

Aleksander BOGACZ *

Ewa INGIER-STOCKA *,

Leszek RYCERZ *,

Wojciech SZYMAŃSKI *

METODA ODZYSKU KOBALTU Z POLIMETALICZNEGO SUROWCA ODPADOWEGO

Zbadano możliwość odzysku kobaltu z odpadowego koncentratu kobaltowego powstającego w procesie odzysku wolframu ze złomu stopów twardych i będącego w posiadaniu Huty Baildon. Zastosowano metodę opartą na spiekaniu chlorującym koncentratu z salmiakiem. Przeprowadzono w skali laboratoryjnej kompleksowe badania, które objęły etapy: spiekania chlorującego, ługowania spieku, oczyszczania otrzymanych roztworów CoCl_2 , strącania chlorkowego pięcioamminokompleksu kobaltu (III) oraz przeprowadzenia go w uwodniony tlenek kobaltu (III) nadający się do bezpośredniej redukcji wodorem w warunkach Huty Baildon. Wyznaczono parametry optymalne w/w procesów i określono uzysk kobaltu w każdym etapie. Uzyskane wyniki udowodniły możliwość odzysku kobaltu z koncentratu odpadowego na drodze spiekania chlorującego z salmiakiem. Na podstawie wyników badań laboratoryjnych zaproponowano schemat technologiczny przeróbki w/w surowca dla uzyskania proszku kobaltu o wymaganej czystości do produkcji węglików spiekanych bądź magnesów trwałych. W oparciu o podany schemat przeprowadzono wstępne próby w skali wielkolaboratoryjnej, które potwierdziły wyznaczone w skali laboratoryjnej parametry optymalne.

1. Wprowadzenie

Obecnie stosowane twarde stopy narzędziowe bazują na węglu wolframu, węglu tytanu i węglu tantalu lub są mieszaniną wymienionych związków z dodatkiem metalu wiążącego, którym jest kobalt. Problem racjonalnego przerobu odpadów stopów twardych posiada aktualne znaczenie przy istniejącym deficycie cennych metali.

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

Do przeróbki odpadowych spieków twardych próbowano wykorzystać w świecie następujące sposoby: regenerację spieków, metody elektrochemiczne, hydrometalurgiczne, ługowanie ciekłymi metalami (cynkiem lub magnezem) oraz chlorowanie wysokotemperaturowe gazowym chlorem [1-7]. Uważa się, że najbardziej obiecujące dla odzysku kobaltu z odpadowych spieków są metody chlorowania, których podstawową zaletą jest duża selektywność oddziaływania chloru ze składnikami surowca odpadowego. Z metodami chlorowania przy użyciu gazowego chloru wiąże się szereg niedogodności z których najistotniejszą wydaje się konieczność prowadzenia chlorowania w wysokiej temperaturze (1273 K) i często w obecności węgla jako reduktora. Istnieje jednak możliwość selektywnego chlorowania określonych składników złomu stopów twardych reagentami mniej radykalnymi od mieszaniny gazowej chlor-węgiel, o czym świadczą wyniki przedstawione przez Szymańskiego i wsp. [8]. Czynnikiem chlorującym może być np. chlorek amonu ulegający w temperaturze ~ 613 K dysocjacji termicznej w fazie gazowej, w wyniku której powstają amoniak i chlorowodór.

Przedmiotem naszych badań prowadzonych w Politechnice Wrocławskiej przez okres ponad dwóch lat było określenie możliwości odzysku kobaltu z odpadowego koncentratu kobaltowego, powstającego w procesie odzysku wolframu ze złomu stopów twardych i będącego w posiadaniu Huty Baildon (zgromadzone zapasy oraz na bieżąco 30 - 40 t/rok). Zastosowano metodę opartą na spiekaniu chlorującym koncentratu z salmiakiem. Przeprowadzono kompleksowe badania w skali laboratoryjnej, które objęły etapy spiekania chlorującego, ługowania spieku i oczyszczania otrzymanych roztworów CoCl_2 , strącania chlorkowego pięcioamminokompleksu kobaltu (III) oraz przeprowadzenia go w związek nadający się do bezpośredniej redukcji wodorem w warunkach Huty Baildon. W oparciu o uzyskane wyniki badań laboratoryjnych zaproponowano schemat technologiczny przeróbki odpadowego koncentratu kobaltowego i przeprowadzono wstępne badania wielkolaboratoryjne według sporządzonego schematu.

2. Badania laboratoryjne

2.1. Materiały i metody badań

Do badań stosowano odpadowy koncentrat kobaltowy otrzymywany w Zakładach "Wolframit" w Warszawie (podlegających Hucie Baildon) w procesie odzysku wolframu ze złomu stopów twardych, w tym głównie węglików spiekanych. Skład chemiczny koncentratu wykazuje znaczne wahania zależne od partii surowca. Skład ziarnowy i chemiczny partii koncentratu użytych przez nas do badań podano w tabelach 1 i 2.

Tabela 1

Skład ziarnowy koncentratu kobaltowego

Klasa ziarnowa, mm	Zawartość, % wag.	
	Koncentrat do badań w skali laborator.	Koncentrat do badań w skali wielkolaborator.
+ 0,12	49,9	48,1
-0,12 + 0,088	8,1	12,3
-0,088 + 0,06	7,5	6,6
-0,06	34,5	33,0

Tabela 2

Zawartość głównych składników w koncentracie kobaltowym

Składnik	Zawartość, % wag.	
	Koncentrat do badań w skali laborator.	Koncentrat do badań w skali wielkolaborator.
Co	28,6	23,4
Fe	5,73	7,03
Ti	8,66	2,12
Ta + Nb	5,86	-
Al	1,07	0,42
Cu	0,35	-
Ni	0,30	0,23
Mn	0,55	2,73
Na	6,01	7,17

W kolejnych etapach procesu stosowano odczynniki czystości cz.d.a. (chlorek amonu, stężony kwas solny, stężony roztwór wody amoniakalnej, kwas szczawiowy, węgiel sodowy).

Badania chlorowania koncentratu kobaltowego salmiakiem prowadzono w reaktorze kwarcowym, ogrzewanym wraz z zawartością do żądanej temperatury w oporowym piecu sytytowym. Otrzymane w wyniku chlorowania chlorki lotne zbierano w połączonym z chloratorem kondensserze. Gazy poreakcyjne absorbowano w płuczkach. Chlorki nielotne w zakresie stosowanych przez nas temperatur tj. 623 - 823 K, po zakończeniu chlorowania, wylugowywano ze stałej pozostałości roztworem kwasu solnego o $\text{pH} \sim 1$. Otrzymany w wyniku ługowania spieku jw. roztwór CoCl_2 o składzie podanym w tabeli 3 poddawano próbom usuwania żelaza i manganu.

Procesy utleniania jonów Fe(II) i Mn(II) oraz ich usuwania z roztworu CoCl_2 prowadzono jednocześnie, stosując kontrolowany barbotaż powietrza przez roztwór umieszczony w reaktorze zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, rurkę zakończoną spiekem doprowadzającą powietrze z butli oraz

Tabela 3

Skład roztworu CoCl_2 otrzymanego w wyniku ługowania roztworem kwasu solnego o $\text{pH} \sim 1$ spieku po chlorowaniu koncentratu kobaltowego

Metal	Co	Fe	Mn	Ca	Mg	K	Na	Cu	Ni	Pb	Zn
Zaw. g/dm ³	75,0	10,7	9,52	5,77	2,70	6,50	20,0	1,85	0,64	0,60	0,29

elektrodę do pomiaru pH. Roztwór mieszano w sposób ciągły. pH roztworu doprowadzano do żądanej wartości za pomocą stężonego NH_4OH .

Szczawian i węglan kobaltu (II) strącano z kwaśnego roztworu CoCl_2 uzyskanego po odfiltrowaniu osadu wodorotlenków żelaza i manganu wydzielonych przy parametrach optymalnych, wyznaczonych dla środowiska kwaśnego. Szczawian strącano przy pomocy 0,6 M roztworu kwasu szczawowego a węglan przy użyciu roztworu węglanu sodowego.

Chlorkowy aminokompleks kobaltu (III) wydzielano z macierzystego roztworu zasadowego, uzyskanego po odfiltrowaniu osadu wodorotlenków żelaza i manganu strąconych przy optymalnych, wyznaczonych wcześniej parametrach oraz z roztworów po pierwszym i drugim przemywaniu osadu wodorotlenków Fe i Mn. Wymienione roztwory zakwaszono stężonym kwasem solnym do $\text{pH} \sim 0,5$ i po upływie doby strącony osad aminokompleksu odfiltrowywano.

Proces rozkładu otrzymanego $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ poprzedzony był rozpuszczeniem w/w związku w roztworze NH_4OH (1:7) w temperaturze 338 K. Rozkład kompleksu osiągnęto przez ogrzewanie otrzymanego roztworu o $\text{pH} = 9,3$ przez 6 godz. w temperaturze 363 K przy ciągłym mieszaniu. Strącony osad uwodnionego tlenku kobaltu (III) odfiltrowywano.

Zawartość poszczególnych metali w produktach kolejnych etapów procesu oznaczano metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej ASA.

2.2. Omówienie wyników

W pierwszym etapie badań wyznaczono zależność stopnia schlorowania poszczególnych metali zawartych w koncentracie od czasu chlorowania, temperatury oraz stosunku wagowego koncentratu do salmiaku. Uzyskane wyniki, przedstawione szczegółowo w pracy [9], potwierdziły możliwość odzysku kobaltu z badanego koncentratu odpadowego przy zastosowaniu w/w metody. Ustalono następujące, optymalne parametry odzysku kobaltu na etapie spiekania chlorującego: stosunek wagowy koncentratu do salmiaku równy 1 : 2, temperatura spiekania 763 - 723 K, czas spiekania 20 - 30 minut. Osiągane przy w/w parametrach wydajności schlorowania poszczególnych metali zawartych w koncentracie odpadowym przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Wydajność schlorowania poszczególnych składników koncentratu kobaltowego

Metal	Co	Mn	Ca	Cu	Fe	Al	Ti	Nb	Ta
Wydajność, %	98	99	95	90	74	40	0	0	0

W wyniku ługowania otrzymanego spieku rozcieńczonym kwasem solnym ($\text{pH} \sim 1$) otrzymano zanieczyszczony roztwór chlorku kobaltu (II) o składzie podanym w tabeli 3 oraz stałą pozostałość stanowiącą zanieczyszczony koncentrat tytanowo-niobowo-tantalowy o zawartości 27,4% Ti oraz 18,6% Ta + Nb. Proponowany przez nas sposób chlorowania koncentratu kobaltowego przez spiekanie z salmiakiem umożliwia więc kompleksową przeróbkę surowca, ponieważ odpad z procesu odzysku kobaltu stanowi cenny materiał do odzysku Ti oraz Ta i Nb.

W drugim etapie pracy przeprowadzono badania nad otrzymaniem surowca wyjściowego do produkcji proszku kobaltowego o wymaganych parametrach, z uzyskanych, zanieczyszczonych roztworów CoCl_2 . W tabeli 5 podano wymagania jakie powinien spełniać proszek kobaltu, który potencjalnie miałby znaleźć zastosowanie w produkcji węglików spiekanych (gat. I) ewentualnie magnesów trwałych (gat. II).

Tabela 5

Wymagania techniczne dla proszku kobaltowego do produkcji węglików spiekanych i magnesów trwałych

Pierwiastek	Zawartość, % wag.	
	Gat. I	Gat. II
Co	min. 99,5	min. 99,5
Ni	max. 0,10	max. 0,17
Na	" 0,02	" 0,02
Fe	" 0,04	" 0,09
Mn	" 0,01	" 0,02
Pb	" 0,01	" 0,01
Cu	" 0,01	" 0,01
Zn	" 0,02	" 0,01
Ca	" 0,05	" 0,05
Si	" 0,005	" 0,06
S	" 0,01	" 0,02
C	" 0,05	" 0,02
O ₂	" 0,55	" 0,25
Średnia średnica ziarna	max. 1,5	max. 1,5

Z analizy danych literaturowych [10 - 13] wynika, że proszki Co szczególnie przydatne do produkcji węglików spiekanych uzyskuje się przez rozkład termiczny soli kobaltowych, np. węglanów, szczawianów, mrowczanów lub amoniaków kobaltu (III). Przeprowadzono więc próby strącania z roztworów CoCl_2 , szczawianu, węglanu i chlorkowego amminokompleksu kobaltu (III).

Pierwszym problemem pojawiającym się w procesie przeróbki otrzymanego roztworu CoCl_2 o składzie podanym w tabeli 3 jest usunięcie żelaza i manganu. Wstępne badania wykazały, że znaczna część żelaza w roztworze występuje jako Fe (II), dlatego też usunięcie żelaza w postaci wodorotlenku musi być poprzedzone utlenieniem jonów Fe(II) do Fe(III). Stwarza to dodatkowe możliwości jednoczesnego utlenienia jonów Mn(II) i usuwania z roztworu manganu. Należy tu podkreślić, że jony Mn(II) utleniają się szczególnie łatwo w środowisku alkalicznym.

Usuwanie żelaza w formie łatwo filtrowalnego osadu z roztworów po ługowaniu kwaśnym było przedmiotem licznych badań opisanych w literaturze, np. [14,15]. Stosunkowo najprostszą, często stosowaną i dającą dobre wyniki jest metoda wytrącania wodorotlenku żelaza (III) przy pomocy roztworów wodorotlenku amonowego [16-18]. Główną i jedyną wadą tej metody jest fakt, że wiele metali, między innymi kobalt, chrom, nikiel, ulega współstrącaniu z wodorotlenkiem żelaza (III). Wyniki przedstawione w pracy [16] świadczą, że proces usuwania żelaza z roztworów zawierających kobalt należy prowadzić bądź to w zakresie $\text{pH} = 2-5$, bądź przy $\text{pH} > 9$, co gwarantuje niewielkie współstrącanie się kobaltu z żelazem. W związku z tym badania usuwania Fe(II) i Mn(II) z otrzymanego roztworu CoCl_2 prowadzono w dwóch zakresach pH tj. $\text{pH} \leq 4,5$ i $\text{pH} > 9$. Zbadano zależność wydajności usuwania jonów Fe(II) i Mn(II) od pH roztworu, temperatury, natężenia przepływu powietrza oraz czasu napowietrzania.

Z przeprowadzonych badań, opisanych szczegółowo w pracy [19] wynika, że usuwanie żelaza z badanych roztworów CoCl_2 jest możliwe zarówno w środowisku kwaśnym jak i w środowisku alkalicznym z wydajnością sięgającą praktycznie 100% przy parametrach optymalnych. Dla środowiska kwaśnego wyznaczono następujące parametry optymalne; $\text{pH} = 4,5$, $\tau = 120$ min., $T = 303$ K, natężenie przepływu powietrza przez objętość roztworu $v = 160 \text{ dm}^3$ równe $20 \text{ dm}^3/\text{godz}$. Przy w/w parametrach uzyskuje się praktycznie całkowite strącenie żelaza i równoległe strącenie ok. 18% Mn zawartych w roztworze wyjściowym. Niekorzystnym zjawiskiem jest współstrącanie się Co(II) w ilości ok. 21%.

W środowisku alkalicznym przy parametrach optymalnych tj. $\text{pH} = 9,4$, $\tau = 150$ min., $T = 293$ K i natężeniu przepływu powietrza przez objętość roztworu $v = 160 \text{ dm}^3$ równym $60 \text{ dm}^3/\text{godz}$. uzyskano praktycznie całkowite usunięcie jonów Fe(II) i Mn(II). Straty kobaltu w wyniku współstrącania

wynosiły ok. 10%. Uważa się więc, że usuwanie Fe(II) w środowisku alkalicznym ($\text{pH} = 9,4$) jest korzystniejsze niż w kwaśnym ze względu na równoczesne z Fe(II) praktycznie całkowite usunięcie z roztworu Mn(II). W środowisku kwaśnym większość manganu pozostaje w roztworze. Współstrącanie kobaltu (ok. 10%) z osadem wodorotlenku żelaza (III) w środowisku alkalicznym jest prawie dwukrotnie niższe niż w środowisku kwaśnym.

Szczegółowe wyniki prób strącania szczawianu i węglanu kobaltu (II) oraz chlorkowego pięcioamminokompleksu kobaltu (III) z roztworu CoCl_2 przedstawiono w pracy [20]. Uzyskane wydajności strącania równe 95,5% dla szczawianu i 97,9% dla węglanu kobaltu (II) można uznać za zadowalające, jednak ilość zanieczyszczeń (tab. 6) dyskwalifikuje otrzymane sole jako substraty do produkcji proszku kobaltowego wysokiej czystości. Natomiast strącanie z roztworów zasadowych z wydajnością 98,8% chlorkowy amminokompleks Co(III) okazał się, zgodnie z przewidywaniami, związkiem o dużej czystości (tab. 6).

Tabela 6

Zawartość kobaltu i poszczególnych zanieczyszczeń metalicznych w otrzymanych solach kobaltu

Metal	Zawartość, % wag.				
	Szczawian kobaltu (II)	Węglan kobaltu (II)	Chlorkowy pięcioamminokompleks kobaltu (III)		
			R-r macierzysty	R-r po I przem. Fe(OH)_3	R-r po II przem. Fe(OH)_3
Co	40,44	47,31	23,31	20,65	21,59
Fe	0,009	0,02	0,00	0,00	$8 \cdot 10^{-4}$
Cu	0,15	0,12	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,031	0,000
Zn	0,15	0,21	0,000	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Mg	0,04	0,46	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Mn	0,74	3,78	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Pb	0,003	0,08	0,000	0,000	0,000
Ni	0,15	0,17	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	0,000
Na	-	-	0,0340	0,0244	0,0165
K	-	-	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Ca	-	-	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$

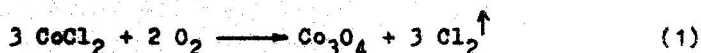
Żaden z metali występujących obok kobaltu w roztworze CoCl_2 nie ulega współstrącaniu z amminokompleksem Co(III) , możliwe jest więc otrzymanie surowca do produkcji proszku kobaltowego o wymaganej czystości. Obliczony z próby bilansowej uzysk kobaltu z roztworu CoCl_2 w postaci amminokompleksu wynosi ok. 87%. Główne straty Co powstają w procesie usuwania Fe(II) i Mn(II) (ok. 9%). Jednak mogą być one zmniejszone przez zastoso-

wanie kilkakrotnego przemywania otrzymanego osadu wodorotlenków żelaza i manganu wodą lub wodą amoniakalną.

Wyniki analizy chemicznej oraz badań rentgenograficznych i spektroskopowych przedstawione w pracy [21] potwierdziły, że związkiem wytrąconym z alkalicznych (pH = 9,4) roztworów CoCl_2 jest chlorkowy amminokompleks kobaltu (III) o wzorze $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Badania rozkładu termicznego $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ w atmosferze powietrza wykazały, że związek ten ulega rozkładowi w trzech etapach [21]. W pierwszym etapie (do 558 K) następuje wydzielanie się NH_3 , w drugim (do 678 K) ulatnia się NH_4Cl a w trzecim (do 913 K) następuje utlenianie CoCl_2 do Co_3O_4 . W temperaturze 913 K rozkład jest zakończony a produktem końcowym jest tlenek kobaltu Co_3O_4 , co potwierdziły badania rentgenograficzne [21]. Uważa się, że tlenek ten może być poddany redukcji wodorem w temperaturze ok. 973 K w celu otrzymania proszku kobaltowego.

Przedstawiona powyżej koncepcja uzyskania proszku kobaltowego na drodze rozkładu termicznego $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ budziła zastrzeżenia zleceńiodawcy (Huta Baildon), głównie ze względu na wydzielanie się chloru w trzecim etapie rozkładu amminokompleksu zachodzącym wg reakcji;



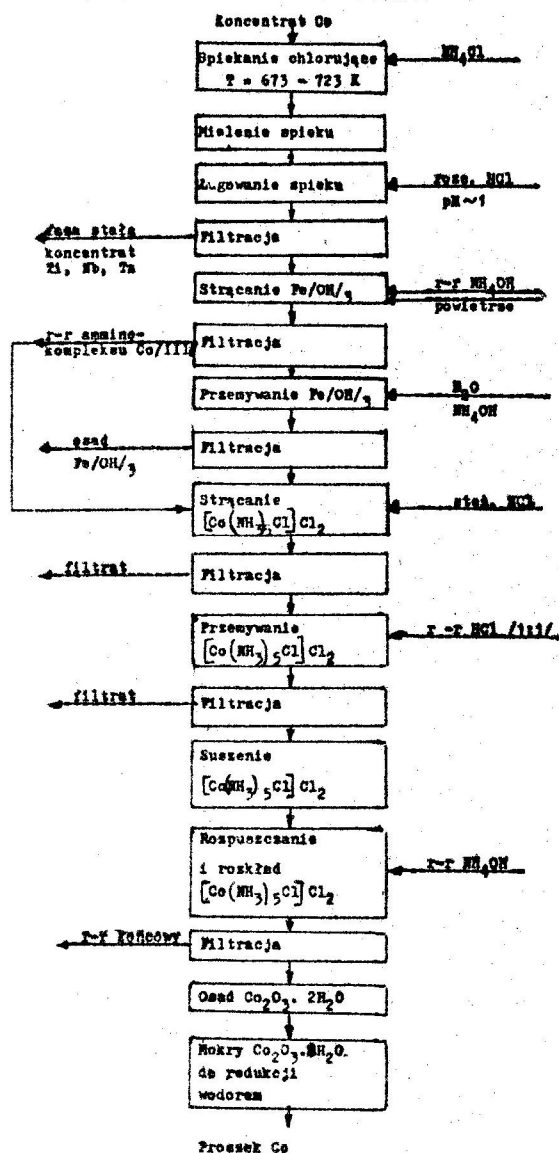
Zbadano więc możliwości przeprowadzenia otrzymanego $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ w związek nadający się do dalszej przeróbki na proszek Co w warunkach Huty Baildon. W oparciu o przeprowadzone badania, opisane w raporcie [21] stwierdzono, że istnieje taka możliwość bądź przez przeprowadzenie amminokompleksu chlorkowego w szcawianowy bądź przez wytrącenie z roztworu chlorkowego pięcioamminokompleksu Co(III) , na drodze jego rozkładu, uwodnionego tlenku kobaltu $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W obu przypadkach osiągnięto wydajności ponad 90%.

3. Badania wielkolaboratoryjne

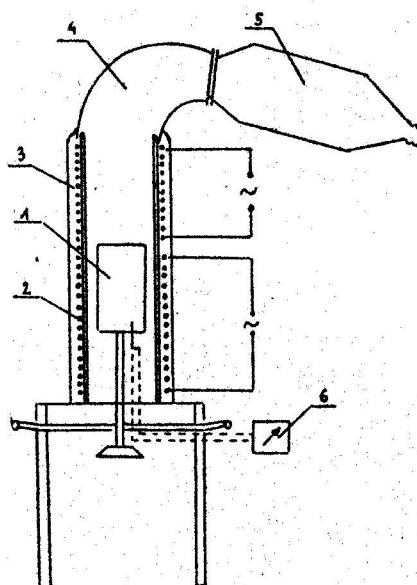
W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych proponuje się przeróbkę odpadowego koncentratu kobaltowego wg schematu przedstawionego na rys. 1.

3.1. Materiały i metodyka badań

Do badań używano odpadowego koncentratu kobaltowego z partii surowca o składzie chemicznym podanym w tabeli 2. Stosowany NH_4Cl i stężony roztwór NH_4OH były czystości technicznej, natomiast stężony HCl czystości cz.d.a.



Rys. 1. Schemat blokowy przeróbki odpadowego koncentratu kobaltowego



Rys. 2. Schemat pieca doświadczalnego do spiekania chlorującego koncentratu kobaltowego z salmiakiem (skala wielkoleboryjna)

- 1 - tygiel grafitowy z wsadem reakcyjnym,
- 2 - rura grafitowa,
- 3 - izolacja termiczna z uzwojeniem,
- 4 - stalowe kolano,
- 5 - kondensator nadmiarowego salmiaku i lotnych chlorów,
- 6 - wskaźnik temperatury.

Spiekanie chlorujące koncentratu z salmiakiem prowadzono w piecu przedstawionym schematycznie na rys. 2, przy parametrach optymalnych, wyznaczonych w skali laboratoryjnej tj. $T = 673 - 723 \text{ K}$, stosunek wagowy koncentratu do salmiaku 1 ; 2 i $\tau = 40 \text{ min}$. Wykonano chlorowanie

50 wsadów reakcyjnych tj. 60 kg koncentratu kobaltowego.

Zbrylony spiek rozdrabniano do proszku o składzie ziarnowym podanym w tabeli 7 poprzez kilkakrotne kruszenie na kruszarce walcowej i następnie zmielenie w dezintegratorze.

Tabela 7

Skład ziarnowy spieku po zmieleniu

Klasa ziarnowa, mm	+0,49	-0,49	-0,385	-0,3	-0,15
		+0,385	+0,3	+0,15	
Uzysk, %	29,8	12,2	2,2	21,5	34,3

Procesy ługowania chlorku kobaltu (II) ze spieku, usuwania jonów Fe(II) i Mn(II) z roztworu CoCl_2 , strącania $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ oraz jego późniejszego rozkładu w roztworze NH_4OH prowadzono w reaktorze szklanym typu Simax o pojemności 50 dm^3 , zaopatrzonym w mieszadło i spiralę grzejną.

Ługowanie kobaltu ze spieku prowadzono przez 30 minut. Jako czynnik ługujący stosowano roztwór rozcieńczonego kwasu solnego o $\text{pH} = 0,6-2,2$ zależnie od próby. W czasie eksperymentów oprócz pH zmieniano stosunek fazy stałej do fazy ciekłej.

Otrzymany w wyniku ługowania roztwór CoCl_2 kierowano do prób usuwania Fe(II) i Mn(II). W każdym doświadczeniu 20 dm^3 roztworu CoCl_2 umieszczano w reaktorze i dodawano 25% - owy roztwór NH_4OH doprowadzając pH roztworu CoCl_2 do wartości 9,4. W trakcie procesu przez roztwór barbotowano powietrze utrzymując stałe natężenie jego przepływu. Okresowo kontrolowano pH roztworu i w razie potrzeby korygowano je do wartości 9,4. Proces prowadzono w temperaturze 298 K przez 2 godziny. Osad strąconych wodorotlenków przemywano kilkakrotnie wodą lub roztworem wody amoniakalnej w celu wymycia kobaltu zaadsorbowanego na ich powierzchni.

Strącanie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ prowadzono w temperaturze pokojowej przy użyciu stężonego HCl . W próbie I amminokompleks strącano z roztworu macierzystego, otrzymanego po odfiltrowaniu osadu wodorotlenków Fe i Mn. W próbie II $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ strącano z połączonych roztworów macierzystego i roztworów z przemywania osadu wodorotlenków.

Rozkład otrzymanego $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ prowadzono w roztworze wody amoniakalnej w sposób analogiczny jak opisany w pktcie 2.1.

3.2. Omówienie wyników

Otrzymane wydajności wyługowania kobaltu, żelaza i manganu (dwukrotne ługowanie spieku w każdej próbie) zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8

Wyniki ługowania spieku. $T = 298\text{ K}$, $\tau = 30\text{ min.}$

Próba	Masa spieku, kg	Stos. faz c. ; s.	pH r-ru	Wydajność wyługowania, %		
				Co	Fe	Mn
I	12,5	1 ; 2	2,2	91,6	33,5	92,6
II	16,7	1 ; 1,5	1,2	89,0	41,2	90,4
III	12,5	1 ; 2	0,6	97,3	73,6	96,1

Jak wynika z przedstawionych danych najlepsze wydajności wyługowania w/w metali osiągnięto w próbie III, co świadczy, że wzrost kwasowości roztworu ługującego wpływa korzystnie na wydajność procesu. Stosunek fazy stałej do fazy ciekłej równy 1 ; 2 wydaje się być optymalny.

Tabela 9

Wyniki usuwania Fe (II) i Mn (II) z roztworów CoCl_2 . $T = 298\text{ K}$, $\tau = 120\text{ min.}$, $\text{pH} = 9,4$

Próba	Natężenie przepływu powietrza, $\text{dm}^3/\text{godz.}$	Wydajność strącania, %		Krotność przem. osadu	Sumaryczna obj. r-ru przem., dm^3	Straty Co, %
		Fe	Mn			
I	1200	98,4	90,5	2	11	27,9
II	1400	98,5	91,4	3	9	48,2
III	1400	99,5	88,8	2	15*	11,8

* roztwór przem. alkaliczny (NH_4OH (2:1) w pierwszym przem. i NH_4OH (1:1) w drugim przem.)

Wyniki prób usuwania jonów Fe (II) i Mn (II) z otrzymanych w poprzednim etapie roztworów CoCl_2 podano w tabeli 9. Jak widać, we wszystkich doświadczeniach uzyskano zadowalający stopień usunięcia Fe i Mn. Jednakże ze względu na znaczne współstrącanie Co, zwłaszcza w I-ej i II-ej próbie, sumarycznie wyniki omawianego etapu należy uznać za niezadowalające. Obserwowane, duże straty kobaltu wynikają z niedostatecznego odmycia współstrąconego metalu, zaadsorbowanego na powierzchni strąconych wodorotlenków. Próba III-cia miała na celu obniżenie strat Co w omawianym etapie. Dzięki zastosowaniu do przem. osadu wodorotlenków rozcieńczonego roztworu NH_4OH zamiast czystej H_2O straty kobaltu uległy znacznemu zmniejszeniu (ponad dwukrotnemu w stosunku do próby I i czte-

rokrotnemu w stosunku do próby II).

Wydażności strącania $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ uzyskane w przeprowadzonych doświadczeniach zestawiono w tabeli 10. Z uzyskanych danych wynika, że do strącania amminokompleksu z wydajnością powyżej 80% wystarczy użyć 1 dm^3 stęż. HCl na średnio ok. 40 g Co zawartego w roztworze.

Tabela 10

Wyniki strącania chlorkowego pięcioamminokompleksu kobaltu (III)

Próba	Obj. r-ru, dm^3	Stęż. Co w r-rze wyjść., g/dm^3	Obj. dod. HCl, dm^3	Zaw. Co w r-rze wyjść., g	Wydażność strąc., %
I	21,3	32,7	15	696,5	81,1
	21,3	32,7	12	696,5	67,2
II	26,0	21,3	20	553,8	86,5
	26,0	21,3	15	553,8	84,4

Stwierdzono, że wydajność tą można zwiększyć przez znaczne wydłużenie czasu strącania lub prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze. Zawartość kobaltu i zanieczyszczeń metalicznych w otrzymanym amminokompleksie przedstawiono w tabeli 11. Z porównania danych przedstawionych w tabelach 11 i 6 wynika, że zawartość zanieczyszczeń w $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ otrzymanym w skali wielkolaboratoryjnej wzrosła w stosunku do ilości zawartej w kompleksie otrzymanym w skali laboratoryjnej.

Tabela 11

Zawartość Co i zanieczyszczeń w otrzymanym, chlorkowym pięcioamminokompleksie Co(III) (skala wielkolaboratoryjna)

Pierwiastek	Zawartość, %	
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (próba I)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (próba II)
Co	19,26	20,39
Fe	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Mn	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Ca	0,06	0,03
Na	0,69	0,25
Al	0,00	0,00
Pb	0,00	0,00
Zn	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,011
Ki	0,012	0,011
Si	0,04	0,02

W następstwie rozkładu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ w roztworze wody amoniakalnej otrzymano bezpostaciowy osad $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wyniki przedstawiono w tabeli 12. Uważa się, że ze względu na uzyskaną, dość niską wydajność równą 68,7% omawiany etap procesu wymaga dalszych badań.

Tabela 12

Bilans rozkładu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ w roztworze wody amoniakalnej

Produkt	Objętość lub masa	Stężenie Co	Uzysk Co, %
R-r po wytrąceniu osadu	27,2 dm ³	3,6 g/dm ³	31,3
Osad	348,2 g	61,7 %	68,7
Razem	-	-	100,0

4. Wnioski

1. Przeprowadzone próby chlorowania koncentratu kobaltowego w skali wielkolaboratoryjnej potwierdziły przydatność metody spiekania chlorującego z salmiakiem do odzysku kobaltu z surowca odpadowego po przeróbce złomu stopów twardych. Wyznaczone w skali laboratoryjnej parametry optymalne sprawdziły się w skali wielkolaboratoryjnej. Jednakże dalsze badania etapu spiekania powinny być prowadzone w procesie ciągłym, co wiąże się z opracowaniem innej konstrukcji pieca (piec obrotowy lub ślimakowy).
2. Ustalono, że dla procesu ługowania kobaltu ze spieku po chlorowaniu koncentratu optymalny stosunek faz stałej do ciekłej wynosi 1 ; 2, optymalne pH roztworu kwasu solnego 0,6. Uzyskane wydajność ługowania wynosi wówczas 97,3% Co a więc praktycznie pokrywa się z wartością wyznaczoną dla skali laboratoryjnej (~98% Co).
3. W procesie usuwania żelaza i manganu uzyskano zadawalające wydajności dla w/w metali tj. 98,5% Fe i ok. 91% Mn. Jednakże ze względu na znaczne współstrącanie Co (straty od ok. 12% do 48%) osiągnięte wyniki należy uznać za niezadawalające i wymagające dalszego dopracowania.
4. Próby strącania chlorkowego pięcioamminokompleksu kobaltu (III) w skali wielkolaboratoryjnej wykazały obniżenie wydajności w stosunku do skali laboratoryjnej z ~99% do 86,5%. Osiągniętą wydajność można zwiększyć przez wydłużenie czasu strącania.
5. Próba rozkładu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ w roztworze wody amoniakalnej prowadząca do strącenia $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ potwierdziła możliwość zastosowania tego procesu do otrzymywania czystego półproduktu do wytwarzania

proszku kobaltowego wysokiej czystości. Ze względu na uzyskaną dość niską wydajność równą 68,7% przed opracowaniem założeń technologicznych należy przeprowadzić dalsze badania mające na celu zwiększenie wydajności tego etapu.

Literatura

- [1] Praca zbiorowa, Novye vysokotemperaturnye procesy v cvetnoj metallurgii, Akademia Nauk SSSR, Izd. "Nauka", Moskva 1981.
- [2] Pat. Can. 1,090,987, Recovery of tungsten carbide from scrap mining bits, (Chem. Abstr., t. 94, 88883g).
- [3] Pat. U.S. 3,877,680, Recovering tungsten from tungsten carbides containing an iron group metal.
- [4] Winter, D.G., Warren Spring Lab. L.R. 1974, LR 196 (ME), The reclamation of scrap hard metal by treatment with molten zinc, (Chem. Abstr., t. 88, 53309 f).
- [5] Pat. Japan Kokai 77,120,203, Recovery of W and Co from super hard alloy waste.
- [6] Pat. U.S. 3,903, 238, Chlorination of tungsten base alloys.
- [7] Pat. U.S. 3,607, 236, Reclaiming of super alloy scrap.
- [8] Szymański J., Mill B., Baron-Hauke D., Badania nad procesem chlorowania niektórych składników żużła konwertorowego, Z. Nauk. Polit. Sl., seria Hutnictwo, 1976, z. 8, s. 3-7.
- [9] Ingier-Stocka E., Szymański W., Rycerz L., Odzysk kobaltu z odpadu po przeróbce złomu stopów twardych. Cz. I. Spiekanie chlorujące odpadowego koncentratu kobaltowego z chlorkiem amonu, Rud. Met., R. 30, nr 2, 1985, s. 60-63.
- [10] De Bie E., Doyen P., Production and utilization of cobalt powders, Cobalt, nr 10, 1961, s. 22-32.
- [11] Cyunczyk A., Wolicka T., Kobalt w spiekanych kompozytach, Rud. Met., R. 26, nr 2, 1981, s. 89-93.
- [12] Pat. U.S. 4, 233,063, Process for producing cobalt powder.
- [13] Pat. U.S. 4,278, 463, Process for recovering cobalt.
- [14] Davey P.T., Scott T.R., Removal of iron from leach liquors by the "goethite" process, Hydrometallurgy, t. 2, nr 1, 1976, s. 25-33.
- [15] Walkowiak W., Charewicz W., Kasprzak H., Ausscheidung aus nickel tragenden Rohstoffen mittels saurer Langung, Metall., t. 35, nr 12, 1981, s. 1260-1262.
- [16] Han K.N., Narita E., Lawson F., The coprecipitation behavior of Co (II) and Ni (II) with Fe (III), Cr (III) and Al (III) from aqueous ammoniacal solutions, Hydrometallurgy, t. 8, nr 4, 1982,

- s. 365-377.
- [17] Kolthoff J.M., Overholser L.G., Studies in aging and coprecipitation. XXVIII. Adsorption of bivalent ions on and coprecipitation with ortho - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in ammoniacal media, J. Phys. Chem., t. 43, 1939, s. 767-780.
- [18] Osseo-Asare K., Fuerstenau D.W., Adsorption phenomena in hydrometallurgy. 1. The uptake of copper, nickel and cobalt by oxide adsorbents in aqueous ammoniacal solutions, Int. J. Miner. Process, t. 6, 1979, s. 85-104.
- [19] Rycerz L., Ingier-Stocka E., Szymański W., Odzysk kobaltu z odpadu po przeróbce złomu stopów twardych. Cz. II. Usuwanie żelaza i manganu z roztworów chlorku kobaltu (II), Rud. Met., R. 30, nr 3, 1985, s. 109-112.
- [20] Bogacz A., Ingier-Stocka E., Rycerz L., Szymański W., Odzysk Co z koncentratu kobaltowego nieredukowanego metodą spiekania chlorującego z chlorkiem amonu w celu odzysku Co dla węglików spiekanych, Raport serii SPR 38/83, Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzad. Politechniki Wrocławskiej
- [21] Bogacz A., Ingier-Stocka E., Rycerz L., Szymański W., Próby odzysku kobaltu z proszkowego koncentratu z Huty Baildon metodą chlorowania wysokotemperaturowego (skala wielkolaboratoryjna), Raport serii SPR 70/84, Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pier. Rzad. Politechniki Wrocławskiej

ABSTRACT

Bogacz A., Ingier-Stocka E., Rycerz L., Szymański W., 1985. A method of cobalt recovery from polymetallic waste material. Physicochem. Probl. Miner. Process., 17; 163-178, (polish text).

The possibility of cobalt recovery from waste cobalt concentrates from the "Baildon Steelworks" was investigated. The concentrate is a byproduct in the process of tungsten recovery from hard alloy scrap. The method based on sintering chlorinating of the concentrate with ammonium chloride was used. Investigations were carried out on a laboratory scale and consisted of the stages: sintering chlorinating, leaching of sintered product, purification of obtained CoCl_2 solutions, precipitation of pentaamminecobalt (III) chloride and transforming the last one into hydrated cobaltic oxide as the form suitable for the direct hydrogen reduction process applied at "Baildon Steelworks". The optimum parameters of the above mentioned processes

were established and the yield of cobalt in each stage was determined. The results have proved the possibility of cobalt recovery from the wasted concentrate by sintering chlorinating with ammonium chloride. The flow scheme of the mentioned waste recovery to form a cobalt metal powder with purity needed for either carbides or permanent magnets production was proposed on the base of results obtained from laboratory investigations. According to the scheme, the preliminary tests on a large laboratory scale were carried out which proved optimum parameters earlier determined.

СОДЕРЖАНИЕ

Богач А., Ингер-Стопка Э., Рыцез Л., Шиманьски., 1985. Метод извлечения кобальта из полиметаллического отходного сырья. Физико-химические вопросы обогащения, 17; 163-178.

Исследованы возможности извлечения кобальта из отходов, образующихся в процессе извлечения вольфрама из твердых сплавов в металлургическом заводе Баилдон. Применен метод, опирающийся на хлорирующем спекании концентрата с хлоридом аммония. В лабораторном масштабе проведены комплексные исследования, которые охватывают этапы: хлорирующего спекания, выщелачивания спека, очистки полученных растворов хлорида кобальта, осаждения хлоридного пятиаминокомплекса кобальта/Ш/, а также его проведения в гидратированную окись кобальта /Ш/, пригодную для непосредственной редукции водородом в условиях металлургического завода Баилдон. Показаны оптимальные параметры вышеуказанных процессов и определено извлечение кобальта на каждом этапе. Полученные результаты доказали возможность извлечения кобальта из отходов концентрата при хлорирующем спекании с хлоридом аммония. На основании результатов лабораторных исследований предложена технологическая схема переработки сырья для получения порошка кобальта с требуемой чистотой для производства спеченного карбида, а также прочных магнитов. На основании данной схемы проведены вступительные опыты в большом лабораторном масштабе, которые подтвердили определенные оптимальные параметры в лабораторном масштабе.