

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

Желавська Юлія Анатоліївна

УДК 621.357.7:541.138.3

**УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ
ПЕРЕРОБКИ СПОЛУК КОБАЛЬТУ**

Спеціальність 05.17.03 - технічна електрохімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Харків 2003

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут"
Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник:	доктор технічних наук, професор Байрачний Борис Іванович, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", завідувач кафедри технічної електрохімії
Офіційні опоненти:	доктор технічних наук, професор Костін Микола Олександрович, Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту, завідувач кафедри теоретичних основ електротехніки кандидат технічних наук, доцент Рой Ірина Дмитрівна, Національний фармацевтичний університет, м. Харків, доцент кафедри неорганічної хімії
Провідна установа:	Український державний хіміко-технологічний університет, Інститут гальванохімії, Міністерство освіти і науки України, м. Дніпропетровськ

Захист відбудеться 03.04.2003 р. о 14_годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21, технічний корпус, ауд.12.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут".

Автореферат розісланий 28.02.2003р.

В.О. вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради

Мельник А.П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Кобальт і його сполуки знаходять широке використання в машинобудуванні, хімічній, металургійній і інших галузях техніки. Україна не має сировинних рудних запасів кобальту. Водночас, у ряді галузей на підприємствах накопичуються вторинні кобальтвмісні матеріали. До них слід віднести відпрацьовані кобальтові каталізатори, що містять до 35 % металевого кобальту, нержавіючі сталі, вироби з кераміки й інші матеріали. Зазначені матеріали фізико-хімічними методами переводять в розчинні сполуки кобальту, а потім піддають гідроелектрометалургійній переробці з одержанням чистого кобальту або його солей. Особливістю таких процесів є їхня різноманітність та багатоопераційність вилуження іонів кобальту при одержанні концентрованих розчинів (концентрація іонів кобальту більш ніж 1 моль/дм³). Одночасно при використанні малоконцентрованих розчинів, з концентрацією іонів кобальту менш ніж 0,85 моль/дм³, технологія вилуження істотно спрощується за рахунок зменшення кількості операцій нейтралізації і випарювання. Тому дослідження катодного відновлення кобальту з малоконцентрованих сульфатно-хлоридних розчинів має важливе теоретичне і прикладне значення. У літературі кінетичні залежності катодного осадження кобальту вивчені недостатньо. Головним чином вивчаються процеси гідроелектрометалургійної переробки цього металу. Водночас, не вивчені умови одержання порошків кобальту і його оксидів електролізом з електролітів, отриманих фізико-хімічною переробкою вторинної кобальтвмісної сировини. Викликає інтерес вивчення механізму розряду іонів кобальту з малоконцентрованих розчинів, вплив на кінетичні параметри електродних реакцій компонентів електроліту.

У процесі фізико-хімічної переробки сировини, що має сполуки кобальту, у робочих розчинах накопичуються фонові компоненти, видалення яких з електролітів ускладнює технологічний процес. Тому необхідно провести додаткові дослідження по виявленню граничних концентрацій іонів натрію, хлорид- і сульфат-іонів, при яких вони не впливають на швидкість катодних реакцій у досліджуваних розчинах.

Питання удосконалення технологій переробки кобальтвмісної вторинної сировини з метою одержання металевого кобальту або його сполук є важливим для сучасної промисловості України, в зв'язку з відсутністю сировинної бази для виробництва кобальту.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України: "Дослідження електрохімічних закономірностей синтезу металевих і металевооксидних електродних матеріалів для розробки процесів катодного відновлення металів і сплавів, анодного окислювання і знешкодження токсичних промислових викидів" координаційний план № 70 (М 5012, 1997 - 1999); "Дослідження еле-

ктрохімічних закономірностей електродних реакцій при одержанні функціональних покриттів і речовин, що використовуються в техніці й охороні навколишнього середовища" № держреєстрації 0100U0011662 (М 5013, 2000 - 2002).

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження - розробити технологічний процес електрохімічного вилучення кобальту з вторинної кобальтвмісної сировини, з використанням малоконцентрованих ($c(\text{Co}^{2+}) < 0,85$ моль/дм³) електролітів.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі пропонується:

- вивчити кінетику катодних процесів і механізм відновлення іонів кобальту з модельних розчинів його сполук у присутності буферної добавки борної кислоти, а також із електролітів, отриманих при переробці відпрацьованих кобальтових каталізаторів;

- вивчити вплив поверхнево-активних та комплексоутворюючих домішок солей винної кислоти на кінетичні параметри катодних реакцій відновлення кобальту з хлоридно-сульфатних розчинів;

- установити основні закономірності анодного окислення іонів Co^{2+} на інертних електродах у присутності відновлювачів з метою інгібування окислення Co^{2+} ;

- провести оптимізацію складів електролітів осадження кобальту при формуванні функціональних покриттів, вилучення кобальту у виді порошку або фольги;

- розробити нові електроліти і технологічні процеси комплексної фізико-хімічної й електрохімічної переробки кобальтвмісної сировини, з метою одержання металевого кобальту його покриттів і оксидів.

Об'єктом дослідження є сполуки кобальту та їх переробка електрохімічними методами.

Предмет дослідження - електродні процеси відновлення та окислення іонів кобальту з хлоридно-сульфатних розчинів, отриманих при переробці відпрацьованих кобальтових каталізаторів.

Методи дослідження. Поляризаційні вимірювання: вольтамперометрія, хронопотенціометрія та хроноамперометрія. Визначення вмісту металевого кобальту у відпрацьованих кобальтових каталізаторів та його концентрації в розчинах фотоколориметричним методом, спектральний аналіз осаду катодного кобальту та вимірювання виходу за струмом.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше встановлені кінетичні параметри катодного осадження кобальту з малоконцентрованих (0,4 - 0,6 моль/дм³) хлоридно-сульфатних розчинів, що є базою для створення технологій електрохімічної переробки кобальтвмісної сировини.

На основі вивчення механізму катодного відновлення іонів кобальту визначена природа лімітуючих стадій в електролітах, що містять гідратовані іони кобальту в умовах зміни їх концентрації. На різних стадіях поляризації процес осадження кобальту підкоряється законам змішаної кінетики, що включає електрохімічну та дифузійну стадії.

Вперше встановлено інгібруючу дію сульфід-іонів на анодне окислення іонів кобальту, яка зумовлена заміною електродної реакції утворення оксиду кобальту реакцією окислення сульфід-іонів, що зменшує витрати солей кобальту в два рази.

Виявлено поверхнево-активну дію тартрат-іонів на структуру осадів кобальту, що дозволяє отримати дрібнокристалічні покриття.

Визначені оптимальні склади електролітів й умови проведення процесів вилучення кобальту, формування кобальтових покриттів, електросинтезу Co_3O_4 на аноді з використанням комп'ютерного моделювання для одержання діаграм оптимізації (3-D і контурних).

Визначені умови перебігу окремих етапів технологічного процесу переробки вторинної кобальтвмісної сировини з використанням електрохімічних методів відновлення та окислення іонів Co^{2+} в кобальтвмісних розчинах.

Практичне значення одержаних результатів. На основі проведених досліджень розроблений технологічний процес переробки відпрацьованих кобальтових каталізаторів, що використовуються в хімічній і нафтохімічній промисловості, який здійснюється в два етапи: перший - хімічне розчинення відпрацьованих каталізаторів і одержання сульфатно-хлоридних кобальтвмісних розчинів, другий - електрохімічне вилучення кобальту.

Запропоновано схему комплексної переробки кобальтвмісної сировини, яка дозволяє проводити процеси вилучення кобальту, формування кобальтових покриттів, електросинтезу оксиду Co_3O_4 і встановлені оптимальні умови для проведення цих процесів за допомогою діаграм оптимізації.

Результати дисертаційної роботи пройшли промислові випробування на Северодонецькому державному виробничому підприємстві "Об'єднання "Азот", а також на Первомайському державному підприємстві "Хімпром".

Особистий внесок здобувача полягає у виконанні експериментальних досліджень і систематизації їх результатів, використанні комп'ютерного моделювання для одержання діаграм оптимізації досліджуваних процесів, аналізі і поясненні (разом із науковим керівником) отриманих закономірностей, а також формулюванні основних висновків дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати роботи доповідалися на українських і міжнародних конференціях, зокрема: IV (1996), V (1997), і VIII (2000) Міжнародних науково-технічних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (Харків); III (1996), VI (2002) Міжнародних конференціях-виставках “Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів” (Львів); 2-й Міжнародної конференції “Дорогоцінні і рідкісні метали” (Донецьк, 1997); 2-му Українському електрохімічному з'їзді (Дніпропетровськ, 1999).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 7 статтях, 4 матеріалах і тезах зазначених конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків, 3 додатків. Повний обсяг дисертації складає 134 сторінки; 48 ілюстрацій на 47 сторінках; 5 таблиць по тексту; 3 додатка на 7 сторінках; 92 найменувань використаних літературних джерел на 8 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована мета дослідження, наведена наукова новизна та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі розглянуто електрохімічне осадження кобальту з розчинів його солей; вплив складу електроліту, температури, вмісту борної кислоти, рН, величини густини струму, концентрації потенціалвизначальних іонів Co^{2+} , органічних і неорганічних домішок на процес катодного виділення кобальту, вихід за струмом і якість одержуваних осадів, а також умови формування оксиду Co_3O_4 на інертному аноді. Проведено аналіз гідрометалургійних засобів одержання кобальту і технологій переробки кобальтвмісної сировини. Сформульовано основні задачі досліджень.

У другому розділі описані об'єкти досліджень і методика розчинення відпрацьованих кобальтових каталізаторів та готування робочих електролітів.

Робочими електродами використовувалися мідні зразки марки М1, які мали поверхню $S = 1 \text{ см}^2$, із попередньо нанесеним шаром кобальту товщиною $\delta = 6 - 9 \text{ мкм}$ з хлоридного електроліту кобальтування.

Для досліджень були взяті модельні двохкомпонентні розчини (CoCl_2 , H_3BO_3) з концентрацією $0,4 - 0,85$ моль/дм³ іонів Co^{2+} , $\text{pH} = 1,85 - 2,5$, а також електроліти, приготовлені на основі розчинів, отриманих при розчиненні відпрацьованих кобальтових каталізаторів, що містять $0,4 - 0,6$ моль/дм³ іонів Co^{2+} , іони Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , борну кислоту, без додавання та з додаванням сульфату натрію і калію натрію виннокислого (сегнетової солі), $\text{pH} = 5 - 5,5$. Значення pH вимірювалося за допомогою pH -метра р - 673 М.

Статичні і динамічні поляризаційні вимірювання проводили з використанням потенціостата ПИ-50-1. 1 і програматора ПР-8 у термостатованих комірках ЯСЭ-2 по триелектродній схемі. Робочими електродами служили мідні пластини з нанесеним шаром кобальту, допоміжним - платиновий пластинчастий електрод. Електродом порівняння використовували хлорсрібний напівелемент ЭВЛ-1М1. Всі значення потенціалів перераховувалися по водневій шкалі. Динамічні залежності фіксували двокоординатним реєстратором ЛПД-4, постійні значення струму контролювали цифровим приладом В7-35. Швидкість розгортки складала $0,005 - 0,05$ В/с. Підтримка заданої температури електроліту в інтервалі $25 - 60$ °С здійснювалося за допомогою термостата ИТИ 2/77.

Вихід за струмом визначали з використанням джерела постійного струму Б5-46 і мідного кулонометра. Маса осадженого кобальту визначалася зважуванням зразків на аналітичних вагах АДВ-200М.

Визначення кількості кобальту у відпрацьованих кобальтових каталізаторах, отриманих розчинах і оксиді Co_3O_4 здійснювалася фотоколориметричним методом на колориметрі фотоелектричному концентраційному КФК - 2. Аналіз осаду металевого кобальту проводився спектральним методом за допомогою атомно-емісійного спектрометра дугового порушення ДФС - 8.

Похибку вимірів враховували за допомогою статистичного опрацювання результатів спостережень відповідно до вимог ДЕРЖСТАНДАРТ 16263-70 і ДЕРЖСТАНДАРТ 8. 207-76. Оцінку значення вимірів і довірчих меж похибки результатів прямих вимірів проводили відповідно до ДЕРЖСТАНДАРТ 11. 002-74.

У третьому розділі вивчена кінетика процесу катодного осадження кобальту з малоконцентрованих розчинів з використанням модельних двохкомпонентних електролітів (CoCl_2 , H_3BO_3) з концентрацією іонів Co^{2+} $0,4 - 0,85$ моль/дм³, $\text{pH} = 1,85 - 2,5$.

З ходу потенціодинамічних кривих осадження іонів Co^{2+} , отриманих при $V_p = 0,05$ В/с, для зазначеного інтервалу концентрацій видно, що характер зміни швидкості катодного процесу ідентичний, за винятком розміру граничної густини струму, що залежить від концентрації потенціалвизначальних іонів Co^{2+} .

Для розчину з $c(\text{Co}^{2+}) = 0,85$ моль/дм³ були отримані криві осадження кобальту при змінних швидкостях розгортки потенціалу ($V_p = 0,005 - 0,1$ В/с), з яких видно, що розходження також спо-

стерігається тільки в значеннях $j_{гр}$ при незмінному характері протікання процесу. При цьому знижується поляризованість катода ($\Delta E/\Delta j_{гр}$), зумовлена підвищенням швидкості руху іонів, що розряджаються.

Рис.1. Залежність граничної густини струму від швидкості розгортки потенціалу (критерій Семерано) для розчину з концентрацією 0,85 моль/дм³ іонів Co^{2+}

Рис.2. Зміна перенапруги у координатах змішаної кінетики для розчинів з різною концентрацією іонів Co^{2+} , моль/дм³

1 - 0,4; 2 - 0,6; 3 - 0,85

Для даної концентрації була побудована залежність $lg j_{гр} - lg V_p$ (рис. 1), що дозволяє визначити природу обмежень швидкості реакції. Вона носить лінійний характер. Розмір кута нахилу даної прямої $\Delta lg j_{гр} / \Delta lg V_p$ (критерій Семерано) складає 0,25, що менше 0,5 і свідчить про розряд іонів Co^{2+} , який лімітується стадією переносу заряду.

Для більш детального вивчення механізму розряду іонів Co^{2+} був проведений аналіз залежностей зміни перенапруги електродної реакції в координатах електрохімічної, змішаної і дифузійної кінетики, із якого випливає, що розряд гідратованих іонів Co^{2+} з малоконцентрованих електrolітів ($c(Co^{2+}) < 0,85$ моль/дм³) на початкових стадіях поляризації при ΔE_k не більш 0,15 В лімітується стадією розряду, що змінюється при більш негативних значеннях катода змішаним контролем (гальмуванням стадіями розряду і дифузії) (рис.2) із переходом при потенціалах близьких за значенням до потенціалів досягнення граничної густини струму до дифузійного.

У четвертому розділі досліджено процес катодного осадження кобальту з електrolітів, отриманих при переробці відпрацьованих кобальтових каталізаторів, які містять крім іонів Co^{2+} (0,4 - 0,6 моль/дм³) і борної кислоти (0,5 моль/дм³) іони (моль/дм³): 2 - 2,2 Na^+ , 0,4 - 0,5 Cl^- , 1,8 - 1,9 SO_4^{2-} .

Концентрація іонів Co^{2+} у цих електролітах менше в 2 - 3 рази в порівнянні з промисловими електролітами кобальтування, а також у 1,5 - 2 рази менша а ніж в електролітах гідроелектрометалургійного виробництва кобальту.

У табл. 1 приведені склади електролітів, умови проведення електролізу і деякі кінетичні параметри електродних реакцій.

Таблиця 1

Кінетичні параметри катодного осадження кобальту.

№	Концентрація основного компоненту іонів Co^{2+} , моль/дм ³	pH	t, °C	V_p , В/с	j_{gr} , А/см ²	Критерій Семерано	В
1	0,4	5,00	25	0,005	0,020	0,18	0,107
				0,010	0,022		-
				0,020	0,026		-
2	0,5	5,50	25	0,005	0,030	-	0,105
3	0,6	5,35	25	0,005	0,039	0,12	0,109
				0,010	0,042		-
				0,0120	0,046		-
			40	0,005	0,052	0,15	0,111
				0,010	0,053		-
				0,020	0,075		-
60	0,005	0,074	-	0,150			

Для електролітів з $c(\text{Co}^{2+}) = 0,4$ і $0,6$ моль/дм³ була отримана низка потенціодінамічних кривих при постійній і змінюючійся швидкості розгортки потенціалу. Вони багато в чому схожі з отриманими з модельних двохкомпонентних розчинів (CoCl_2 , H_3BO_3). У початковій стадії поляризації зміщенні потенціалу від стаціонарного на 0,2 - 0,4 В відповідає незначний ріст густини струму. При подальшому зміщенні потенціалу струм зростає інтенсивніше. Після досягнення потенціалу катоду $E_k = -0,8$ - $-1,0$ В настає гальмування катодного процесу, зумовлене граничною густиною струму. З ростом швидкості розгортки потенціалу густина струму зростає, що обумовлено прискоренням дифузійних процесів. Зміщення потенціалу катода вище $E_k = -1$ ÷ $-1,1$ В приводить до подальшого росту густини струму, за рахунок збільшення швидкості відновлення іонів водню.

По мірі зростання температури електроліту від 25 °C до 60 °C осадження кобальту протікає при більш позитивних потенціалах, при цьому гранична густина струму збільшується в середньому в 1,5 рази на 20 °C.

Залежність $\lg j_{gr} - \lg V_p$ для даних електролітів при $t = 25$ і 40 °C носить лінійний характер. Розміри нахилу $\Delta \lg j_{gr} / \Delta \lg V_p$ (критерій Семерано) складає 0,12 - 0,18, що притаманне електрохімічній природі реакції відновлення іонів кобальту.

При підвищенні концентрації іонів Co^{2+} із 0,4 до 0,6 моль/дм³ $j_{\text{гр}}$ зростає в 2 рази. Разом з тим осадження кобальту протікає з меншою поляризацією. Перенапряга при виділенні кобальту з цих електролітів складає 0,1 В.

Для визначення природи лімітуючої стадії процесу для досліджуваних електролітів (табл.1) були отримані залежності зміни перенапряги в координатах електрохімічної, змішаної і дифузійної кінетики, з яких видно, що при осадженні кобальту з розчинів, отриманих при переробці відпрацьованих каталізаторів, аналогічно з модельними електролітами, на різних стадіях поляризації процес підкоряється законам електрохімічної, змішаної і дифузійної кінетики. Так при поляризації не більш 0,3 В процес виділення кобальту лімітується стадією розряду, яка при більш великих значеннях поляризації ($\Delta E = -0,3 \div -0,5$ В) супроводжується змішаним контролем із переходом до дифузійного при потенціалах катода близьких за значенням до потенціалів досягнення $j_{\text{гр}}$.

1 - 25; 2 - 40

Рис.3. Визначення перехідного часу ($\tau_{\text{п}}$) для розчину з вмістом 0,4 моль/дм³ іонів Co^{2+} при різній температурі, °С

Поряд із потенціодинамічними залежностями вивчалися хронопотенціограми для розчинів із концентрацією іонів Co^{2+} 0,4 - 0,6 моль/дм³ при $t = 25$ і 40 °С.

Для кривих характерні стрибки потенціалів поляризованого електроду з наступною його стабілізацією. Розмір стрибка потенціалу залежить від катодної густини струму, температури електроліту і концентрації потенціалвизначальних іонів Co^{2+} . При $t = 25$ °С для електролітів з вмістом 0,4 - 0,6 моль/дм³ іонів Co^{2+} в гальваностатичному режимі формуються компактні великокристалічні осади в інтервалі $j_{\text{к}} = 0,005 - 0,03$ А/см². При підвищенні температури до 40 °С цей інтервал збільшується до $0,05$ А/см². На фрагментах гальваностатичних вольтамперних кривих для терміну поляризації 300 с у залежності від концентрації іонів Co^{2+} і температури електроліту спостерігаються ділянки граничної густини струму, розмір яких свідчить про те, що підвищення температури від 25 до 40 °С дозволяє збільшити густину струму осадження кобальту приблизно в 1,5 рази.

Одним з важливих кінетичних параметрів катодних реакцій є перехідний час ($\tau_{\text{п}}$) відновлення потенціалвизначальних іонів Co^{2+} . Методом Рейнмуса-Кувані для розчину з концентрацією 0,4 моль/дм³ іонів Co^{2+} розраховано $\tau_{\text{п}}$ і визначено вплив на його величину густини струму і температури (рис. 3). Для $j_{\text{к}} = 0,1$ А/см² і $t = 25$ °С перехідний час дорівнює 1,8 с, а для $t = 40$ °С він зростає до 2,88 с. Зниження густини струму $0,1 - 0,05$ А/см² збільшує перехідний час ($\tau_{\text{п}} = 2 - 40$ с). Порівняння зміни концентрації іонів кобальту з швидкістю їх заповнення дифузійного шару катодного простору показує, що при $t = 25 - 40$ °С компактні великокристалічні осади кобальту фор-

муються з електролітів з концентрацією 0,4 - 0,6 моль/дм³ іонів Co²⁺ при густинах струму 0,01 - 0,05 А/см².

П'ятий розділ присвячений впливу складу електроліту на процес осадження кобальту.

Особливістю електролізу кобальтвмісних розчинів є його протікання з нерозчинним анодом і концентрацією іонів Co²⁺, яка змінюється під час електролізу. При цьому анодний процес супроводжується формуванням осаду оксиду Co₃O₄, що приводить до підвищеної витрати кобальту з електроліту.

З метою поліпшення якості катодного осаду кобальту і запобіганню формування оксиду Co₃O₄ на аноді в електроліт, що містить іони Co²⁺ і Н₃ВО₃ додавались з'єднання, які мають поверхнево-активні, комплексоутворюючі й відновлюючі властивості.

Найбільш прийнятними і доступними з таких сполук є калій натрій виннокислий (сегнетова сіль, KNa[(СНОН)₂(СООН)₂]) і сульфат натрію (Na₂SO₃).

Тартрат-іон ([СНОН)₂(СООН)₂]²⁻) має поверхнево-активні властивості і може частково утворювати комплексні сполуки з іонами кобальту по реакції:



константи нестійкості (K₁ і K₂) відповідно дорівнюють: 8,3·10⁻⁴ і 6,3·10⁻⁵.

Сульфат натрію, володіючи відновлюючими властивостями може істотно впливати на анодний процес при осадженні кобальту із сульфатно-хлоридних розчинів з нерозчинними анодами. Аналіз діаграм Пурбе для кобальту і сірки, розрахунки електродних рівноваг показують, що для цих елементів в інтервалі р = 4-6 можливий перебіг наступних реакцій:

для кобальту:



$$E = 1,746 - 1,77\text{pH} - 0,059 \lg [\text{Co}^{2+}] \quad (3)$$



$$E = 2,11 - 0,236\text{pH} - 0,088 \lg [\text{Co}^{2+}] \quad (5)$$

для сульфат-іонів:



$$E = 0,026 + 0,0295 \log [\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]/[\text{SO}_3^{2-}] \quad (7)$$

Таким чином, анодне окислення буде проходити за участю іонів SO_3^{2-} при більш негативних потенціалах у порівнянні з іонами Co^{2+} .

При введенні сульфит-іона відбувається заміна реакції окислення іонів Co^{2+} до Co_3O_4 на окислення SO_3^{2-} до $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$.

Таблиця 2

Досліджувані електроліти для вилучення кобальту

№	Склад електроліту	Концентрація компонентів, моль/дм ³	pH	t, °C
1	Co^{2+} H_3BO_3 $\text{KNa}[(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2]$	0,40 0,50 0,05	4,72	20-25
2	Co^{2+} H_3BO_3 Na_2SO_3	0,40 - 0,50 0,05 0 - 0,40	4,67 - 5,00	25-40
3	Co^{2+} H_3BO_3 $\text{KNa}[(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2]$ Na_2SO_3	0,40 0,50 0,05 0,20	4,70	20-25

Для досліджень були взяті електроліти, приведені в табл.2., для яких були отримані потенціодинамічні залежності і хронопотенціограми.

У розчині №1 у присутності іонів винної кислоти потенціал електроду зміщується на 0,1 - 0,15 В в область негативних значень у порівнянні з розчином, де ця добавка відсутня. Таке розходження в катодному поведженні кобальтового електроду пояснюється впливом тартрат-іонів на цей процес. Володіючи поверхнево-активними властивостями і будучи лігандом, ці іони в умовах катодної поляризації викликають енергетичні утруднення відновленню іонів кобальту на поверхні катоду. Так що, поряд з утрудненнями кінетичної природи, у даному випадку катодна поляризація зумовлена дією адсорбційних і хімічних обмежень, що впливають на енергію активації процесу. У присутності тартрат-іонів формуються світло-сірі дрібнокристалічні осади кобальту.

У інтервалі концентрацій іонів SO_3^{2-} 0 - 0,4 моль/дм³ величина катодної поляризації незначно знижується (у середньому на 0,1 В), а область граничних густин струму зростає, що зв'язано, мабуть, із зниженням дифузійних і омичних обмежень в електроліті й особливо в його прикатодном шарі. При електролізі кобальтвмісних розчинів в присутності SO_3^{2-} - іонів на енертному аноді утворення оксиду Co_3O_4 не відзначалось. Ефективність впливу SO_3^{2-} - іонів на анодні реакції при їх вмісті в електроліті 0,2 - 0,25 моль/дм³ істотно не відрізняється від ефективності впливу при максимальній концентрації 0,4 моль/дм³, і тому подальші дослідження проводилися в електролітах з концентрацією 0,2 - 0,25 моль/дм³ SO_3^{2-} - іонів, яку варто вважати оптимальною.

Підвищення швидкості розгортки потенціалу збільшує розмір граничної густини струму, зумовлюючи деяке її зниження в результаті розвитку поверхні осаду. зростання температури приводить до збільшення швидкості катодної реакції відновлення іонів кобальту. Присутність сульфід-іонів дозволяє формувати великокристалічні світло-сірі осадки, які вільно відшаровуються від катоду при досягненні товщини 80 - 100 мкм.

Якщо в електроліт ввести тартрат- і сульфід-іони, то в ідентичних умовах катодні динамічні криві багато в чому схожі з кривими, знятими з іонами винної кислоти. Однак, розмір катодної поляризації в електроліті №3 менше в порівнянні з розчином №1, хоча вона на 0,08 - 0,1 В більше в порівнянні з розчином, не маючим домішок.

Характер зміни перенапруги на різних стадіях поляризації для досліджуваних електролітів аналогічний з отриманими залежностями для модельних розчинів і електролітів, що містять тільки іони Co^{2+} і H_3BO_3 (табл. 1).

При поляризації не більш 0,3 В в інтервалі $j_k = 0,001 - 0,01 \text{ А/см}^2$ спостерігається тафелівська залежність, що має лінійний характер із предлогарифмічними коефіцієнтами $-b = 0,12 - 0,2$, що свідчить про переважний вплив перенапруги переходу на швидкість катодної реакції. Такий висновок підтверджують залежності $\lg j_{gr} - \lg V_p$. Криві для розчину №2 при $t = 25 - 40^\circ\text{C}$ мають величину кута нахилу $\Delta \lg j_{gr} / \Delta \lg V_p$ (критерій Семерано) 0,17 - 0,23, що вказує на кінетичні обмеження швидкості електродної реакції. У розчинах №1 і №3, де присутні тартрат-іони його величина зростає (0,33 - 0,47), що вказує на вплив обмежень іншої природи (дифузійних або хімічних). Приведені дані свідчать про складність процесу осадження кобальту, на швидкість якого впливає декілька чинників. У широкому густині струму для електролітів, що містять тартрат- і сульфід-іони залежності в координатах змішаної кінетики мають лінійний характер, що підтверджує вплив перенапруги переходу і дифузії, а також реакції на сумарну швидкість катодної реакції. У області граничних густин струму спостерігаються закономірності дифузійної кінетики.

На підставі аналізу хронопотенціограм, хід яких аналогічний описаним у розділі 4, був встановлений перехідний час розряду іонів кобальту в розчинах №1 і №2, який складає відповідно 8,6 і 8,2 с. Визначення цього параметру має важливе значення, тому що дозволяє визначати граничні концентрації відновлюючихся іонів, для одержання покриттів з заданими властивостями.

У шостому розділі досліджено процес фізико-хімічної переробки відпрацьованих кобальтових каталізаторів, запропоновані склади електролітів і встановлені оптимальні умови для проведення процесів вилучення кобальту, формування кобальтових покриттів та електросинтезу оксиду Co_3O_4 на аноді.

Відпрацьовані кобальтові каталізатори являють собою пористу масу чорного кольору, що має склад: оксид кобальту Co_3O_4 - 40 ÷ 50%, носій (Al_2O_3) - 50 ÷ 60%. Можливо наявність домішок Fe, Ni, Mn, Zn у кількості не більш 0,5% .

Влучення кобальту пропонується проводити в два етапи: перший - хімічне розчинення відпрацьованих кобальтових каталізаторів для одержання розчину, що містить іони Co^{2+} ; другий - готування на основі отриманого розчину робочого електроліту для витягу кобальту і катодне осадження кобальту

Co_3O_4 розчиняється в суміші H_2SO_4 і HCl . У процесі дослідження встановлено, що замість соляної кислоти можна використовувати більш дешевий реактив - хлорид натрію, і розчинення проводити в суміші H_2SO_4 з розчином NaCl . На основі отриманого сульфатно-хлоридного розчину готуються електроліти різного складу, що містять 0,4 - 0,6 моль/дм³ іонів Co^{2+} .

На базі проведених досліджень розроблені електроліти для вилучення кобальту, формування кобальтових покриттів і електросинтезу Co_3O_4 .

Для вилучення кобальту запропонований електроліт, що містить, моль/дм³:

Co^{2+}	0,4 - 0,6
H_3BO_3	0,5
Na_2SO_3	0,2 - 0,25
$\text{pH} = 5 - 5,5$; $t = 25 - 40$ °C;	
$j_k = 0,5 - 3$ А/дм ² ; аноди нерозчинні.	

До складу електроліту входять також іони Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , кількість яких зазначено в розділі 4. Вплив окремих компонентів електроліту на режим електролізу описано в розділах 3 - 5.

Для уточнення оптимальних умов проведення процесу з використанням комп'ютерного моделювання були отримані діаграми оптимізації процесу вилучення кобальту.

Вхідні параметри варіювалися в інтервалі: $x - c(\text{Co}^{2+})$, моль/дм³ (0,4 - 0,6), $y - j_k$, А/см² (1 - 5), вихідний параметр - z , BC_k , % (85 - 99), при фіксованій концентрації Na_2SO_3 , яка дорівнює 0,2 моль/дм³.

З приведених діаграм видно, що при виїсті іонів Co^{2+} 0,4 - 0,6 моль/дм³ при $t = 25$ °C (рис. 4) процес оптимально проводити при $j_k = 1 - 3$ А/дм² для одержання якісних осадів ясно-сірого кольору, у виді пластин металевого кобальту з максимальним $\text{BC}_k = 95 - 98$ %. Кількість металевого кобальту в осаді 99 - 99,2 %. При $t = 40$ °C густина струму збільшується до 2 - 4 А/дм².

Рис.4. Діаграма оптимізації процесу вилучення кобальту при 25 °C

Аналогічні діаграми були отримані для встановлення оптимальних умов проведення процесу формування кобальтових покриттів, з електроліту, до складу якого крім вище перерахованих компонентів входить тартрат-іон у вигляді $\text{KNa}[(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2]$. Склад електроліту і режим електролізу приведений на схемі технологічного процесу (рис. 5).

Утворення оксиду кобальту Co_3O_4 на інертному аноді при електролізі кобальтових розчинів протікає як побічний процес. Однак, у ряді випадків одержання плівок Co_3O_4 на різних підложках має важливе прикладне значення. Такі плівки використовуються в якості каталізаторів і стійких малозношуваних анодів при знешкодженні відходів гальванохімічних виробництв, що містять іони важких металів.

Для попередньої оцінки основних параметрів електросинтезу вивчалися поляризаційні залежності анодного осадження Co_3O_4 на інертних платинових і графітових пластинах з електролітів приведених у табл. 1 і 2.

У інтервалі позитивних потенціалів ($E_a = 0,5 - 2 \text{ В}$), швидкість окислювання іонів Co^{2+} після досягнення визначеної поляризації починає зростати з формуванням на інертному електроді осадів Co_3O_4 . Разом з осадженням Co_3O_4 на аноді виділяється кисень.

Найбільша поляризація $\Delta E_a = 1 \div 1,5 \text{ В}$ досягається в розчині, що містить сегнетову сіль, найменша $\Delta E_a = 0,5 \div 1 \text{ В}$ у розчині, що містить сульфат натрію. Зниження поляризації в цьому розчині обумовлено дією іонів SO_3^{2-} , що окислюються на аноді при більш негативних потенціалах.

На тафелевських залежностях відзначаються прямолінійні ділянки з різними кутами нахилу, що свідчить про можливу зміну механізму формування оксидів кобальту. У літературі відсутні дані про можливі механізми формування Co_3O_4 і лімітуючі стадії цього процесу. Докладне його вивчення вимагає додаткових досліджень. Однак, на підставі приведених залежностей, можна зробити висновок, що анодне утворення складного оксиду кобальту Co_3O_4 ($\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}$) протікає через ряд стадій окислювання Co^{2+} , утворення гідроксиду кобальту, і відповідальними за процес у цілому є хімічні стадії процесу.

Оптимальним електролітом для електросинтезу Co_3O_4 варто вважати розчин, що не містить домішок, склад якого й оптимальні умови проведення процесу, отримані з діаграм оптимізації приведені на схемі технологічного процесу (рис. 5). Контрольованим чинником при одержанні діаграм оптимізації служив вихід продукту (ВП, %), що осаджується на аноді.

У результаті проведених досліджень можна запропонувати наступну схему комплексної переробки відпрацьованих кобальтових каталізаторів, подану на мал. 5.

У додатках наведені протоколи використання результатів дисертаційної роботи на Северодонецькому державному промисловому підприємстві "Об'єднання "Азот" і Первомайському державному підприємстві "Хімпром", а також результати аналізу зразка металевого кобальту.

Рис.5. Схема комплексної переробки кобальтвмісної вторинної сировини

ВИСНОВКИ

1. Розроблено комплексний технологічний процес електрохімічної переробки відпрацьованих кобальтових каталізаторів, що включає дві стадії: перша - хімічне розчинення відпрацьованих каталізаторів, другий - електрохімічне осадження кобальту з отриманих сульфатно-хлоридних розчинів.

2. Вивчена кінетика катодного процесу і механізм відновлення іонів Co^{2+} із модельних двохкомпонентних електролітів (CoCl_2 , H_3BO_3), а також із сульфатно-хлоридних розчинів із низьким вмістом іонів Co^{2+} (0,4 - 0,6 моль/дм³), отриманих при переробці відпрацьованих кобальтових каталізаторів, який полягає в змішаному контролі процесу осадження кобальту, що включає перенапругу розряду і дифузії, в умовах постійної зміни концентрації іонів Co^{2+} .

3. Встановлено, що на початковій стадії поляризації, не більш 0,3 В, осадження кобальту лімітується стадією переносу заряду, що змінюється при більш великих значеннях поляризації ($\Delta E = -0,3 \div -0,5$ В) змішаним контролем (гальмування стадіями розряду і дифузії) із переходом до дифузійного при потенціалах близьких за значенням до потенціалів, при яких досягається $j_{\text{гр}}$.

4. Досліджено вплив компонентів електроліту на електродні процеси при електролізі кобальтвмісних розчинів.

5. Вперше встановлено інгібіруючу дію сульфат-іону, що виражається в заміні реакції окислення іонів Co^{2+} на окислення SO_3^{2-} -іона, яке здійснюється при більш негативних потенціалах, в порівнянні з окисленням іонів Co^{2+} , а введення тартрат-іону, який володіє поверхнево-активними властивостями і приводить до утворення дрібнокристалічних осадів катодного кобальту.

6. Запропоновано електроліти для вилучення кобальту, формування кобальтових покриттів і електросинтезу оксиду Co_3O_4 та за допомогою комп'ютерного моделювання отримані діаграми оптимізації проведення даних процесів.

7. Запропоновано схему комплексної переробки вторинної кобальтвмісної сировини, що пройшла дослідно-промислові випробування на Северодонецькому державному промисловому підприємстві "Об'єднання "Азот" і Первомайському державному підприємстві "Хімпром".

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Байрачный Б.И., Желавская Ю.А., Скорикова В.Н. Исследование процесса электрохимического получения кобальта из отработанных каталитических материалов. // Журнал прикладной химии. - С.-Петербург: Наука. - 1997. - Т. 70, № 10. - С.1738 - 1739.

Здобувачем досліджені процеси при фізико-хімічній переробці відпрацьованих кобальтових катализаторів та електрохімічному вилученні кобальту. Встановлено інгібруючу дію сульфат-іону на анодне окислення іонів Co^{2+} .

2. Желавская Ю.А., Байрачный Б.И. Катодное извлечение кобальта из раствора отработанных катализаторов. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - Харьков: ХГПУ. - 1998. - Вып.18. - С. 36 - 38.

Здобувачем досліджено катодне виділення кобальту з малоконцентрованих ($c(\text{Co}^{2+}) < 0,85$ моль/дм³) хлоридно-сульфатних розчинів. Визначені лімітуючі стадії цього процесу при різних значеннях поляризації, а також вплив тартрат-іону, який має поверхнево-активні властивості, на якість осаду катодного кобальту.

3. Байрачный Б.И., Гартштейн О.Л., Желавская Ю. А., Дерібо С.Г. Анодное растворение покрытий золота на подложках из кобальта, медных и никель-кобальтовых сплавов. // Гальванотехника и обработка поверхности. - М: РХТИ. - 1998. - Т. VI, №2. - С.32 - 35.

Здобувачем визначені області потенціалів аноду, при яких золото розчиняється, а підкладки з нікель-кобальтових сплавів лишаються у пасивному стані.

4. Байрачный Б.И., Дерібо С.Г., Гартштейн О.Л., Желавская Ю.А. Механизм анодных реакций на золоте, меди, никеле и кобальте в растворах серной кислоты. // Вопросы химии и химической технологии. - Днепропетровск: УДХТУ. - 1999. - Спец. вып. "Электрохимия", №1. - С. 28 - 29.

Здобувачем встановлено, що концентрація сірчаної кислоти впливає на швидкість анодного розчинення кобальту та встановлено порядок цієї реакції. Методом поляризаційних вимірювань визначені області активного, пасивного та транспасивного стану кобальту.

5. Байрачный Б.И., Школьников Т.В., Желавская Ю.А., Сянь Хунши. Катодное осаждение никелевых и никель-железных функциональных покрытий. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - Харьков: ХГПУ. - 2000. - Вып. 115. - С. 130 - 132.

Здобувачем досліджено вплив сульфамінової кислоти на осадження нікель-залізного сплаву з хлоридно-сульфатних розчинів. Встановлено, що введення сульфамінової кислоти дозволяє подавити гідроліз іонів Fe^{2+} , а також перешкоджує утворенню гидроксидів нікеля і заліза у прикатодному шарі.

6. Вель М., Сахненко Н., Штефан В., Желавська Ю. Електрохімічний моніторинг захисних покриттів. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. - Львів: ФМІ НАН України. - 2002. - Спецвипуск №3, Т.1. - С.364 - 366.

Здобувачем обґрунтовано застосування електрохімічних методів діагностики до визначення параметрів стану системи метал-покриття у контакт з технологічними середовищами.

7. Гартштейн О.Л., Байрачный Б.И., Желавская Ю.А. Анодное растворение золота и кобальта в растворах серной кислоты. // Украинский химический журнал. - Киев: ИОНХ АН Украины. - 1997. - Т.63, №12. С. 129 - 133.

Здобувачем встановлено, що хлорид-іони прискорюють анодне розчинення кобальту у розчинах сірчаної кислоти, та визначені області потенціалів, при яких спостерігається найбільш активний стан цього металу.

8. Байрачный Б.И., Меньшов Ю.В., Дерібо С.Г. Орлова Ю.А. Корозійна стійкість метал-оксидних покриттів в агресивних середовищах.// Матеріали III Міжнародної конференції-виставки "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів". - Львів: ФМІ НАН України. - 1996. - С.188 - 189.

Здобувачем досліджено умови протікання процесу утворення оксиду Co_3O_4 на інертному аноді при електролізі кобальтвмісних розчинів.

9. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Степанова И.И., Вестфрид Ю.В., Желавский С.Г., Орлова Ю.А. Опыт использования математических моделей для оптимизации функциональных свойств покрытий // Труды международной научно-технической конференции "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье".- Харьков: ХГПУ. - 1996. – С. 160.

Здобувачем розглянута можливість використання комп'ютерного моделювання для побудови діаграм оптимізації з метою визначення оптимальних умов проведення електролізу.

10. Байрачный Б.И., Дерібо С.Г., Гартштейн О.Л., Желавская Ю. А. Кинетика анодных реакций на меди, золоте и кобальте в серной кислоте. // Труды международной научно-технической конференции "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье".- Харьков: ХГПУ. - 1997. – С. 9 - 11.

Здобувачем встановлені кінетичні параметри анодного розчинення кобальту у розчинах сірчаної кислоти в інтервалі концентрацій $0,5 - 0,16$ моль/дм³.

11. Байрачный Б.И., Ляшок Л.В., Гартштейн О.Л., Желавская Ю.А. Анодное растворение золота и его сплавов при переработке вторичного сырья. // Сборник информационных материалов второй международной конференции "БРМ - 97". - Донецк : ДонГТУ. - 1997. Ч.1.- С.107 - 108.

Здобувачем вивчено вплив концентрації хлорид-іонів на хімічне розчинення кобальтвмісної вторинної сировини, а також на анодне розчинення підкладок з кобальту. Встановлено оптимальні концентрації хлорид-іонів для проведення цих процесів.

АНОТАЦІЇ

Желавська Ю. А. Удосконалення електрохімічних технологій переробки сполук кобальту. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук по спеціальності 05.17.03 - технічна електрохімія. - Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2002 р.

Дисертація присвячена розробці технологічного процесу електрохімічного вилучення кобальту з вторинної кобальтвмісної сировини з використанням малоконцентрованих електролітів ($c(\text{Co}^{2+}) < 0,85$ моль/дм³). У роботі наведені результати досліджень електродних процесів, які відбуваються під час електролізу розчинів з іонами Co^{2+} з інертними анодами.

Отримані данні по вивченню кінетики та механізму процесу катодного відновлення кобальту з модельних двохкомпонентних (CoCl_2 , H_3BO_3) розчинів з концентрацією іонів Co^{2+} 0,4 - 0,85 моль/дм³, а також з електролітів, одержаних при переробці відпрацьованих кобальтових каталізаторів, які вміщують крім іонів Co^{2+} (0,4 - 0,6 моль/дм³) і H_3BO_3 , іони Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , а також сполуки, які мають поверхнево-активні та відновлюючі властивості ($\text{KNa}[(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2]$ та Na_2SO_3).

Використовуючи результати досліджень, запропоновані електроліти для процесів вилучення кобальту, формування кобальтових покриттів, та електросинтезу оксиду Co_3O_4 , а також за допомогою комп'ютерного моделювання отримані діаграми оптимізації умов проведення цих процесів.

Розроблена схема комплексної переробки вторинної кобальтвмісної сировини.

Ключові слова: катодне осадження кобальту, електроліт, електроліз, катодна густина струму, технологічний процес.

Желавская Ю.А. Совершенствование электрохимических технологий переработки соединений кобальта. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03. – техническая электрохимия. Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков 2002 г.

Диссертационная работа посвящена разработке технологического процесса электрохимического извлечения кобальта из кобальтсодержащего вторсырья с использованием малоконцентрированных электролитов ($c(\text{Co}^{2+}) < 0,85$ моль/дм³). В работе приведены результаты исследования электродных процессов восстановления и окисления ионов Co^{2+} при электролизе кобальтсодержащих растворов с инертным анодом.

Исследована кинетика и механизм процесса катодного осаждения кобальта из модельных двухкомпонентных растворов (CoCl_2 , H_3BO_3) с концентрацией ионов Co^{2+} 0,4 – 0,85 моль/дм³, $\text{pH} = 1,85 - 2,5$, а также из электролитов, приготовленных на основе растворов, полученных при переработке отработанных кобальтовых катализаторов, содержащих ионы Co^{2+} (0,4 – 0,6 моль/дм³), H_3BO_3 , ионы Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} без и в присутствии соединений, обладающих поверхностно-активными

($\text{KNa}[(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2]$), и восстановительными (Na_2SO_3) свойствами, в условиях изменяющейся концентрации ионов Co^{2+} .

Установлено, что на различных стадиях поляризации процесс катодного осаждения кобальта подчиняется законам смешанной кинетики, включающей электрохимическую и диффузионную стадии. Так при поляризации не более 0,3 В процесс осаждения кобальта лимитируется стадией переноса заряда, сменяющейся при более больших значениях поляризации ($\Delta E = -0,3 \div -0,5$ В) смешанным контролем (торможение стадиями разряда и диффузии или реакции и диффузии – в присутствии ионов винной кислоты) с переходом к диффузионному при потенциалах, близких по значению к потенциалам, при которых достигается $j_{\text{пр}}$.

Установлено ингибирующее действие сульфит-иона на анодное окисление ионов Co^{2+} , выражающееся в замене реакции окисления Co^{2+} на окисление SO_3^{2-} , осуществляющееся при более отрицательных потенциалах, чем окисление ионов Co^{2+} , что позволяет предотвратить образование на инертном аноде оксида Co_3O_4 , приводящее к повышенному расходу кобальта из электролита. Введение тартрат-иона, обладающего поверхностно-активными и комплексообразующими свойствами, приводит к образованию мелкокристаллических осадков катодного кобальта.

Методом Рейнмуса-Кувани для изучаемых растворов рассчитано переходное время ($\tau_{\text{п}}$) и определено влияние на его величину катодной плотности тока, температуры и состава электролита. Так для раствора с содержанием 0,4 моль/дм³ ионов Co^{2+} и $j_{\text{к}} = 0,1$ А/см² для $t = 25$ °С $\tau_{\text{п}} = 1,88$ с, а для $t = 40$ °С оно возрастает до 2,88 с. Снижение плотности тока 0,1 – 0,05 А/см² увеличивает $\tau_{\text{п}}$ до 2–40 с. $\tau_{\text{п}}$ для растворов, содержащих тартрат- и сульфит-ионы соответственно равно 8,6 и 8,2 с.

Анализ хронопотенциограмм и хроноамперограмм и сопоставление величины изменения концентрации ионов Co^{2+} со скоростью заполнения диффузионного слоя катодного пространства показывает, что качественные осадки кобальта (светло-серые крупнокристаллические, в виде пластин, хорошо отслаивающиеся от катода, или мелкокристаллические в присутствии тартрат-иона) формируются из электролитов с $c(\text{Co}^{2+}) = 0,4 - 0,6$ моль/дм³ при $t = 25 - 40$ °С и $j_{\text{к}} = 0,01 - 0,05$ А/дм² с максимальным выходом по току 94 – 98 %. Содержание металлического кобальта в осадке 99- 99,2 %.

Разработан комплексный технологический процесс электрохимической переработки отработанных кобальтовых катализаторов, включающий две стадии: первая - химическое растворение отработанных катализаторов, второй - электрохимическое извлечение кобальта из полученных сульфатно-хлоридных растворов.

Предложены электролиты для извлечения кобальта, формирования кобальтовых покрытий и электросинтеза оксида Co_3O_4 и при помощи компьютерного моделирования получены диаграммы оптимизации проведения данных процессов.

Представлена на схема комплексной переработки кобальтсодержащего вторсырья, которая прошла опытно-промышленные испытания на Северодонецком государственном промышленном предприятии "Объединение "Азот" и Первомайском государственном предприятии "Химпром".

Ключевые слова: катодное осаждение кобальта, электролит, электролиз, катодная плотность тока, технологический процесс.

Zhelavska Y.A. Improvement of electrochemical technologies of cobalt compounds processing. Manuscript.

Thesis for granting the Degree of the Candidate of technical Sciences according to the specialty 05.17.03. - Technical Electrochemistry, National technical University "Kharkov Polytechnical Institute", Kharkov, 2002.

Thesis is dedicated to the elaboration the technological process of the electrochemical cobalt extraction from cobalt containing secondary raw materials by using of low-concentration electrolytes. The results of electrode processes investigations going on at electrolysis of cobalt containing solutions with the inert anode are given.

The kinetics and mechanism of process of the cobalt cathodic deposition from model bipropellant (CoCl_2 , H_3BO_3) solutions with ions Co^{2+} concentration 0,4 - 0,85 mol/dm³ were studied, and also from electrolytes obtained by processing of waste cobalt catalysts, containing besides of ions Co^{2+} (0,4 - 0,6 mol/dm³) and H_3BO_3 , ions Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , and also compounds having surface-active and reduction properties.

The electrolytes for cobalt extraction, cobalt coatings formation and oxide Co_3O_4 electrosynthesis processes are proposed by using of investigations results. The optimization diagrams of these processes conditions carrying out by computer analysis were obtained.

The schema of cobalt containing secondary raw materials complex processing have been developed.

Keywords: cobalt cathodic deposition, electrolyte, electrolysis, cathodic current density, technological process.