DOI: 10.65322/j.srd.05192026.19

UDK 669.25:669.054.8

QATTIQ QOTISHMA CHIQINDILARINI QAYTA ISHLASHDAN OLINGAN ERITMALARDAN KOBALTNI AJRATIB OLISH TEXNOLOGIYASINI ISHLAB CHIQISH

Shonazarova Sh.I., *katta o'qituvchi,*
E-mail: shonazarovashahnoza1987@mail.ru,
Karimov M.M., *professor,*
e-mail: maxmud_karimov1959@mail.ru,
Nimchik A.G., *professor,*
e-mail: nimchik.a@mail.ru,
Olmaliq davlat texnika instituti

Annotatsiya. *Maqolada WC–Co tipidagi qattiq qotishma chiqindilarini gidrometallurgik qayta ishlashda hosil bo'ladigan sulfatli eritmalardan kobaltni ajratib olish texnologiyasini ishlab chiqish natijalari keltirilgan. Tadqiqotning maqsadi – yuqori tozalikdagi kobalt birikmasini olish va texnologiyaning har bir bosqichi uchun asosiy omillarning maqbul qiymatlarini aniqlash. Eritma ketma-ket misdan temir kukuni bilan sementatsiya, temirdan H_2O_2 bilan oksidlab pH 3,8 da gidrolitik cho'ktirish, rux va marganesdan D2EHPA bilan pH 3,0 da ekstraksiyalash usullarida tozalandi. Kobalt nikeldan Cyanex 272 bilan pH 5,8–6,0 da ajratildi, bunda ajratish koeffitsiyenti β(Co/Ni) 636 ga yetdi. Reekstraktdan kobalt oksalat ko'rinishida cho'ktirilib, 500 °C da kuydirilganda tarkibida 99,6 % Co_3O_4 bo'lgan mahsulot olindi, kobaltning umumiy ajratib olinish darajasi 95,4 % ni tashkil etdi. Taklif etilgan texnologiya qattiq qotishma chiqindilarini kompleks qayta ishlash uchun tavsiya etiladi.*

Аннотация. *В статье приведены результаты разработки технологии извлечения кобальта из сернокислых растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке отходов твёрдых сплавов типа WC–Co. Цель исследования – получение соединения кобальта высокой чистоты и определение рациональных значений основных факторов каждой стадии технологии. Раствор последовательно очищали от меди цементацией железным порошком, от железа окислением H_2O_2 и гидролитическим осаждением при pH 3,8, от цинка и марганца экстракцией D2EHPA при pH 3,0. Кобальт отделяли от никеля экстракцией Cyanex 272 при pH 5,8–6,0, при этом коэффициент разделения β(Co/Ni) достигал 636. Из реэкстракта кобальт осаждали в виде оксалата, прокаливанием при 500 °C получен продукт с содержанием 99,6 % Co_3O_4; сквозное извлечение кобальта составило 95,4 %. Предложенная технология рекомендуется для комплексной переработки отходов твёрдых сплавов.*

Abstract. *The article presents the development of a technology for recovering cobalt from sulphate solutions generated by hydrometallurgical processing of WC–Co hard alloy waste. The aim of the study was to obtain a high-purity cobalt compound and to determine rational values of the main factors for each process stage. The solution was purified sequentially from copper by cementation with iron powder, from iron by oxidation with H_2O_2 and hydrolytic precipitation at pH 3.8, and from zinc and manganese by D2EHPA extraction at pH 3.0. Cobalt was separated from nickel with Cyanex 272 at pH 5.8–6.0, reaching a separation factor β(Co/Ni) of 636. Cobalt was precipitated from the strip liquor as oxalate and calcined at 500 °C to give a product containing 99.6 % Co_3O_4, with an overall cobalt recovery of 95.4 %. The proposed technology is recommended for integrated processing of hard alloy waste.*

Kalit so'zlar: *qattiq qotishma, volfram karbid, kobalt, gidrometallurgiya, ekstraksiya, Cyanex 272, D2EHPA, kobalt oksidi.*

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.19

Ключевые слова: *твёрдый сплав, карбид вольфрама, кобальт, гидрометаллургия, экстракция, Cyanex 272, D2EHPA, оксид кобальта.*

Keywords: *hard alloy, tungsten carbide, cobalt, hydrometallurgy, solvent extraction, Cyanex 272, D2EHPA, cobalt oxide.*

Kirish. Kobalt strategik metallar qatoriga kiradi: u qattiq qotishmalar, issiqbardosh superqotishmalar, litiy-ionli akkumulyatorlar katodlari va katalizatorlar ishlab chiqarishda keng qo‘llaniladi. Birlamchi kobalt resurslarining cheklanganligi va bir necha mamlakatda to‘planganligi ikkilamchi xomashyoni qayta ishlashning ahamiyatini oshirmoqda [1].

Volfram karbid asosidagi qattiq qotishmalar (VK6, VK8, VK15 va boshqalar) tarkibida 3–25 % kobalt bog‘lovchi faza sifatida mavjud. Ishlatilgan kesuvchi plastinalar, burg‘ulash koronkalari, shtamplar va silliqlash shlamlari qimmatli ikkilamchi xomashyo hisoblanadi [2]. Ularni qayta ishlashning asosiy usullari – rux bilan ishlov berish, oksidlovchi kuydirish va ishqoriy tanlab eritish, elektrokimyoviy eritish hamda bevosita kislotali tanlab eritish – natijasida kobalt sulfatli yoki xloridli eritmaga o‘tadi [3, 4].

Bunday eritmalar kobaltdan tashqari temir, nikel, mis, rux, marganes va volfram qoldiqlarini saqlaydi. Kimyoviy xossalari yaqinligi sababli nikelni kobaltdan ajratish ayniqsa murakkab vazifa hisoblanadi [5]; kobalt ionlarini sorbsion usulda ajratish ham o‘rganilgan [6]. Fosfororganik ekstragentlar (D2EHPA, PC-88A, Cyanex 272) bu muammoni yechishda samarali ekanligi ko‘rsatilgan [7, 8], biroq aynan qattiq qotishma chiqindilaridan olingan, temir va misga boy eritmalar uchun to‘liq texnologik sxema va optimal parametrlar yetarlicha o‘rganilmagan.

Ishning maqsadi – qattiq qotishma chiqindilarini qayta ishlashdan olingan sulfatli eritmalardan yuqori tozalikdagi kobalt birikmasini ajratib olish texnologiyasini ishlab chiqish va har bir bosqichdagi asosiy omilning maqbul qiymatini aniqlash.

Tadqiqot obyekti va usullari. Tadqiqot obyekti – VK8 markali qattiq qotishma chiqindilarini oksidlovchi kuydirish va ishqoriy tanlab eritish (volframni Na_2WO_4 ko‘rinishida ajratish) natijasida qolgan kekni sulfat kislota bilan tanlab eritishdan olingan eritma. Uning kimyoviy tarkibi 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Boshlang‘ich sulfatli eritmaning kimyoviy tarkibi

Komponent	Co	Ni	Fe (umumiy)	Cu	Zn	Mn	W	pH
Konsentratsiya, g/l	38,5	2,10	4,60	0,85	0,62	0,18	0,35	1,2

Reagentlar. Ishda temir kukuni (99 %), 30 % li H_2O_2, NaOH, H_2SO_4 (kimyoviy toza) va ammoniy oksalat ishlatildi. Ekstragentlar sifatida D2EHPA (di-2-etilgeksilfosfor kislota, 20 % hajm) va Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfin kislota, 25 % hajm) qo‘llanildi; suyultiruvchi – tozalangan kerosin, modifikator – 5 % TBF. Ekstragentlar 10 M NaOH bilan qisman sovunlantirildi (D2EHPA – 30 %, Cyanex 272 – 50 %).

Tajriba usuli. Sementatsiya va gidrolitik tozalash termostatlangan reaktorda mexanik aralashtirish (400 ayl/min) ostida o‘tkazildi. Ekstraksiya ajratgich voronkalarda 25 ± 1 °C da, fazalar kontakti 10 daqiqa davomida bajarildi; qarama-qarshi oqimli jarayon bosqichlari soni McCabe–Thiele diagrammasi asosida aniqlandi. Taqsimlanish koeffitsiyenti (D), ajratish koeffitsiyenti (β) va ekstraksiya darajasi (E) quyidagi formulalar bilan hisoblandi:

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}, \quad (1)$$

$$\beta = \frac{D_{Co}}{D_{Ni}}, \quad (2)$$

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.19

$$E = \frac{D}{D+\frac{V_{aq}}{V_{org}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

bu yerda C_{org} va C_{aq} – metallning organik va suvli fazalardagi muvozanat konsentratsiyalari, g/l; V_{org} va V_{aq} – fazalar hajmlari, ml.

Analiz usullari. Suvli fazadagi metallar konsentratsiyasi induktiv bog‘langan plazmali optik emission spektrometriya (ICP-OES) va atom-absorbsion spektrometriya (AAS) usullarida aniqlandi. Kobaltning yuqori konsentratsiyalari EDTA bilan kompleksonometrik titrlash orqali tekshirildi, organik fazadagi metall miqdori moddiy balans bo‘yicha hisoblandi. Temir(II) kaliy bixromat bilan titrlab aniqlandi. Yakuniy mahsulotning fazaviy tarkibi rentgenofazaviy tahlil (XRD, CuKα), morfologiyasi skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM) bilan o‘rganildi.

Natijalar. ***Misni sementatsiya usulida ajratish.*** Temir kukuni sarfining misni ajratish darajasiga ta’siri 2-jadvalda keltirilgan. 60 °C, 60 daqiqa va stexiometriyadan 1,2 marta ortiq temir sarfida mis 99,1 % ga ajratildi, qoldiq mis konsentratsiyasi 7,7 mg/l ni tashkil etdi.

2-jadval

Temir kukuni sarfining misni ajratishga ta’siri (60 °C, 60 daqiqa)

Fe sarfi, stex. nisbatan	Cu ajratilishi, %	Qoldiq Cu, mg/l	Co yo‘qotilishi, %
1,0	93,8	52,7	0,1
1,2	99,1	7,7	0,2
1,5	99,4	5,1	0,4

Temirni oksidlovchi gidroliz yo‘li bilan ajratish. Sementatsiyadan so‘ng eritmadagi temirning umumiy miqdori 5,5 g/l gacha oshdi. Temir 85 °C da H_2O_2 bilan Fe^{3+} gacha oksidlanib (sarfi 1,1 × stex.), NaOH eritmasi bilan neytrallanganda pH ga bog‘liq ravishda cho‘ktirildi (3-jadval).

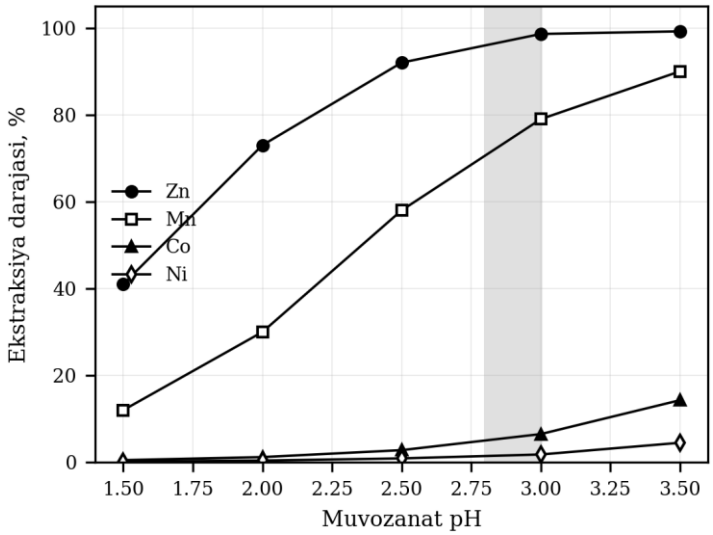
3-jadval

pH ning temirni ajratish va kobalt yo‘qotilishiga ta’siri (85 °C, 90 daqiqa)

pH	2,5	3,0	3,5	3,8	4,0	4,5
Fe ajratilishi, %	62,4	88,7	97,9	99,3	99,6	99,8
Co yo‘qotilishi, %	0,3	0,5	0,9	1,2	1,6	3,8

Rux va marganesni D2EHPA bilan ekstraksiyalash. Metallarning 20 % li D2EHPA bilan ekstraksiya darajasining muvozanat pH ga bog‘liqligi 1-rasmda keltirilgan (bir bosqich, O:A = 1:1). Ikki bosqichli qarama-qarshi oqimli ekstraksiyada pH 3,0 da ruxning ajratilishi 99,9 %, marganesniki 95,6 % ga yetdi.

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.19



1-rasm. Metallarning D2EHPA bilan ekstraksiya darajasining pH ga bog‘liqligi

Kobaltni nikeldan Cyanex 272 bilan ajratish. Tozalangan eritmadan kobalt 25 % li Cyanex 272 bilan ekstraksiyalandi. Co va Ni ning ekstraksiya ko‘rsatkichlari 4-jadvalda berilgan. O:A = 3:1 va uch bosqichli qarama-qarshi oqimli sxemada pH 5,8–6,0 da kobaltning ekstraksiyasi 99,4 % ni tashkil etdi.

4-jadval

Co va Ni ning Cyanex 272 bilan ekstraksiyasi (bir bosqich, O:A = 1:1)

pH	*E*(Co), %	*E*(Ni), %	*D*(Co)	*D*(Ni)	*β*(Co/Ni)
4,5	45,0	0,8	0,82	0,008	101
5,0	72,0	1,5	2,57	0,015	169
5,5	91,0	3,2	10,1	0,033	306
6,0	98,2	7,9	54,6	0,086	636
6,5	99,1	18,4	110,1	0,225	489

Reekstraksiya, cho‘ktirish va mahsulot tahlili. Kobaltning to‘yingan organik fazadan reekstraksiya darajasi 50, 100, 150 va 200 g/l H_2SO_4 da (ikki bosqich) mos ravishda 86,2; 97,4; 99,5 va 99,6 % ni tashkil etdi. O:A = 6:1 nisbatda reekstraktdagi kobalt konsentratsiyasi 73 g/l ga yetdi. Reekstraktdan kobalt ammoniy oksalat (1,1 × stex.) bilan 60 °C, pH 1,5–2,0 da 60 daqiqa davomida $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ko‘rinishida 99,3 % ga cho‘ktirildi va 500 °C da 2 soat kuydirildi. XRD tahlili kubik shpinel tuzilishli yagona Co_3O_4 fazasini ko‘rsatdi, SEM bo‘yicha zarrachalar o‘lchami 1–3 mkm ni tashkil etdi. Mahsulot tarkibi 5-jadvalda, bosqichlar bo‘yicha kobalt balansi 6-jadvalda keltirilgan.

5-jadval

Olingan kobalt oksidining kimyoviy tarkibi (ICP-OES), mass. %

Co_3O_4	Co	Ni	Mn	Fe	Zn	Cu	Na
99,6	73,1	0,012	0,014	0,008	0,003	0,002	0,010

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.19

6-jadval

Bosqichlar bo‘yicha kobaltning ajratib olinishi

Bosqich	Bosqichdagi ajratib olinish, %	Yig‘ma ajratib olinish, %
Cu sementatsiyasi	99,8	99,8
Fe ni tozalash	98,8	98,6
D2EHPA ekstraksiyasi	98,5	97,1
Cyanex 272 ekstraksiyasi	99,4	96,5
Reekstraksiya	99,5	96,1
Oksalat cho‘ktirish	99,3	95,4

Natijalar tahlili. Misni sementatsiyalash Cu^{2+} ($E° = +0,34$ V) va Fe ($E° = –0,44$ V) potensiallari orasidagi katta farq hisobiga tez va to‘liq boradi. Kobaltning standart potensiali ($E° = –0,28$ V) temirnikidan musbat bo‘lgani uchun ortiqcha temir kobaltni ham qisman sementatsiyalaydi; shu sababli temir sarfi 1,5 × stex. ga oshirilganda kobalt yo‘qotilishi ikki marta ortdi (2-jadval). Maqbul sarf sifatida 1,2 × stex. qabul qilindi.

Fe^{3+} gidrolizi pH 2 dan boshlanadi, $Co(OH)_2$ esa pH 7 atrofida cho‘kadi, shuning uchun nazariy jihatdan ular yaxshi ajraladi. Biroq pH 4,0 dan yuqorida kobalt yo‘qotilishining keskin ortishi (3,8 % gacha) Co^{2+} ning temir gidroksidi yuzasiga adsorbsiyasi va birgalikda cho‘kishi bilan izohlanadi. 85 °C da gyotit (α-FeOOH) hosil bo‘lishi yaxshi filtrlanadigan cho‘kma beradi va adsorbsion yo‘qotishlarni kamaytiradi. Maqbul qiymat – pH 3,8; filtratdagi qoldiq temir (38 mg/l) D2EHPA bosqichida to‘liq ajratiladi.

D2EHPA bilan ekstraksiyalanish ketma-ketligi Zn > Mn > Co > Ni bo‘ldi (1-rasm), bu kation almashinish mexanizmiga mos keladi. 50 % ekstraksiyaga mos pH qiymatlari rux uchun ~1,7, marganes uchun ~2,4 ni tashkil etdi, kobaltda esa pH 3,5 da ham 15 % dan oshmadi. pH 2,8–3,0 oralig‘i Zn va Mn ni ajratish hamda kobalt yo‘qotilishini cheklash o‘rtasidagi maqbul muvozanatni ta’minlaydi; birgalikda ekstraksiyalangan kobalt pH 2,0 li eritma bilan yuvish (skrabbing) orqali qaytarildi.

Cyanex 272 bilan kobaltning ekstraksiyasi quyidagi kation almashinish reaksiyasi bo‘yicha boradi:

$$Co^{2+} + 2(HA)_{2(org)} \rightleftharpoons CoA_2(HA)_{2(org)} + 2H^+. \quad (4)$$

Reaksiya natijasida ajraladigan vodorod ionlari ekstragentni oldindan sovunlantirish orqali neytrallanadi. Kobaltning nikelga nisbatan yuqori selektivligi Co(II) ning organik fazada tetraedrik kompleks hosil qilishi, Ni(II) esa oktaedrik koordinatsiyani afzal ko‘rishi bilan bog‘liq. β(Co/Ni) ning pH 6,0 da maksimal qiymatga (636) yetib, pH 6,5 da kamayishi nikelning ekstraksiyasi kuchayishi bilan izohlanadi (4-jadval).

Reekstraksiya ekstraksiya reaksiyasining teskari yo‘nalishida boradi va kislotalik oshgani sari kuchayadi; 150 g/l H_2SO_4 dan yuqori konsentratsiyalarda samaradorlik deyarli o‘zgarmaydi. Kobalt balansidan (6-jadval) ko‘rinadiki, asosiy yo‘qotishlar temir kekida (1,2 %) va D2EHPA bosqichida (1,5 %) yuz beradi.

Muhokama. Olingan natijalar Cyanex 272 ning Co/Ni ajratishdagi selektivligi D2EHPA va PC-88A ga nisbatan yuqoriligi to‘g‘risidagi adabiyot ma’lumotlariga mos keladi [5, 7]. Ishning yangiligi – aynan qattiq qotishma chiqindilaridan olingan, temir va misga boy eritmalar uchun tozalash bosqichlari ketma-ketligi va ularning optimal parametrlari asoslanganligidadir. Misni temir kukuni bilan sementatsiyalash qimmat sulfidli reagentlarsiz bajariladi, qo‘shilgan temir esa keyingi gidroliz bosqichida chiqariladi.

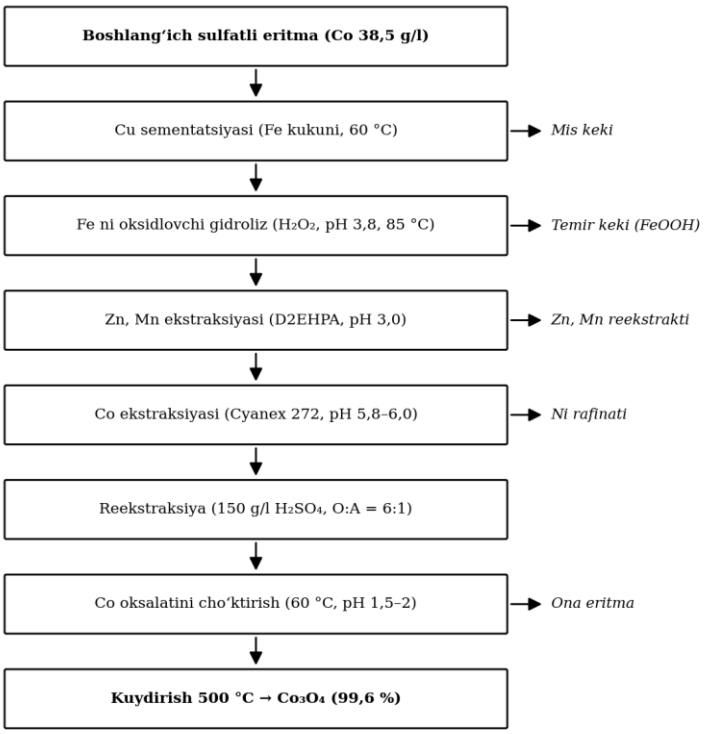
Kobaltni oksalat ko‘rinishida cho‘ktirib, Co_3O_4 olish elektroliz usuliga nisbatan eritma tozaligiga kamroq talab qo‘yadi. Olingan oksidni vodorod bilan qaytarib kobalt kukuni olish va uni qattiq qotishma ishlab chiqarishga qaytarish mumkin, bu esa yopiq sikl yaratish imkonini

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.19

beradi [3, 4]. Bundan tashqari, sxemada mis keki, temir keki va nikelli rafinat qo‘shimcha mahsulot sifatida ajratiladi.

Tadqiqotlar laboratoriya miqyosida bajarilgan. Sanoatga joriy etishdan oldin ekstragentlarning ko‘p siklli barqarorligi, organik faza yo‘qotishlari, D2EHPA da temir to‘planishi va uni xlorid kislota bilan regeneratsiyalash, shuningdek ammoniy oksalat sarfi bo‘yicha iqtisodiy baholashni o‘z ichiga olgan uzluksiz (tajriba-sanoat) sinovlar o‘tkazish tavsiya etiladi. Temir kekini suv bilan qo‘shimcha yuvish kobaltning umumiy ajratib olinishini 96 % gacha oshirishi mumkin. Shuningdek, natijalar bir martalik tajribalarda olingan va har bir bosqichda bitta omil o‘zgartirilgan; harorat, vaqt va O:A nisbatining ta’siri, takroriy tajribalar xatoligi hamda Cyanex 272 bosqichida birgalikda ekstraksiyalangan nikelni yuvish (skrabbing) sharoitlari keyingi tadqiqotlarda aniqlanishi lozim.

Tadqiqot natijalari asosida ishlab chiqilgan texnologik sxema 2-rasmda keltirilgan.



2-rasm. Kobaltni ajratib olishning prinsipial texnologik sxemasi

Xulosa. 1. Qattiq qotishma chiqindilaridan olingan sulfatli eritmalardan kobaltni ajratib olishning sementatsiya, oksidlovchi gidroliz, ikki ekstraksiya sikli va oksalat cho‘ktirishni o‘z ichiga olgan texnologik sxemasi ishlab chiqildi.

2. Tozalash bosqichlarining maqbul parametrlari tanlandi: misni sementatsiyalash – 60 °C, Fe sarfi 1,2 × stex. (Cu 99,1 %); temirni tozalash – pH 3,8, 85 °C (Fe 99,3 %); Zn va Mn ekstraksiyasi – D2EHPA, pH 3,0, 2 bosqich (Zn 99,9 %, Mn 95,6 %).

3. Cyanex 272 bilan pH 5,8–6,0 da kobalt nikeldan samarali ajratildi (β(Co/Ni) = 636); uch bosqichda kobalt ekstraksiyasi 99,4 %, 150 g/l H_2SO_4 bilan reekstraksiya 99,5 % ni tashkil etdi.

4. Tarkibida 99,6 % Co_3O_4 bo‘lgan, Ni va Mn aralashmalari 0,015 % dan oshmaydigan mahsulot olindi; kobaltning umumiy ajratib olinish darajasi 95,4 % ga yetdi.

5. Taklif etilgan texnologiya qattiq qotishma ishlab chiqaruvchi va qayta ishlovchi korxonalarda chiqindilarni kompleks qayta ishlash uchun tavsiya etiladi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati

1. Shonazarova Sh.I., Karimov M.M., Uralov J. Cobalt in the global economy: a strategic and scarce mineral resource // International Journal of Scientific Bulletin. – 2025. – Vol. 2, No. 2.

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.19

2. Шоназарова Ш.И., Пармонов С.Т., Каримов М.М., Самадов А.У. Современное состояние добычи вольфрама и повторной регенерации его отходов в Узбекистане // Цифровые технологии в промышленности. – 2024. – Т. 2. – ISSN 3030-3214.

3. Lee J.-C., Kim E.-Y., Kim J.-H., Kim W., Kim B.-S., Pandey B.D. Recycling of WC–Co hardmetal sludge by a new hydrometallurgical route // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2011. – Vol. 29. – P. 365–371.

4. Shemi A., Magumise A., Ndlovu S., Sacks N. Recycling of tungsten carbide scrap metal: A review of recycling methods and future prospects // Minerals Engineering. – 2018. – Vol. 122. – P. 195–205.

5. Flett D.S. Cobalt-nickel separation in hydrometallurgy: a review // Chemistry for Sustainable Development. – 2004. – Vol. 12. – P. 81–91.

6. Шоназарова Ш.И., Уралов Ж.Р., Каримов М.М., Пармонов С.Т. Влияние химической природы реагентов системы на процесс сорбции ионов кобальта // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2025. – № 10 (139).

7. Devi N.B., Nathsarma K.C., Chakravortty V. Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272 // Hydrometallurgy. – 1998. – Vol. 49. – P. 47–61.

8. Ritcey G.M., Ashbrook A.W. Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy. Part II. – Amsterdam: Elsevier, 1979.