Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVI, вып. 3, 1966 г.

УДК 621. 357.2 669. 25

ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ КОБАЛЬТА ИЗ ХЛОРИСТЫХ РАСТВОРОВ

О. Л. Белькова, Ю. М. Попова

Вопросам электролитического осаждения кобальта из концентрированных солянокислых растворов (100 *г/л* металла и выше) посвящено значительное количество исследований [Чернобров, 1951; Гиндин и др., 1961; Борбат и др., 1964; Касавин, 1965].

В литературе имеются сведения о возможности получения электролитного кобальта из разбавленных (20—30 *г/л* металла) растворов [Кобальт во Франции, 1962]. Однако данные о технологическом режиме процесса в этих условиях крайне ограничены, и качество получающегося металла не указывается.

В настоящем сообщении приводятся результаты лабораторных исследований, целью которых являлось изучение влияния режима электролиза и состава раствора на качество катодного металла, расход энергии и определение на основании этого оптимальных условий процесса электроосаждения при различной глубине исчерпывания кобальта из раствора. Одновременно рассмотрено поведение обычно сопутствующих кобальту металлов (Ni, Zn) и некоторых органических веществ. Последние могут находиться в растворах в случае применения экстракционных методов разделения металлов.

Исходные электролиты готовились из химически чистой соли хлористого кобальта. Электролиз проводился при температуре 60° С и скорости циркуляции раствора 30 *мл/а·ч* в двухлитровой ячейке из эбонита с двумя анодами и одним катодом. Ячейка помещалась в термостат с автоматическим регулированием температуры в пределах 2° С.

Электроды были изготовлены из титана. На поверхности анодов электролитическим способом нанесен слой платины толщиной 0,5 *мк* [Баташев, 1964]. Площадь катода составляла 100 $см^2$; расстояние между разноименными электродами 45 *мм*. Время наращивания осадка соответствовало осаждению 15—20 *г* кобальта.

Как видно из представленных данных (рис. 1), с увеличением плотности тока выход по току сначала резко возрастает, затем рост его замедляется (содержание кобальта в растворах изменялось от 20 до 100 *г/л*, плотность тока — от 50 до 800 $а/м^2$). В интервале 400—800 $а/м^2$ выход по току изменяется незначительно (на 0,5—2,5%). При одних и тех же плотностях тока выход по току выше в более концентрированных электролитах. Так, при плотности тока 400 $а/м^2$ в растворах, содержащих 100 и 60 *г/л* кобальта, величина выхода по току соответственно составляет 91,0 и 82,5%.

Повышение плотности тока сверх определенного предела для каждой концентрации кобальта в электролите приводит к образованию темных катодных осадков. Чем ниже содержание металла в растворе, тем меньше величина максимальной плотности тока, при которой осадок остается светлым.

Для растворов, содержащих 100 *г/л* кобальта, качество осадков остается удовлетворительным в интервале плотностей тока 100—600 *а/м*^{2}. Для растворов с концентрацией кобальта 60 *г/л* потемнение осадков про-

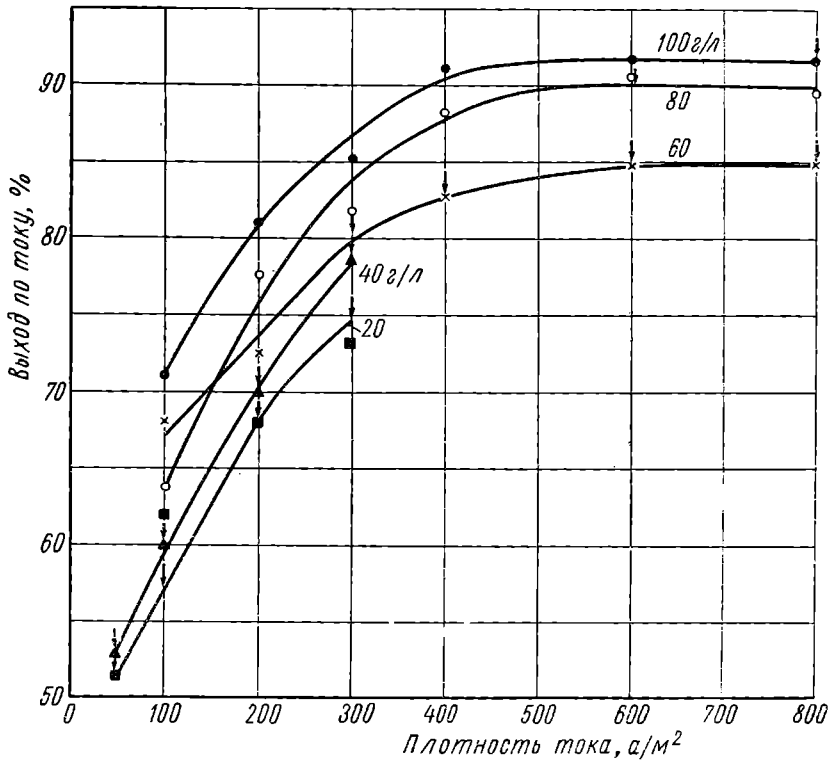


Рис. 1. Зависимость выхода по току Со от плотности тока. Стрелками отмечены условия получения темных катодных осадков.

исходит уже при плотности тока 300 *а/м*^{2}. Дальнейшее обеднение электролита приводит к образованию темных осадков даже при снижении плотности тока до 50 *а/м*^{2}.

С увеличением плотности тока возрастает напряжение на ванне (рис. 2). Величина напряжения при прочих равных условиях находится в обратной зависимости от содержания в электролите хлорида кобальта. Это объясняется тем, что при понижении концентрации соли возрастает потенциал разложения и одновременно уменьшается электропроводность раствора.

Ниже представлены данные по электропроводности растворов солянокислого кобальта при pH = 4,4—4,7 и температуре 60° С:

Концентрация Со, *г/л*	10	20	40	60	80	100
Удельная электропроводность, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	0,0478	0,0828	0,1280	0,1653	0,1095	0,1970

Электропроводность измерялась с помощью моста сопротивлений, питание которого производилось от звукового генератора ЗГ-6, причем в качестве нуль-инструмента использовался осциллограф ЭЛУР-2. Как видно из представленных данных, испытуемые растворы обладают сравнительно невысоким сопротивлением. Удельная электропроводность раствора, содержащего 60 *г/л* кобальта, в 1,6 раза выше электропроводности производственного никелевого электролита [Касавин, 1965].

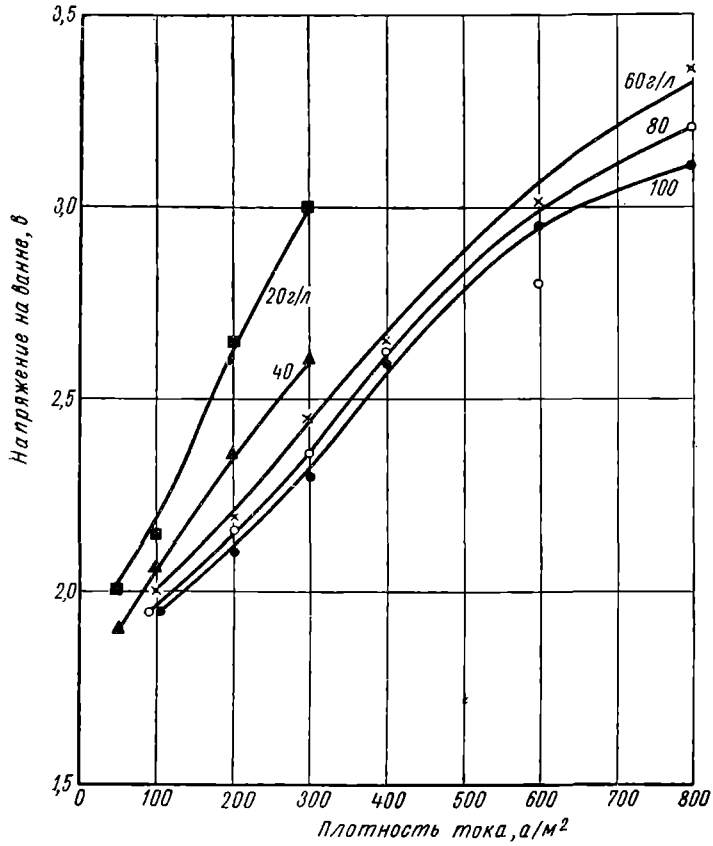


Рис. 2. Зависимость напряжения на ванне от плотности тока.

На основании экспериментально определенных выходов по току и напряжений на ванне рассчитаны расходы электроэнергии при различных плотностях тока, отнесенные к 1 *т* катодного металла (рис. 3).

Минимальный расход электроэнергии для растворов 80—100 *г/л* кобальта соответствует плотности тока 200 *а/м*^{2}. Для растворов, содержащих 60 *г/л* кобальта, расход энергии мало изменяется в интервале плотностей тока 100—300 *а/м*^{2}, а при более высоких значениях плотностей тока начинает возрастать.

При выборе оптимального режима электролиза мы руководствовались необходимостью получения светлого плотного катодного металла с наименьшими энергетическими затратами при условии высокой производительности процесса.

В соответствии с этими требованиями может быть рекомендован следующий режим электроэкстракции кобальта из растворов: температура

60° С; скорость циркуляции 30 *мл/а·ч*; плотность тока 200—400 *а/м*^{2}; концентрация кобальта в отработанном электролите соответственно 60—80 *г/л*.

Получение более разбавленных растворов недопустимо, так как приводит к ухудшению качества осадка. Глубина исчерпывания электролита будет зависеть от исходной концентрации металла в нем. В случае получения растворов, близких к насыщению (около 180 *г/л* металла при 20° С), величина прямого извлечения кобальта в осадок за несколько оборотов электролита составит 60—65%.

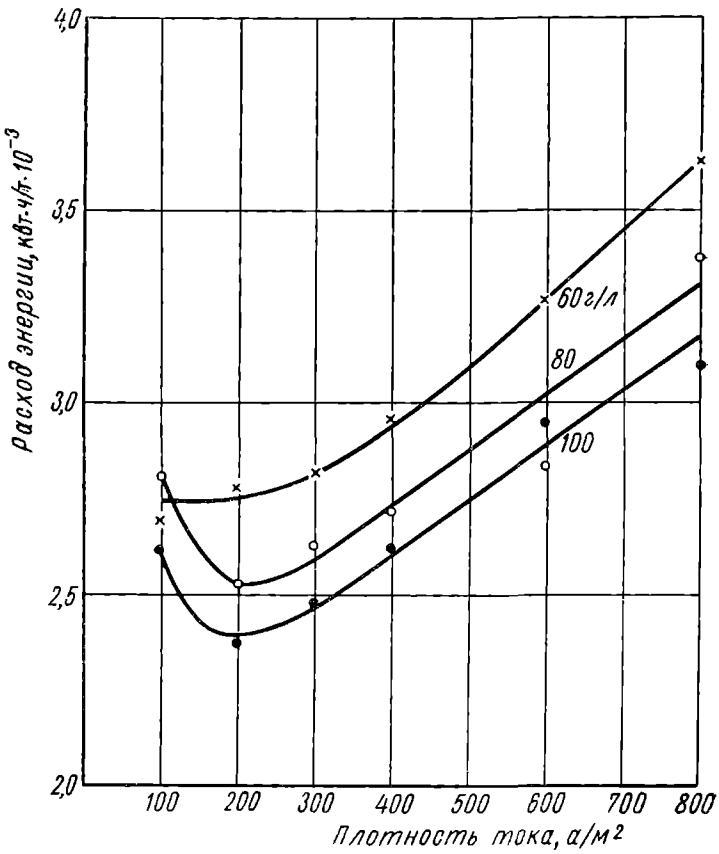


Рис. 3. Зависимость расхода энергии от плотности тока.

Поведение примесей изучалось при электролизе растворов, содержащих 100 *г/л* основного металла. Осаждение производилось в течение 4 *ч* при плотности тока 400 *а/м*^{2}, температуре 62—64° С и скорости циркуляции электролита 30 *мл/а·ч*. Катодный металл анализировался на содержание соответствующей примеси. В опытах с примесями органических веществ в осадках определялось количество углерода.

Монокарбоновые жирные кислоты фракции C_7—C_9, нафтеновые кислоты (средний молекулярный вес 237) и керосин в пределах их растворимости в концентрированных растворах хлористого кобальта не влияют на внешний вид осадков. Однако их присутствие заметно сказывается на содержании углерода в металле. Процент углерода в катодном кобальте зависит от концентрации органических веществ в исходном электролите (таблица).

Влияние концентрации органических примесей в электролите на содержание углерода в осадке
(концентрация кобальта 3N, pH 1,0, время наращивания осадка 4 ч)

Вид примеси	Содержание примеси в электролите, г/л	Содержание углерода в осадке, %	Выход по току Co, %
—	—	0,009	94,3
Жирные кислоты	0,130 *	0,080	92,5
То же	0,041	0,025	91,5
Нафтеновые кислоты	0,192 *	0,030	94,5
То же	0,063	0,015	92,5
Осветительный керосин	0,035 *	0,020	92,5
То же	0,011	0,015	91,2
1М регенерированная нафтеновая кислота в керосине **	0,019 *	0,030	93,1

* Концентрация отвечает насыщению электролита при 20° С. Нафтеновые кислоты содержали низкомолекулярные фракции.
** Время наращивания осадка — 2 суток.

Полученные нами результаты не совпадают с данными других исследователей [Борбат и др., 1964; Левин, Борбат, 1964], согласно которым жирные кислоты при содержании их в растворах хлорида кобальта до

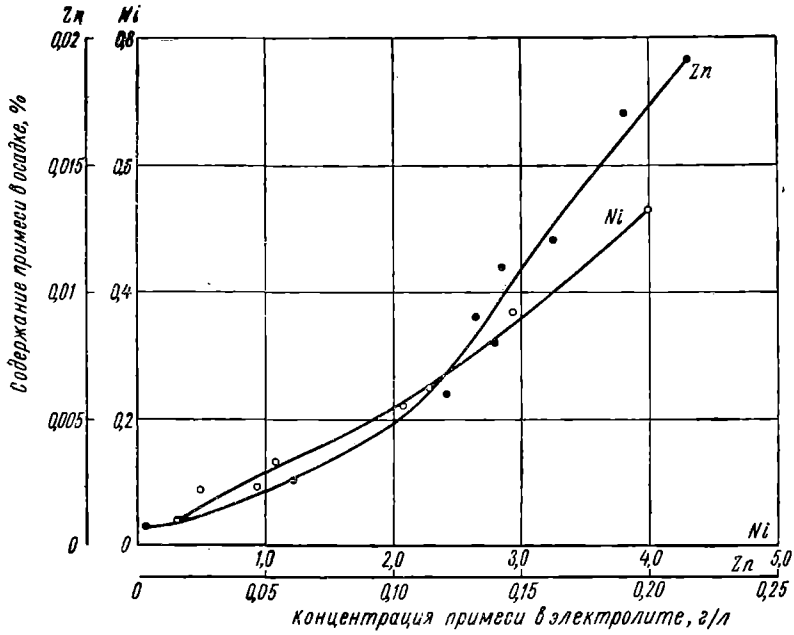


Рис. 4. Зависимость содержания никеля и цинка в катодном осадке Co от их концентрации в электролите. $CoCl_2$ 3,5N; pH = 1,0. Плотность тока 400 $а/м^2$, время наращивания осадка 4 ч.

1 г/л не адсорбируются катодным осадком и поэтому не влияют на содержание в нем углерода.

Возможно, что различие в результатах исследований объясняется отсутствием надежных методик определения углерода в металле. В настоящей работе содержание углерода определялось по методике ГОСТ [Кобальт, 1958].

Как видно из рис. 4, содержание никеля в осадке в 7—8, а цинка в 10—20 раз меньше относительного содержания их в растворе.

Преимущественное осаждение кобальта из растворов, содержащих ионы никеля и кобальта, отмечалось ранее в работах различных исследователей [Чернобров, Колонина, 1958; Иосилевич, Цыганов 1959; Борбат и др., 1964; и др.]. Как известно, оба металла разряжаются со значительной химической поляризацией, но выделение никеля сопровождается большей поляризацией, так как ток обмена его ионов ниже тока обмена ионов кобальта [Шейнин, Хейфец, 1960].

Имеющиеся в литературе данные о поведении примеси цинка при электролизе солей кобальта противоречивы. Результаты наших исследований согласуются с выводами В. Ф. Борбата и др. [1964] о том, что выделение цинка с кобальтом лимитируется стадией разряда его ионов. По данным А. Л. Ротиняна, В. Л. Хейфеца, А. М. Яковлевой [1957] и И. А. Касавина [1965], выделение цинка происходит на предельном токе, т. е. определяется диффузионными факторами.

Выводы

1. Установлена зависимость между плотностью тока, выходом по току и расходом энергии при электролитическом выделении кобальта из растворов его хлористых солей. Определен диапазон плотностей тока, в котором возможно получение светлого катодного осадка из растворов различной концентрации. На основании полученных данных рекомендованы наиболее выгодные условия электроэкстракции металла.

2. Растворенные в электролите монокарбоновые жирные кислоты фракции C_7—C_9, нафтеновые кислоты (средний молекулярный вес 237) и керосин не влияют на внешний вид осадка. Содержание в катодном металле углерода зависит от концентрации органических веществ в растворе.

3. Выделение никеля и цинка при электролизе кобальта определяется стадией разряда. Катодные осадки обедняются этими примесями соответственно в 7—8 и 10—20 раз по сравнению с исходными электролитами.

ЛИТЕРАТУРА

Баташев К. П. О поведении платинированных титановых анодов при электролизе хлористого кобальта. Цветные металлы, № 1, 1964.

Борбат В. Ф. и др. Электроосаждение кобальта из хлористого электролита, очищенного от примесей обменной экстракцией жирными кислотами. ЦБТИ, Цветная металлургия, № 22, 1964.

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

Иосилевич А. И., Цыганов Г. А. Коэффициент разделения при совместном электроосаждении кобальта и никеля из электролитов с различными анионами. Узб. хим. ж., вып. 1, 1959.

Касавин И. А. Разработка технологии получения кобальта высокой и особой чистоты. Автореферат канд. дисс., 1965.

Кобальт. Методы химического анализа, ГОСТ 741—58. Стандартгиз, 1958.

Кобальт во Франции. Экспресс-информация. Цветная металлургия, № 19, 1962.

Левин А. И., Борбат В. Ф. О влиянии жирных кислот на электроосаждение кобальта из хлористого электролита. Ж. прикл. химии, XXXVII, вып. 7, 1964.

Ротинян А. Л., Хейфец В. Л., Яковлева А. М. Закономерности совместного разряда на катоде основного металла и примесей при электролизе кобальта. Ж. прикл. химии, XXX, вып. 7, 1957.

Чернобров С. М. Электролитическое получение особо чистого кобальта. В сб. техн. информ. ин-та Гипроникель, вып. 4—5, 1951.

Чернобров С. М., Касавин И. Л. Электролитическое получение кобальта высокой чистоты. Тр. ин-та Гипроникель, вып. 3, 1958.

Чернобров С. М., Колонина Н. П. О катодной поляризации при электролитическом осаждении кобальта. Тр. ин-та Гипроникель, вып. 1, 1958.

Шейнин А. Б., Хейфец В. Л. Исследование электрохимического поведения никеля и кобальта осциллографическим методом. Тр. ин-та Гипроникель, вып. 7, 1960.