

硫化沉镍条件的热力学分析^①

曾德文 李作刚 谭鹏夫 徐盛明 张传福
(中南工业大学冶金系, 长沙 410083)

摘 要 研究了在不同条件(如硫化物试剂、温度、pH 值)下生成的镍硫化合物的组成及结构类型。在非氧化还原反应条件下,硫化沉镍产物为 NiS。当温度较高(> 80 ℃)、反应速度较快时,产物 NiS 为属于 NiAs 结构的 α-NiS;当温度较低(< 60 ℃)、反应较缓慢时,产物为针硫镍型的 β-NiS。在有电子得失的硫化沉镍过程中,沉淀产物的组成依沉镍试剂及溶液 pH 值的变化而变化。用硫代硫酸盐沉镍,在任何 pH 条件下,其产物均为 NiS₂。在有元素硫存在并参与的沉镍反应中, NiS₂ 总比 NiS 优先生成。用连二亚硫酸盐(S₂O₄²⁻)沉镍时,若 pH 值大于 7.09,其产物为 Ni₃S₂,若小于 7.09,则产物为 NiS₂。

关键词 镍 硫化物 沉淀 热力学

硫化沉淀法是镍冶金过程中溶液净化或富集的一种基本方法。在讨论镍与其它杂质金属的分离时,很多文献^[1-3]所选用的 NiS 的热力学数据很不一致,而另一些文献^[4,5]所选用的硫化沉镍的产物类型是否正确也值得商榷。为了根据不同的生成条件选取准确的硫化物热力学数据,以及控制不同的生成条件以达到所希望的目的,探究各种硫化镍的生成条件及转化规律显得十分必要。

1 理论基础

由于元素镍所固有的特性, Ni-S 系产物组成复杂,而且不同文献所报导的产物的数据也不甚一致。在此,我们采集了一些硫化镍的标准生成吉布斯自由能数据(见表 1),并对冶金过程中常出现的一些产物(如 α-NiS、β-NiS、NiS₂ 及 Ni₃S₂ 等)的生成条件进行了计算和实验验证。

1.1 NiS 的生成

从表 1 可见, α-NiS 与 β-NiS 的标准生成吉布斯自由能相差很大。在湿法冶金过程中,硫化沉镍生成硫化镍沉淀时,其产物准确地说

表 1 Ni-S 化合物的标准生成吉布斯自由能			
Ni-S 化合物	$\Delta_f G^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	结构	文献
α-NiS	- 73.9	六方(NiAs)	[1]
β-NiS	- 109.9	三方(针硫镍型)	[6]
	- 85.69		[7]
γ-NiS	- 114.11	—	[1]
NiS ₂	- 154.1	等轴	[6]
Ni ₃ S ₂	- 85.3	三方	[6]
	- 194.5 ± 10.45		[3]
Ni ₂ S ₃	- 125.8		[6]
Ni ₇ S ₆	- 97.0		[6]

为何种晶型很少有人注意。在讨论用硫化沉淀法处理废水时,文献[1]选用 γ-NiS 的数据,而在研究水溶液中的铜镍分离时,文献[5]则选用 α-NiS 的数据。

从矿物学的观点^[9], NiS 发生相变的温度大约在 375~ 378 ℃,当温度低于 375 ℃时, β-NiS 是稳定的,而高于 378 ℃时, α-NiS 是稳定的。在水溶液中,硫化沉镍生成产物的晶型与条件有何关系有待实验确定。

1.2 NiS₂ 及 Ni₃S₂ 的生成

Maodonald D D 等考虑了 NiS₂ 的生成区域,绘制了有 Ni、NiS 及 NiS₂ 三相区域的 Ni-S-

① 收稿日期: 1995- 11- 03; 修回日期: 96- 01- 19 曾德文, 男, 29 岁, 讲师, 硕士

H₂O 系电位—pH 图^[8]。

事实上,在金属镍相与 NiS 相之间,还应增加一个 Ni₃S₂ 相。但由于来自各方面的数据不统一,利用这些数据绘制包含有 NiS₂、NiS、Ni₃S₂、Ni 等相同时存在的 Ni-S-H₂O 系电位—pH 图时,总会出现有背于相平衡规则的一些矛盾,这也许就是至今仍无一个完整的 Ni-S-H₂O 系电位—pH 图的原因。

有关 Ni-S-H₂O 系物质的标准化学位^[11]由表 2 给出。由表 2 计算得到的电位—pH 图如图 1 所示。

可见, NiS 的生成区域较 NiS₂ 和 Ni₃S₂ 小得多。因而,在硫化沉镍时,生成产物为 NiS 的可能性较 NiS₂ 和 Ni₃S₂ 亦小得多。从图 1 还可看出:在氧化性条件下,硫化沉镍产物为 NiS₂;在还原性条件下,产物为 Ni₃S₂;而在无电子得失的沉镍反应中,产物则为 NiS。

用硫代硫酸盐(S₂O₃²⁻)沉镍时,假定反应按下列三式进行,并根据表 1 和文献[1]所提供的的数据,计算出当除 H⁺ 离子外的其它物种活度为 1 时的反应的 pH 值:

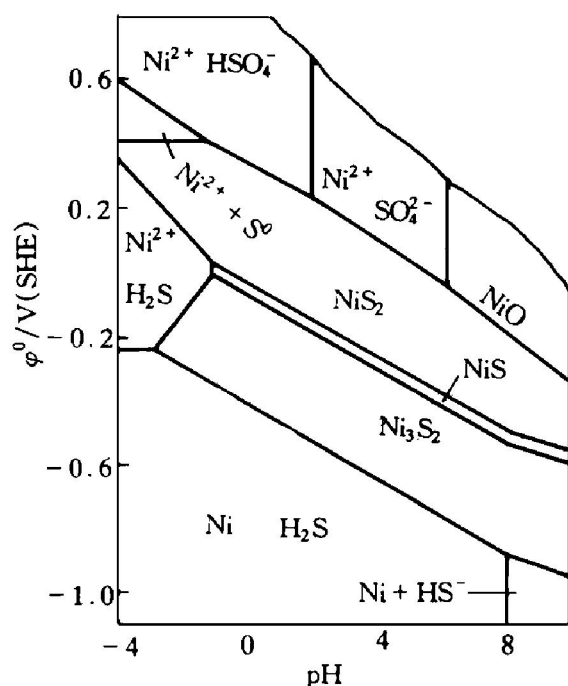
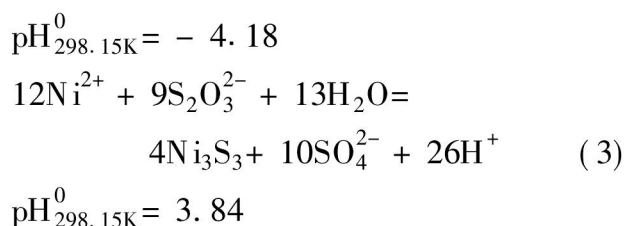
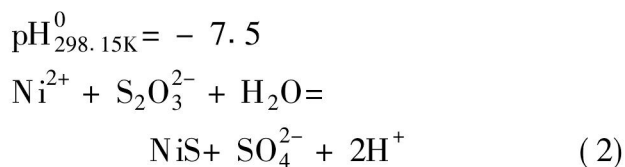
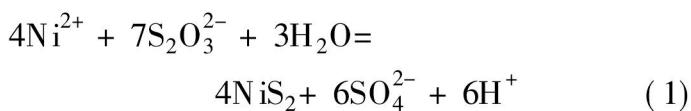


图 1 Ni-S-H₂O 系的电位—pH 图

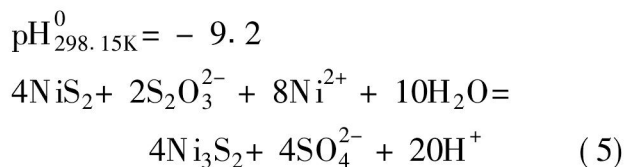
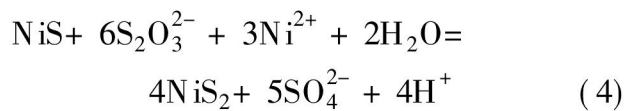
(25 °C, $a_{\text{物种}} = 1$)

表 2 NiS-H₂O 系有关物质的标准化学位(J/mol)

物种	Ni	NiS ₂	NiS	Ni ₃ S ₂	Ni ²⁺
$\mu^\ominus$	- 8906	- 154096	- 103669	- 256230	- 54507
物种	H ⁺	H ₂ S	HS ⁻	S ²⁻	S
$\mu^\ominus$	- 19481	- 81929	- 16795	76212	- 9558
物种	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	NiO	
$\mu^\ominus$	- 906685	- 875894	- 306685	- 251070	

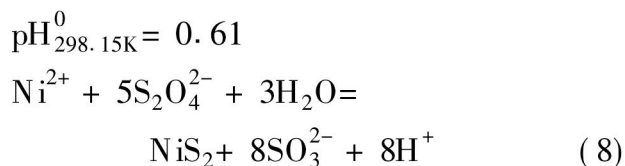
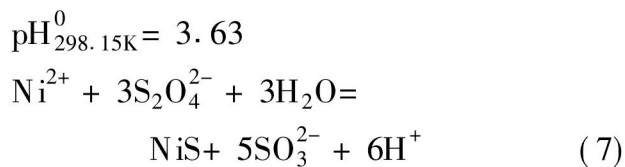
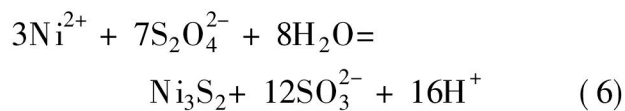


处理以上三式可得:



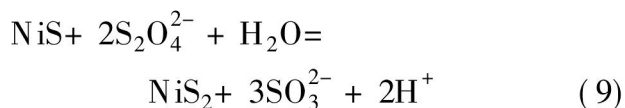
由反应(5)、(6)两式的 $\text{pH}_{298.15\text{K}}^0$ 值可知,当 pH 范围为 -9.2 ~ 16.69 时,硫代硫酸盐沉镍产物为 NiS₂。

连二亚硫酸钠是一种强有力的还原剂,假定它与 Ni²⁺ 离子反应生成的产物为 Ni₃S₂ 或 NiS 或 NiS₂, 则对应的反应分别为:

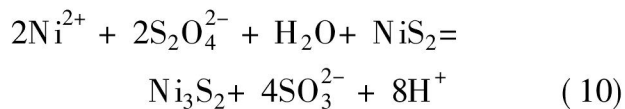


$$\text{pH}_{298.15\text{K}}^0 = 0.95$$

处理以上三式可得:

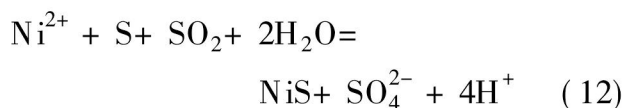
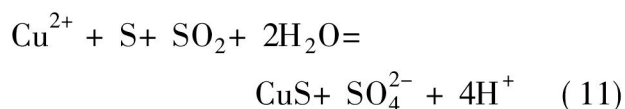


$$\text{pH}_{298.15\text{K}}^0 = -5.66$$



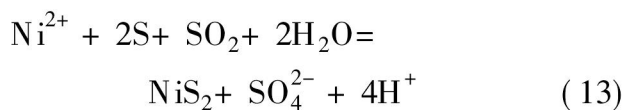
$$\text{pH}_{298.15\text{K}}^0 = -7.09$$

由反应式(9)、(10)可知,用连二亚硫酸盐沉镍时,在碱性条件下, Ni_3S_2 比 NiS_2 优先生成,而在酸性条件下则相反。Raghavan S等人的实验证实了碱性条件下生成 Ni_3S_2 这一结论^[10]。在研究用S和 SO_2 除去镍电解阳极液中的铜时,Peng Jishi^[11]指出,铜的硫化沉淀反应为:



$$\text{pH}_{298.15\text{K}}^0 = -1.27$$

这里必须提及的另一个反应为:



$$\text{pH}_{298.15\text{K}}^0 = 3.21$$

合并反应式(12)与(13)可得:



$$\Delta_r G^0 = -44.2 \text{ kJ/mol}$$

从热力学的角度,由反应(14)可见,在有元素硫参与反应时, NiS_2 将比 NiS 优先生成。

2 实验验证

2.1 α 及 β -NiS 的生成及转化

在密闭的装有1 mol/L NiSO_4 溶液的容器中通入 H_2S 气体数小时,然后取出沉淀物进行X射线衍射分析。

结果表明:当0.4 L NiSO_4 (1 mol/L)溶液

中通入 H_2S 的量为10 mL/min时,反应温度60℃时产物为 β -NiS(针硫镍型),80℃时产物为 α -NiS(NiAs 型);而当 H_2S 通入量增大到30 mL/min时,即便反应温度较低($t = 60^\circ\text{C}$),其产物仍为不稳定的 α -NiS。由此可知,在非氧化还原反应的硫化沉镍过程中,反应温度和硫化物浓度越高,反应速度越快,沉淀产物为较不稳定的 α -NiS,相反则为 β -NiS。如前所述, α -NiS在常温下是不甚稳定的,它会慢慢地转化为稳定的 β -NiS,其转化速度如图2所示。可见,当 α -NiS在空气中陈放3个月后,大约有33%转化为 β -NiS。

2.2 NiS_2 的生成

当温度为80℃时,向暴露在空气中的pH为5~6的1 mol/L NiSO_4 溶液中缓慢滴加0.1 mol/L的 Na_2S 溶液,反应完毕后过滤,对沉淀产物进行X射线衍射分析(图3)。由图可见,其产物并非NiS而是较纯净的 NiS_2 。这是由于空气中的氧参与了沉镍反应,提高了溶液的

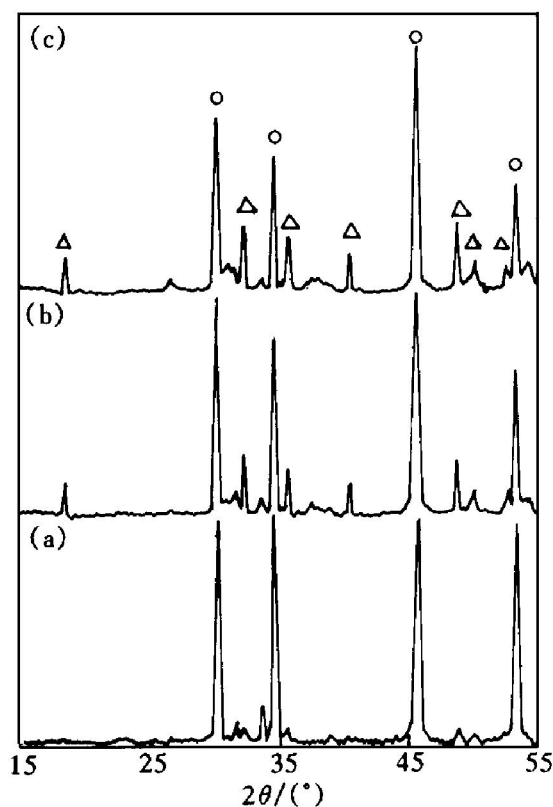


图2 不同放置时间的 α -NiS X射线衍射谱图

(a) —1个月; (b) —2个月; (c) —3个月

○— α -NiS; Δ— β -NiS

3 结 论

(1) 在没有电子得失的硫化沉镍过程中, 硫化沉镍的产物为 NiS, 产物晶型依温度、反应物浓度而定。当温度高、 S^{2-} 离子浓度大时, 其反应速度快, 生成的产物为不太稳定的 α -NiS (NiAs 结构); 当温度较低、硫化物浓度相对较低时, 生成的产物为稳定的 β -NiS (针硫镍型)。同时, 在室温下, α -NiS 会缓慢转变为 β -NiS。

(2) 在有电子得失的硫化沉镍反应中, 硫化沉镍的产物类型则应通过比较 NiS、NiS₂、Ni₃S₂ 的生成热力学条件后才能得出。当用 1 mol/L 的 Na₂S₂O₃ 从 1 mol/L 的 NiSO₄ 溶液中沉镍时, 在 -9.2~16.69 的 pH 范围内, 沉镍产物为 NiS₂。用 S+SO₂ 从 1 mol/L 的 NiSO₄ 溶液中沉镍, 当 pH 大于 3.21 时, 则有 NiS₂ 产物生成。在有元素 S 存在的硫化沉镍反应中, NiS₂ 将比 NiS 优先生成。

参考文献

- 1 钟竹前, 梅光贵. 化学位图在湿法冶金和废水净化中的应用. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986: 121.
- 2 傅崇说. 冶金溶液热力学原理与计算. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 515.
- 3 库巴谢夫斯基 O 等著, 邱竹贤等译. 冶金热化学. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 374.
- 4 Kunda W, Mackiw V N. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1961, (6): 260.
- 5 Pen J S, Li Y S, Fan X Y, Wang C G. In: Fu C Y (ed), Proceedings of the International Conference on Mining and Metallurgy of Complex Nickel Ores, Jinchuan, 1993. Beijing: International Academic Publishers, 1993: 346.
- 6 Dobrokhov G N. Aust J Chem, 1981, 34: 2288.
- 7 Dobrokhov G N. J Appl chem, (in Russian), 1959, 32: 2524.
- 8 Digby D M, Barry C S. Corrosion, 1979, 35(10): 471.
- 9 Kullerud G, Yund R A. Journal of Petrology, 1962, 3: 126.
- 10 Raghavan S, Fowler S. Hydrometallurgy, 1983, 11: 125.
- 11 Knacke O, Kubaschewski O, Hesselmann K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances (second edition). Heidelberg: Springer-verlag Berlin, 1991. (下转 46 页)

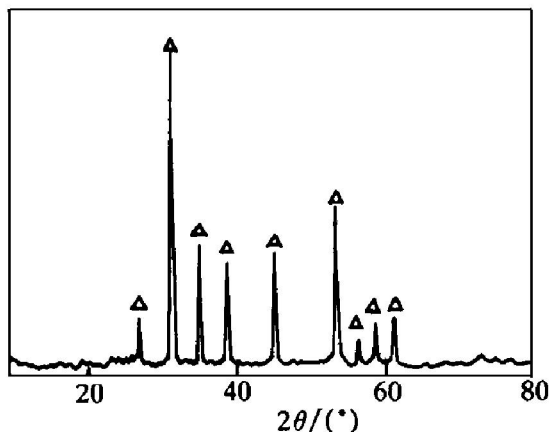


图3 暴露于空气中的硫化沉镍产物的 X 射线衍射谱图
△—NiS₂

还原电位。当 pH = 5~6 时, 在 1 mol/L 的 NiSO₄ 溶液中, 加入润湿后的硫磺, 并通入 SO₂ 气体, 用 NaOH 调整溶液 pH 值并保持在 5~6 之间, 在 60 °C 反应一段时间后, 取出渣进行 X 射线衍射分析, 结果如图 4 所示。可见, 用 S+SO₂ 沉镍, 其产物为 NiS₂ 而非 NiS。因此, 当我们讨论用 S+SO₂ 分离铜镍的程度时, 应考虑反应(11)与(13)而非(11)与(12)。从反应(13)来看, 在用 S+SO₂ 沉镍过程中, 只要控制溶液 pH 值小于 3.21, 则镍浓度高达 1 mol/L 时仍不会沉淀下来。

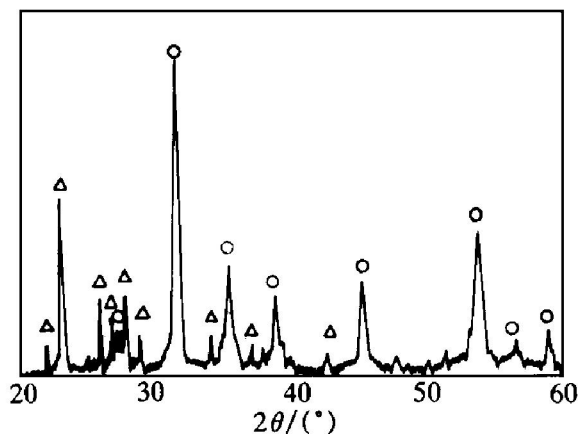


图4 S+SO₂ 沉镍产物的 X 射线衍射谱图
○—NiS₂; △—S⁰

ELECTROCHEMISTRY OF ELECTRODEPOSITING Pb IN $\text{PbSiF}_6\text{-H}_2\text{SiF}_6$ SYSTEM

Chen Weiping, Gong Jiansen, Chen Fancai

Institute for Environmental Protection, Hunan University, Changsha 410082

ABSTRACT The influence of additive and technological parameter on cathode process of electrodepositing Pb in $\text{PbSiF}_6\text{-H}_2\text{SiF}_6$ electrolytic system was investigated by motional electric potential. The electrochemical mechanism of the process is indicated. The experimental results showed that controlling Pb in electrolyte as 40~ 120 g/L, H_2SiF_6 as 90~ 120 g/L, sodium wood-sulfonate additive as 4 g/L, high quality deposit Pb was obtained.

Key words Pb H_2SiF_6 electrodeposition

(编辑 吴家泉)

(上接 38 页)

THERMODYNAMIC STUDY ON SULPHIDIZING PRECIPITATION OF NICKEL

Zeng Dewen, Li Zuogang, Tan Pengfu

Xu Shengming, Zhang Chuanfu

*Department of Nonferrous Metallurgy, Central
South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT Structures and compositions of nickel sulfides formed under different conditions (for example, sulfide agents, temperature and acidity) have been studied. Under neutral condition, the products of nickel sulfide precipitation is NiS with two types of structure, $\alpha\text{-NiS}$ and $\beta\text{-NiS}$. When the temperature is more than 80 °C and the concentration of the reactant is higher, the product formed is $\alpha\text{-NiS}$ (NiAs structure); inversely, it is $\beta\text{-NiS}$ (millerite). Under the condition of sulphidizing precipitation of nickel with oxidoreduction, the compositions of the precipitates are dependent on the sulfide agents and pH value. In the whole range of pH value, if thiosulphate is used to precipitate nickel, the precipitate is NiS_2 . In the presence of element sulfur, NiS_2 can be formed selectively. When the precipitation agent is dithionite, the precipitate is Ni_3S_2 (alkaline condition) and NiS_2 (acid condition), respectively.

Key words nickel sulfide precipitation thermodynamics

(编辑 李 军)