

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 621.762.4

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.В. Пятов, А.С. Ковчур

Основная тенденция современного этапа развития научно-технического прогресса заключается в переходе от экстенсивного пути хозяйствования к интенсивному. Интенсификация хозяйственной деятельности осуществляется путем разработки и освоения новых высокопроизводительных, экономичных и экологически безопасных технологий. Особенно остро необходимость экономии ощущается в странах, бедных на материальные ресурсы, к которым относится и Республика Беларусь. У нас отсутствуют месторождения цветных металлов, в частности, месторождения меди, никеля, хрома, кобальта. Вместе с тем значительные материальные ресурсы содержатся в промышленных и бытовых отходах, по переработке которых мы все еще отстаем от многих развитых стран.

Республика Беларусь располагает развитой промышленностью, неотъемлемой частью которой является гальваническое производство. Отходы этого производства содержат химические соединения многих цветных металлов, в том числе достаточно редких и дорогих. Утилизация гальванических отходов требует затрат на строительство и эксплуатацию очистных сооружений. При недостаточной очистке токсичные соединения тяжелых металлов попадают в окружающую среду, ухудшая экологическую обстановку.

В настоящее время переработка гальванических отходов в Республике Беларусь в промышленных масштабах не производится. Известны примеры утилизации гальваношламов на предприятиях, выпускающих строительные материалы (в основном бетонные изделия). Такой подход позволяет избавиться от некоторых экологических проблем, но не решает задачи извлечения и повторного использования металлов. Данные о разработках простых и эффективных технологий по переработке гальванических отходов в странах дальнего зарубежья, насколько нам известно, также отсутствуют. Развитые страны очищают сточные воды от тяжелых металлов ионообменными и электролитическими установками, широкое внедрение и эксплуатация которых на наших предприятиях пока оказывается весьма дорогой, что сдерживает их широкое применение.

Таким образом, с одной стороны ощущается острый дефицит цветных металлов, а с другой — сброс их химических соединений, небезопасных для человеческого организма, в окружающую среду. Поэтому разработка недорогих и безопасных процессов извлечения металлов из отходов гальванических производств и их дальнейшая переработка представляются нам актуальной научно-технической задачей.

Извлечение цветных металлов из гальваноотходов позволяет не только экономить первичное сырье, но и обеспечивает их обезвреживание. Ранее нами были разработаны технологии извлечения меди [1], хрома [2] и никеля [3] из отработанных гальванических электролитов. В этой статье содержатся результаты исследований по извлечению кобальта, содержащегося в отходах, образующихся при гальваническом кобальтировании и никелировании.

В настоящее время для осаждения кобальта наибольшее распространение получили сульфатные электролиты. Их достоинством является высокая устойчивость: анионы серноокислых солей не восстанавливаются на катоде и не окисляются на аноде. Сульфатные электролиты менее токсичны и агрессивны, чем хлоридные, и обладают высокой электропроводностью. Они могут быть весьма концентрированными, так как

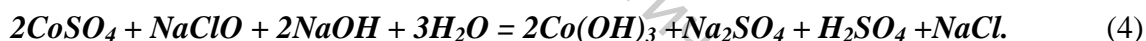
сульфаты хорошо растворяются в воде, а осадки из этих электролитов содержат меньше водорода, чем осадки, полученные, например, из хлоридных электролитов при тех же условиях.

Стандартный электролит обычно содержит 300 г/л сульфата кобальта, 20 г/л хлорида натрия, 40 г/л борной кислоты. В последнее время стали использовать сульфатные электролиты с никелем. Такие электролиты содержат около 140 г/л сульфата никеля, 120 г/л сульфата кобальта, 10 г/л хлорида натрия и 30 г/л борной кислоты. Особенностью отработанных гальванических электролитов является то, что они содержат не только исходные компоненты, но и различные примеси, например, железо. Кроме того, такие электролиты сильно истощены (содержат не более 50 г/л ионов Co^{2+} и Ni^{2+}), что делает процесс извлечения этих металлов методами электрохимии неэффективным.

Целью проведенных исследований являлся поиск эффективных методов извлечения кобальта из истощенных сульфатных и сульфатно-никелевых электролитов, способных составить основу технологии комплексной переработки отходов гальванического кобальтирования. Установлено, что практический интерес могут представлять два конкурирующих процесса, названных для краткости гипохлоритным и автоклавным методами.

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 относительно полного разделения обоих металлов данным методом можно добиться лишь при повторных осаждениях. Этот метод хорошо работает при извлечении кобальта из 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 многих условий. В производственных условиях возможна реализация следующих реакций:



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



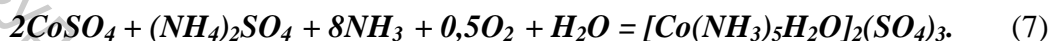
Растворение гидроксида никеля никогда не идет до конца. Кроме указанных реакций большое значение имеет также каталитическое разложение гипохлорита натрия в присутствии гидроксидов кобальта и никеля. Ввиду сложности процесса состав осадка зависит от многих факторов: температуры, щелочности среды, концентрации раствора, соотношения кобальта и никеля в исходном растворе, скорости добавления реагента и других условий.

Проведенные исследования показали, что возможно применение и гипохлорита кальция. Кроме того, гипохлорит натрия можно заменить хлором. Если пропускать ток хлора в раствор хлоридов кобальта и никеля, к которому добавлен мелкоизмельченный карбонат кальция или бария, при температуре не выше 40 °С, то разделение кобальта и никеля происходит более полно, чем с гипохлоритом. В осадок при этом выделяется гидроксид $Co(OH)_3$ вместе с избытком карбоната щелочноземельного металла. Установлено также, что смесь карбонатов кобальта и никеля, суспендированная в воде,

разделяется током хлора: никель переходит в раствор, а кобальт остается в осадке в виде трехвалентного гидроксида. Вероятно, разделение кобальта и никеля, основанное на различной степени окисляемости этих металлов, является наиболее эффективным методом.

Теоретически возможно применение в качестве окислителей не только хлора или гипохлорита, но и перекисей 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. Однако практическая проверка использования этих относительно дорогих окислителей не проводилась.

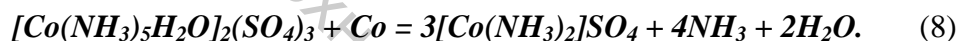
При исследовании процесса осаждения кобальта автоклавным методом использован автоклав из кислотоупорной стали, снабженный механической мешалкой и работающий по принципу противотока. Исходный раствор для осаждения кобальта содержал не менее $70 - 80 \text{ г/дм}^3$ ($Ni+Co$). Путем подщелачивания раствора аммиаком до pH 5,1 при одновременном барботировании воздуха из раствора выделяли гидроксид железа (III). Затем в отфильтрованный раствор при температуре около 70°C вводили аммиак в таком количестве, чтобы отношение NH_3 к ($Ni+Co$) составило 5,5. Затем раствор окисляли воздухом:



После окисления в растворе остается $2 - 3 \text{ г/дм}^3 Co^{2+}$. Для отделения кобальта от никеля использована различная устойчивость аммиакатов кобальта и никеля по отношению к серной кислоте. Аммиакат никеля разлагался серной кислотой с выделением двойной соли $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

Установлено, что оптимальное значение pH раствора для выделения осадка составляет 2,6. После отделения никеля фильтрат, содержащий $30 \text{ г/дм}^3 Co^{2+}$ и около $0,5 - 1,0 \text{ г/дм}^3 Ni^{2+}$, упаривали. При этом получали раствор с концентрацией $45 - 50 \text{ г/дм}^3 Co^{2+}$ и $450 \text{ г/дм}^3 (NH_4)_2SO_4$, в котором Co^{3+} содержится в виде комплексного соединения.

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



В ходе восстановления из раствора выпадал осадок, содержащий кобальт, никель и сульфат аммония. Этот осадок возвращали в оборот, а фильтрат упаривали с добавлением аммиака. В результате получен раствор с содержанием $42 \text{ г/дм}^3 NH_3$, $380 \text{ г/дм}^3 (NH_4)_2SO_4$, $55 \text{ г/дм}^3 Co^{2+}$ и $0,04 \text{ г/дм}^3 Ni^{2+}$, который восстанавливали водородом при температуре 180°C .

С целью интенсификации выделения металлического кобальта в раствор добавляли катализатор состава $2,8 \text{ г/дм}^3 NaCN + 0,2 \text{ г/дм}^3 Na_2S$. В результате восстановления получен достаточно чистый ($98 - 99\%$ металла) порошок кобальта, содержащий примеси никеля (до $0,82\%$), меди (до $0,16\%$), железа, серы и углерода (до $0,2\%$).

Химический состав полученного кобальтового порошка определен методом лазерной масс-спектрологии вторичных ионов по стандартной методике. Экспозиция изменялась от 10^{-9} до 10^{-13} Кл. Состав материала, полученного гипохлоритным методом, представлен в таблице 1, а состав материала, полученного автоклавным осаждением, — в таблице 2.

Таблица 1 — Химический состав порошка, осажденного гипохлоритным методом

Элемент	Концентрация	
	атомных %	массовых %
<i>Co</i>	$79,75 \pm 1,5$	$96,00 \pm 1,5$
<i>O</i>	$0,60 \pm 0,6$	$1,00 \pm 0,3$
<i>Fe</i>	$0,16 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$
<i>Sn</i>	$0,05 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,01$

<i>Ni</i>	0,70 ± 0,04	0,52 ± 0,02
<i>P</i>	0,70 ± 0,04	0,44 ± 0,02
<i>Cr</i>	0,056 ± 0,05	0,06 ± 0,005
<i>Pb</i>	0,042 ± 0,02	0,18 ± 0,01
<i>Si</i>	1,23 ± 0,04	0,67 ± 0,02
<i>Al</i>	0,30 ± 0,02	0,16 ± 0,01
<i>Zn</i>	0,13 ± 0,01	0,18 ± 0,01
<i>Cl</i>	2,18 ± 0,40	1,00 ± 0,30

Таблица 2 — Химический состав порошка, осажденного автоклавным методом

Элемент	Концентрация	
	атомных %	массовых %
<i>Co</i>	80,25 ± 1,0	98,00 ± 1,0
<i>O</i>	0,50 ± 0,6	0,90 ± 0,2
<i>Fe</i>	0,12 ± 0,01	0,14 ± 0,01
<i>Sn</i>	0,05 ± 0,02	0,12 ± 0,01
<i>Ni</i>	0,70 ± 0,04	0,52 ± 0,02
<i>P</i>	0,70 ± 0,04	0,44 ± 0,02
<i>Cr</i>	0,056 ± 0,05	0,06 ± 0,005
<i>Pb</i>	0,04 ± 0,02	0,17 ± 0,01
<i>Si</i>	0,53 ± 0,04	0,22 ± 0,02
<i>Al</i>	0,30 ± 0,02	0,16 ± 0,01
<i>Zn</i>	0,13 ± 0,01	0,18 ± 0,01
<i>Cl</i>	0,18 ± 0,40	0,20 ± 0,10

Сравнение методов осаждения кобальта из истощенных сульфатно-никелевых электролитов позволяет сделать следующие выводы.

Автоклавное осаждение дает возможность получать, кроме кобальта, также никель и железо, что может стать решающим преимуществом этого метода при разработке технологии комплексной переработки отходов гальванического производства, содержащих эти металлы. Однако стоимость порошка, полученного методом автоклавного осаждения, будет выше, и его целесообразно применять лишь при больших объемах перерабатываемых отходов в массовом производстве.

Гипохлоритный метод позволяет получать дешевый порошок кобальта, кроме того он прост в применении, не требователен к оборудованию, но чувствителен к посторонним примесям. Поэтому данный метод следует применять, если не предъявляются слишком высокие требования к чистоте получаемого кобальта, а объемы перерабатываемых отходов сравнительно невелики.

При разработке технологии переработки гальванических отходов на конкретном предприятии следует также изучить возможность использования относительно дорогих окислителей, таких как перекиси свинца, титана и других металлов. Применение этих

веществ в каких-либо производственных процессах или нахождение в отходах может снизить расходы по их приобретению.

Список использованных источников

1. Шелег, В. К. Переработка гальваноотходов / В. К. Шелег, А. С. Ковчур, В. В. Пятов. — Витебск : УО «ВГТУ», 2004. — 185 с.
2. Пятов, В. В. Переработка отходов гальваники, содержащих хром / В. В. Пятов, А. С. Ковчур, Ю. А. Нетсев // Вестник ВГТУ. — 2005. — С. 128–131.
3. Ковчур, А. С. Использование никелевого порошка, полученного из отходов гальванического производства / А. С. Ковчур, В. В. Пятов, С. Г. Ковчур // Вестник ВГТУ. — 2008. — С. 163–166.

Статья поступила в редакцию 14.02.2013

Выходные данные

Пятов, В. В. Извлечение кобальта из отходов гальванического производства / В. В. Пятов, А. С. Ковчур // Вестник Витебского государственного технологического университета. — 2013. — № 24. — С. 112.