УДК 540.543

ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ КОБАЛЬТА ИЗ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ И СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Л.П.ХОМЕНКО, *канд. техн. наук*, *доцент*, *l.p.homenko@gmail.com*
Л.А.ВОРОПАНОВА, *д-р техн. наук*, *профессор*, *lidia_metall@mail.ru*
Северо-Кавказский горно-металлургический институт (*государственный технологический университет*), *Владикавказ*, *Россия*

Исследована зависимость результатов электроэкстракции кобальта и марганца из их сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов в статических условиях. По результатам основных показателей процесса – выхода по току и удельному расходу электроэнергии – установлено, что электроэкстракцию кобальта из водных растворов кобальта и марганца в статических условиях с использованием титанового катода следует осуществлять при малой концентрации марганца из сульфатно-хлоридного раствора без перегородки и из сульфатных растворов как без перегодки, так и с перфорированной перегородкой, отделяющей в электролизере катодное и анодное пространство.

Ключевые слова: кобальт, марганец, водный раствор, катод, анод, электроэкстракция, анодный шлам.

Катодные процессы протекают в электролитах, различающихся по природе – сульфатных, хлоридных и др. – с различными концентрациями металла и примесей, величинами pH электролита, плотностями тока на катоде и аноде, температурами, присутствием добавок «инертных» солей. В связи с этим механизмы катодного процесса претерпевают значительные изменения, отражающиеся на основных технологических показателях [1, 2, 7-9].

Цель данной работы – исследование влияния наличия перфорированной перегородки и Cl-иона в растворе на основные показатели процесса электроэкстракции: выход по току, удельный расход электроэнергии и качество катодного кобальта.

Электроосаждение кобальта проводили из сульфатно-хлоридных и сульфатных растворов. Для эксперимента использовали сульфат кобальта $CoSO_4$ и сульфат марганца $MnSO_4$ марки х.ч., а также их кристаллогидраты $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и $MnSO_4 \cdot 7H_2O$. Для приготовления хлоридных растворов использовали хлористый кобальт $CoCl_2$ и (или) хлористый натрий NaCl. Количество иона хлора в растворе не превышало его растворимости в воде и хлор не выделялся из электролита в газовую фазу.

Исследования проводились в стационарном режиме. Концентрации ионов металлов в исходном электролите составляли, г/дм^3: 20-50 Co и 1-10 Mn. Электролиз проводили при силе тока $I = 1$ А, pH = 1,1-1,4 и температуре 50-60 °С в три стадии, ч: I – 5-6, II – 5-6, III – 5-6.

Электрическая схема установки приведена на рис.1. Катод – титановый, анод – свинцовый с содержанием до 1 % серебра. Электроэкстракция кобальта в стационарном режиме проводилась из сульфатных и хлоридно-сульфатных растворов в электролизере ящичного типа с перфорированной перегородкой из оргстекла, отделяющей катодное и анодное пространство электролита, или без нее.

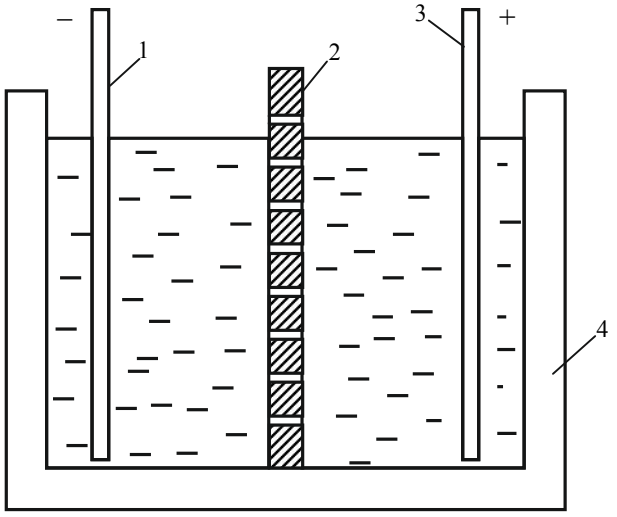


Рис.1. Схема электролизной установки
1 – катод; 2 – диафрагма; 3 – анод; 4 – ванна

Концентрацию марганца определяли объемным персульфатным методом, кобальта – колориметрическим методом с применением нитрозо-Р-соли и весовым с α-нитрозо-β-нафтолом.

Определение элементного состава поверхности катодного кобальта и анодного шлама проводили рентгеноспектральным анализом с применением растрового электронного микроскопа CAMSCAN MV 2300.

В таблице даны результаты электролиза из сульфатных и хлоридно-сульфатных растворов Co(II) и Mn(II).Объем электролита 400 см^3; pH = 1,1-1,4; площади: катода – 33 см^2, анода – 36 см^2; расстояние между электродами – 7,8 см; I = 1 А; катод – Ti, анод – Pb.

Результаты электролиза из сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов Co (II) и Mn (II)

Стадии	Время, ч	Концентрация ионов в растворе, г/дм^3			Напряжение, В	Масса, г		Выход по току, % по массе	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг	Извлечение, % по массе
		Co	Mn	Co:Mn		Кобальт катодный	Анодный шлам			
Сульфатно-хлоридный раствор										
С перегородкой										
0	0	22,1	1,2	18,4	0	0	0	0	0	0
I	5	18,9	0,9	21,0	5,8	0,75	0,29	13,7	38,9	14,48
II	10	16,8	0,8	21,0	6,3	1,19	0,84	10,8	52,6	23,98
III	15	16,0	0,6	26,7	6,5	1,49	1,32	9,0	65,4	27,60
0	0	47,2	10,4	4,5	0	0	0	0	0	0
I	5	45,8	9,7	4,7	5,8	0,46	0,24	8,4	62,6	2,97
II	10	42,0	8,9	4,7	5,4	0,79	0,39	7,2	68,0	11,02
III	15	41,0	8,0	5,1	5,3	1,12	0,56	6,8	71,2	13,14
Без перегородки										
0	0	35,7	2,0	17,9	0	0	0	0	0	0
I	6	35,1	1,9	18,5	6,5	3,81	0,23	57,7	10,2	1,68
II	12	28,2	1,6	17,6	5,6	5,58	0,82	42,3	12,1	21,01
III	18	24,8	1,5	16,5	5,0	6,82	1,24	34,5	13,2	30,53
0	0	45,7	10,1	4,5	0	0	0	0	0	0
I	6	41,5	9,6	4,3	4,6	1,22	0,23	18,5	22,7	9,19
II	12	37,7	8,8	4,3	4,4	2,26	0,51	17,1	23,4	17,51
III	18	35,0	7,9	4,4	4,4	3,09	0,82	15,6	28,3	23,41
Сульфатный раствор										
С перегородкой										
0	0	41,7	0,9	46,3	0	0	0	0	0	0
I	5	38,9	0,7	55,6	5,18	2,99	0,10	54,5	8,4	6,71
II	10	31,8	0,5	63,6	4,62	3,86	0,24	35,1	12,7	23,74
III	15	28,2	0,5	56,4	4,68	5,36	0,42	32,5	13,5	32,37
0	0	53,0	11,0	4,8	0	0	0	0	0	0
I	5	44,0	8,6	5,1	4,44	1,78	0,32	32,4	12,5	16,98
II	10	42,0	8,6	4,9	4,19	3,01	1,10	27,4	13,9	20,75
III	15	41,0	7,9	5,2	4,14	3,97	1,38	24,1	15,6	22,64
Без перегородки										
0	0	40,1	1,1	36,5	0	0	0	0	0	0
I	5	33,3	0,9	36,2	6,07	2,72	0,26	49,4	11,17	17,03
II	10	29,9	0,8	36,9	5,67	4,09	0,43	37,2	13,87	25,56
III	15	27,2	0,8	36,3	5,39	5,15	0,65	31,2	15,70	32,17
0	0	36,8	10,0	3,7	0	0	0	0	0	0
I	5	34,0	9,3	3,7	4,97	1,09	0,74	19,86	22,77	7,61
II	10	31,3	8,7	3,6	4,79	2,07	1,30	18,87	23,09	14,95
III	15	29,1	7,9	3,7	4,72	2,83	1,83	17,18	25,02	20,92

Из данных таблицы следует, что увеличение содержания марганца на порядок снижает извлечение кобальта – в 1,5-2,0 раза. Наличие небольших количеств ионов хлора улучшает качество катодного кобальта по содержанию примесей и состоянию поверхности, которая имеет меньше шероховатостей, а также способствует образованию в анодном шламе соединений металлов сложного состава.

На рис.2 дана зависимость выхода по току кобальта из растворов от времени и массового соотношения Co/Mn из электролизеров с перегородкой и без перегородки.

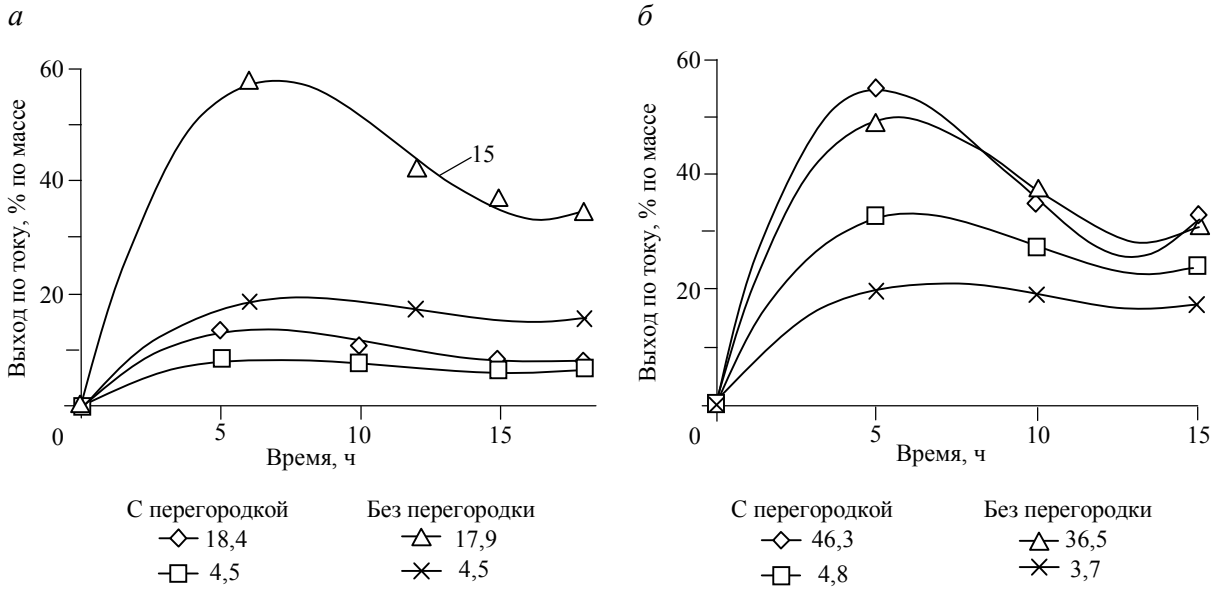


Рис.2. Зависимость выхода по току кобальта из сульфатно-хлоридного (*а*) и сульфатного растворов от времени и массового соотношения Co/Mn

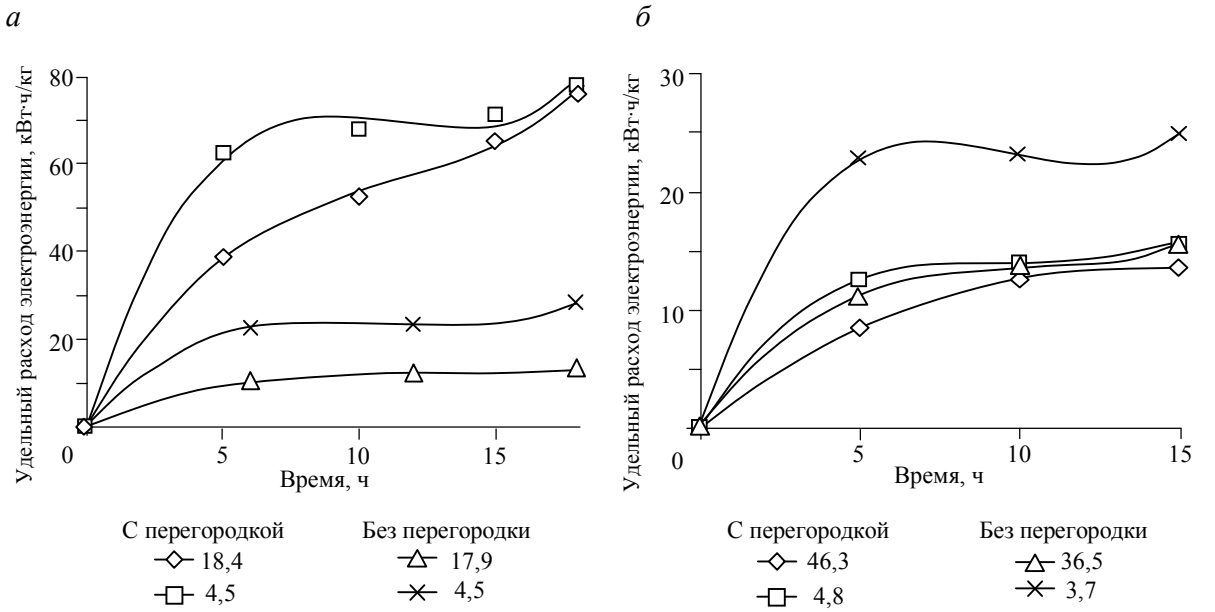
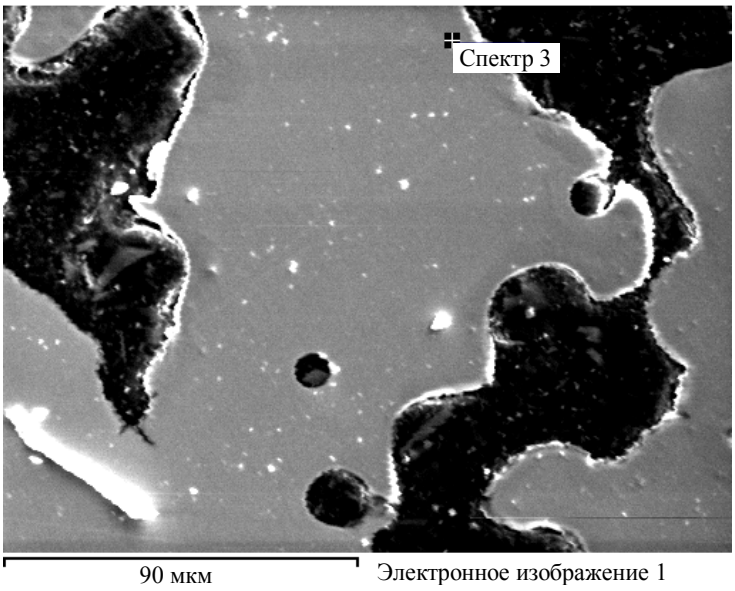
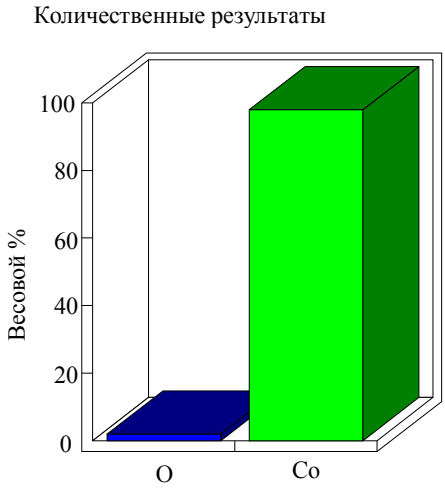
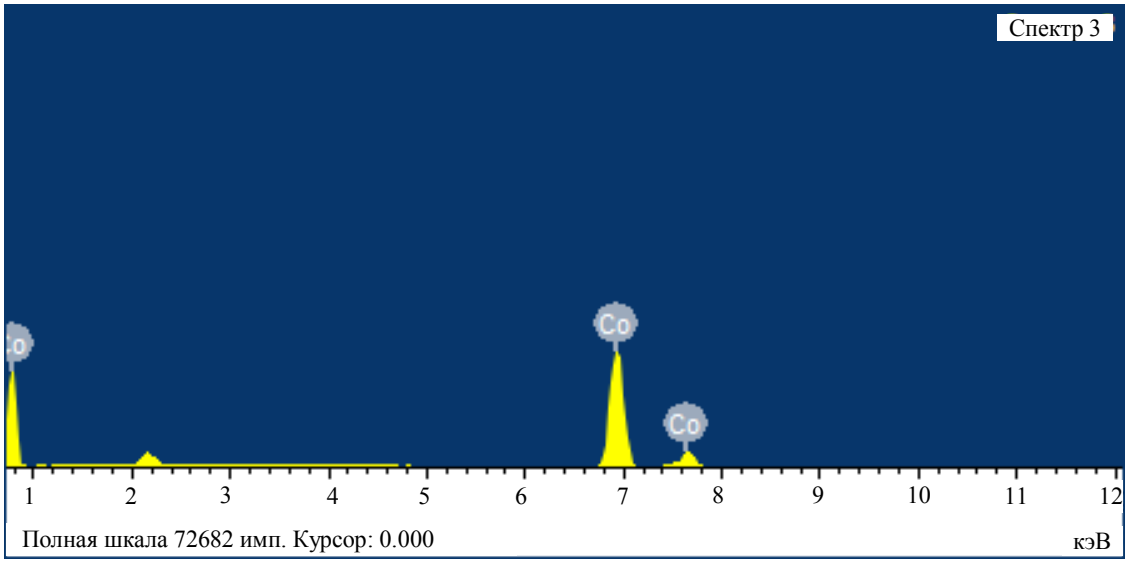


Рис.3. Зависимость удельного расхода электроэнергии от времени и массового соотношения Co/Mn: *а* – из сульфатно-хлоридного раствора; *б* – из сульфатного раствора

Co-катодный



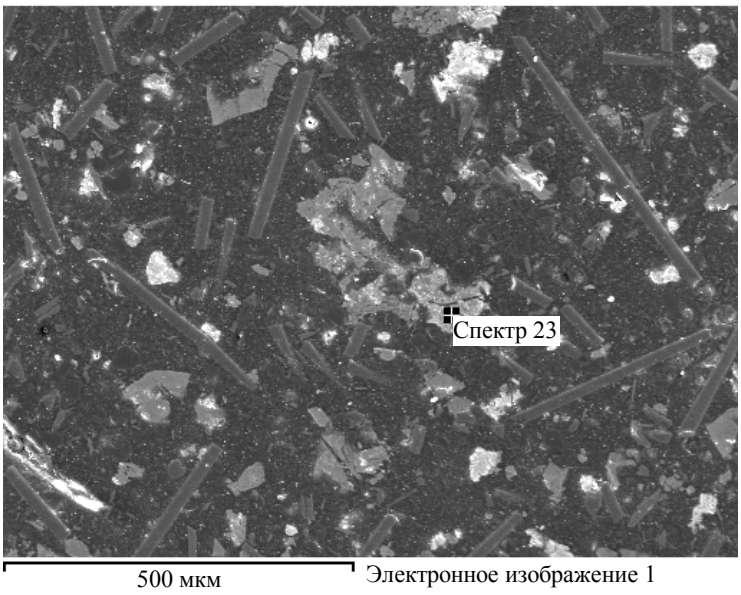




Спектр	Спектр 3
В статических условиях	Да
O	1,98
Co	98,02
Итого	100

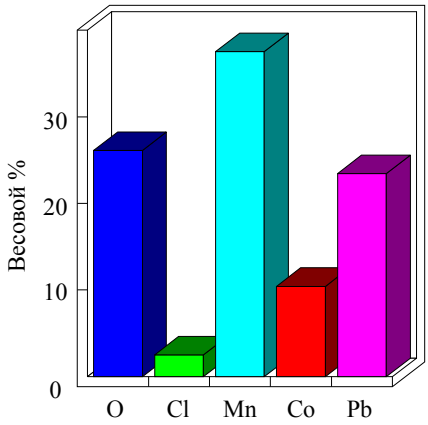
Рис.4. Рентгенофазовый анализ катодного кобальта, полученного из сульфатно-хлоридного раствора в электролизере с перегородкой

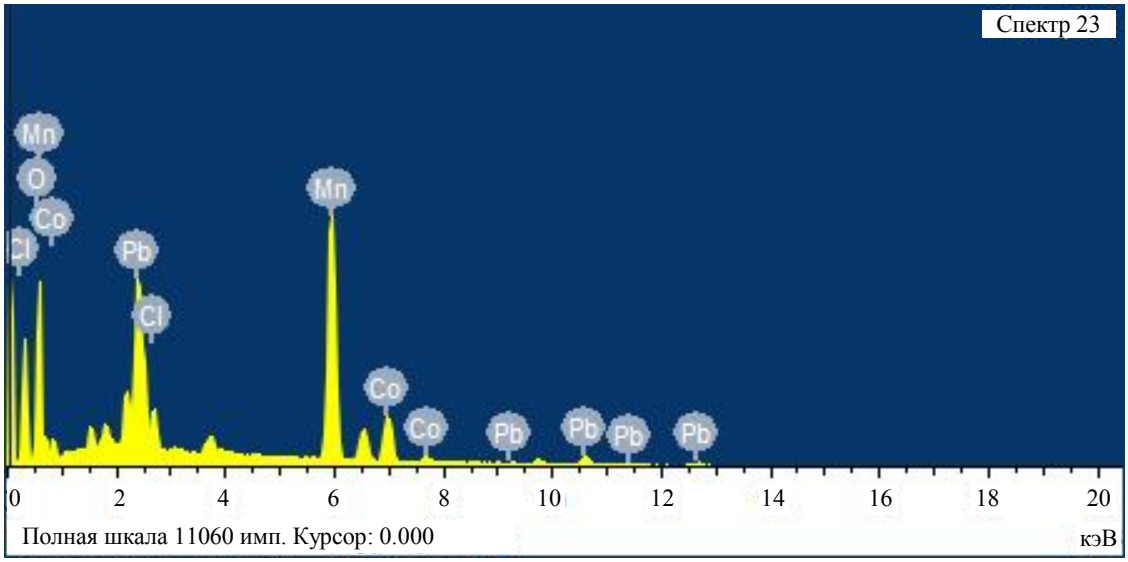
Анодный шлам



Электронное изображение 1

Количественные результаты





Спектр	Спектр 23
В статических условиях	Да
O	26,12
Cl	2,51
Mn	37,54
Co	10,41
Ag	–
Pb	23,43
Итого	100

Рис.5. Рентгенофазовый анализ анодного шлама, полученного из сульфатно-хлоридного раствора в электролизере с перегородкой

Из данных таблицы и рис.2 следует, что наибольший выход по току кобальта получен при небольшой концентрации марганца:

• из сульфатно-хлоридного раствора в электролизере без перегородки;

• из сульфатного раствора в электролизерах без перегородки и с перегородкой.

На рис.3 дана зависимость удельного расхода электроэнергии от времени и массового соотношения Co/Mn из электролизеров с перегородкой и без перегородки из сульфатно-хлоридного и сульфатного растворов.

Из данных таблицы и рис.3 следует, что наименьший удельный расход электроэнергии получен:

• из сульфатно-хлоридного раствора в электролизере без перегородки;

• из сульфатного раствора в электролизерах с перегородкой независимо от содержания марганца в растворе и в электролизерах без перегородки и небольшой концентрации марганца.

Таким образом, наличие в электролизере перегородки ухудшает показатели электроэкстракции из сульфатно-хлоридного раствора и в меньшей степени перегородка влияет на показатели электроэкстракции в сульфатном растворе. Вероятно, перегородка создает препятствие к прохождению ионов кобальта к катоду. Однако следует иметь в виду, что при накоплении кобальта на катоде, он отслаивается от него и перегородка необходима для удержания кобальта в катодном пространстве.

На рис.4 даны результаты рентгеноспектрального анализа катодного кобальта, полученного при экстракции с перегородкой на титановом катоде при силе тока 1А из сульфатно-хлоридного раствора. Видно, что кобальт не содержит примеси марганца, лишь слегка окислен с поверхности, обращенной к раствору.

Сдирка катода легче происходит при использовании титанового катода, чем алюминиевого. Следует также иметь в виду большую прочность и устойчивость против окисления титанового катода по сравнению с алюминиевым.

На рис.5 дан рентгеноспектральный анализ анодного шлама, полученного при экстракции с перегородкой и титановом катоде при силе тока 1А из сульфатно-хлоридного раствора. Видно, что анодный шлам содержит оксиды и соли кобальта, марганца, свинца и серебра. Установлено, что такие анодные шламы являются катализаторами окислительных процессов [3-5].

Выводы. Электроэкстракцию кобальта из водных растворов кобальта и марганца в статических условиях с использованием титанового катода следует осуществлять при малой концентрации марганца из сульфатно-хлоридного раствора без перегородки и из сульфатных растворов – как без перегородки, так и с перфорированной перегородкой, отделяющей в электролизере катодное и анодное пространство.

ЛИТЕРАТУРА

1. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С.Набойченко, Л.П.Ни, Я.М.Шеерсон, Л.В.Чугаев. Екатеринбург: Изд-во УГТУ. 2002. 612 с.

2. *Борбот В.Ф.* Новые процессы в металлургии никеля и кобальта / В.Ф.Борбот, И.Ю.Лещ. М.: Металлургия, 1976. 359 с.

3. *Вольдман Г.М.* Теория гидрометаллургических процессов / Г.М.Вольдман, А.Н.Зеликман. М.: Металлургия, 1993. 400 с.

4. *Воропанова Л.А.* Возможности электрохимического процесса очистки водных растворов кобальта от примеси марганца / Л.А.Воропанова, Л.П.Хоменко // Цветная металлургия. 2006. № 4. С.40-44.

5. Пат. 2212460 РФ. Электрохимический способ очистки водных растворов кобальта от марганца / Л.А.Воропанова, Л.П.Хоменко. Опубл.20.09.2003. Бюл. № 26.

6. Пат. 2198027 РФ. Катализатор окисления оксида углерода / Л.А.Воропанова, С.Н.Ханаев, Л.П. Хоменко. Опубл. 10.02.2003. Бюл. № 4.

7. Проблемы электролиза меди и никеля / Г.Н.Шиврин, Т.А.Головицкая, С.А.Илюшин, А.А.Колманов. Рязань: НП «Голос губернии», 2011. 352 с.

8. *Резник И.Д.* Кобальт / И.Д.Резник, С.И.Соболь, В.М.Худяков. М.: Машиностроение, 1995. Ч.2. 470 с.

9. *Худяков И.Ф.* Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов / И.Ф.Худяков, С.Э.Кляйн, Н.Г.Агеев. М.: Металлургия, 1993. 432 с.

REFERENCES

1. *Naboichenko S.S.*, *Ni L.P.*, *Sheerson Ya.M.*, *Chugaev L.V.* Avtoklavnaya gidrometallurgiya tsvetnykh metallov (*Autoclave hydrometallurgy of non-ferrous metals*). Ekaterinburg: Izd-vo UGTU. 2002, p.612.

2. *Borbot V.F.*, *Leshch I.Yu.* Novye protsessy v metallurgii nikelya i kobal'ta (*New processes in metallurgy of nickel and cobalt*). Moscow: Metallurgiya. 1976, p.359.

3. *Vol'dman G.M*, *Zelikman A.N*. Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov (*Theory of hydrometallurgical processes*). Moscow: Metallurgiya, 1993, p.400.

4. *Voropanova L.A.*, *Khomenko L.P.* Vozmozhnosti elektrokhimicheskogo protsessa ochistki vodnykh rastvorov kobal'ta ot primesi margantsa (*To electrochemical cleaning process of aqueous solutions of cobalt manganese impurities*). Tsvetnaya metallurgiya. 2006. N 4, p.40-44.

5. Pat. 2212460 RF. *Voropanova L.A.*, *Khomenko L.P.* Elektrokhimicheskii sposob ochistki vodnykh rastvorov kobal'ta ot margantsa (*Electrochemical method for treatment of aqueous solutions of cobalt manganese*). Publ. 20.09.2003 Bul. N 26.

6. Pat. 2198027 RF. *Voropanova L.A.*, *Khanaev S.N.*, *Khomenko L.P.* Katalizator okisleniya oksida ugleroda (*Carbon monoxide oxidation catalyst*). Publ. 10.02.2003. Bul. N 4.

7. *Shivrin G.N.*, *Golovitskaya T.A.*, *Ilyushin S.A.*, *Kolmanov A.A.* Problemy elektroliza medi i nikelya (*Problems of electrolysis copper and nickel*). Ryazan': NP «Golos gubernii», 2011, p.352.

8. *Reznik I.D.*, *Sobol' S.I.*, *Khudyakov V.M.* Kobal't (*Cobalt*). Moscow: Mashinostroenie, 1995. Part 2, p.470.

9. *Khudyakov I.F.*, *Klyain S.E.*, *Ageev N.G.* Metallurgiya medi, nikelya, soputstvuyushchikh elementov i proektirovanie tsekhov (*Metallurgy of copper, nickel, related items and design shops*). Moscow: Metallurgiya, 1993, p.432.

ELECTROEXTRACTION OF COBALT FROM SULFATE-CHLORIDE AND SULFATE SOLUTIONS OF COBALT AND MANGANESE IN STATIC CONDITIONS

L.P.KHOMENKO, *PhD in Engineering Sciences*, *Associate Professor*, *l.p.homenko@gmail.com*
L.A.VOROPANOVA, *Dr. of Engineering Sciences*, *Professor*, *lidia_metall@mail.ru*
North Caucasian Mining and Metallurgy Institute (*State Technological University*),
Vladikavkaz, Russia

The dependence of the results of electroextraction cobalt and manganese from aqueous solutions of their sulphate and chloride-sulfate solutions under static conditions was investigated. According to the results of current efficiency and specific energy consumption it has been found that the electrowinning of cobalt from aqueous solutions of cobalt and manganese in static conditions using a titanium cathode should be carried out at low concentration of manganese from sulphate-chloride solution without partitions and from sulphate solutions both without and with the perforated partitions separating the electrolytic cell into cathode and anode space.

Key words: cobalt, manganese, solution, cathode, anode, electroextraction, anode slime.