

УДК 669.2/.8:669.25

## НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

А. Б. Липин

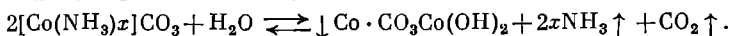
Преимущество аммиачного выщелачивания кобальтсодержащих руд после восстановительного обжига заключается в возможности практически полного отделения железа. Однако концентрация кобальта в растворе после аммиачного выщелачивания бедных руд очень невелика, что обуславливает трудности их дальнейшей переработки.

**Осаждение кобальта из аммиачного раствора в виде сульфида.** Растворимость сульфида кобальта в аммиачных растворах ничтожно мала, поэтому при введении в раствор сульфидов  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  аммиакаты кобальта разрушаются и в осадок выделяется сульфид металла [Pedlik, 1958; Кашерининов, 1954].

С целью определения оптимального расхода осадителя проведены опыты выделения кобальта из раствора, содержащего 0,8876 г/л кобальта, 50 г/л свободного аммиака и 50 г/л аммиака в виде  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . В качестве осадителя применен раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  (32,5 г/л). Результаты опытов (рис. 1) позволяют сделать следующие заключения: 1) оптимальный расход  $\text{Na}_2\text{S}$  на осаждение сульфида кобальта из аммиачно-карбонатного раствора составляет около 3 г на 1 г кобальта в исходном растворе; это несколько превышает теоретически потребное количество, что объясняется наличием дополнительных процессов (например, восстановление окисного кобальта в закисный, образование бисульфидов и пр.); 2) извлечение кобальта в осадок практически полное; процесс осаждения протекает на холоду.

Таким образом, этот метод выделения кобальта экономичен и позволяет одновременно отделять кобальт от никеля при совместном их присутствии в растворе. Избыток ионов серы можно удалить окислением [Кашерининов, 1954].

**Осаждение кобальта в виде основного карбоната.** Аммиачно-карбонатные комплексы кобальта менее устойчивы чем сульфатные и при нагревании раствора разрушаются. Процесс можно выразить уравнением



Равновесие может быть смещено вправо лишь при удалении из системы аммиака и углекислого газа. Освобождающиеся при этом газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  водяной пар) могут быть направлены на регенерацию выщелачивающего раствора.

Никель также осаждается в виде основного карбоната, а медь — в виде окисла.

Процесс разложения аммиакатов кобальта начинается при содержании аммиака в растворе менее 2%. Для более полного извлечения металлов при осаждении и образования легко фильтрующихся осадков необходимо определенное время. Обработка осадка после фильтрации сводится к разложению карбоната до окисла и его восстановлению.

Аммиачно-карбонатные растворы кобальта, содержащие 0,355 г/л кобальта, 50 г/л свободного аммиака и 50 г/л аммиака в виде  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , нагревались и выдерживались при заданной температуре различное время.

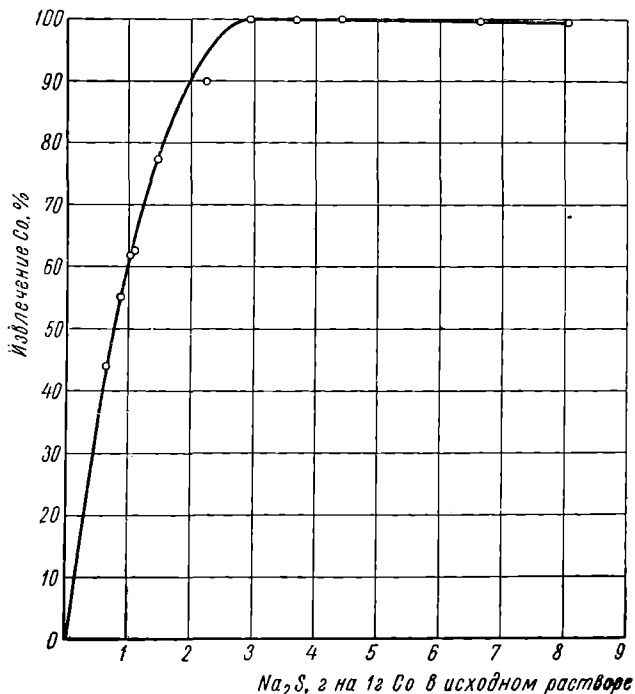


Рис. 1. Влияние расхода  $\text{Na}_2\text{S}$  на извлечение Co в осадок.

Получены следующие результаты осаждения кобальта дистилляцией из аммиачно-карбонатного раствора:

Температура раствора, °С	70	70	80	80	100	100
Продолжительность нагревания, ч	1	2	1	2	1	2
Извлечение кобальта в осадок, %	74,6	74,6	68,75	94,48	91,0	95,77

Как и следовало ожидать, извлечение кобальта в осадок возрастает с повышением температуры и увеличением продолжительности нагревания. Наилучшие результаты (96% извлечения) получены при двухчасовом кипении раствора. Совершенно очевидно, что для разрушения весьма прочных аммиакатов кобальта необходимо практически полностью удалить из раствора аммиак.

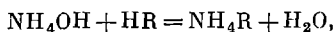
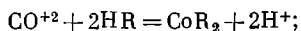
При наличии в растворе кобальта и никеля первым выделяется в осадок никель, осаждаясь нацело уже при 70° С за 1 ч. Различную устойчивость аммиакатов никеля и кобальта можно использовать для отдельного осаждения этих металлов. Такой метод не связан с затратами на реактивы и позволяет легко регенерировать аммиак и углекислый газ. Однако он рентабелен лишь для сравнительно концентрированных растворов.

**Экстракция кобальта из аммиачных растворов.** Предложено немало органических экстрагентов для извлечения кобальта, никеля и меди из сернокислых или солянокислых растворов [Гиндин и др., 1961]. Экстракция кобальта из аммиачных растворов, где он связан в прочные комплексы, еще мало изучена.

В наших исследованиях кобальт экстрагировали из синтетических аммиачно-сульфатных растворов, содержащих 0,25—0,5 г/л кобальта, 240 г/л сульфата аммония и различное количество свободного аммиака (до 50 г/л).

В качестве экстрагента использовали фракцию синтетических жирных кислот (C<sub>7</sub>—C<sub>9</sub>) Шебекинского комбината и раствор этих кислот в керосине (400 г/л). При экстракции из сернокислых растворов для создания необходимой кислотности (рН > 6,3) в раствор вводили едкий натр или соду. Аммиачные растворы кобальта имеют заведомо щелочную реакцию, что исключает необходимость расхода щелочи.

При добавлении органических кислот к аммиачному раствору кобальта образуются кобальтовые и аммониевые соли этих кислот



в результате чего величина рН равновесного раствора снижается. Поэтому при экстракции необходимо минимальное количество экстрагента, достаточное для полного растворения кобальтового и аммониевого мыла. Уменьшение объема органической фазы позволяет повысить концентрацию кобальта в реэкстракте.

Установлено, что жирные кислоты экстрагируют кобальт из аммиачных растворов при высоком извлечении, и концентрация металла при реэкстракции возрастает более чем в 100 раз. На экстракцию влияют величина рН в исходном и равновесном растворах и расход экстрагента.

Введение органических кислот вначале приводит к резкому снижению рН аммиачного раствора благодаря нейтрализации избыточного аммиака. При дальнейшем увеличении количества экстрагента раствор приобретает буферные свойства и его кислотность меняется незначительно (рис. 2). Большой избыток аммиака в исходном растворе препятствует экстракции. Недостаток органической фазы (рис. 3) не обеспечивает полного разрушения аммиакатов кобальта с образованием  $\text{CoR}_2$ . Образуется смесь твердых кобальтового и аммониевого мыл и извлечение кобальта в экстракт остается низким. При увеличении количества экстрагента твердые мыла растворяются и извлечение кобальта возрастает. Для растворения мыл требуется некоторый избыток экстрагента. Лучшие результаты получены при отношении объемов органической и водной фаз от 0,08 : 1 до 0,1 : 1,

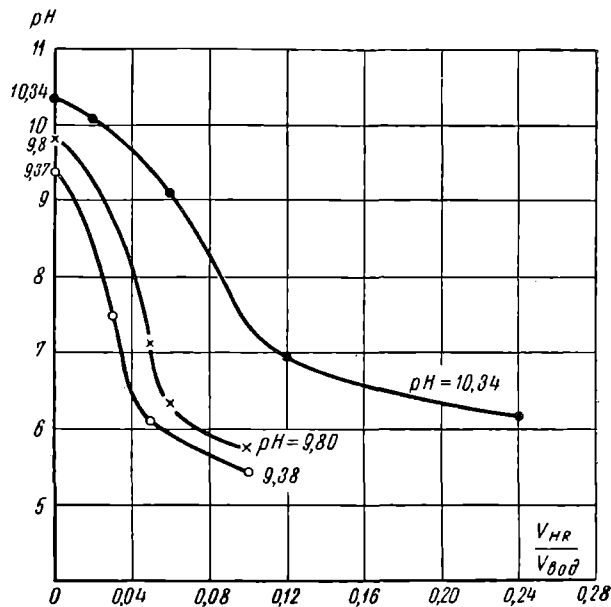


Рис. 2. Влияние расхода HR на рН водного раствора.

Установлено, что жирные кислоты экстрагируют кобальт из аммиачных растворов при высоком извлечении, и концентрация металла при реэкстракции возрастает более чем в 100 раз. На экстракцию влияют величина рН в исходном и равновесном растворах и расход экстрагента.

Введение органических кислот вначале приводит к резкому снижению рН аммиачного раствора благодаря нейтрализации избыточного аммиака. При дальнейшем увеличении количества экстрагента раствор приобретает буферные свойства и его кислотность меняется незначительно (рис. 2). Большой избыток аммиака в исходном растворе препятствует экстракции. Недостаток органической фазы (рис. 3) не обеспечивает полного разрушения аммиакатов кобальта с образованием  $\text{CoR}_2$ . Образуется смесь твердых кобальтового и аммониевого мыл и извлечение кобальта в экстракт остается низким. При увеличении количества экстрагента твердые мыла растворяются и извлечение кобальта возрастает. Для растворения мыл требуется некоторый избыток экстрагента. Лучшие результаты получены при отношении объемов органической и водной фаз от 0,08 : 1 до 0,1 : 1,

что составляет 1,75—2,2 г-экв/г-экв Со. Экстракция кобальта зависит от рН исходного и равновесного растворов. При недостаточном количестве  $\text{NH}_3$  в исходном растворе рН после добавления экстрагента снижается до 4,5—5,0, и извлечение кобальта в экстракт уменьшается (рис. 4). С другой стороны, при большом избытке аммиака увеличиваются расход экстрагента и потери аммиака, образуется вязкая масса аммониевого мыла и прекращается разделение фаз. Наибольшее извлечение кобальта в экстракт получено при рН равновесного раствора от 6,5 до 7,0 (рис. 4) и рН исходного раствора около 9.

Используя промывные воды после аммиачного выщелачивания,

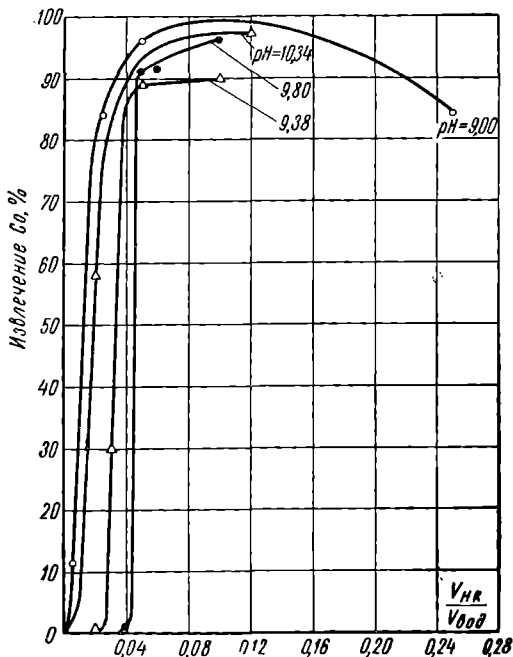


Рис. 3. Зависимость извлечения Со в органическую фазу от количества ОР при различных значениях рН исходного водного раствора.

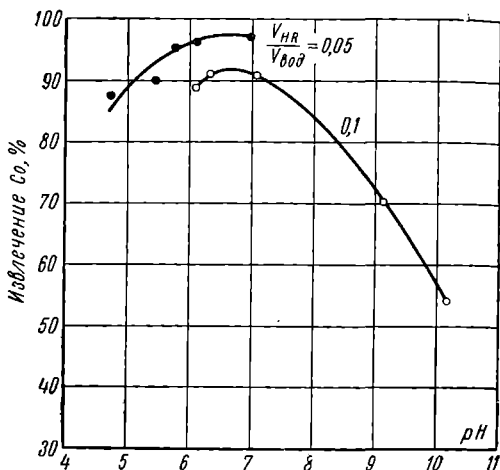
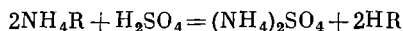


Рис. 4. Влияние рН в равновесном водном растворе на извлечение Со в органическую фазу при экстракции.

нетрудно поддерживать заданное значение рН в растворах, направляемых на экстракцию.

Применение в качестве экстрагента раствора органических кислот в керосине (400 г/л) позволяет уменьшить количество экстрагента и улучшает разделение фаз.

Кобальт из органической фазы легко реэкстрагируется раствором серной кислоты (20%,  $V_{\text{вод}} : V_{\text{орг}} = 1 : 10$ ), при этом разрушаются аммониевые мыла



и регенерируется экстрагент. Сульфат аммония можно использовать в качестве удобрения.

**Выделение кобальта ионитами.** Сравнительно низкая избирательность и невысокая емкость существующих в настоящее время ионообменных материалов является основной причиной малого применения ионитов в металлургии. Использование этих материалов целесообразно только для выделения элементов из весьма разбавленных растворов. Возможность одновременно с извлечением металла значительно повысить его концентрацию в растворе, легкая регенерируемость ионообменных материалов и

чрезвычайно простое аппаратное оформление процесса обуславливают перспективность ионитов, особенно при переработке бедных и сложных по составу руд [Матерова, Эренкранц, 1956; Чернобров, Горелик, 1958; Иллювцева, 1963].

Эффективность сорбционных методов определяется емкостью ионообменных материалов и скоростью десорбции.

Испытанные нами катиониты КУ-1 и КБ-4-П2 предварительно были переведены в водородную форму. Навески катионитов 10 г, высота слоя в поглотительных колонках 10—15 см. Аммиачный раствор, содержащий 0,2 г/л кобальта и 16,3 г/л аммиака (при соотношении свободного аммиака и связанного в  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , равном 1 : 1), поступал в поглотительные колонки сверху. Каждые 100 мл фильтрата анализировали на содержания кобальта и аммиака. Элюацию кобальта производили 20%-ным раствором серной кислоты. Получена рабочая динамическая емкость катионитов КУ-1, КУ-2 и КБ-4-П2 соответственно, % вес.: 0,6; 1,54; 0,214. Наибольшей емкостью, таким образом, обладает катионит КУ-2.

При пропускании исходного аммиачного раствора через катиониты фильтрат в начальный момент резко обедняется аммиаком. Это свидетельствует о том, что ионы водорода на катионите вначале замещаются ионами аммония. При этом объем катионита увеличивается в 2—3 раза по сравнению с исходным. Поглощение аммиаков кобальта происходит на катионите в аммониевой форме. Элюация поглощенного кобальта протекает с малой скоростью и требует значительного объема раствора серной кислоты, что препятствует получению концентрированных растворов. При этом первая порция раствора кислоты расходуется в основном на выделение аммиака в виде сернокислого аммония и содержит лишь следы кобальта. Эта порция элюата может быть возвращена на аммиачное выщелачивание. Выделение кобальта в элюат начинается лишь после полного удаления аммиака и перевода катионита вновь в водородную форму.

Объем кобальтовых растворов для катионитов КУ-2 и КБ-4-П2 сокращается примерно в 3 раза.

### Выводы

1. Наиболее эффективными методами выделения кобальта из разбавленных аммиачных растворов являются: прямое осаждение в виде сульфида, дистилляция углеаммиачного раствора и экстракция. Во всех случаях выделению кобальта предшествует разрушение прочных аммиачных комплексов металла.

2. При осаждении сульфида кобальта удельный расход  $\text{Na}_2\text{S}$  составляет около 3 г на 1 г кобальта в растворе.

3. Наибольшее извлечение кобальта в осадок при дистилляции углеаммиачного раствора происходит при двухчасовом кипении раствора.

4. Жирные кислоты экстрагируют кобальт из весьма разбавленных аммиачных растворов. Концентрация металла после реэкстракции раствором серной кислоты возрастает более чем в 100 раз при высоком извлечении.

5. Избыток аммиака в исходном аммиачном растворе препятствует экстракции и требует увеличения количества экстрагента. При малом количестве аммиака извлечение кобальта в экстракт также неудовлетворительное. Наилучшие результаты получены при рН исходного раствора около 9 и равновесного раствора — от 6,5 до 7,0.

6. Оптимальный расход смеси кислот составляет 1,75—2,2 г-экв/г-экв Со. Выгодно применять раствор смеси кислот в керосине.

7. Испытанные катиониты обладают малой емкостью и применение их для извлечения кобальта из аммиачных растворов нерентабельно.

## ЛИТЕРАТУРА

Гиндин Л. М. и др. Экстракционно-электролизный способ получения кобальта высокой чистоты. Цветные металлы, № 12, 1961.

Илювиева Г. В. Применение ионитов для извлечения некоторых цветных металлов из разбавленных растворов. Изв. вузов, Цветная металлургия, № 2, 1963.

Кашерининов Г. О. Исследование процесса аммиачного выщелачивания кобальта из бедных окисленных руд. Автореф. канд. дисс., 1954.

Матерова Е. А., Эренкранц П. В. Обмен ионов никеля на сульфокатионитах. В сб. Хроматография. Изд-во ЛГУ, 1956.

Чернобров С. М., Горелик Е. М. Применение ионитов в гидрометаллургии никеля и кобальта. Тр. ин-та Гипроникель, вып. 3, 1958.

P e d l i k M. Hutnicke Listy, 2, № 13, 1958.

---