

ПРИМЕНЕНИЕ ГИПОХЛОРИТНОГО И АВТОКЛАВНОГО МЕТОДОВ ДЛЯ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОРОШКА КОБАЛЬТА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ СУЛЬФАТНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Асп. Нетсев Ю.А., доц. Пятов В.В., доц. Ковчур А.С.

(Витебский государственный технологический университет)

Республика Беларусь располагает развитой тяжелой промышленностью, неотъемлемой частью которой является гальваническое производство: более 200 предприятий имеют гальванические цеха или участки. Значительное число этих предприятий использует при производстве своей продукции процесс кобальтирования. В частности кобальтовые покрытия используются для повышения коррозионной стойкости изделий, работающих в газовой среде, а также как жаростойкие покрытия (до 800-900 °С). Необходимо отметить, что на территории нашей страны отсутствуют месторождения кобальта, поэтому предприятия вынуждены закупать его за границей. В то же время соединения кобальта не извлекаются из отработанных электролитов, а сбрасываются вместе со сточными водами или в обезвоженном виде подолгу хранятся на территории предприятия, захламляя территорию.

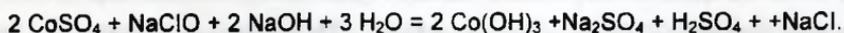
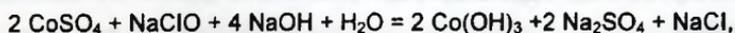
В настоящее время для осаждения кобальта наибольшее распространение получили сульфатные электролиты. Их достоинством является устойчивость: анионы сернокислых солей не восстанавливаются на катоде и не окисляются на аноде. Сульфатные электролиты менее токсичны и агрессивны, чем хлоридные и сульфаматные, обладают высокой электропроводностью, могут быть весьма концентрированными, так как сульфаты хорошо растворяются в воде, а осадки из этих электролитов содержат меньше водорода, чем осадки, полученные, например, из хлоридных электролитов при тех же условиях. Стандартный электролит обычно содержит 300 г/л сульфата кобальта, 20 г/л хлорида натрия, 40 г/л борной кислоты. Необходимо отметить, что наиболее часто применяются сульфатные электролиты содержащие не только кобальт, но и никель, так как потенциалы осаждения этих металлов отличаются незначительно и получение сплавов не представляет каких либо затруднений, в тоже время покрытия получают более качественные и обладают хорошими магнитными свойствами. Такие электролиты обычно содержат 140 г/л сульфата

никеля, 120 г/л сульфата кобальта, 10 г/л хлорида натрия и 30 г/л борной кислоты.

Особенностью отработанных электролитов является то, что они содержат не только исходные компоненты, но и различные примеси, в основном сульфаты железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}). Кроме того сами электролиты сильно истощены и содержат примерно по 40-50 г/л Co^{2+} и Ni^{2+} .

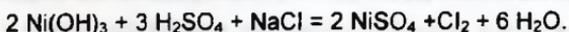
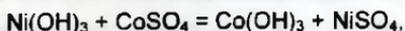
Для извлечения порошка кобальта из отходов гальванического производства наиболее подходят гипохлоритный и автоклавный методы. Гипохлоритный метод основан на окислении двухвалентного кобальта в трехвалентный. Так как аналогичное соединение никеля менее устойчиво, то при добавлении гипохлорита натрия к раствору сульфатов и хлоридов в осадок переходит в первую очередь гидроксид кобальта. Однако этот осадок всегда содержит примесь гидроксида никеля и полного разделения обоих металлов данным методом можно добиться лишь при повторных осаждениях. Этот метод наиболее рационально применять для получения кобальта из отходов электролитов содержащих никель.

Осаждение кобальта гипохлоритом не является простой реакцией, которую можно изобразить одним уравнением. Основной процесс образования гидроксида трехвалентного кобальта сопровождается рядом побочных реакций, развитие которых зависит от условий работы. Здесь возможны следующие реакции:



Этими четырьмя реакциями объясняется происходящее одновременно с окислением кобальта и осаждение его в виде гидроксида, выделение хлора и образования кислоты. Осажденный вместе с кобальтом никель вновь переходит в раствор.

Соответствующая реакция может быть изображена уравнениями:



Растворение гидроксида никеля протекает с измеримой скоростью, но не доходит до конца. Кроме указанных реакций большое значение имеет также ка-

талитическое разложение гипохлорита натрия в присутствии гидроокисей кобальта и никеля.

Ввиду сложности процесса состав осадка зависит от многих факторов: температуры, щелочности среды, разбавления раствора, соотношения кобальта и никеля в исходном растворе, скорости добавления реагента и др.

В производственной практике может применяться и гипохлорит кальция. Кроме того, гипохлорит натрия можно заменить хлором. Если пропускать ток хлора в раствор хлоридов кобальта и никеля, к которому добавлен мелкодробленый карбонат кальция или бария, при температуре не выше 40°C, то разделение кобальта и никеля происходит более полно, чем с гипохлоритом. В осадок при этом выделяется гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ вместе с избытком карбоната щелочноземельного металла. Известно также, что смесь карбонатов кобальта и никеля, суспендированная в воде, разделяется током хлора: никель переходит в раствор, а кобальт остается в осадке в виде гидроксида трехвалентного кобальта.

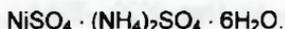
Разделение кобальта и никеля, основанное на различной степени окисляемости обоих металлов, является одним из наиболее эффективных методов. Хлор или гипохлорит, разумеется, не единственные возможные окислители. Аналогичным образом действуют перекиси свинца, титана и других металлов. В частности, перекисью свинца можно выделить весь кобальт из горячих сульфатных растворов в виде гидроксида в две стадии, в то время как никель остается в растворе.

При получении порошка кобальта автоклавным методом необходимо учесть, что цена на полученный порошок будет значительно выше, чем на порошок полученный гипохлоритным методом. Это связано со значительно большими затратами на приобретения соответствующего оборудования. Раствор, из которого осаждают металл, заливают в автоклавы, которые работают по принципу противотока. Автоклавы должны быть построены из кислотоупорной стали и снабжены механическими мешалками. Исходный раствор для осаждения кобальта должен содержать не менее 70–80 г/дм³ (Ni + Co). Путем подщелачивания раствора аммиаком до pH около 5.1 при одновременном барботировании воздуха из раствора выделяют гидроксид железа (III). Затем в отфильтрованный раствор, при температуре около 70°C вводят аммиак в таком количе-

стве, чтобы отношение NH_3 к $(\text{Ni} + \text{Co})$ составило около 5.5. Затем раствор окисляют воздухом при давлении $6.9 \cdot 10^5$ Па. Ход реакции окисления Co^{2+} представляет уравнение:

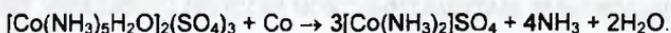


После окисления в растворе остается 2–3 г/дм³ Co^{2+} . Для отделения кобальта от никеля используют различную устойчивость аммиакатов кобальта и никеля по отношению к серной кислоте. Аммиакат никеля разлагается серной кислотой с выделением двойной соли состава:



Оптимальное значение pH раствора для выделения осадка составляет около 2.6. После отделения никеля фильтрат, содержащий 30 г/дм³ Co^{2+} и около 0.5–1.0 г/дм³ Ni^{2+} , упаривают. При этом получают раствор с концентрацией 45–50 г/дм³ Co^{2+} и 450 г/дм³ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в котором Co^{3+} , содержащийся в виде комплексного соединения.

Это соединение восстанавливают до Co^{2+} порошком металлического кобальта:



В ходе восстановления из раствора выделяется некоторое количество осадка, содержащего кобальт, никель и сульфат аммония. Этот осадок возвращают в оборот, а фильтрат упаривают с добавлением аммиака. Получают раствор с содержанием 42 г/дм³ NH_3 380 г/дм³ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 55 г/дм³ Co^{2+} и 0.04 г/дм³ Ni^{2+} , который восстанавливают водородом при температуре около 180°C. С целью интенсификации выделения металлического кобальта в раствор добавляют катализатор состава 2.8 г/дм³ NaCN + 0.2 г/дм³ Na_2S . В конечном счете в результате восстановления получают порошок кобальта с 98.8 % Co , содержащий примеси никеля (до 0.82 %), меди (до 0.16 %), железа, серы и углерода (до 0.2 %).

Как отмечалось выше автоклавный метод позволяет получать кроме кобальта (являющегося основным продуктом) никель и железо, что является большим плюсом данного метода. Однако стоимость порошка полученного этим методом значительно выше и его целесообразно применять при значительных объемах перерабатываемых отходов.

Гипохлоритный метод позволяет получать дешевый порошок кобальта, кроме того он достаточно прост в применении, не требователен к оборудованию, но чувствителен к посторонним примесям. Поэтому данный метод следует применять, если не предъявляются слишком высокие требования к получаемому порошку.

Литература

Ежовска-Тршебятковска Б и др. Редкие элементы : Распространение в природе и технология извлечения. — М.: Мир, 1979. —369 с.

Перельман Ф. М., Зворыкина А. Я. Кобальт и никель. — М.: Наука, 1975, 215 с.

УДК 621.357

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДВИЖЕНИЯ ТВЕРДОЙ ЧАСТИЦЫ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ПРИ НАНЕСЕНИИ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ

асп. Новиков А.К., проф. Клименков С.С., доц. Трубников Ю.В.
(Витебский государственный технологический университет)

Основные тенденции развития в области ресурсосберегающих технологий касаются упрочнения изделий из металла методами механического и термомеханического воздействия. К ним относятся модифицирование потоками излучений, радиационное облучение и облучение высокоэнергетическими потоками, ультразвуковая обработка и алмазное выглаживание; восстановление изделий из металла методами твердофазного плакирования, наплавки, закрепления порошков, газотермического напыления, газофазного и электролитического осаждения.

Среди всех методов восстановления и упрочнения следует выделить метод композиционного электролитического осаждения. Он отличается тем, что наряду с восстановлением размеров изделия позволяет получить покрытие с улучшенными физико-химическими свойствами. По сравнению с обычным