

文章编号: 1004-0609(2005)04-0655-06

氨络合物体系电积锌的阴极过程^①

曹华珍¹, 郑国渠¹, 支 波¹, 唐谟堂²

(1. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用 CHI650 电化学工作站测定了在锌氨络合物体系中锌电沉积的稳态阴极极化曲线及电流-时间暂态曲线。结果表明: 锌的阴极电结晶过程是以瞬时成核方式进行的, 随外加电位负移, 晶体的向外生长速率增大; 添加剂的加入不会改变锌阴极电沉积的成核方式, 但将大大减小晶体的向外生长速率。通过对不同 NH_3 浓度下测得的阴极极化曲线的分析, 可获得各条件下的平衡电位, 以及阴极过程动力学参数(交换电流密度 J^0 、传递系数 α), 进而推导出溶液中存在的主要离子为 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 在阴极直接放电的络离子为 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 。

关键词: 锌; 氨络合物; 电沉积; 阴极过程

中图分类号: TQ 53

文献标识码: A

Cathodic process of zinc electrowinning in solution containing ammonia complex

CAO Huazhen¹, ZHENG Guo-qu¹, ZHI Bo¹, TANG Mo-tang²

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science,

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The cathodic process of zinc electrowinning in solution containing ammonia complex was studied by cathodic polarization and chronoamperometric method, which were tested with CHI650 electrochemistry lab. The experimental results show that, the electrocrystallization of zinc follows the mechanism of instantaneous nucleation, and the crystal growth rate increases with negative shift of applied potential. No obvious change in nucleation modes is found with the addition of additive, while its growth rate decreases deeply. According to equilibrium potential and dynamic factors, such as exchange current density and transfer coefficient, it is proved that the ion discharging at the cathode directly is $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$; while the main species of complex is $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ in the solution.

Key words: zinc; ammonia complex; electrowinning; cathodic process

由于氨浸法能选择性地浸出铜、锌、镍、钴等
有价金属, 而氨几乎不与铁、钙、铝、硅等常见杂
质发生作用, 浸出液纯净, 产品纯度高, 浸出剂可
循环使用, 是一种环境友好的浸出剂。此外, 与常
规电积技术相比, 氨络合物体系电积金属^[1-3] 具有

一些独特的优点, 不仅其能量利用率高, 比传统电
解节约 30% 的电能, 而且扩大了原料的范围, 如各
种低品位氧化锌、含铁高的锌物料、含氯高的锌物
料均可作为电锌的原料, 尤其是采用涂钽钛阳极可
电积高纯金属锌。近几年来, 对氨法提取金属

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50004005)

收稿日期: 2004-10-10; 修订日期: 2005-01-18

作者简介: 曹华珍(1975-), 女, 讲师, 硕士。

通讯作者: 曹华珍; 电话: 0571-88320429; 传真: 0571-88320238; E-mail: caohuazhen@163.com

锌^[4-7]、锌粉^[8, 9]及制取锌的化工产品^[10-12]研究较多, 有的已实现了工业化生产, 该法完全可替代传统的酸浸法制取电锌。

然而氨络合物体系电积金属锌的过程基本上都只限于对其制备工艺条件的研究, 对其电结晶过程及溶液中放电离子等阴极过程的基础研究报道较少。本文作者在工艺探索的基础上, 主要研究了在 $\text{Zn(II)}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中电积锌的阴极反应过程, 尤其是添加剂对成核过程的影响以及阴极反应过程中的动力学参数、主要放电离子等, 为氨络合物体系电积锌在工业上的推广应用提供理论依据。

1 实验

1.1 电流—时间暂态曲线的测定

采用传统的三电极体系, 紧固在聚四氟乙烯中的玻碳棒作为工作电极(工作面积 0.1256 cm^2), 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极。用 CHI650 电化学工作站测定电解液中有无添加剂时玻碳电极上的电流—时间暂态曲线。电解液的组成列于表 1。

表 1 测定电流—时间暂态曲线的电解液组成

Table 1 Electrolyte constitution for chronoamperometric test

No.	$c(\text{Zn}^{2+})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{NH}_4\text{Cl})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{NH}_3)/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Additive content/ ($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	0.5	5	2.5	0
2	0.5	5	2.5	8

每次测定之前, 工作电极在 4, 5 号金相砂纸上依次打磨, 在抛光布上抛光至镜面, 然后在超声波作用下用无水乙醇除油。

1.2 稳态阴极极化曲线的测定

采用 CHI 电化学工作站测定工作电极(不锈钢)在氨浓度分别为 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3 mol/L 的锌氨络合物体系中的稳态阴极极化曲线, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 扫描速率 10 mV/min 。测定前工作电极均在 1~5 号金相砂纸上依次打磨, 然后经超声波酒精清洗。

2 结果与讨论

2.1 添加剂对电化学成核过程的影响

添加剂的加入, 大大改善了锌沉积层的表面形貌及韧性, 通过对电流—时间暂态曲线的分析, 可以判断添加剂的加入是否会影响锌的阴极成核过程。

从图 1, 2 中可知锌电结晶经历成核过程曲线的特征是: 电结晶的初期由于晶核的形成和新相的生成, 电流迅速上升, 在电流达到最大值后出现电流衰减, 此时锌电结晶过程经历了生长中心的交叠并向外生长伸向溶液, 同时伴随生长中心的消失和新生长中心的再生。当生长中心为半球状而微晶的生长速度受溶液中电活性离子的扩散控制时, 不同成核机理的暂态电流公式分别为^[13]

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}}[1 - \exp(-N_0\pi kDt)] \quad (1)$$

(瞬时成核)

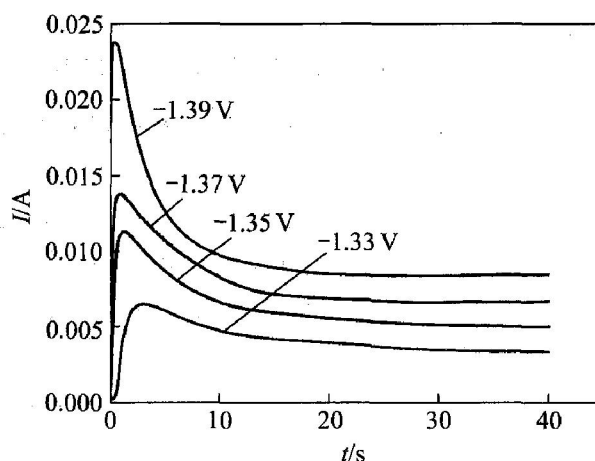


图 1 不含添加剂时锌电沉积过程的电流—时间暂态曲线

Fig. 1 Current transient curves for zinc electrodeposition in solution without additive

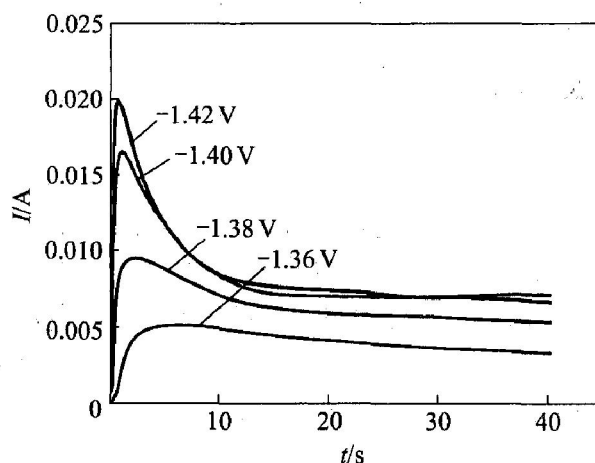


图 2 含添加剂时锌电沉积过程的电流—时间暂态曲线

Fig. 2 Current transient curves for zinc electrodeposition in solution containing additive

$$I = \frac{z_F D^{1/2} c}{\pi^{1/2} t^{1/2}} [1 - \exp(-A \pi k' D t^2 / 2)]$$

(连续成核) (2)

式中 z_F 为沉积离子的摩尔电荷; D 和 c 为该离子的扩散系数和浓度; N_0 为晶核密度; A 为成核速度常数; k, k^1 为反应速率常数。

通过对式 (1)、(2) 进行微分变换, 可分别得到 $t_m, I_m, I^2/I_m^2$ 的表达式, 结果列于表 2。

表 2 由式(1)、(2)导出的关系式

Item	Instantaneous nucleation	Continuous nucleation
t_m	$1.2564 / N_0 \pi k D$	$(4.6733 / A \pi k' D)^{1/2}$
I_m	$0.6382 z_F D c (k N_0)^{1/2}$	$0.4615 z_F D^{3/4} c (k' A)^{1/4}$
I^2 / I_m^2	$\frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2$	$\frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)]\}^2$

由表 2 可见, 不同的成核方式, 其无因次曲线 $I^2/I_m^2-t/t_m$ 的形状不同。将图 1、图 2 及式 (1)、(2) 转化为 $I^2/I_m^2-t/t_m$ 无因次曲线。绘制图 3、图 4。比较瞬时成核、连续成核的无因次曲线, 发现连续成核的无因次曲线呈现一个较尖锐的峰, 而瞬时成核是一个较宽的峰。从图 3、图 4 可看出, 在实验的电位范围内, 不含添加剂的体系中测得的数据点基本与瞬时成核曲线相吻合, 由此认为锌的电结晶是按瞬时成核进行的。当加入添加剂后, 锌的电结晶仍按瞬时成核进行, 这一现象表明, 添加剂不会影响锌的电化学成核方式。

晶体在垂直于基本表面方向上的生长速率 k 与暂态电流最大值存在如下关系^[14]:

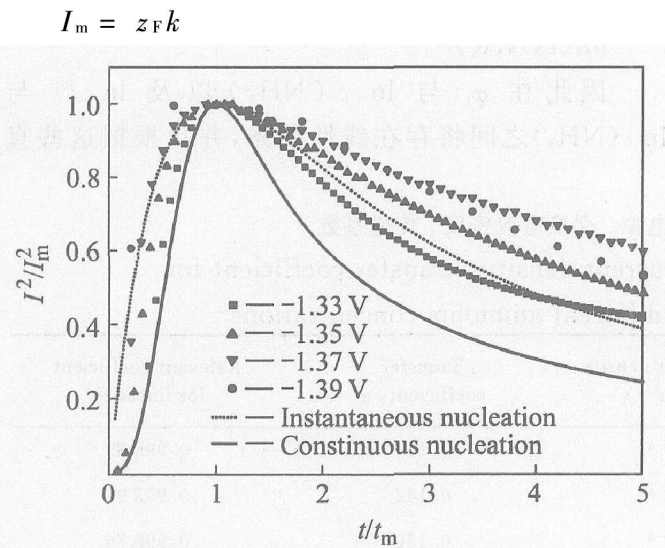


图 3 不含添加剂时电流—时间无因次暂态曲线

Fig. 3 Non-dimensional plots of $I^2/I_m^2-t/t_m$ in solution without additive

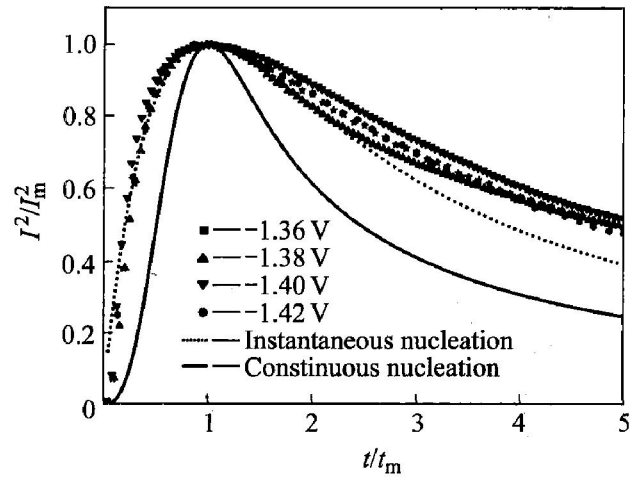


图 4 含添加剂时电流—时间无因次暂态曲线

Fig. 4 Non-dimensional plots of $I^2/I_m^2-t/t_m$ in solution containing additive

从图 5 中可知, k 的对数值与外加电位基本呈线性关系, 随外加电位负移, 晶体的向外生长速率增大; 添加剂的加入, 将大大减小晶体的向外生长速率。

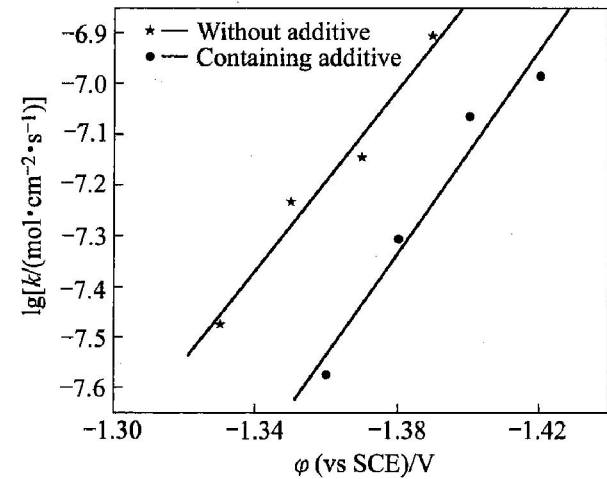


图 5 镍电结晶生长速率与外加电位的关系

Fig. 5 Relationships between plot of $\lg k$ versus applied potential

2.2 阴极过程的动力学参数

图 6 所示为不同 NH_3 浓度时的阴极极化曲线。当过电位足够大时, 过电位 η 与电流密度 J 存在如下关系:

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln J^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln J$$

式中 α 为传递系数; F 为法拉第常数; η 为反应电子数; T 为温度, K; J^0 为交换电流密度。

因此将图 6 中测得的阴极极化曲线转化为 $\eta-\ln J$ 曲线, 经线性拟合, 即可求出动力学参数 α 及

J^0 。图 7 所示为 NH_3 浓度为 2 mol/L 时的 $\eta-\ln J$ 曲线及其拟合直线, 拟合结果为 $\eta = 0.8127 + 0.08758 \ln J$, 从而可计算出 α 及 J^0 分别为 0.154 和 1.5×10^{-4} 。其余不同 NH_3 浓度下的 α 及 J^0 列于表 3。

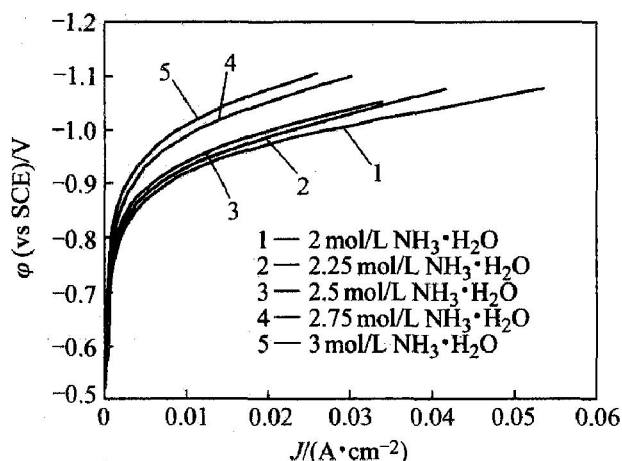


图 6 不同 NH_3 浓度时的阴极极化曲线

Fig. 6 Cathodic polarization curves in solution with different ammonia concentrations

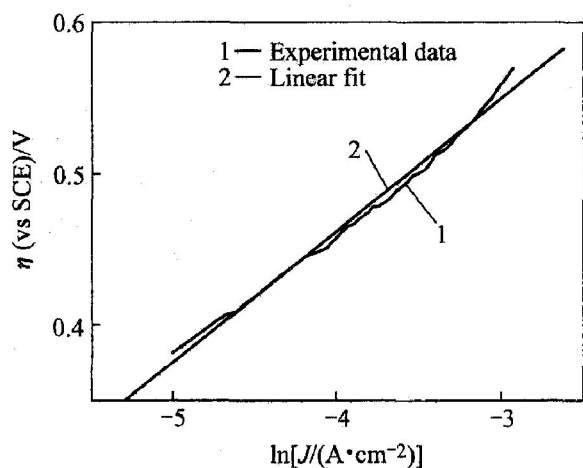


图 7 NH_3 浓度为 2 mol/L 时的 $\eta-\ln J$ 曲线

Fig. 7 $\eta-\ln J$ curves in 2 mol/L NH_3 solution

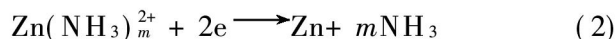
表 3 不同氨浓度下锌电沉积的平衡电位、交换电流密度、传递系数

Table 3 Equilibrium potential, exchange current density, transfer coefficient for zinc electrodeposition in solution with different ammonia concentrations

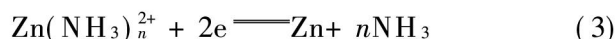
Ammonia concentration/ (mol · L ⁻¹)	Equilibrium potential/V	Exchange current density, $J^0/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	Transfer coefficient, α	Relevant coefficient for linear fit
2.00	-0.530	1.5×10^{-4}	0.154	0.99589
2.25	-0.537	1.3×10^{-4}	0.142	0.99393
2.50	-0.543	1.1×10^{-4}	0.150	0.99676
2.75	-0.548	0.9×10^{-4}	0.142	0.99841
3.00	-0.553	0.8×10^{-4}	0.142	0.99851

2.3 锌氨络合离子的主要存在形式及直接放电离子

Zn^{2+} 与 NH_3 能生成多种配位体, 有 $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 假定 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ 是溶液中锌氨络合离子的主要存在形式, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ 是阴极上放电的络合离子, 则阴极过程可以表示如下:



阴极过程总反应为



平衡电位为

$$\varphi_r = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[c(\text{NH}_3)]^n}{c(\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+})} \quad (4)$$

在 $c(\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+})$ 浓度不变的情况下,

$$\frac{\partial \varphi_r}{\partial \ln c(\text{NH}_3)} = -\frac{nRT}{2F} \quad (5)$$

根据交换电流密度的定义:

$$J_0 = F\vec{K} c(\text{Zn}(\text{NH}_3)_m^{2+}) \cdot \exp\left[-\frac{2\alpha F}{RT} \varphi_r\right] \quad (6)$$

式中 $\vec{K}$ 为正向反应速度常数。

由于

$$c(\text{Zn}(\text{NH}_3)_m^{2+}) = \frac{c(\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+})}{[k \cdot c(\text{NH}_3)^{n-m}]} \quad (7)$$

将式(4)、(7)代入式(6)得

$$J^0 = F\vec{K} \cdot \frac{1}{k} \cdot \exp\left[-\frac{2\alpha F}{RT} \varphi^0\right] \cdot [c(\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+})]^{1-\alpha} \cdot [c(\text{NH}_3)]^{m-n(1-\alpha)} \quad (8)$$

在恒定的条件下:

$$\frac{\partial \ln J^0}{\partial \ln c(\text{NH}_3)} = m - n(1 - \alpha) \quad (9)$$

因此在 φ_r 与 $\ln c(\text{NH}_3)$ 以及 $\ln J^0$ 与 $\ln c(\text{NH}_3)$ 之间将存在线性关系, 并且根据这些直

线的斜率可以算出 m 和 n 的数值。图 8、9 所示为根据表 3 列出的数值绘成的 $\varphi - \ln c(\text{NH}_3)$ 和 $\ln J^0 - \ln c(\text{NH}_3)$ 关系曲线。

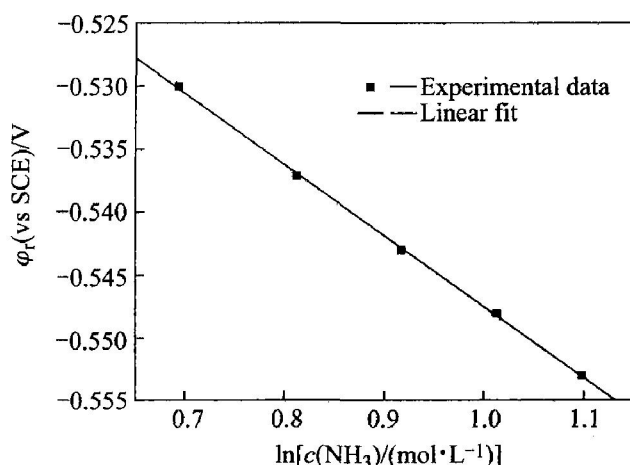


图 8 过电位 φ 与 $\ln c(\text{NH}_3)$ 的关系及其线性拟合

Fig. 8 Linear fit for relationship between φ and $\ln c(\text{NH}_3)$

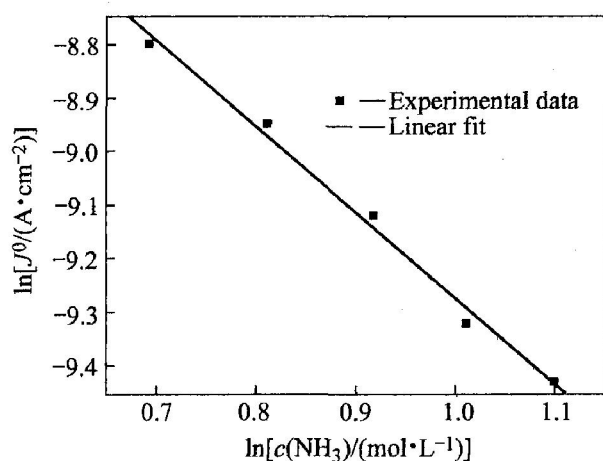


图 9 $\ln J^0$ 与 $\ln c(\text{NH}_3)$ 的关系及其线性拟合

Fig. 9 Linear fit for relationship between $\ln J^0$ and $\ln c(\text{NH}_3)$

从式(5)得到, $\frac{\partial \varphi}{\partial \ln c(\text{NH}_3)} = -\frac{nRT}{2F} = -0.0564$, $n = 4.18 \approx 4$, 即溶液中存在的主要离子为 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 。

从式(9)得到, $\frac{\partial \ln J^0}{\partial \ln c(\text{NH}_3)} = m - n(1 - \alpha) = -1.6$, $m = 1.816 \approx 2$, 即直接在阴极上放电的络离子为 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 。

3 结论

1) 在 $\text{Zn}(\text{II})-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中电沉积锌, 其阴极电结晶过程是以瞬时成核形式进行的,

添加剂的加入不会改变其电结晶的成核方式, 但大大减小晶体的向外生长速率。

2) 通过稳态阴极极化曲线的测定, 得出了不同 NH_3 浓度下锌电结晶过程的动力学参数, 从而推导出溶液中存在的主要离子为 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 在阴极直接放电的络离子为 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 。

REFERENCES

- [1] ZHENG Guo-qu, ZHENG Li-feng, CAO Hua-zhen, et al. Nickel electrodeposition from leaching solution containing ammonia and chloride[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(1): 217-220.
- [2] 郑国渠, 郑利峰, 曹华珍, 等. 氨络合物体系电积镍的机理研究[J]. 有色金属, 2004, 56(3): 45-48.
ZHENG Guo-qu, ZHENG Li-feng, CAO Hua-zhen, et al. Nickel electrodeposition mechanism from leaching solution containing ammonia and chloride[J]. Nonferrous Metals, 2004, 56(3): 45-48.
- [3] 郑国渠, 郑利峰, 曹华珍, 等. 氨络合物体系中 Ti 基 IrO_2 涂层阳极的析氮过程[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 84-88.
ZHENG Guo-qu, ZHENG Li-feng, CAO Hua-zhen, et al. Nitrogen evolution of Ti based IrO_2 anodes in leaching solution containing ammonia and chloride[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 84-88.
- [4] 唐谟堂, 鲁君乐, 袁延胜, 等. $\text{Zn}(\text{II})-\text{NH}_3-(\text{NH}_4)\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 系的氨络合平衡[J]. 中南矿冶学院学报, 1994, 25(6): 701-705.
TANG Mo-tang, LU Jun-le, YUAN Yan-sheng, et al. On the ammoniation-complex equilibrium in the system of $\text{Zn}(\text{II})-\text{NH}_3-(\text{NH}_4)\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ [J]. J Cent South Inst Min Metall, 1994, 25(6): 701-705.
- [5] 张保平, 唐谟堂, 杨声海. 氨法处理氧化锌矿制取电锌[J]. 中南工业大学学报, 2003, 34(6): 621-623.
ZHANG Bao-ping, TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai. Treating zinc oxide ores using ammonia-ammonia chloride to produce electrolysis zinc[J]. J Cent South Univ Technol, 2003, 34(6): 621-623.
- [6] 杨声海. $\text{Zn}(\text{II})-\text{NH}_3-(\text{NH}_4)\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系电积锌新工艺及其基础理论研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1998.
YANG Sheng-hai. New Technology and Theoretical Research in $\text{Zn}(\text{II})-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ System [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1998.
- [7] 唐谟堂, 杨声海. $\text{Zn}(\text{II})-\text{NH}_3-(\text{NH}_4)\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系电

- 积锌工艺及阳极反应机理[J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(2): 153 - 156.
- TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai. Electrowinning zinc in the system of $\text{Zn(II)}-\text{NH}_3-(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ and mechanism of anodic reaction[J]. J Cent South Univ Technol, 1999, 30(2): 153 - 156.
- [8] 江培海. 电解法生产活性锌粉[J]. 有色金属(冶炼部分), 1998, 6: 14 - 17.
- JIAN Pei-hai. Preparation of active zinc powder by electrowinning[J]. Nonferrous Metals, 1998, 6: 14 - 17.
- [9] 赵廷凯, 唐谟堂, 梁 晶. 制取活性锌粉的 $\text{Zn(II)}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 体系电解法[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 774 - 777.
- ZHAO Ting-kai, TANG Mo-tang, LIANG Jing. Preparation of active zinc powder by electrowinning in system of $\text{Zn(II)}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 774 - 777.
- [10] 谢颂明. 氨浸法制取活性氧化锌[J]. 无机盐工业, 1995, 4: 8 - 10.
- XIE Song-ming. Preparation of ZnO by ammonia leaching[J]. Inorganic Chemistry Industry, 1995, 4: 8 - 10.
- [11] 唐谟堂, 欧阳民. 硫铵法制取等级氧化锌[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 118 - 121.
- TANG Mo-tang, OUYANG Ming. Preparation of grade zinc oxide by using ammonium sulphate and ammonia complex leaching process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(1): 118 - 121.
- [12] 彭清静, 黄 诚. 氨浸法菱锌矿制取活性氧化锌[J]. 化学世界, 1996, 37(6): 294 - 296.
- PENG Qing-jing, HUANG Cheng. Preparation of zinc by ammonium leaching from smithsonite[J]. Chemical World, 1996, 37(6): 294 - 296.
- [13] Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochim Acta, 1982, 28(7): 879 - 889.
- [14] 吴浑煌, 许书楷, 周绍民. 锌在玻碳上的电化学生核机理[J]. 物理化学学报, 1985, 1(4): 357 - 363.
- WU Hun-huang, XU Shu-kai, ZHOU Shao-min. Electrochemical nucleation of zinc on vitreous carbon [J]. Acta Phys-Chim Sin, 1985, 1(4): 357 - 363.
- (编辑 陈爱华)