

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО КОБАЛЬТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКОЙ ПРОМЫШЛЕННОГО СЫРЬЯ *

Н. П. Федотьев

Ленинградский химико-технологический институт им. Ленсовета,
Лаборатория электрохимии

Значительная часть получаемого промышленностью кобальта должна выпускаться в металлическом виде. Применяющиеся до последнего времени химические способы очистки дают возможность получать окись кобальта, содержащую 1,5—2,0% Ni [1], а также небольшие количества Cu и Fe. При пирометаллургическом восстановлении кобальтовых окислов не исключена возможность дополнительного загрязнения металла серой, углеродом и железом; кроме того, в последнем случае неизбежен переход заметного количества кобальта в шлак.

Наряду с этим ряд производств предъявляют весьма высокие требования к чистоте металла. Естественно, что получение электролитического кобальта представляется поэтому весьма привлекательным.

Электролиз кобальто-никелевых растворов изучался рядом авторов [2] и был обстоятельно исследован нами [3]. При этом было показано, что наибольшее влияние на состав катодного осадка оказывает кислотность электролита.

Количество никеля в осадке с повышением кислотности резко уменьшается. Однако при этом следует считаться с значительным падением выходов по току. Сопоставляя эти обстоятельства, можно считать наиболее подходящей кислотность в пределах $\text{pH}=1-2$.

Возрастание общей концентрации $\text{Co} + \text{Ni}$ в растворе также оказывает благоприятное влияние на состав катодного осадка. Повышение катодной плотности тока связано с увеличением содержания никеля в осадке, но благоприятно сказывается на структуре осадков и на выходах по току. Можно рекомендовать D_k около 5 А/дм². Температура не оказывает существенного влияния на состав катодного осадка, но с ее повышением улучшается структура осадка и возрастают выходы по току. По этой причине температура электролита не должна быть ниже 50—60°.

В отношении возможности окислительных процессов на аноде, связанных с нежелательным в данном случае выпадением осадка $\text{Co}(\text{OH})_2$, установлено, что при $\text{pH}=1-1,5$ окисление происходит в ничтожной степени.

При электролизе раствора, содержавшего 47,5 г/л Co и 1,1 г/л Ni в виде сульфатов, при $D_k=5$ А/дм², температуре 50° и кислотности в пределах $\text{pH}=1,66-1,0$, был получен вполне удовлетворительный по виду катодный осадок (весом 108 г), причем выход по току составлял 61% и осадок Co содержал всего лишь 0,14% Ni. При электролизе был применен платиновый анод. Электролит не содержал никаких добавок, кроме основных компонентов: CoSO_4 и NiSO_4 .

* Работа проведена при участии С. В. Михайлова, Н. В. Березиной, Лопатинского.

Полученные результаты представляют несомненный практический интерес, но далеко еще недостаточный для технического использования. Для этой цели представлялось необходимым подобрать более доступный материал для анодов и разработать законченную схему операций, включающую в себя, кроме самого электролиза, также и приготовление электролита, очистку его и регенерацию отработанных растворов.

Про выборе схемы необходимо было прежде всего решить, является ли более целесообразным вести электролиз с нерастворимыми анодами или же применять растворимые аноды, т. е. вести рафинирование технического кобальта, полученного пирометаллургическим путем. Кобальт является весьма ценным металлом; поэтому, если исходить из применения растворимых кобальтовых анодов, то сразу же возникает затруднение в обеспечении электролитической установки надлежащим количеством металла при пуске: запас анодного металла в ваннах обыкновенно составляет 150—200% месячной производительности установки. Создание такого запаса равносильно временной остановке производства. Кроме того, как уже указывалось, восстановительная плавка окислов на аноды и переплавка анодного скрапа связаны с потерями кобальта в шлаках, футеровке и т. д.

По указанным причинам нам казалось более интересным исходить из схемы работы с нерастворимыми анодами. Связанное с этим увеличение расхода энергии для данного случая не имеет существенного значения, так как в общей стоимости всех процессов извлечения кобальта относительная стоимость энергии невелика.

Первой задачей, возникающей при осуществлении намеченной схемы, является выбор доступного и удовлетворительного по качеству нерастворимого анода. До последнего времени подходящего материала для этой цели предложено не было. Предстояло изучить этот вопрос экспериментально.

Выбор нерастворимых анодов

Графитовые аноды, с успехом применяемые в хлорном электролизе, в данном случае не пригодны. В сульфатных растворах графит заметно окисляется, и анод подвергается быстрому разрушению. По этой причине испытание графитовых анодов не представляло интереса.

В ряде случаев, в промышленном электролизе удовлетворительными по стойкости оказывались магнетитовые аноды (производство хлоратов [4], электролиз меди [5]). Хотя в СССР производство магнетитовых электродов не налажено и получение их ограничивается лабораторными опытами, нам казалось все же интересным произвести соответствующие испытания. Для этой цели мы располагали двумя образцами: одним импортным электродом Сименса и вторым — производства ГИПХ.

Испытание проводилось в электролите, содержавшем 48,0 г/л Со. Плотность тока на катоде была 5 А/дм², на аноде 6,75 А/дм², температура раствора 50°, количество электролита 330 мл.

Начальная кислотность была различной; за время электролиза она возрастала соответственно количеству выделившегося на катоде металла. Аноды перед испытанием шлифовались на корундовом круге и анодно прорабатывались в 2 н. НСl. Количество электричества бралось из расчета получения осадков, примерно, одинакового веса.

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Марка магнетитовых анодов	Начальная кислотность pH	Вес катодного осадка, г	Выход по току %	Содержание железа в катодде, %
1	ГИПХ	6,07	1,99	46,8	0,17
2	"	1,48	1,85	32,8	0,54
3	"	1,07	1,59	20,5	1,65
4	"	0,79	1,48	12,6	2,77
5	Сименс	1,07	1,63	21,0	1,58

Результаты испытаний сведены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что с повышением начальной кислотности возрастает содержание железа в катодном осадке. При одинаковой начальной кислотности поведение анодов ГИПХ и Сименса, примерно, одинаково. Загрязнение катодов железом столь значительно, что применение магнетитовых анодов в обычных условиях оказывается недопустимым.

Во многих процессах электрометаллургии (электролиз цинка, меди) находят применение нерастворимые аноды из свинца или его сплавов. При электролизе никеля, имеющего много общего с кобальтом, свинец в аппаратуре не допускается. Имеются указания на переход свинца в никелевый осадок при употреблении свинцовых анодов [6]. С другой стороны, имеются указания на повышение стойкости свинцовых анодов в присутствии кобальтовых солей (вследствие закупоривания пор образующимся $\text{Co}(\text{OH})_2$ [7]. Кроме того, кислотность кобальтовых растворов выше, чем никелевых; наконец, введения хлоридов (увеличивающих растворимость свинца) в кобальтовый электролит не требуется. По обсуждении всех этих обстоятельств мы сочли целесообразным испытать свинцовые аноды.

Состав электролита, плотность тока и температура были в этой серии опытов те же, что и при работе с магнетитовыми анодами. Результаты опытов приводятся в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Кислотность электролита		Примесь свинца в катодде %	Вес осадка, г	Выход по току, %
	начальная рН	конечная рН			
	Свинец прокатанный				
1	6,07	0,89	0,18	2,18	48,0
2	0,79	—	0,50	1,52	13,8
	Свинцовый сплав с 1% Ag, литой				
3	6,07	0,92	1,84	2,17	48,7
4	0,79	0,6	1,74	1,72	14,1
	Свинцовый сплав с 4% Ag, прокованный				
5	6,07	0,9	0,16	1,99	46,1
6	0,79	0,52	0,71	1,64	14,6
	Свинцовый сплав с 8% Sb, прокованный				
7	6,07	0,89	0,36	1,99	46,1
8	0,79	0,51	0,28	1,66	14,7

Эти данные показывают, что наименьшее количество свинца в катодном осадке найдено при употреблении свинцово-сурьмянистых

анодов. Однако даже и в этом случае содержание свинца во много раз превышает допустимые нормы (допускается примесь 0,003% Pb).

В дальнейшем было приступлено к изучению поведения кремнистых сплавов. Медно-кремниевые аноды под названием „Chillex“ успешно употребляются в электролизе меди, где они вытеснили магнетитовые аноды [5]. Железо-кремниевые аноды довольно удовлетворительно ведут себя в растворах серной кислоты [8]; они применялись при электролитической очистке воды [9]. Нами были проверены сплавы $\text{Ni} + \text{Si}$, $\text{Co} + \text{Si}$ и $\text{Fe} + \text{Si}$. Для приготовления сплавов были взяты высокопроцентный силикоалюминий, содержащий 97,5% Si, железо „Армко“, электролитный никель и кобальт в форме ронделей.

Отливка производилась из высокочастотной печи. Отлитые аноды имели форму стержней диаметром 8—9 мм и длиной около 120 мм. Были приготовлены сплавы: $\text{Fe} + 16,5\% \text{ Si}$, $\text{Ni} + 20,1\% \text{ Si}$, $\text{Co} + 14\% \text{ Si}$ и $\text{Co} + 23\% \text{ Si}$.

При составлении сплавов имелось в виду известное правило Таммана о дозировке легирующих компонентов в количествах, кратных $\frac{1}{8}$ атомных отношений. С этой точки зрения отлитый железо-кремниевый сплав содержал немного более $\frac{2}{8}$ кремния (25% атомных), никелево-кремниевый сплав содержал кремний в количестве, промежуточном между $\frac{2}{8}$ и $\frac{3}{8}$. Из кобальто-кремниевых сплавов один отвечал $\frac{2}{8}$, а второй $\frac{3}{8}$ кремния. Следует отметить, что правило Таммана предусматривает однофазную структуру сплава (твердый раствор); в нашем случае этому требованию отвечал лишь железо-кремниевый сплав.

Испытание анодов проводилось в чистом растворе сульфата кобальта с концентрацией 50 г/л Co, при температуре 50° и анодной плотности тока 5 А/дм². Начальная кислотность отвечала $\text{pH} = 5,5$ —6,0, конечная $\text{pH} = 1,5$ —1,8. Опыты показали, что при указанных условиях растворимость железо-кремниевоего сплава составляет 0,015—0,022 г на 1 амп.-час. Для никель-кремниевоего анода растворимость выше и колеблется в пределах 0,02—0,04 г/амп.-час.

Кобальто-кремниевый сплав с 14% Si показал растворимость того же порядка, как и никель-кремниевый. Что же касается кобальто-вого сплава с 23% Si, то он оказался наиболее стойким: растворимость его не превышала 0,005—0,01 г/амп.-час.

К сожалению, кобальтовые аноды с 23% Si отличаются большой хрупкостью, что весьма затрудняет их применение. Учитывая возможное присутствие в кобальтовом сырье неотмытых хлоридов, мы дополнили испытание анодов электролизом в растворе, содержавшем 50 г/л $\text{Co} + 5 \text{ г/л NaCl}$; заметного изменения стойкости анодов при этом не обнаружилось. Из сопоставления результатов исследования различных анодов, полученных в этой части работы, можно сделать следующий вывод: свинцовые аноды (а также аноды из свинцовых сплавов) должны быть категорически отвергнуты, как вызывающие недопустимое загрязнение катода свинцом. Предложить какую-либо операцию очистки раствора от свинца едва ли возможно. Магнетитовые аноды вызывают заметное загрязнение катода железом и потому применение их требует непрерывной очистки раствора. В дальнейшем будет показано, что использование специальной схемы работы с непрерывной очисткой растворов, позволило бы и с магнетитовыми анодами получить безукоризненный по чистоте катодный металл; однако применение такой усложненной схемы делает употребление магнетитовых анодов нецелесообразным, так как в этом случае они могут быть заменены более дешевыми и доступными анодами.

Из изучавшихся кремниевых сплавов кобальто-кремниевый является безукоризненным с точки зрения качества получающегося катодного металла. В этом случае электролит не загрязняется никакими вредными примесями. К сожалению, кобальто-кремниевые аноды дороги вследствие высокого содержания кобальта.

Никель-кремниевые аноды отличаются довольно значительной стойкостью и позволяют довольно длительное время получать катодный металл удовлетворительного качества. Однако, по мере накопления Ni в растворе, переход его в катодный осадок возрастает.

При общей концентрации $\text{Co} + \text{Ni}$ 50 г/л³ и отношении $\frac{\text{Co}}{\text{Ni}} = 10$ в катодном осадке содержание Ni достигает 1% (при вышеприведенных оптимальных условиях электролиза). В соответствии с растворимостью никель-кремниевого анода (0,02—0,04 г/амп.час) при длительном электролизе кобальтового раствора (без очистки от Ni) установится равновесие, при котором катодный металл будет содержать 3—6% Ni.

Очистка кобальтовых растворов от Ni является операцией дорогой и относительно сложной. С этой точки зрения применение анодов, загрязняющих раствор никелем, нежелательно.

Что касается железо-кремниевых анодов, то на первый взгляд они должны были бы быть отвергнуты, так как загрязнение раствора железом при их применении происходит в большей степени, чем при магнетитовых анодах.

Однако при более детальном исследовании вопроса представилось возможным изменить схему электролиза таким образом, что применение железо-кремниевых анодов оказалось весьма удобным.

Вследствие высокого окислительного потенциала на аноде (1,6—1,7 V), все железо, переходящее в раствор, находится в нем в форме Fe^{+++} . При нейтрализации такого раствора происходит быстрое и полное выпадение железа в форме $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Таким образом очистка раствора не представляет затруднений.

Остается только предотвратить переход железа в катодный осадок во время электролиза (при $\text{pH} = 1,5\text{--}2,0$). Эта задача решается также весьма просто, если окружить катод диафрагмой, в которую подается непрерывный ток регенерированного, освобожденного от железа раствора. Скорость фильтрования раствора сквозь поры диафрагмы должна быть больше скорости Fe^{+++} ионов, мигрирующих в противоположном направлении*. Проверочные опыты с железо-кремниевыми анодами показали, что при температуре 50—60° $D_K = D_A = 5 \text{ А/дм}^2$ и при разности концентрации подаваемого в катодную диафрагму свежего и вытекающего из электролизера отработанного растворов в 50—35 = 15 г/л Со получают катодные осадки, содержащие лишь следы железа.

В то же время указанная разность концентраций обеспечивает pH отработанного электролита около 1,5 и отвечает, таким образом, оптимальным условиям электролиза кобальто-никелевых растворов. Выход по току в этих опытах был получен около 70% при напряжении 4,5—5,0 V.

Принимая во внимание благоприятные результаты проверочных опытов, а также доступность и невысокую стоимость железо-кремниевых анодов, следует признать эти аноды наиболее подходящими для электролиза кобальта.

* 16. VII. 1941 г Бюро по делам изобретений НКЦИМ вынесло решение о выдаче нам авторского свидетельства по нашей заявке № 40551 на описанный прием электролиза кобальта.

Второй важной задачей в осуществлении намеченной схемы явилось разрешение вопросов приготовления и регенерации электролита; эти вопросы также были подвергнуты экспериментальному изучению.

Приготовление и очистка электролита

В качестве исходного сырья мы располагали техническими продуктами, представлявшими собой смесь гидратов окисей (черных гидратов) Co и Ni.

Материал этот был получен нами во влажном состоянии; состав его оказался следующим *:

	В %
Co —	22,8
Ni —	3,9
Fe —	0,25
Cu —	следы
Влажность —	49,3

Черные гидраты Ni и, в особенности, Co плохо растворяются в разбавленной серной кислоте. Таким образом, попытка нейтрализовать отработанный электролит с незначительной кислотностью (20—25 г/л H_2SO_4) непосредственно черными гидратами оказалась безуспешной. Для того, чтобы растворить черные гидраты в разбавленной серной кислоте, необходимо применять какой-либо восстановитель. В качестве такового можно применять соляную кислоту или ее соли; однако остающиеся при этом хлориды нежелательны при работе с нерастворимыми анодами. Более подходящим для наших условий является SO_2 , в присутствии которого растворение черных гидратов происходит весьма легко даже в разбавленных растворах H_2SO_4 . В лабораторных условиях более удобным оказалось заменить SO_2 сульфитом натрия, который вводится непосредственно в реакционную смесь. Процесс растворения должен протекать при этом по уравнению: $2Co(OH)_2 + 2H_2SO_4 + Na_2SO_3 = 2CoSO_4 + Na_2SO_4 + 5H_2O$.

В действительности оказалось возможным применять меньшие количества сульфита, что, вероятно, связано с нахождением части кобальта в закисной форме (возможно также влияние небольших количеств хлоридов, всегда присутствующих в черных гидратах).

Наиболее подходящими условиями для растворения оказались: применение 20%-ного раствора H_2SO_4 в стехиометрическом количестве и добавка 60% от стехиометрического количества сульфита. Применяя концентрированную H_2SO_4 , можно сократить количество сульфита до 25%; однако при этом приходилось для полного растворения гидратов брать полуторный избыток H_2SO_4 . В 10%-ном растворе H_2SO_4 реакция сильно замедляется. Во всех опытах растворение велось при 90—100°. Количество сульфита рассчитывалось, исходя лишь из содержания в навеске кобальта. В оптимальных условиях навеска черных гидратов в 50 г растворялась полностью в течение 3—4 мин.

Нами было проверено также растворение черных гидратов в концентрированной серной кислоте без каких-либо добавок, но при более сильном нагреве.

* Приведенный анализ соответствует промежуточному продукту. Путем дальнейшей заводской переработки количество Ni понижается до 0,4—0,5%.

Обработка проводилась в фарфоровой чашке на песчаной бане. Тщательно смешанная масса из черных гидратов и теоретического количества концентрированной серной кислоты постепенно нагревалась при непрерывном помешивании. К концу процесса первоначально влажная черная масса превращалась в тонкий порошок безводных сульфатов чисто розового цвета (что и служит признаком полного превращения гидратов).

При навеске в 750 г и температуре в реакционной массе 300—350°, продолжительность обработки составляет, примерно, 15 часов. Техническое оформление этого способа является в аппаратурном отношении более сложным, но зато дает концентрированный продукт, не требует расхода сульфита.

Для приготовления электролита можно с одинаковым успехом пользоваться любым из указанных методов, но при этом следует помнить, что в случае растворения с добавкой сульфита получаемый раствор будет содержать известное количество сульфата натрия.

Так как накопление Na_2SO_4 в электролите может иметь место и благодаря другим операциям*, то нами было проведено несколько опытов для выяснения влияния Na_2SO_4 на электролиз кобальто-никелевых растворов. Исходный электролит содержал 33,5 г/л Со и 6,5 г/л Ni; кроме того, добавлялось различное количество Na_2SO_4 .

Электролиз велся при $D_K = 5 \text{ А/дм}^2$ и температуре 50°. Аноды были из кобальто-кремниевого сплава. Основные результаты приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Концентрация Na_2SO_4 в г/л	—	30,0	51,5	70,0	103,0
Выход по току в %	58,2	63,4	60,8	53,9	50,6
Содержание Ni в катодном осадке в %	2,28	2,35	1,78	1,85	2,03
Начальное и конечное значение электролита	1,5—0,96	1,84—1,11	1,84—0,97	1,97—0,96	2,04—1,13
Начальное и конечное напряжение на ванне в В	5,0—4,0	4,2—3,9	4,1—3,8	4,1—3,6	3,9—3,5

Из таблицы видно, что даже значительная добавка Na_2SO_4 не оказывает существенного влияния на катодный процесс. При высоких концентрациях Na_2SO_4 несколько падает выход по току. Напряжение на ванне, благодаря увеличению электропроводности с увеличением концентрации Na_2SO_4 в ванне, уменьшается. Структура осадков немного улучшается. Данные о растворимости системы $\text{CoSO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ приведены в работе Коппеля [10].

Приготовленный из технических черных гидратов раствор содержит, кроме кобальта, также и все примеси, находящиеся в исходном продукте: Ni, Fe и следы Cu.

Для получения качественного катодного кобальта раствор необходимо подвергнуть очистке.

Для удаления Cu можно, по аналогии с электролизом Ni, применить выделение ее в металлическом виде кобальтовым порошком или же осадить в виде Cu_2S сернистым натрием. При малых количествах меди очистку нецелесообразно вести фракционно, так как при дальнейшей очистке раствора от железа осаждается и медь.

* Применяющийся для нейтрализации электролита основной карбонат Со может содержать неотмытые Na_2SO_4 и Na_2CO_3 .

Очистка раствора от железа сводится к нейтрализации. Все железо, находящееся в окисной форме, подвергается при этом гидролизу и выпадает в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Нейтрализацию удобнее всего вести основной углекислой солью кобальта $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получаемой осаждением порции очищаемого раствора кальцинированной содой [11]. Полученный при этом осадок розового цвета тщательно промывается водой для удаления сульфата натрия и избытка соды. Промытый осадок добавляется к очищаемому раствору с таким расчетом, чтобы pH установилось около 6,0—6,5 (для этого необходим некоторый избыток основного карбоната). После такой обработки раствор практически свободен от железа и меди.

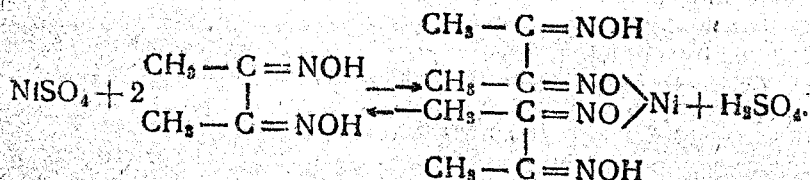
Из нежелательных примесей в растворе остается никель. При соблюдении надлежащих условий электролиза (см. начало настоящей статьи) можно выделять чистый кобальт при довольно значительном содержании никеля в электролите. Но постепенно при длительной работе никель накапливается и начинает в заметных количествах переходить в катодный осадок. Следовательно, чтобы обеспечить сколь угодно длительное получение чистого кобальта, необходимо периодически удалять накапливающийся никель.

Эта задача представляет значительную трудность, так как требуется, чтобы реактив, применяющийся для удаления никеля, не ухудшал условий электролиза. До настоящего времени для осаждения никеля в присутствии кобальта применяется только диметилглиоксим.

Проведенная нами обработка кобальто-никелевого электролита 50%-ным избытком спиртового раствора диметилглиоксима не дала благоприятных результатов. Помимо того, что такой способ связан с весьма значительной затратой спирта, регенерировать который в производственных условиях едва ли возможно, главным затруднением является резкое ухудшение катодного осадка. Последний теряет металлический вид, становится почти черным и разрывается на лепестки. Электролит окрашивается в бурый цвет.

Наращивание толстых осадков при этих условиях становится невозможным. Причиной неудовлетворительного хода электролиза является, очевидно, наличие растворимого в спирте комплекса кобальта с диметилглиоксимом [12], адсорбирующегося катодным осадком; возможно, что сказывается также влияние спирта. Воспользовавшись указаниями Л. Чугаева, мы осадили никель твердым диметилглиоксимом, суспендируемым в растворе при помощи мешалки. Для определения минимального количества диметилглиоксима, необходимого для осаждения никеля, был взят раствор, содержащий 3,29 г/л Ni и 50,0 г/л Co. Осаждение велось при температуре 60—70° и продолжительности перемешивания в 40 мин.

Как известно, при взаимодействии диметилглиоксима с солями никеля освобождается кислота:



Так как эта реакция обратима, то для большей полноты осаждения выделяющаяся кислота нейтрализовалась содой. Во всех опытах мы брали 105 мл раствора, содержавшего 0,346 г Ni. Результаты опытов даны в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

№ опыта	Количество диметилглиоксима (в % от теории)	рН после осаждения	Количество осажженного Ni	
			г	%
1	50	5,8	0,190	55
2	100	5,0	0,306	88,5
3	100	3,2	0,260	75,5
4	125	5,2	0,335	97,0
5	150	5,7	0,340	98,3

Из приведенных данных видно, что почти полное удаление Ni достигается уже при 25%-ном избытке диметилглиоксима. Небольшой остаток Ni в растворе не представляет вреда для осаждения чистого кобальта. Из сравнения опытов 2 и 3 видна необходимость нейтрализации раствора при осаждении.

Освобожденные от Ni растворы были подвергнуты электролизу в оптимальных условиях (см. выше). Выходы по току оказались нормальными, внешний вид катода вполне удовлетворительным, бархатистым, с металлическим блеском. На некоторых осадках были обнаружены небольшие трещины. Полагая, что тенденция к растрескиванию катодных осадков связана с наличием органических веществ, остающихся в растворе, мы применили дополнительную обработку растворов активированным углем.

К порции раствора после осаждения Ni добавлялось 20—30 г/л активированного угля. Раствор нагревался до 50—60° и энергично размешивался мешалкой в течение 25—30 мин. При электролизе обработанных активированным углем растворов растрескивания катодов более не наблюдалось. Таким образом, соблюдая указанные выше условия, можно вполне успешно очищать растворы от Ni.

Затруднением к использованию этого способа может явиться значительный расход диметилглиоксима *. Количество диметилглиоксима, потребное (при 25%-ном избытке) для осаждения 1 кг Ni, составляет $3,94 \cdot 1,25 = 4,92$ кг. Основываясь на обратимости вышеприведенной реакции образования диметилглиоксима никеля, мы предприняли опыты по его регенерации.

С этой целью отфильтрованный и промытый холодной водой красный осадок никельдиметилглиоксима подвергался обработке раствором H_2SO_4 . В этих условиях равновесие сдвигается в обратную сторону; никель переходит в форме $NiSO_4$ в раствор, осадок постепенно обесцвечивается и дает пригодный для повторного использования свободный диметилглиоксим.

Обработка серной кислотой ведется при 70—80° (на холоду реакция сильно замедляется). Количество H_2SO_4 составляет 110% от теоретического. Продолжительность обработки около 1 часа; конец

ТАБЛИЦА 5

№ опыта	Конденсация H_2SO_4 %	Навеска никель-диметилглиоксима г	Содержание в навеске		Получено от регенерации			
			диметилглиоксима г	никеля г	диметилглиоксима		никеля	
					г	%	г	%
1	20	1,5	1,195	0,305	1,170	97,7	0,276	90,6
2	10	.	.	.	1,169	97,6	0,262	85,9
3	2,5	.	.	.	1,107	92,5	0,255	84,0

* Стоимость диметилглиоксима около 80 руб. за 1 кг.

обработки можно определить по обесцвечиванию осадка. После этого масса охлаждается, разбавляется водой и промывается на фильтре. Влияние концентрации H_2SO_4 было проверено в нескольких ориентировочных опытах, результаты которых помещены в табл. 5.

Как видно из приведенных данных, употребление сильно разбавленных растворов H_2SO_4 нежелательно. Применение 20%-ной H_2SO_4 также неудобно, так как при этом получается слишком густая масса. Избыток H_2SO_4 во всех опытах составлял 10%, температура была 70—80°. При повторении обработки с большими навесками нам удалось проводить регенерацию с устойчивым выходом около 80%. Полученный регенерированный продукт обычно окрашен в слабозеленый цвет; применение его для очистки электролита дает вполне хорошие результаты. Некоторая часть диметилглиоксима переходит в фильтрат с $NiSO_4$ (откуда при нейтрализации снова выпадает красный осадок диметилглиоксима никеля); некоторое же количество диметилглиоксима подвергается разложению. По указаниям Вагенманна [13] при этом образуются гидроксиламин и дикетон.

Учитывая регенерацию диметилглиоксима, мы видим, что расход его на осаждение 1 кг Ni снижается до $4,92 - (4,92 \cdot 0,8) = 0,99$ кг. Если при электролитическом получении чистого кобальта исходить из гипохлоритного эквивалента второго осаждения, в котором на 1 кг Co приходится 0,020 кг Ni , то расход диметилглиоксима, необходимого для получения 1 кг чистого Co , составит, примерно, 20 г.

Учитывая, что кобальт является весьма ценным металлом и стоимость его во много раз выше стоимости никеля, мы полагаем, что применение диметилглиоксима для производственного процесса рафинирования кобальта вполне реально.

Конечной задачей, подлежащей решению, являлся выбор схемы электролиза, и в этом направлении нами был поставлен ряд экспериментов.

Схема электролиза

При длительном электролизе растворов сульфата кобальта с нерастворимыми анодами необходимо по мере хода процесса пополнять убыль кобальта в растворе и нейтрализовать освобождающуюся кислоту. Поскольку исходным сырьем в нашем случае является гидрат окиси кобальта (черный гидрат), постольку является весьма заманчивым его непосредственное использование для этой цели. Однако по причинам, уже указанным выше, такой вариант работы не может быть реализован. Регенерация электролита весьма легко достигается добавкой основного карбоната кобальта. Кроме того, кислый электролит можно нейтрализовать углекислым кальцием (мелом)* с последующим упариванием раствора для повышения концентрации кобальта (или донасыщением его твердым сульфатом кобальта). Однако такой метод работы менее удобен.

Нейтрализация и донасыщение электролита могут производиться непосредственно в самом электролизере, но это очень осложняет работу, так как регулировать состав раствора при этом крайне трудно. Кроме того, выбор ферросилиция как анодного материала требует применения проточного электролита. При таких условиях удобнее регенерацию производить за пределами электролизера, в отдельном реакторе.

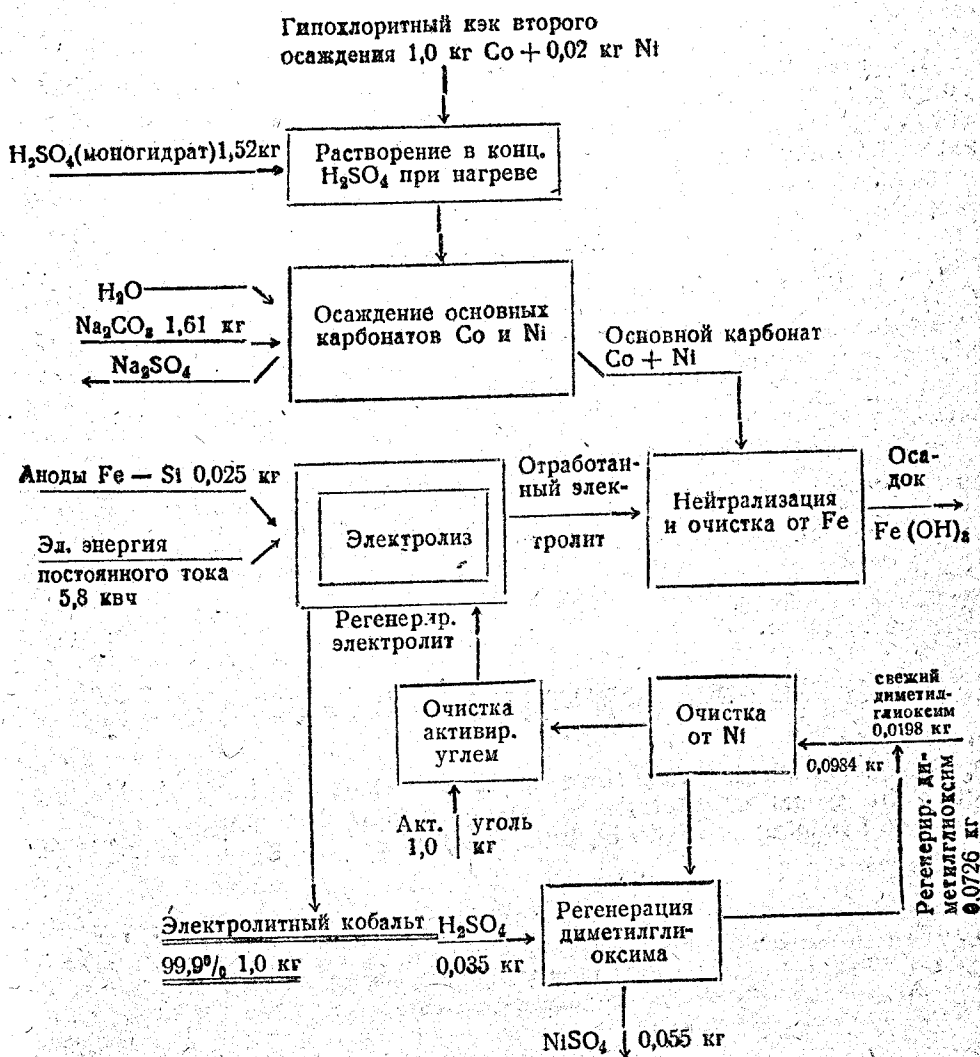
Для проверки разработанной схемы электролиза был проведен укрупненный лабораторный опыт. Электролиз проводился в прямо-

* Такой метод работы применительно к электролизу Ni описан Монсалиусом [14].

угольном стеклянном сосуде емкостью около 4 л. Аноды представляли собой две гребенки, каждая из 5 ферросилициевых стержней диаметром 12 мм и длиной около 180 мм.

Головки стержней были соединены заливкой в поперечный свинцовый брусок. Между двумя анодами-гребенками был помещен катод из тонкого листа электролитического кобальта (полученного в кратковременном предварительном электролизе) с двухсторонней рабочей площадью в 4,0 дм². Катодная диафрагма представляла собой мешок из плотной хлопчатобумажной ткани с каркасом из стеклянных трубок. Средняя сила тока была 22,0 А, что давало $D_K = 5,5$ А/дм², среднее напряжение равнялось 4,2 В при расстоянии между катодом и анодом около 7 см. Температура электролита поддерживалась в пределах 50—55°. В катодное пространство непрерывно

СХЕМА ЭЛЕКТРОЛИЗА КОБАЛЬТА



подавался очищенный электролит, содержащий 48,4 г/л Со при рН=5,5—6,0. Скорость подачи раствора составляла около 2 л в час и регулировалась в соответствии с рН вытекающего, обрабо-

танного электролита, который в среднем равнялся 1,2*. Оработанный электролит подвергался нейтрализации основным карбонатом Со, содержащим (на сухую навеску) 48,01% Со и 7,00% Ni, при влажности в 74%. Нейтрализация производилась при 60—70°. После отделения выпавшего осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и избыточного количества основного карбоната кобальта производилось отделение Ni диметилглиоксимом. Затем раствор обрабатывался активированным углем и вновь подавался на электролиз.

Опыт продолжался 34 часа; за это время был получен осадок электролитического кобальта весом 533,9 г, при выходе по току в 65,8%. Катод имел ровную бархатистую поверхность с незначительным количеством дендритов по краям. Содержание Fe в катode оказалось равным 0,02% и Ni—0,05%.

На основании проведенных в настоящей работе опытов представлена предлагаемая нами схема всех операций электролитического рафинирования кобальта**.

Резюме

В статье приведены результаты исследований автора в области получения кобальта путем электролиза; рассмотрению подвергнуты вопросы, наиболее важные с точки зрения реализации процесса электролитического рафинирования кобальта в промышленных масштабах.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Плетнев. Цветные металлы, вып. 8 (1939). — 2. Fink a. Lah. Trans. Am. Electrochem. Soc., 58, 373 (1930); Jong a. Gruld. Trans. Am. Electrochem. Soc., 69, 584 (1936); Jong a. Egerman. Trans. Am. Electrochem. Soc., 72, 447 (1937); Плетнев и Кузнецова, Цветные металлы, вып. 11 (1940). — 3. Н. Федотьев и С. Михайлов. Труды ЛХТИ, вып. 11 (1940). — 4. П. Федотьев. Химико-технологические очерки, стр. 50 (1930). — 5. П. Федотьев. Электролиз в металлургии, ОНТИ, стр. 71 (1933). — 6. Oseard, Galvano. 79, 19 (1938). — 7. Rey. Trans. Am. Electrochem. Soc., 73, 315 (1938). — 8. Morral a. Bray. Trans. Am. Electrochem. Soc., 75, 427 (1939). — 9. В. Стендери Л. Липкович. ЛХТИ, дипломная работа (1937). — 10. Коррел, Z. phys. Ch., 52, 395 (1905). — 11. Gmelin's Handb. d. anorg. Ch., Kobalt, T. A., 349 (1932). — 12. Л. Чугаев. ЖРФХО, 41 (вып. 3), 191 (1909). — 13. Wagenmann. Ferrum, 12, 126 (1914/15). — 14. Monsellius. Nevv. chim. Acta, 22, 935 (1939).

Поступило в редакцию
в январе 1942 г.

OBTAINING PURE COBALT BY MEANE OF ELECTROLYSIS

By N. Fedotiev

The paper deals with some most importans questions of obtaining cobalt by means of electrolysis having in view the realization of the process of refining cobalt to be brought about on a larger industrial scale.

* Скорость циркуляции может быть подсчитана по формуле: $S = \frac{a}{c - c_1}$, где a — количество граммов Са, выделяющихся в 1 час при выбранных условиях, а $c - c_1$ — заданные концентрации Со в питающем и оработанном растворах.

** На схему рафинирования кобальта подана авторская заявка (№ 40550 на имя Н. Федотьева и С. Михайлова).