

ЗАЙЧЕНКО В.Н., ДАВИДЯН К.Г., КОЛБАСОВ Г.Я., КРАСНОВ Ю.С.

ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО КОБАЛЬТ- И НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Вивчений процес очищення порошоків кобальту і нікелю від заліза, кремнію, міді і натрію хімічним способом за допомогою комплексоутворюючих оксалат-іонів. Показана можливість рафінування кобальту і нікелю до чистоти, що перевищує вимоги відповідно ГОСТ 9721-97 і ГОСТ 9722-79.

Изучен процесс очистки порошков кобальта и никеля от железа, кремния, меди и натрия химическим способом с помощью комплексообразующих оксалат-ионов. Показана возможность рафинирования кобальта и никеля до чистоты, превышающей требования соответственно ГОСТ 9721-97 и ГОСТ 9722-79.

The process of cleaning of powders of cobalt and nickel is studied from iron, silicon, copper and sodium by a chemical method by complex forming oxalate-ions. Possibility of affinenage of cobalt and nickel is shown to the cleanness, exceeding requirements accordingly GOST 9721-97 and GOST 9722-79.

Современные технологические процессы с применением порошков кобальта и никеля предъявляют повышенные требования к их чистоте. Поэтому разработка процессов очистки этих металлов от железа, кремния, марганца, меди, натрия и кальция, чрезвычайно важна. Особенно востребованы такие технологические процессы при переработке вторичного сырья (отработанного твёрдосплавного инструмента, катализаторов, загрязнённых порошков и т.п.), загрязняющих окружающую среду.

Известная в гидрометаллургии кобальта практика очистки кобальта от железа с использованием извести или соды для нейтрализации кислых растворов и в качестве окислителя Fe(II) – кислорода воздуха [1] для решения задачи получения особо чистого порошка кобальта не применима вследствие загрязнения его натрием и кальцием. Кроме того, процесс окисления железа кислородом воздуха длителен и малоэффективен.

В известной технологии переработки вторичного сырья на кобальтовый порошок [2] для нейтрализации раствора используют соду, а в [3] для получения порошков из загрязнённых кобальтовых катодов при осаждении железа и марганца используют хлорат и гипохлорит натрия, каустическую и кальцинированную соду, при этом конечный продукт также загрязняется натрием. В перечисленных спосо-

бах железо отделяют от раствора в виде плохо фильтруемого гидроксида Fe(III), что представляет известные технологические трудности. Помимо этого, свежесосаждённый гидроксид Fe(III) сорбирует из раствора кобальт, что ведёт к его потере. Рафинированию никеля по гидроксидной технологии присущи такие же недостатки [4].

Всё перечисленное побудило к поиску нового пути в решении задачи рафинирования кобальта и никеля, предотвращающего загрязнение почвы и природной воды. Одним из вариантов может быть использование комплексообразующих веществ. Такие вещества позволяют получать комплексные соединения металлов с широким спектром физико-химических свойств. Естественно возникает вопрос, нельзя ли выделить Co и Ni из кислых растворов с помощью какого-либо комплексообразователя, оставив Fe и другие примеси в растворе, т.е. поменять очерёдность двух основных операций в технологическом процессе. По гидроксидной технологии этого сделать нельзя.

Наиболее подходящими комплексообразователями для решения этой задачи оказались карбоновые кислоты и их соли, например, щавелевая кислота и оксалат аммония. Во-первых, использование этих веществ не может загрязнить кобальт и никель натрием, во-вторых, оксалат Fe(III) является прочным комплексом и хорошо растворим в воде и, в-третьих, в процессе термического восстановления оксалатов кобальта и никеля до металлических порошков выделяется монооксид углерода, принимающий участие в процессе восстановления, что приводит к экономии водорода.

При реализации процесса необходимо было подобрать подходящий окислитель для окисления Fe(II) до Fe(III) в кислой среде. Наиболее пригодным для этой цели оказался пероксид водорода. При сравнении потенциалов редокс реакций :



видно, что пероксид водорода является эффективным окислителем Fe(II) в кислой среде, при этом потенциал окисления Co(II) > Co(III) не достигается. Кроме того, пероксид водорода не загрязняет конечного продукта, а его избыток легко удаляется из раствора. При использовании в качестве комплексообразователя оксалат-ионов важно оценить состояние и взаимное влияние образующихся оксалатов CoC_2O_4 , NiC_2O_4 и $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

Известно, что CoC_2O_4 и NiC_2O_4 – плохо растворимые вещества (ПР = $6.3 \cdot 10^{-8}$ и $4.0 \cdot 10^{-10}$ соответственно), а $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ хорошо растворяется в воде [5]. Поэтому первые выпадают в осадок, а железо остаётся в растворе. Присутствие в растворе свободной щавелевой кислоты уменьшает растворимость оксалата кобальта и никеля в кислой среде [6]. Следует отметить, что щавелевая кислота в кислой среде является слабым восстановителем :



но в присутствии сильного окислителя H_2O_2 она восстановит Fe(III) до Fe(II) не может. По этой же причине не может идти используемая при изготовлении фоточувствительной бумаги фотохимическая реакция восстановления Fe(III) ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Отсутствует также и гидролиз ионов Fe^{3+} благодаря достаточно кислой среде и прочности комплекса $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

Если вторичный кобальт или никель загрязнены марганцем, то из сравнения произведения растворимости его оксалата, равного $2.0 \cdot 10^{-6}$, с ПР для оксалатов Co и Ni видно, что в первую очередь из раствора выделится твёрдая фаза оксалата ко-

бальта или никеля и относительное содержание Mn в твёрдой фазе будет меньше, чем в растворе.

Приведенные факторы показали возможность очистки кобальта и никеля от примесей с использованием в качестве комплексообразователя оксалат-ионов, а в качестве окислителя – пероксида водорода. Проверка при рафинировании кобальта и никеля подтвердила это предположение.

В качестве объекта исследования были выбраны загрязнённые железом порошки кобальта и никеля, составы которых приведены в таблице.

Таблица

Составы порошков кобальта (1) и никеля (4) до рафинирования и после рафинирования (2,3) и (5,6) соответственно.

№ п/п	Осадитель	Примеси, мас. %				
		Fe	Ni(Co)	Si	Cu	Na
1	—	3.5	≤0.01	0.01	0.03	0.04
2	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	<0.01	≤0.01	≤0.05	следы	не выявлен
3	H ₂ C ₂ O ₄	<0.01	≤0.01	≤0.05	следы	не выявлен
4	—	4.1	(≤0.3)	0.015	0.04	0.06
5	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	<0.01	(≤0.3)	≤0.04	следы	не выявлен
6	H ₂ C ₂ O ₄	<0.01	(≤0.3)	≤0.04	следы	не выявлен

Опыты проводили следующим образом. Навески порошков кобальта и никеля массой по 10.0 г, содержащие по 3.5 и 4.1 мас.% Fe соответственно, растворяли в 85 мл HCl (1:1) при перемешивании с помощью магнитной мешалки. После полного растворения добавляли по 2.5 мл 30%-го раствора пероксида водорода, перемешивали и выдерживали 0.5 ч (растворы 1). Затем в горячей воде растворяли 16.7 и 19.1 г оксалата аммония для Co и Ni соответственно (растворы 2), что составляло 20%-ный избыток против стехиометрии (при расчёте на Co, Ni и Fe) и растворы 2 при перемешивании медленно вливали в подогретые до 80±5°C растворы 1. Выпавшие осадки оксалатов кобальта и никеля профильтровали на нутч-филт্রে, трижды промыли вначале подкисленной щавелевой кислотой, а затем чистой тёплой водой и высушили при температуре 120±5°C в течение 0.5 ч. Полученные осадки термически восстановили в среде водорода при 750±20°C. Конечные продукты – мелкодисперсные чистые порошки кобальта и никеля составы которых приведены в таблице. Из данных таблицы видно, что разработанная методика позволяет очистить кобальт и никель от железа, кремния, меди и натрия до количеств, меньших, регламентируемых ГОСТ 9721 – 97 и ГОСТ 9722-79 соответственно, что позволяет отнести их к особо чистым порошкам.

Выводы

1. Разработана методика переработки вторичных кобальта и никеля химическим путём с помощью комплексообразующих оксалат-ионов что позволяет предотвратить загрязнение окружающей среды этими металлами.

2. Методика исключает использование реагентов, содержащих натрий и кальций, загрязняющих кобальт и никель.

3. Технологические процессы рафинирования кобальта и никеля осуществляются в две стадии, что максимально их упростило.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] И.Д. Резник, С.И. Соболев, В.М. Худяков. Кобальт.// М.: Металлургия, 1995. – Т.2. – 469 С.
- [2] И.А. Курочкина, М.Л. Поляков, А.С. Самсонов. О выборе технологии переработки концентратов окисленных никель-кобальтовых руд // Цветные металлы. 2002. №10. С.28-30.
- [3] A.S. Hester, A.D. Mithell, R.W. Rees. Tungsten Carbide // Industrial and Engineering Chemistry.// 1960. Vol.52. №2. P.94-100.
- [4] И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. Никель.//М.: ООО "Наука и технология", 2003. – Т.3, – 608 С.
- [5] Handbook of Chemistry and Physics.// Cleveland. 1955.- 37 edition – P.528.
- [6] В.В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов, (Редкоземельные металлы и их соединения). Томск. Томский ун-т, 1959. – Т.1, –Кн.1, – 522 С.

*Институт общей и неорганической химии
НАН Украины, 03680, г. Киев-142,
пр. Палладина, 32/34.
Тов. "МЕТАЛЛОКЕРАМ", 03680,
г. Киев, ул. Служебная, 3.*