

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ОКСАЛАТА КОБАЛЬТА

OPTIMIZATION OF PARAMETERS OF COBALT OXALATE DEPRIVATION

В.К. Шелег¹, А.С. Ковчур^{2*}, С.М. Денисенко³

¹ Белорусский национальный технический университет

² Витебский государственный технологический университет

³ ООО «ТрейдСервисГрупп»

УДК 621.762

V. Sheleg¹, A. Kovchur^{2*}, S. Dzianisenka³

¹ Belarusian National Technical University

² Vitebsk State Technological University

³ LLC «TradeServiceGroup»

РЕФЕРАТ

ТЕХНОГЕННЫЙ ПРОДУКТ, ОПТИМИЗАЦИЯ, МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, ОСАЖДЕНИЕ, ПОРОШОК, КОБАЛЬТ

В данной статье производится поиск оптимальных параметров процесса осаждения оксалата кобальта из частично подготовленных кобальтосодержащих материалов гальванических техногенных продуктов. Проведена статистическая обработка полученных данных эксперимента, предложена модель зависимости массы осажденного оксалата кобальта от концентрации и объема раствора щавелевой кислоты и выполнена графическая интерпретация данных. Проведена оптимизация параметров осаждения для получения максимального выхода оксалата кобальта с наибольшей скоростью. Установлено, что наибольшее количество оксалата кобальта, составляющее около 0,54 г, осаждается при использовании 29 мл раствора щавелевой кислоты с концентрацией 35 г/л. Выявлено, что для практически полного осаждения оксалата кобальта необходимо на 0,2 г Co^{2+} добавлять 1,0 г щавелевой кислоты или в мольном соотношении на 1 моль соли кобальта 2,5 моль щавелевой кислоты.

ABSTRACT

TECHNOGENIC PRODUCTS, OPTIMIZATION, MATHEMATICAL MODEL, DEPOSITION, POWDER, COBALT

In this article we search for optimal parameters for the deposition of cobalt oxalate from partially prepared cobalt-containing materials of galvanic technogenic products. The obtained experimental data were processed, a model of the dependence of the cobalt oxalate weight on the concentration and volume of the oxalic acid solution was proposed, and a graphic interpretation of the data was performed. Optimum deposition parameters were optimized to obtain the maximum yield of cobalt oxalate at the highest rate. It was found that the greatest amount of cobalt oxalate, about 0,54 g, is deposited using 29 ml of a solution of oxalic acid with a concentration of 35 g/l. It was found that for practically complete precipitation of cobalt oxalate, it is necessary to add 1,0 g of oxalic acid to 0,2 g of Co^{2+} or, in a molar ratio of 1 mole of cobalt salt, 2,5 moles of oxalic acid.

В настоящее время комплексный и интегрированный характер промышленного производства, включающий в себя гальванические технологические процессы, предъявляет особые требования к современному экологическому

мониторингу. Последний состоит из мониторинга окружающей среды (мониторинг воздуха, шума, качества воды, почвы), менеджмента энергоресурсов, водопотребления отходов и стоков. Поэтому концепции экологической безопасно-

* E-mail: askovch@tut.by (A. Kovchur)

сти базируется сегодня на квалифицированном, хорошо обученном персонале, современных технологиях переработки отходов или техногенных продуктов с наивысшими стандартами безопасности одинаковыми для всех стран. Современные концепции экологической безопасности позволяют по новому оценить существующие экологические проблемы и пути их решения, в том числе и кобальтосодержащие техногенные продукты. В то же время многие техногенные продукты промышленности, представляющие большой практический интерес, остаются недостаточно востребованными. Большинство отходов промышленного производства отходами не являются, поскольку успешно могут заменить природные ресурсы, а во многих случаях по своим качественным показателям являются уникальным сырьём [1, 2].

Соединения кобальта могут попадать в человеческий организм при частом контакте с химическими веществами, применяемыми в стекольной, цементной и металлургической промышленности. В этом случае кобальтосодержащие вещества проникают в организм через органы дыхания. Наиболее токсичными для организма человека являются металлический кобальт, хлорид и карбонат кобальта. Избыток кобальта в организме проявляется в виде кровотечений, отёка лёгких, нарушений работы щитовидной железы, повышения кровяного давления, ухудшения работы нервной системы и сердечной мышцы [3].

Мировое производство кобальта по оценкам Института развития кобальта (Cobalt Development Institute – CDI) в 2015 году, составило около 98 000 тонн, а объём возвращаемого из техногенных продуктов около 10 000 тонн [4]. При этом по данным Лондонской биржи цветных металлов (London Metal Exchange - LME) стоимость 1 кг около 40 долларов США [5].

Химический состав порошка кобальта марки ПК-1у полученного электролизом, регламентируется стандартом ГОСТ 9721-79. Данная марка содержит не менее 99,35 % кобальта (**Co**) и не более 0,2 % железа (**Fe**), а также 0,4 % никеля (**Ni**).

Способность сохранять магнитные свойства после однократного намагничивания свойственна лишь немногим металлам, в том числе и кобальту. Кобальт плохо поддается износу, доста-

точно пластичен.

Поэтому с помощью кобальтового порошка можно:

- получать материалы с заданными свойствами;
- применять отходы металла для его производства;
- не подвергать механической обработке изделия, полученные из него;
- совмещать основное производство необходимых материалов и готовых изделий.

Кобальтовый порошок нашел широкое применение в промышленности. Основные направления, в которых используется порошок кобальта:

- производство инструментальных сталей и сплавов, а также твердых сплавов;
- изготовление постоянных магнитов;
- нанесение износостойких покрытий;
- изготовление лакокрасочной продукции.

Отсутствие сырьевой базы при проводимой модернизации промышленного комплекса нашей страны вызывает необходимость проведения на перспективу исследований в области переработки и утилизации кобальтосодержащих соединений из техногенных продуктов. Поэтому получение порошка кобальта из отходов гальванического производства является актуальной научно-производственной задачей.

В настоящее время для электролитического осаждения кобальта наибольшее распространение получили сульфатные электролиты. Их достоинством является высокая устойчивость: анионы сернокислых солей не восстанавливаются на катоде и не окисляются на аноде. Сульфатные электролиты менее токсичны и агрессивны, чем хлоридные, и обладают высокой электропроводностью. Они могут быть весьма концентрированными, так как сульфаты хорошо растворяются в воде, а осадки из этих электролитов содержат меньше водорода, чем осадки, полученные, например, из хлоридных электролитов при тех же условиях. Исследования и анализ по извлечению кобальта из таких техногенных продуктов проводились ранее [6]. Однако если исходные соединения кобальта содержатся в любой другой растворимой соли, то последовательность его получения будет идентичной. В случае присутствия щелочных растворов кобальта их необ-

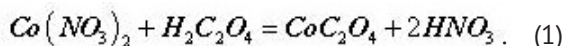
ходимо нейтрализовать азотной кислотой и перевести кобальт в солеобразующее состояние.

Целью работы является определения оптимальных параметров осаждения кобальта в виде оксалата с минимальными затратами на реагент, щавелевую кислоту.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения оптимальных параметров осаждения кобальта в виде оксалата используется раствор соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащий 20 г/л Co^{2+} , объемом 10 мл. В качестве реагента использовали щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ХЧ». При этом концентрация щавелевой кислоты принимала значения 20, 25, 30, 35 г/л, а объемы приливаемого раствора щавелевой кислоты равнялись 20, 25, 30, 35 мл.

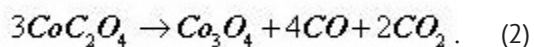
Добавление раствора щавелевой кислоты различной концентрации проводили таким образом, чтобы кислоты было не менее стехиометрически рассчитанного количества, исходя из уравнения реакции:



Эксперимент проводили при комнатной температуре, постоянно перемешивая раствор. Через 10 минут раствор фильтровали с помощью фильтра «синяя лента» в течение 180 секунд. Осадок высушивали при комнатной температуре в течение суток, затем отделяли от фильтра и взвешивали на аналитических весах марки Adventurer с точностью до 0,001 г.

С целью получения порошка кобальта высушенный осадок оксалата кобальта помещали в пробирку, снабженную клапаном Бунзена, и термически разлагали при температуре приблизительно 300 °С.

Реакция разложения оксалата кобальта:



Клапан Бунзена представляет собой короткую резиновую трубку, посередине которой сделан продольный разрез. Верхний конец трубки закрыт стеклянной палочкой. Благодаря такому устройству газы выходят из колбы, а воздух в колбу не попадает, то есть он препятствует проникновению кислорода воздуха в реакционную

среду, что позволяет получать кобальт, а не его оксид [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выходным параметром при поиске оптимума процесса осаждения оксалата кобальта из растворов нитрата кобальта является масса получаемого оксалата кобальта. Варьируемыми параметрами являются концентрация раствора и объем добавляемой щавелевой кислоты. Для каждой концентрации, а также объема раствора реагента в указанных интервалах проводили по пять измерений и осуществляли статистическую обработку результатов согласно [8] для определения средних арифметических значений, а также ошибок измерения, рассчитав стандартные отклонения (S) и интервальные значения ($\pm \Delta x$) при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Средние арифметические значения результатов проведенных исследований представлены в таблице 1.

Была предложена модель зависимости массы осажденного оксалата кобальта от объема и концентрации раствора щавелевой кислоты. Для предложенной модели по полученным экспериментальным численным данным с использованием программы STATISTICA for Windows найдены коэффициенты модели, которая имеет следующий вид:

$$Y = -0,3946 + 0,0301 \cdot x_1 + 0,0298 \cdot x_2 - 0,003 \cdot x_1^2 + 0,0004 \cdot x_1 x_2 - 0,003 \cdot x_2^2, \quad (3)$$

где x_1 – концентрация щавелевой кислоты, г/л; x_2 – объем щавелевой кислоты, мл.

Графическая интерпретация результатов исследования представлена на рисунке 1.

В результате проведенных исследований и оптимизации процесса осаждения оксалата кобальта из растворов нитрата кобальта на основе анализа графика линий равного уровня видно, что наибольшее количество оксалата кобальта, составляющее около 0,54 г, осаждается при использовании 29 мл раствора щавелевой кислоты с концентрацией 35 г/л. Для практически полного осаждения кобальта, с учетом молярной массы веществ, необходимо на 0,2 г Co^{2+} добавлять 1,0 г щавелевой кислоты или в мольном

Таблица 1 – Масса оксалата кобальта (г) в зависимости от концентрации и объема раствора щавелевой кислоты

Концентрация раствора щавелевой кислоты, г/л	Объем раствора, мл			
	20	25	30	35
20	0,403	0,490	0,506	0,514
25	0,489	0,521	0,528	0,531
30	0,515	0,531	0,546	0,553
35	0,546	0,547	0,548	0,553

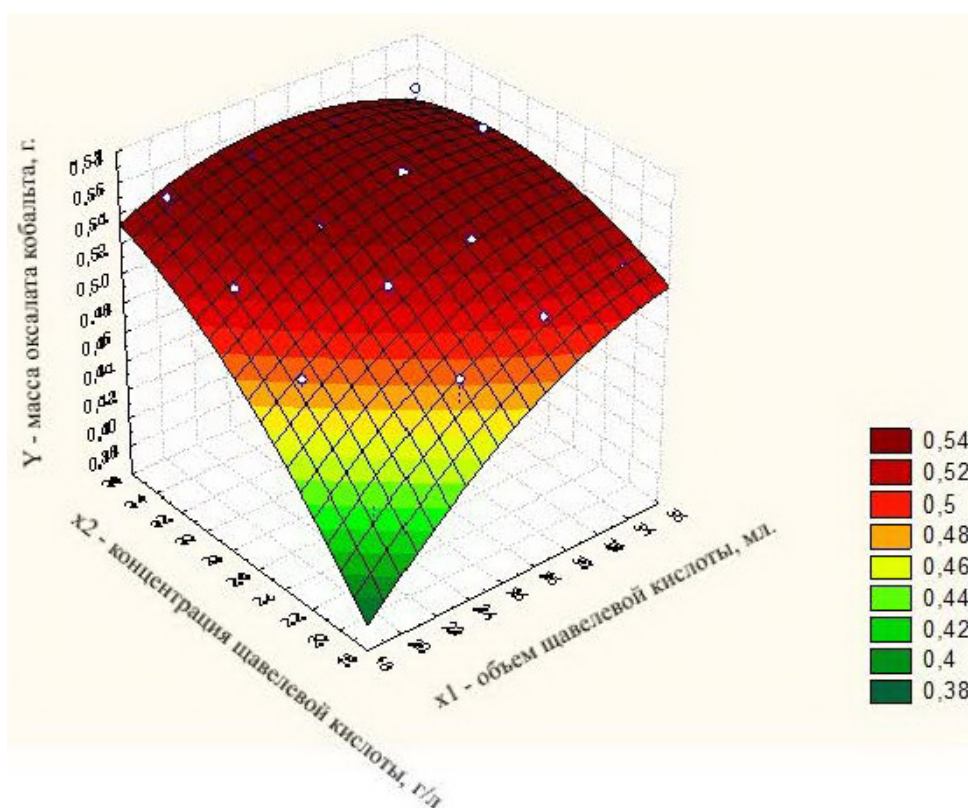


Рисунок 1 – Зависимость массы осажденного оксалата кобальта от концентрации и объема раствора щавелевой кислоты

соотношении на 1 моль соли кобальта 2,5 моль щавелевой кислоты. Таким образом, на каждый 1 г получаемого Co^{2+} следует добавлять до 5 г щавелевой кислоты.

ВЫВОД

Разработана математическая модель зависимости массы осажденного оксалата кобальта от концентрации и объема щавелевой кислоты при осаждении из растворов нитрата кобальта.

Установлены оптимальные параметры для получения максимального выхода продукта

реакции – оксалата кобальта: концентрация раствора щавелевой кислоты 35 г/л, объем щавелевой кислоты 29 мл.

Полученные данные могут быть использованы для химических расчетов при утилизации кобальтовых соединений гипохлоритным или реагентным методами, а выделенный в дальнейшем порошок кобальта может послужить сырьем для производства инструментальных, электротехнических и других материалов.

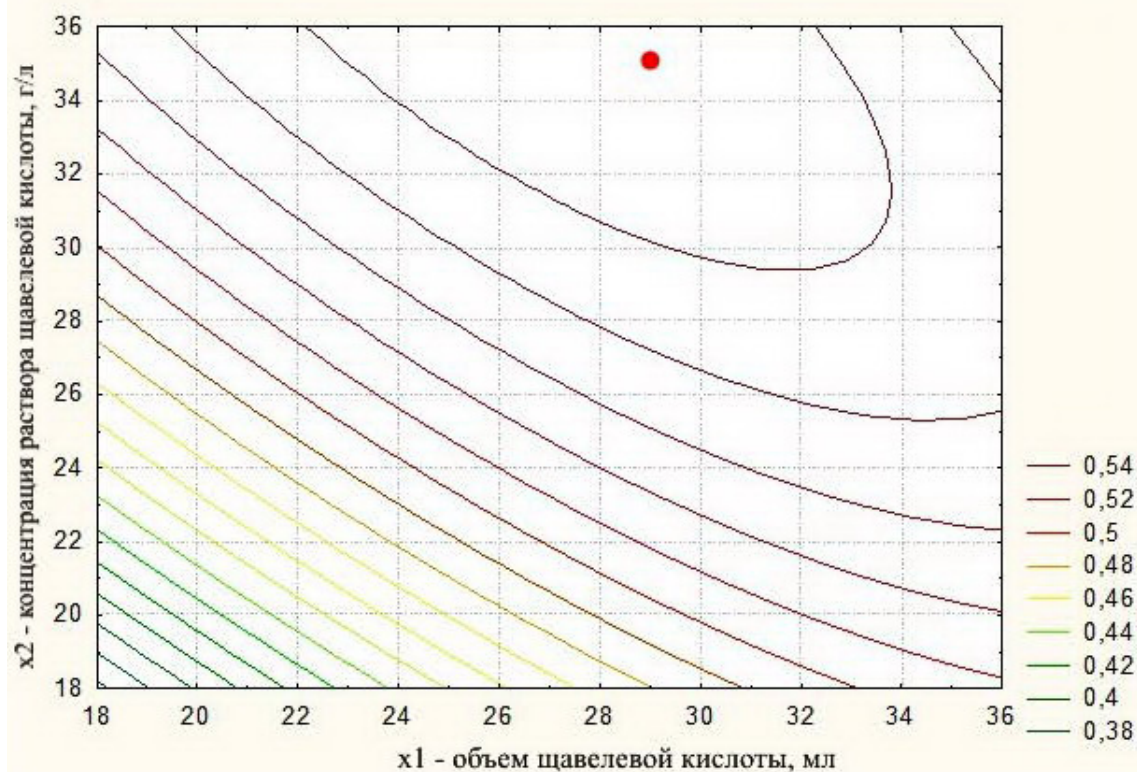


Рисунок 2 – График линий равного уровня массы осажденного оксалата кобальта

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бусел, А.В. (1994), Использование крупно-тоннажных бытовых и промышленных отходов, *Строительные материалы*, 1994, № 9, С. 7–9.
2. Дворкин, Л.И., Дворкин, О. Л. (2007), *Строительные материалы из отходов промышленности*, Ростов-на-Дону, Феникс, 2007, 368 с.
3. Портал аналитической химии, режим доступа: <http://www.chemical-analysis.ru/novosti-saita/kobalt-vred-i-polza.html> (дата доступа 08.01.2017)
4. Про кобальт: Институт Развития кобальта, режим доступа: <http://www.thecdi.com> (дата до-

REFERENCES

1. Busel, A.V. (1994), Use of large-capacity household and industrial wastes [Ispol'zovanie krupnotonnazhnykh bytovykh i promyshlennykh otkhodov], *Construction materials*, 1994, № 9, pp. 7–9.
2. Dvorkin, L.I., Dvorkin, O.L. (2007), *Stroitel'nyye materialy iz otkhodov promyshlennosti: uchebnospravochnoe posobie* [Construction materials from waste of the industry: educational handbook], Rostov-na-Dony, Phoenix, 368 p.
3. Portal analiticheskoi himii [Analytical Chemistry portal], available at: <http://www.chemical-analysis.ru/novosti-saita/kobalt-vred-i-polza.html> (accessed 08 January 2017).

- ступа 08.01.2017)
5. Лондонская биржа цветных металлов, режим доступа: <http://www.lme.com> (дата доступа 08.01.2017)
 6. Пятов, В.В, Ковчур А.С. (2013), Извлечение кобальта из отходов гальванического производства, *Вестник Витебского государственного технологического университета*, 2013, Вып. 24, С. 112–116.
 7. Пивоваров, Д.А., Голубчикова, Ю.Ю., Ильин, А.П. (2012), Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co, *Известия Томского политехнического университета*, 2012, Т. 321, № 3, С. 11–16.
 8. Васильев, В.П. (2004), *Аналитическая химия: в 2 ч.*, Москва, Дрофа, ч. 1, 366 с.
 4. About Cobalt: Cobalt Development institute, available at: <http://www.thecdi.com> (accessed 08 January 2017).
 5. London Metal Exchange, available at: <http://www.lme.com> (accessed 08 January 2017)
 6. Pytov, V.V, Kovchur, A.S. (2013), Extraction of cobalt from waste galvanic production [Izvlечение kobalta iz othodov galvanicheskogo proizvodstva], *Vestnik VGTU – Vestnik of the State Technological University*, 2013, № 24, pp. 112–116.
 7. Pivovarov, D.A., Golubchikova, Yu.Yu., Iliin A.P., (2012), Preparation of powders of metals and their oxides by thermal decomposition of oxalates Cu, Ni, Co [Poluchenie poroshkov metalov i ich oksidov termicheskim razlogheniem oksalatov Cu, Ni, Co], *Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta – Proceedings of Tomsk Polytechnic University*, 2012, T. 321, № 3, pp. 11–16.
 8. Vasyliiev, V.P. (2004), *Analiticheskaya himiy: v 2 ch.* [Analytical chemistry: in 2 p], Drofa Publ., 366 p.

Статья поступила в редакцию 21. 02. 2017 г.