,2

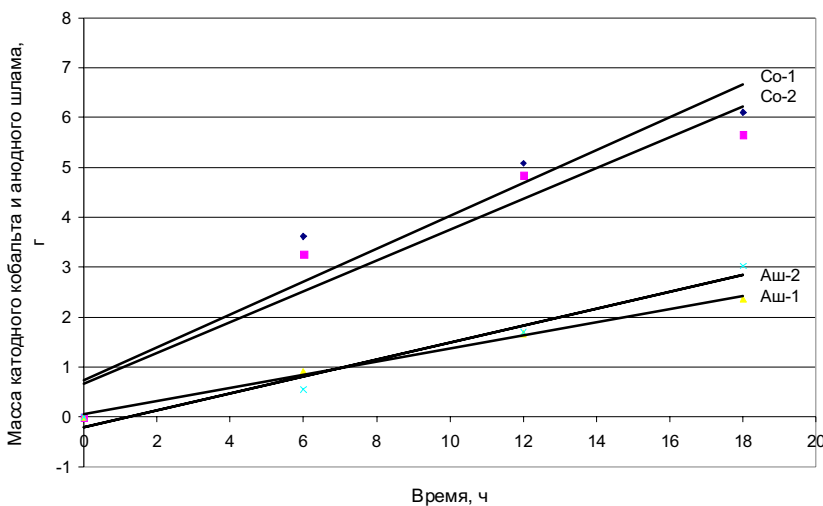


Рис. 3. Зависимость от времени массы катодного кобальта (Co) и анодного шлама (Аш), выделившихся при электроэкстракции из сульфатных (1) и сульфатно-хлоридных (2) растворов.

те. Извлечение кобальта выше, а марганца ниже из сульфатных растворов, чем из сульфатно-хлоридных растворов. При этом извлечение кобальта из сульфатных растворов выше, чем марганца, а из сульфатно-хлоридных растворов, наоборот, извлечение марганца выше, чем, извлечение кобальта.

Как видно на рис. 3, из сульфатно-хлоридных растворов при электроэкстракции извлекается немного большая масса анодного шлама, чем из сульфатных растворов, а масса катодного кобальта, полученная из сульфатно-хлоридных растворов, немного меньше массы катодного кобальта, полученного из сульфатных растворов. Таким образом, в сульфатно-хлоридных растворах происходит незначительное окисление материала свинцового анода, приводящее к увеличению анодного шлама и снижению массы анода.

сульфатно-хлоридных растворов. Удельный расход электроэнергии из сульфатно-хлоридных растворов немного больше, чем при электролизе из сульфатных растворов.

В табл. 2 даны результаты спектрального анализа катодного кобальта. По марганцу можно достичь для катодного кобальта соответствия марке К2, с течением времени электроэкстракции загрязнение катодного кобальта примесью марганца снижается.

ОБСУЖДЕНИЕ

РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Разработан способ электроэкстракции [2], позволяющий обеспечить низкое содержание марганца в катодном кобальте, соответствующее маркам КО, К1Ау, К1А, К1 и К2.

Наблюдается повышенное содержание примесей алюминия, серебра и свинца. Как показали эксперименты, применение в качестве катода титана устраняет примесь алюминия в катодном кобальте.

Таблица 2

Результаты спектрального анализа катодного кобальта, полученного при электролизе из сульфатных и хлоридно-сульфатных водных растворов кобальта и марганца в условиях опытов табл. 1.

Время, ч	Содержание марганца в катодном кобальте, % мас.
Сульфатные растворы	
6	0,17
12	0,11
18	0,08
Хлоридно-сульфатные растворы	
6	0,87
12	0,11
18	0,08

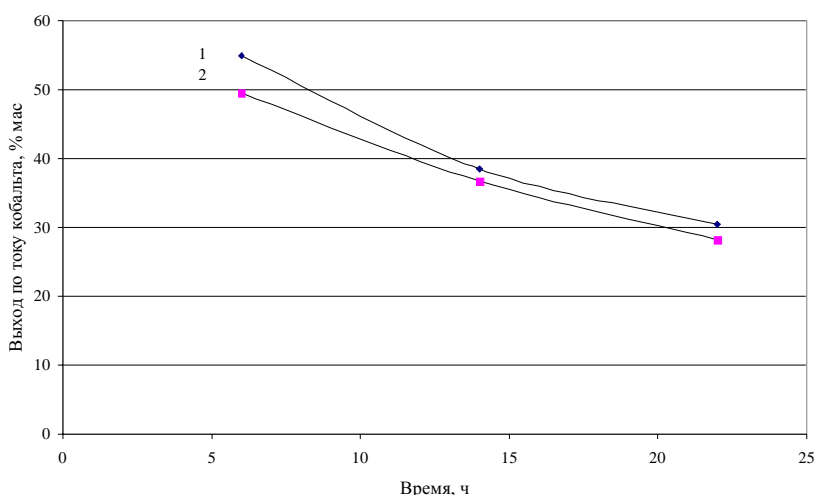


Рис. 4. Зависимость от времени выхода по току кобальта из сульфатных (1) и сульфатно-хлоридных (2) растворов.

Добавка 1 % серебра в свинцовый анод не снижает изнашивание анода в присутствии примеси марганца в электролите. В анодном шламе обнаружены сульфаты свинца, марганца, кобальта и серебра, оксиды и гидроксиды этих металлов различной степени окисления, оксидные фазы сложного состава, содержащие металлы, находящиеся в различном валентном состоянии.

Как известно [3], использование свинцовых анодов с добавкой 7 % олова, повышение pH-раствора способствуют снижению свинца в катодном кобальте. Рекомендованы в качестве анодов Co-Mn-сплав, спрессованный титановый порошок, аноды с активным покрытием на основе платины, руте-

ния и иридия, рутений-титановые аноды, аноды из оксидов свинца, олова, марганца, вольфрама и кобальта и др., достаточно устойчивые в возможной области pH и потенциалов электроэкстракции кобальта из различных электролитов.

ВЫВОДЫ

1. При электролитическом выделении кобальта из сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов отпадает необходимость в организации специальных стадий очистки растворов кобальта от примеси марганца, что сокращает количество обслуживающего персонала.

2. Присутствие Си-иона в электролите снижает извлечение кобальта.

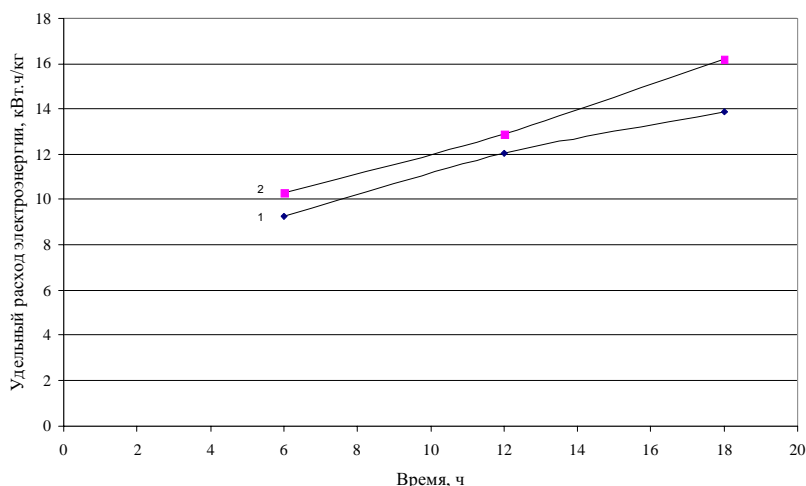


Рис. 5. Зависимость от времени удельного расхода электроэнергии из сульфатных (1) и сульфатно-хлоридных (2) растворов.

Литература

1. Худяков И.Ф., Кляйн С.Э., Агеев Н.Г. *Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов.* – М.: *Металлургия*, 1993. 432 с.
2. Патент 2212460 РФ, 2003 // *Электрохимический*

способ очистки водных растворов кобальта от марганца / Воропанова Л.А., Хоменко Л.П.

3. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. *Кобальт.* – М.: *Машиностроение. Ч. 2*, 1995. С. 351–397.

