

Robert A. WAJSZCZUK*

Witold A. CHAREWICZ*

OTRZYMYWANIE PROSZKÓW KOMPOZYTOWYCH Al-Co METODĄ REDUKCJI CIŚNIENIOWEJ WODOREM Z ROZTWORÓW SIARCZANOWO-OCTANOWYCH KOBALTU(II)

Przedstawiono badania nad kinetyką redukcji kobaltu(II) z wodnych roztworów siarczanu kobaltu zawierających octany i proszek glinowy. Zbadano wpływ temperatury, pH, szybkości mieszania, ciśnienia parcjalnego wodoru oraz powierzchni katalizatora i stężenia octanów na przebieg redukcji kobaltu(II), a także na jakość otrzymywanych proszków kompozytowych glinowo-kobaltowych. Wyznaczono następujące optymalne parametry redukcji kobaltu(II) z badanych roztworów: $T=453K$, wyjściowa wartość pH 6.2, $P(H_2)-30$ atm, $[Co(II)] : [CH_3COO^-] = 0.50 : 1.25$, początkowe stężenie kobaltu(II) - 30 g/l, szybkość mieszania roztworu - 450 obr/min. W tych warunkach obserwowano wysoką szybkość redukcji, nieznaczna hydroliza kobaltu(II) oraz dobrą jakość otoczek kobaltowych.

Wprowadzenie

W metodach hydrometalurgicznych poza takimi sposobami wydzielania metali z roztworów ich soli jak cementacja, elektroliza i strącanie trudno rozpuszczalnego osadu, nabiera ostatnio znaczenia metoda redukcji przy zastosowaniu wodoru pod ciśnieniem. Odpowiednie dobranie wyjściowego stężenia soli redukowanego metalu, temperatury, ciśnienia wodoru oraz pH umożliwia stworzenie dogodnych warunków do wytrącenia metalu. Warunkiem koniecznym jest, aby potencjał elektrochemiczny był wyższy dla redukowanego metalu niż dla wodoru. Istotą procesu jest redukcja jonów danego metalu do postaci metalicznej oraz utlenianie się wodoru rozpuszczonego w roztworze wraz z towarzyszącym temu procesowi stopniowemu zakwaszaniu się środowiska reakcji (Łętowski, 1975).

Wydzielanie metali z wodnych roztworów ich soli metodą ciśnieniowej redukcji wodorem jest stosowane na skalę przemysłową w wielu krajach (Łętowski, 1975; Bolewski, 1984). Chemia i termodynamika otrzymywania miedzi, niklu, kobaltu oraz kadmu tą metodą zostały szeroko opisane

Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiaszków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej
50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

przez Schauffelbergera (1956), który prowadził redukcje z roztworów amoniakalnych w temperaturach od 423 K do 493 K, przy ciśnieniach parcyjnych wodoru od 18 atm do 36 atm. Początkowe stężenie metalu w roztworze wynosiło od kilkunastu do kilkuset g/l, zaś redukcje trwały od 30 do 120 min. Schauffelberger opisał szczegółowo wpływ różnych czynników fizykochemicznych zarówno na szybkość redukcji jak też na jakość otrzymywanych proszków metali, a ponadto przeanalizował wpływ rodzaju soli redukowanego metalu oraz czynników kompleksujących na redukcję niklu i wskazał na konieczność stosowania substancji buforujących oraz kompleksujących dla przeciwdziałania hydrolizie metalu i utrzymania pH w zakresie odpowiadającym optymalnej szybkości redukcji.

Proces redukcji metalu z roztworu jego soli wymaga stosowania katalizatorów aktywujących wodoru. Dobrymi właściwościami katalitycznymi charakteryzują się m.in. proszki: Ni, Co, Cu, Cr_2O_3 , grafit koloidalny oraz antrachinon i alizaryna (Łętowski, 1975). Katalityczne właściwości stwierdzono również w przypadku KCN i związków zawierających siarkę np: Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, tioacetamid, tioacetanilid (Kunda, Hitesman, 1979).

W literaturze światowej jest szereg publikacji poświęconych mechanizmowi katalitycznej aktywacji wodoru. Kaneko i Wadsworth, (1956) badali redukcję kobaltu(II) z roztworów amoniakalno--siarczanowych w temperaturach od 423 K do 518 K i pod ciśnieniem cząstkowym wodoru od 10 atm do 54 atm. Stosowali oni jako katalizator grafit koloidalny o bardzo dużej powierzchni właściwej. Stwierdzili, że dominującym etapem redukcji jest tworzenie się przejściowego kompleksu złożonego z diamino-Co(II) i wodoru atomowego. Z kolei Courtney, (1957) nie obserwował redukcji kobaltu(II) z roztworów amoniakalno-siarczanowych w obecności katalizatora grafitowego nawet po 9-cio godzinnym procesie.

Wimber i Wadsworth (1961) badali kinetykę redukcji kobaltu (II) katalizowanej kwasem chloroplatynowym z roztworów siarczanu kobaltowego zawierającego dwukrotny molowy nadmiar octanu amonowego jako czynnika buforującego. Etapem kontrolującym badany proces w temperaturach od 443 K do 505 K i pod ciśnieniem wodoru od 8 atm do 56 atm okazało się tworzenie kompleksu przejściowego $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]--2\text{H}$ na powierzchni szkła, z którego wykonane było naczynie reakcyjne.

Needs i Burkin (1975) opisali kinetykę redukcji kobaltu (II) w roztworze siarczanu kobaltu(II) zawierającym siarczan amonowy i amoniak. Zbadali oni proces aktywacji wodoru stosując takie katalizatory jak: koloidalny grafit, koloidalny pallad, Na_2S , nikiel Raney'a, proszki Co, Ni, Al_2O_3 , MgO, oraz katalizatory mieszane takie jak: Pd/MgO, Pd/ Al_2O_3 . Wykazali, że koloidalny grafit, tlenek glinowy, katalizatory mieszane oraz karbonyłek niklu nie są efektywnymi w badanych procesie.

Kunda i Hitesman (1979) zaproponowali nowe katalizatory dla

redukcji kobaltu(II) w roztworze siarczanu kobaltu(II) zawierającym siarczan amonowy i amoniak, badając kinetykę redukcji kobaltu(II) z udziałem substancji, które w swojej budowie zawierały siarkę. Autorzy stwierdzili, że najbardziej efektywnymi są: siarczek amonowy, tioacetamid, sól potasowa kwasu tiooctowego, siarczek sodowy. Istotnym okazał się również wpływ substancji powierzchniowo-czynnych (guma arabska, dekstryny, alizaryna) na przebieg redukcji. W obecności tych związków szybkość redukcji wzrasta od 2-5 krotnie, lecz otrzymane proszki są zanieczyszczone siarką. Mechanizm redukcji kobaltu(II) z roztworów jego soli w obecności różnych katalizatorów nie został dotychczas jednoznacznie opisany.

Od wielu lat obserwuje się tendencję do stosowania katalizatorów stałych (Meedings et al., 1961; Kunda, 1971), które w końcowym efekcie nie zanieczyszczałyby proszku metalicznego, zachowując jednocześnie jego cenne właściwości, które warunkują zastosowanie w wielu dziedzinach. Szczególnie interesujące wyniki uzyskano dla proszków kompozytowych, otrzymywanych przez powlekanie Fe, Al, Cu, Cr, Ag, W, Mo, WC niklem lub kobaltem (Meedings et al., 1961; Kunda, 1971; Wódka, Charewicz, 1990). Proszki te znajdują ostatnio zastosowanie do natryskiwania plazmowego bądź płomieniowego w celu regeneracji zużytych części maszyn tworząc powłoki bardzo odporne na ścinanie, ścieranie itp. Właściwości tych proszków umożliwiają zastosowanie ich do produkcji ostrzy narzędzi tnących, skrawających, wiertel itp.

Niniejsza praca ma na celu dostarczenie nowych danych na temat szybkości redukcji kobaltu(II) z wodnych roztworów siarczanowo-octanowych, a szczególnie określenie wpływu niektórych parametrów na postać proszków glinowych powlekanych kobaltem oraz znalezienie optymalnych parametrów prowadzenia tego procesu.

Metodyka pomiarowa i aparatura

Badania redukcji kobaltu (II) były prowadzone w autoklawie o pojemności 2 l (LA-200, VEB Autoklaw, Leipzig). Mieszadło, kieszeń termometryczna oraz rurka do pobierania próbek zostały wykonane z teflonu w celu ochrony przed korozją. Roztwór wyjściowy do redukcji umieszczano w naczyniu teflonowym wewnątrz autoklawu. Roztwór ten zawierał: 30 g Co(II)/l (odważonego z czystego $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) oraz 15 do 90 g CH_3COO^- /l (odważonego z CH_3COONa cz.d.a.) i był przygotowywany na 24 godziny przed planowanym eksperymentem, w celu ustalenia się warunków równowagi. Odczyn roztworu korygowano w temperaturze otoczenia (ok. 293 K) za pomocą stężonego CH_3COOH (cz.d.a.). Redukcje prowadzono w zakresie wyjściowych wartości pH od 4.2 do 6.4. Katalizatorem był proszek glinowy (Huta "SKAWINA") o wielkości ziaren od 102 do 120 μm , dodawany w ilości

od 7 do 19 g/l. Roztwór wyjściowy ogrzewano w autoklawie do żądanej temperatury (od 433 K do 473 K) w atmosferze azotu (ok. 10 atm), w celu zapobieżenia utlenianiu się jonów kobaltowych. Szybkość ogrzewania wynosiła ok. 1.2 K/min. Po osiągnięciu temperatury reakcji usuwano z autoklawu azot, a następnie wprowadzano wodór pod ciśnieniem z szybkością 0,16 MPa/s. Czas redukcji mierzono od momentu zakończenia wprowadzenia wodoru do autoklawu.

Roztwór podczas redukcji był intensywnie mieszany z szybkością od 250 do 550 obr./min. W określonych odstępach czasu pobierano z autoklawu próbki mieszaniny reakcyjnej (ok. 8 cm) do specjalnego mikroautoklawu. Próbkę przesączało w temperaturze otoczenia i mierzono pH. Stężenie jonów kobaltowych w poszczególnych próbkach przesączało oznaczano metodą spektrofotometryczną, mierząc ekstynkcję niebieskiego kompleksu rodankowego przy długości fali 620 nm (Marczenko, 1979). Stężenie kobaltu(II) oraz pH oznaczano także po zakończeniu redukcji i oziębieniu roztworu do temperatury otoczenia (ok. 293 K). Proszki glinowo-kobaltowe po redukcji filtrowano od pozostałego roztworu, przemywano, suszono, a następnie poddawano analizie sitowej. Grubość oraz strukturę powierzchni powłok kobaltowych określano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego analizując zdjęcia proszków i zgród proszkowych.

Redukcję kobaltu(III) prowadzono z roztworów siarczanowych zawierających octan sodowy. Octany z powodzeniem spełniają rolę substancji buforujących oraz kompleksujących, nie komplikując układu redukcyjnego tak jak to ma miejsce w przypadku stosowania siarczanu amonowego, amoniaku itp. (Kunda, Hitesman, 1979; Kaneko, Wadsworth, 1956; Courtney, 1957; Wimber, Wadsworth, 1961; Needs, Burkin, 1975). Inną, bardzo istotną zaletą octanów jest ich zdolność do znacznego ograniczenia hydrolizy kationu redukowanego metalu, zwłaszcza przy wartościach pH właściwych dla hydrolizy Ni oraz Co (Latatuev, Vinogradskaya, 1969). Ze względu na szybkość redukcji oraz stopień wydzielenia redukowanego metalu, układy octanowe są porównywalne z układami amonowymi (Wódka, 1990), będąc przy tym mniej toksycznymi i prostymi w stosowaniu. Stosowanie proszku glinowego wynikało z zamiaru otrzymania proszku kompozytowego Al-Co, który znajduje zastosowanie jako materiał podkładowy oraz utwardzający przy regeneracji zużytych części maszyn.

Katalizatory metaliczne oraz związki międzymetaliczne (np: W_2C), spełniają podwójną rolę w procesie redukcji kobaltu(III) z roztworów. Na ich powierzchni zachodzi bowiem proces aktywacji wodoru cząsteczkowego, a ponadto stanowią one rdzeń ziaren otrzymywanego proszku kompozytowego.

Wyniki i dyskusja

Z literatury wiadomo (Łętowski, 1975; Schaufelberger, 1956), że zadawalającą szybkość ciśnieniowej redukcji kationów metali osiąga się w temperaturach od 423 K do 493 K przy ciśnieniu cząstkowym wodoru od 20 atm do 30 atm. W związku z czym na wstępie zbadano wpływ wyjściowej wartości pH na szybkość redukcji kobaltu(II) w temperaturze 453 K przy ciśnieniu cząstkowym wodoru równym 30 atm. Pozostałe parametry, zostały ustalone następująco: ilość stosowanego proszku Al - 13 g/l, szybkość mieszania - 450 obr./min., początkowe stężenie kobaltu(II) - 30 g/l, stosunek molowy $\text{Co(II)} : \text{CH}_3\text{COO}^- = 0.50 : 1.00$. Wpływ wyjściowej wartości pH redukowanego roztworu na szybkość redukcji kobaltu(II) zilustrowano na rysunku 1, natomiast w tabeli 1 podano odpowiednie dane liczbowe.

Za miarę szybkości procesu redukcji przyjęto wartości stałej szybkości, które obliczano metodą aproksymacji danych doświadczalnych z uwzględnieniem trzech równań modelowych, tj. równania liniowego $c = A + Bt$, wykładniczego $c = Ae^{Bt}$, oraz logarytmicznego $c = A \ln(Bt)$. Najwyższe współczynniki korelacji równe 0.990 ± 0.005 uzyskano dla równania wykładniczego charakterystycznego dla reakcji I-go rzędu. W procesie redukcji kobaltu(II) wodorem (rys.1) wyróżnić można dwa okresy: okres indukcji, gdzie zmiany stężenia Co(II) były niewielkie (nieznaczny wzrost stężenia Co(II) w tym okresie był spowodowany najprawdopodobniej rozpuszczaniem się osadów Co(II)) oraz okres kinetyczny, w którym obserwowano znaczne zmiany stężenia Co(II) w czasie.

Okres indukcji, po którego upływie rozpoczynał się właściwy proces redukcji kobaltu(II) obserwowano w całym badanym zakresie pH. Okres ten zmniejszał się wraz ze wzrostem wartości pH redukowanego roztworu. Zaobserwowano ponadto wytrącanie się różowych osadów w mieszaninie reakcyjnej. Osady te tworzyły się intensywnie w początkowym okresie redukcji, po czym znikwały. Czas utrzymywania się osadu zależał od wartości pH badanego roztworu, np: dla pH 4.6 wynosił on ok. 250 min. zaś dla pH 6.2 tylko 60 min. Po obniżeniu się pH redukowanego roztworu do wartości 3.9 obserwowano z kolei tworzenie się bladoróżowego osadu, co było przyczyną hamowania procesu redukcji. Analiza widm w podczerwieni wykazała, że w początkowym etapie procesu z roztworu wytrąca się osad $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Potwierdzenie tego faktu można znaleźć w pracy (Wimber, Wadsworth, 1961). W końcowym okresie redukcji najprawdopodobniej wytrąca się zasadowy siarczan kobaltawy (Łętowski, 1975).

Badania kinetyczne w omawianym układzie (temperatury podwyższone oraz znaczne ciśnienia wodoru), a zwłaszcza dyskusja wyników były trudne. Wyznaczenie stałych szybkości z zachowaniem wszystkich

Tabela 1

Wpływ wyjściowej wartości pH na szybkość redukcji kobaltu(II).

Table 1

Effect of initial pH value of the feed solution on the rate of cobalt(II) reduction.

	pH	Czas indukcji [s]	Stała $k \cdot 10^4$ [s^{-1}]
1	4.2	9000	0.17
2	4.4	8400	0.56
3	4.6	8400	0.57
4	4.8	7200	0.89
5	5.0	7200	0.95
6	5.2	7200	0.96
7	5.4	6600	0.81
8	5.6	6600	1.00
9	5.8	6600	1.10
10	6.0	6000	1.12
11	6.2	4200	1.56
12	6.4	4800	1.44

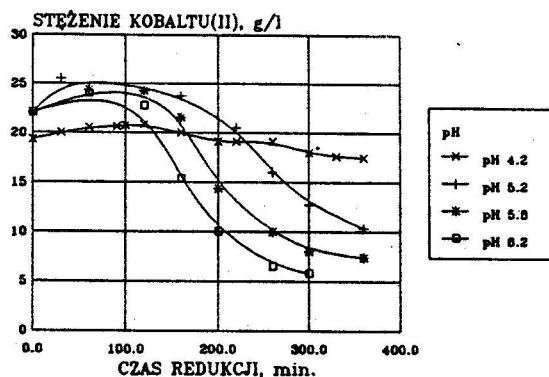
Tabela 2

Wpływ temperatury na szybkość redukcji kobaltu(II).

Table 2

Effect of temperature on the rate of cobalt(II) reduction.

	pH	T [K]	Stała $k \cdot 10^4$ [s^{-1}]	E [kJ/mol]
1	4.8	473	1.40	35.6
		463	1.36	
		453	0.89	
		443	0.46	
		433	0.38	
2	5.4	473	1.16	36.2
		463	0.97	
		453	0.81	
		443	0.32	
		433	0.42	
3	6.2	473	2.11	34.4
		463	1.65	
		453	1.56	
		443	0.58	
		433	0.50	

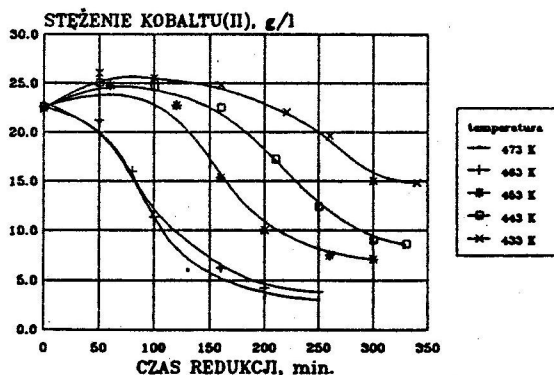


Rys.1

Wpływ wyjściowej wartości pH na szybkość redukcji kobaltu(II) wodorem z roztworów siarczano-octanowych. (temperatura - 453 K, ciśnienie parcjale wodoru - 30 atm, szybkość mieszania - 450 obr./min, masa proszku glinowego - 13 g, stosunek molowy kobaltu(II) do octanu - 0.5, stężenie początkowe kobaltu(II) - 30 g/l).

Fig.1.

Rate of pressure reduction of cobalt(II) with hydrogen from sulphate-acetate solutions of different pH. ($T = 453\text{ K}$, $P(\text{H}_2) = 30\text{ atm}$, stirring - 450 min^{-1} , aluminium powder - 13 g, initial $[\text{Co(II)}] = 30\text{ g/l}$, $[\text{Co(II)}] : [\text{CH}_3\text{COO}] = 0.5$).



Rys.2

Wpływ temperatury na szybkość redukcji kobaltu(II) wodorem z roztworów siarczano-octanowych. (pH 6.2, ciśnienie parcjale wodoru - 30 atm, masa proszku glinowego - 13 g, stosunek molowy kobaltu(II) do octanu - 0.5, szybkość mieszania - 450 obr./min, stężenie początkowe kobaltu(II) - 30 g/l).

Fig.2.

Rate of pressure reduction of cobalt(II) with hydrogen from sulphate-acetate solutions at different temperature. (pH 6.2, $P(\text{H}_2) = 30\text{ atm}$, stirring - 450 min^{-1} , aluminium powder - 13 g, $[\text{Co(II)}] : [\text{CH}_3\text{COO}] = 0.5$, initial $[\text{Co(II)}] = 30\text{ g/l}$).

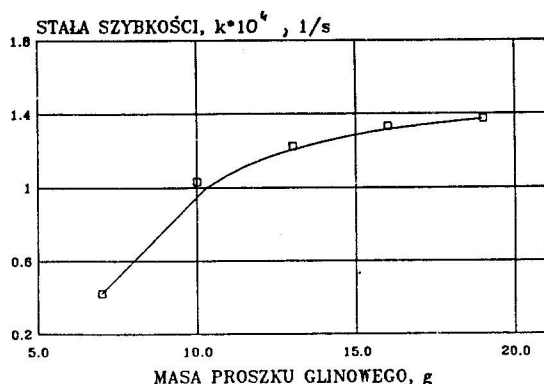
parametrów stałych (oprócz temperatury i szybkości obrotów mieszadła) nie jest możliwe, gdyż w jednej serii pomiarowej zmienia się pH, następuje wytrącanie się i rozpuszczanie osadów, zmienia się powierzchnia katalizatora, a nawet prężność wodoru. Pomiary pH oraz stężenia Co(II) w próbkach wykonywano w temperaturze otoczenia (nie było innej możliwości technicznej) i wyniki te z pewnością odbiegały od wartości rzeczywistych w naczyniu doświadczalnym, a sączenie próbek zawierających osad wносиło dodatkowy błąd. Dlatego też na podstawie wyznaczonych stężeń Co(II) nie można było precyzyjnie obliczać zależności kinetycznych, a w konsekwencji także energii aktywacji, którą można było jedynie "oszacować".

W celu określenia charakteru procesu katalitycznego wybrano trzy wyjściowe wartości pH z przebadanego zakresu tj. 4.8, 5.4, 6.2 i zbadano wpływ temperatury na przebieg szybkości redukcji kobaltu(II). Wpływ temperatury na przebieg redukcji dla wyjściowej wartości pH równej 6.2 został przedstawiony na rysunku 2, natomiast w tabeli 2 zestawiono odpowiednie dane liczbowe, a także oszacowane na ich podstawie energie aktywacji procesu redukcji kobaltu(II). Biorąc pod uwagę niewielką ilość punktów pomiarowych (pięć różnych temperatur), energie aktywacji dla każdej wyjściowej wartości pH oszacowano metodą "najmniejszych kwadratów". Dla każdej serii pomiarowej szybkość redukcji kobaltu(II) wzrasta ze wzrostem temperatury. Oszacowane wartości energii aktywacji (tab.2) wskazują na charakter kinetyczny procesu w przebadanym obszarze pH.

Podwyższenie ciśnienia parcjalego wodoru zwiększało szybkość redukcji. I tak, dla $\text{P(H}_2\text{)}$ - 18 atm (pH 6.2, $T = 453 \text{ K}$, szybkość mieszania - 450 obr./min., masa proszku glinowego - 13 g/l, Co(II) : $\text{CH}_3\text{COO}^- = 0.5 : 1.0$) stała szybkości reakcji redukcji jest równa $0.75 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, natomiast dla $\text{P(H}_2\text{)}$ - 30 atm wynosi ona $1.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Zbadano również wpływ szybkości mieszania (od 250 do 550 obr./min) oraz masy katalizatora (od 7 do 19 Al g/l) na przebieg ciśnieniowej redukcji kobaltu(II). Stwierdzono, że w w/w zakresie szybkości obrotów mieszadła mieszanie nie wpływa na szybkość redukcji co świadczy o kinetycznym charakterze procesu. Wzrost masy katalizatora wyraźnie wpływa na szybkość redukcji (rys.3) co przemawia za heterogenicznym charakterem procesu.

Z wcześniejszych rozważań teoretycznych (Łętowski, 1975; Wimber, Wadsworth, 1981; Wódka, 1990) na temat stabilności roztworów octanowych w warunkach redukcji ciśnieniowej można wnioskować, że zwiększenie ilości octanu w stosunku do stężenia wydzielanego metalu może w istotny sposób ograniczyć jego hydrolizę w temperaturach podwyższonych. W tym celu zbadano wpływ stężenia octanów (od 15 do 90 g $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{l}$) na

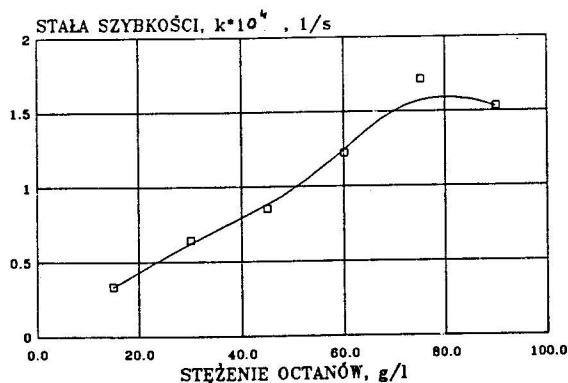


Rys.3

Wpływ masy proszku glinowego na szybkość redukcji kobaltu(II) z roztworów siarczano-octanowych. (temperatura - 453 K, wyjściowa wartość pH 6.2, ciśnienie parcjale wodoru - 30 atm, szybkość mieszania - 450 obr./min, stosunek molowy kobaltu(II) do octanu - 0.5, początkowe stężenie kobaltu(II) - 30 g/l).

Fig.3.

Rate of pressure reduction of cobalt(II) with hydrogen from sulphate-acetate solutions vs. different amount of aluminium powdered catalysts (pH 6.2, $T = 453\text{ K}$, $P(\text{H}_2) = 30\text{ atm}$, stirring - 450 min^{-1} , $[\text{Co(II)}] : [\text{CH}_3\text{COO}] = 0.5$, initial $[\text{Co(II)}] = 30\text{ g/l}$).



Rys.4

Wpływ stężenia octanów na szybkość redukcji kobaltu(II) z roztworów siarczano-octanowych. (wyjściowa wartość pH 6.2, temperatura - 453 K, ciśnienie parcjale wodoru - 30 atm, szybkość mieszania - 450 obr./min, masa proszku glinowego - 13 g, początkowe stężenie kobaltu(II) - 30 g/l).

Fig.4.

Rate of pressure reduction of cobalt(II) with hydrogen from sulphate-acetate solutions of different concentration of acetates ($T = 453\text{ K}$, pH 6.2, $P(\text{H}_2) = 30\text{ atm}$, stirring - 450 min^{-1} , aluminium powder - 13 g, initial $[\text{Co(II)}] = 30\text{ g/l}$).

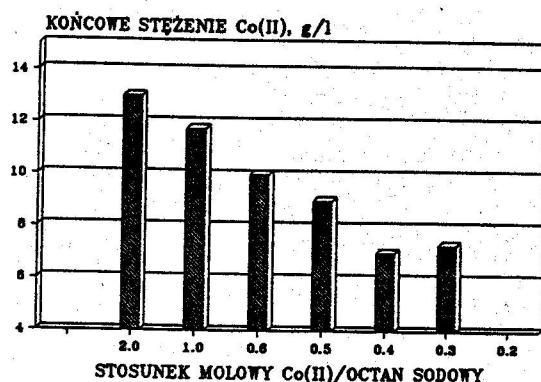
przebieg redukcji (rys. 4). Z rysunku 4 widać, że w istocie szybkość redukcji kobaltu(II) rośnie ze wzrostem stosunku molowego CH_3COO^- : Co(II) . Można więc przypuszczać, że w procesie redukcji biorą udział połączenia kobaltu(II) w formie rozpuszczonej: Co^{+2} lub kompleksy $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$ oraz $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$ (Wimber, Wadsworth, 1961). Na rysunku 5 przedstawiono wpływ stosunku molowego kationu kobaltowego do anionu octanowego na końcowe stężenie kobaltu (po ochłodzeniu mieszaniny poredukcyjnej do temperatury otoczenia) w procesie redukcji prowadzonym w temperaturze 453 K.

Analiza sitowa proszków kompozytowych wykazała, że ich uziarnienie mieści się w granicach od 125 do 200 μm . Na podstawie analizy chemicznej stwierdzono, że zawartość kobaltu w otrzymywanych proszkach kompozytowych waha się w granicach od 20 do 60 % w zależności od pH redukowanego roztworu, masy katalizatora oraz stosunku molowego jonów octanowych do kobaltowych.

Analiza zdjęć skanningowych otrzymywanych proszków wykazała, że w miarę wzrostu pH (w zakresie od 4.2 do 6.4) uzyskiwano coraz to szczelniejsze pokrycie ziarna glinowego. Podobne rezultaty otrzymano dla proszków glinowo-niklowych (Charewicz, Wódka, 1989). Powłoka kobaltowa stawała się grubsza i zwarta, a równocześnie przy wyższych pH roztworu obserwowano mniej wydzielającego się kobaltu poza ziarnem glinowym (zdjęcia proszków: rys. 6 A, rys. 7 A; zglądów metalograficznych: rys. 6 B, rys. 7 B). Zdjęcia skanningowe ujawniły także istnienie warstwy pośredniej między otoczką kobaltową a ziarnem glinowym (warstwa II na rys. 6 B i na rys. 7 B) dla pH od 4.2 do 5.8. Od wartości pH 5.8 wyraźnie obserwuje się wzrost grubości powłoki kobaltowej i jednoczesne zanikanie warstwy pośredniej.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że redukcja kobaltu(II) wodorem z roztworów siarczanowo-octanowych w temperaturach od 433 K do 473 K i przy ciśnieniu cząstkowym wodoru od 18 do 30 atm oraz przy wyjściowych wartościach pH od 4.2 do 6.4 przebiega zgodnie z równaniem I-go rzędu względem stężenia jonów Co(II) w roztworze. Redukcja przebiega w obszarze kinetycznym. Na kinetyczny charakter procesu wskazuje niezależność szybkości redukcji od mieszania roztworu w zakresie od 250 do 550 obr./min, a także oszacowana z danych doświadczalnych energia aktywacji dla badanego procesu, która wynosi ok. 35 kJ/mol. Zależność szybkości redukcji kobaltu(II) od masy katalizatora potwierdza heterogeniczny charakter aktywacji wodoru w badanym procesie. Stwierdzono, że hydrolizę jonów kobaltowych w temperaturach



Rys. 5

Wpływ stosunku molowego kobaltu(II) do octanu na końcowe stężenie Co(II) (w mieszninie poreduksyjnej po ochłodzeniu roztworu do temperatury otoczenia). (temperatura - 453 K, wyjściowa wartość pH 6.2, ciśnienie parcjale wodoru - 30 atm, masa proszku glinowego - 13 g, szybkość mieszania - 450 obr./min, początkowe stężenie kobaltu(II) - 30 g/l).

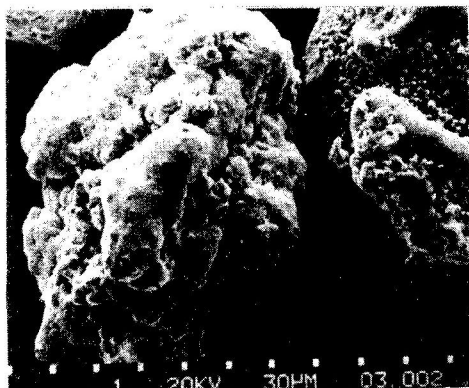
Fig. 5.

Effect of molar ratio of cobalt(II) to acetate in the feed solutions on the final cobalt(II) concentrations (cooled to the ambient temperature) in reduced solution ($T = 453\text{ K}$, pH 6.2, $P(\text{H}_2) = 30\text{ atm}$, aluminium powder - 13 g, stirring - 450 min^{-1} , initial $[\text{Co(II)}] = 30\text{ g/l}$).

podwyższonych można w znacznym stopniu ograniczyć stosując odpowiedni nadmiar octanów w stosunku do redukowanego metalu ($[\text{Co(II)}]:[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.50 : 1.25$). Wydzielające się przejściowo w początkowym okresie redukcji różowe osady zidentyfikowano jako $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Wydzielanie się bladoróżowych osadów w końcowym okresie redukcji zostało w istotny sposób ograniczone poprzez zastosowanie nadmiaru octanów.

Na podstawie zdjęć uzyskanych ze skanningowego mikroskopu elektronowego stwierdzono, że jakość otoczki kobaltowej poprawiała się ze wzrostem wyjściowej wartości pH (rys. 6 i 7), przy czym dla wartości pH od 4.2 do 5.8 obserwowano warstwę pośrednią, w której skład wchodzi glin, siarka oraz kobalt (rys. 8).

Dobór optymalnych parametrów procesu umożliwił uzyskanie proszków kompozytowych Al-Co wysokiej jakości, co wskazuje, że stosowanie dodatkowych substancji aktywujących powierzchnię katalizatora glinowego jest zbędne.



Rys. 6

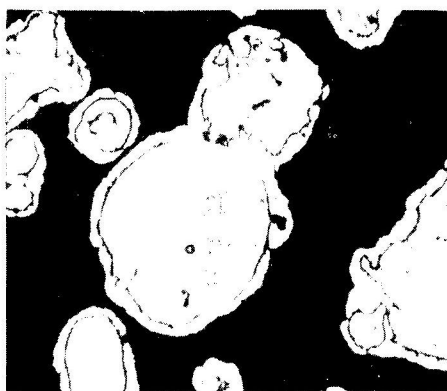
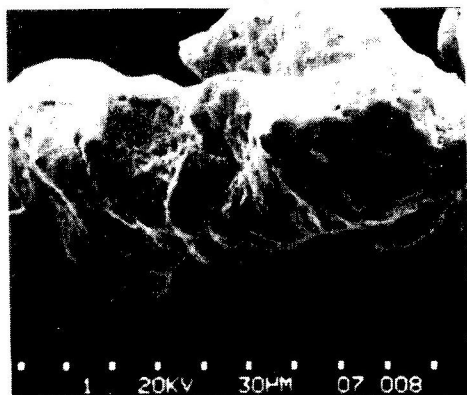
A- Zdjęcie proszku glinowo-kobaltowego (wyjściowa wartość pH 4.8, $T = 453$ K, $P(H_2) = 30$ atm, szybkość mieszania - 450 obr/min, stężenie początkowe kobaltu(II) - 30 g/dm³, masa glinu - 13 g, $Co(II)/CH_3COO = 0.5$). Powiększenie 300 razy. I-rdzeń glinowy, II-warstwa pośrednia, III-otoczka kobaltowa.

B- Zdjęcie zgiądu metalograficznego proszku Al-Co. (parametry jak dla rys. 6. A). Powiększenie 200 x

Fig. 6.

A- Scanning electron microphotograph of Al-Co composite powder. (Reduction parameters as in fig. 5 except the pH 4.8 and $[Co(II)] : [CH_3COO] = 0.5$). Magnification 300 x. I - Al, II - intermediate layer, III - Co coat.

B- Scanning electron microphotograph of polished section of Al-Co composite powder. Magnification 200 x.



Rys. 7

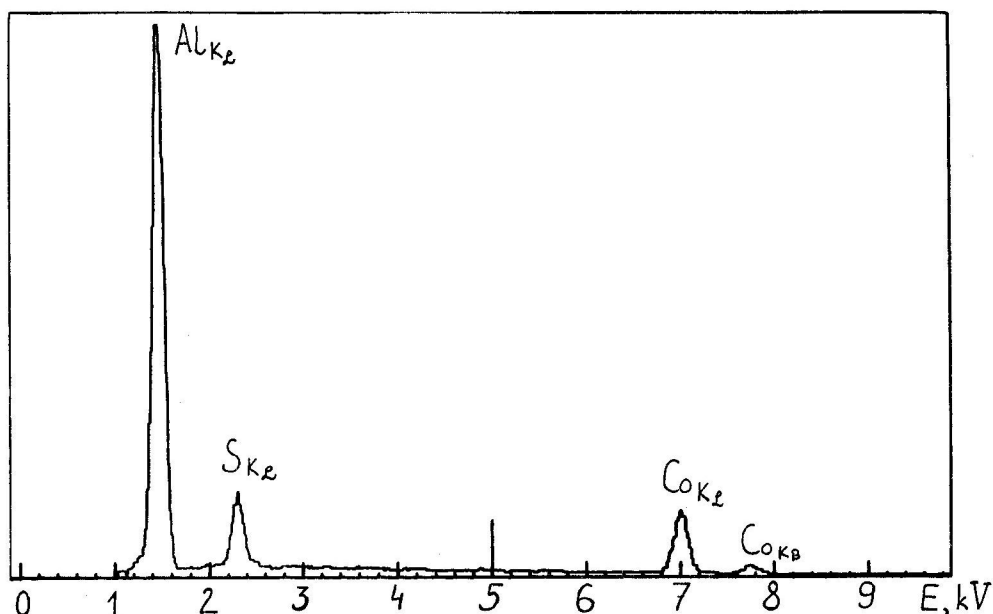
A- Zdjęcie proszku glinowo-kobaltowego. Wyjściowa wartość pH 6.2. (pozostałe parametry jak dla rys. 6. A). Powiększenie 300 x. I-rdzeń glinowy, II-warstwa pośrednia, III-otoczka kobaltowa.

B- Zdjęcie zgiądu metalograficznego proszku Al-Co (parametry jak dla rys. 7. A). Powiększenie 200 x.

Fig. 7.

A- Scanning electron microphotograph of Al-Co composite powder. pH 6.2. (Reduction parameters as in fig. 5). Magnification 300 x. I - Al, II - intermediate layer, III - Co coat.

B- Scanning electron microphotograph of polished section of Al-Co composite powder. Magnification 200 x.



Rys. 8

Widmo charakterystycznego promieniowania rtg wyznaczone dla warstwy pośredniej - II (parametry jak dla rys. 6.A).

Fig. 8.

X-ray spectrum of the intermediate layer in Al-Co composite powder (Reduction parameters as in fig. 6.A).

Literatura

- A. Bolewski (praca zbiorowa), 1984, Surowce mineralne świata - występowanie i technologia, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- W. Charewicz, J. Wódka, 1989, Badania warunków otrzymywania proszku glinowo-niklowego, Raport Serii 'Sprawozdania' Nr. 24/89, Politechnika Wrocławska.
- W. G. Courtney, 1957, The Catalytic Reduction of Cobalt with Hydrogen from Ammoniacal Cobalt Sulphate Solution, J. Phys. Chem., 61, 693-694.
- T. M. Kaneko, M. E. Wadsworth, 1956, The Catalytic Reduction of Cobalt from Ammoniacal Cobalt Sulphate Solutions, J. Phys. Chem., 60, 457-462.
- W. Kunda, R. Hitesman, 1979, The Reduction of Cobalt from its Aqueous Ammine Ammonium Sulphate System using Hydrogen under Pressure, Hydrometallurgy, 4, 347-375.
- W. Kunda, 1971, New Developments in the Preparation of Composite Powders, High Temp. - High Press., 3, 593-612.
- V. I. Latatuew, A. V. Vinogradskaya, 1969, Buffer Properties of Acetate Solutions for Chemical Nickel Plating, Khim. Khim. Tekhnol., 12(11), 1610-1612.

- F. Łętowski, 1975, Podstawy Hydrometalurgii, WNT, Warszawa.
- R. Marczenko, 1979, Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków, PWN, Warszawa.
- B. Needings, W. Kunda, V. N. Mackiv, 1961, Powder Metallurgy,
- W. Leszyński, Ed., Interscience, New York, 775-798.
- C. R. S. Needs, A. R. Burkin, 1975, Kinetics of Reduction of Cobalt in Aqueous Ammoniacal Ammonium Sulphate Solutions by Hydrogen, Leaching and Reduction in Hydrometallurgy, INM, London, 97.
- F. A. Schaufelberger, 1956, Precipitation of Metal from Salt Solution by Reduction with Hydrogen, J. Metals, 9, 695-704.
- R. T. Wimber, M. E. Wadsworth, 1961, Kinetics of the Platinum Catalyzed Hydrogen Reduction of Aqueous Cobalt Sulphate Ammonium Acetate Solutions, Trans. Metall. Soc., 221, 1141-1147.
- J. Wódka, W. Charewicz, 1990, Reduction of Aqueous Ni(II) from Acetate Buffered Solution by Hydrogen under Pressure, Hydrometallurgy, wysłano do redakcji.
- J. Wódka, 1990, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.

Abstract

- Wajszczuk A. R., Charewicz A. W., 1991, Preparation of Al-Co composite powders by pressure reduction of aqueous cobalt(II) sulphate-acetate solutions with hydrogen, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 24; 179-192 (polish text).

The kinetics was studied of reduction of cobalt(II) from aqueous sulphate solutions containing acetates and aluminium powder catalysts. The effect was established of temperature, pH, mixing rate, hydrogen pressure, catalyst's surface and concentration of acetates on the course of reduction of cobalt(II) as well as on the quality of resultant Al-Co composite powders. The following optimal parameters were determined: $T = 453\text{ K}$, initial $\text{pH} = 6.2$, $P(\text{H}_2) = 30\text{ atm}$, initial $[\text{Co(II)}] = 30\text{ g/l}$, $[\text{Co(II)}] : [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.50 : 1.25$, stirring rate 450 min^{-1} . At the above conditions high reduction rate was observed with limited hydrolysis of aqueous Co(II) and the high quality of resultant composite powders were obtained.