

从氯化镍溶液中电积镍^①

龚 乾 廖 洪^② 杨 涛^② 胡洁雪 方兆珩

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

摘 要

通过测定氯化镍电解液的电导率、表面张力、黏度以及它们与温度和镍浓度的关系, 并通过按正交设计进行的电解实验, 选择了从全氯化镍溶液中电积镍的最佳工艺条件。还通过电化学测试和物理检测, 研究了从全氯化镍溶液中电积镍时, 杂质铁、钴、铅以及微量 TBP、N-235 对镍电积过程的阴极电位、槽压、电流效率、能耗, 以及对阴极镍形貌、结晶取向和内应力的影响。

关键词: 电沉积 镍 工艺条件

从氯化镍溶液中电积镍是氯化湿法冶金提镍的重要工序之一。氯化湿法冶金的优点是反应速度快, 能获得高浓度浸取液, 容易分离杂质金属; 且在电积镍过程中阴极上沉积镍的同时, 阳极上的浸取剂(氯气)能得到再生。因此, 国内外都认为氯化湿法冶金是一项很有发展前途的技术。

根据报导^[1], 现在国际上有三家公司用氯化物电解法从溶液中回收镍^[2-4]。与硫酸盐电解液或氯化物-硫酸盐混合电解液比较, 氯化物电解液的槽压低, 但阴极镍的内应力大。为了减少内应力, 必须控制电解液的温度和 pH 值^[2]。

本文首先叙述了电解液的物理性质(电导、表面张力、黏度)随电解液组成及温度变化的规律, 以及镍性质随电解条件变化的情况; 并在这些研究的基础上, 选定了从氯化镍溶液中电积镍的工艺条件。然后在工业用电解条件下, 研究了氯化镍了浓度、温度、pH 值和阴极电流密度, 以及氯化物溶液中铁、钴、铅、微量 N-235 及 TBP, 对镍沉积过程和镍物理性质的影响。

1 氯化镍电解液物理性质的测定

据文献[1]介绍, 从氯化物溶液中电积镍的电解液可以全由氯化镍组成, 所以只测定了氯化镍的浓度和温度对电解液表面张力、黏度和电导率的影响。黏度用奥氏毛细管黏度计测定, 电导率用 DDS-11 型电导仪测量, 表面张力用最大气泡压力法测量。温度由玻璃恒温水浴控制, 控温灵敏度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。电解液是用分析纯氯化镍与去离子水配制。各种数据均是多次测量的平均值。测量结果见表 1。

氯化镍溶液的电导率, 在任一浓度下, 均随温度的升高而增加; 在任一温度下, 先随浓度的增加而增加, 经过一段几乎是平稳的区域后再随浓度的增加而下降。

在 $100\sim 180\text{ g/L Ni}^{2+}$ 之间, 电导率处于缓慢变化的高值区。

氯化镍溶液的表面张力, 在任一浓度下, 随温度的升高而降低; 在任一温度下, 随浓度的升高而增加。

溶液黏度随温度的升高而降低, 随溶液浓

①于 1992 年 2 月 17 日收到; ②北京航空航天大学一系毕业生

度的增加而增加。

从电沉积工艺要求来看，电解液的电导要高些，电解液的黏度和表面张力要低些。因此，镍浓度以在 115~150 g/L 之间为好，温度以在 60~70 ℃ 之间为宜。

2 工艺条件对电积镍过程的影响

实验是在玻璃容器中进行的，其电解液加入量为 400 mL，阳极用铂，阴极用 4 cm² 电积镍片，参比电极用饱和氯化钾甘汞电极。电解时间一般为 3 h，极距约为 6 cm，玻璃恒温水浴控制温度，电流和电位分别用毫安表和数字电压表测量，因为镍浓度高、溶液体积大、阴极片小、电流不大、实验前后的镍浓度和酸度变化不大，所以实验过程没有补充溶液。用称量阴极镍的重量计算电流效率。用扫描电镜观察镍的形貌，用 X-射线衍射仪测定镍的结晶取向。

实验时主要考察氯化镍(Ni²⁺)的浓度、温度 (T)、pH 和阴极电流密度(I_D)。对电积镍过程的影响。利用 L9(3⁴)正交表安排实验。电解液是用分析纯氯化镍与去离子水配制。镍浓度用 EDTA 滴定。实验结果见图 1、2。

由图 1、2 可见，随温度升高，阴极超电位降低，镍的表面状况变好。随 pH 升高，阴极超电位升高，镍的表面状况变坏，但变化都不大。随阴极电流密度增加，阴极超电位增加，表面状况显著变坏。随镍浓度增加，阴极超电位降低，沉积镍的表面状况由坏变好，再变坏。在 120 g/L Ni²⁺处有最高分值。从图上可以看到，镍浓度变化对阴极镍的外观影响较小，对阴极电位影响较大。

正交实验表明，阴极电流密度以 150 A/m² 为好；镍浓度以 120 g/L 为宜，但从阴

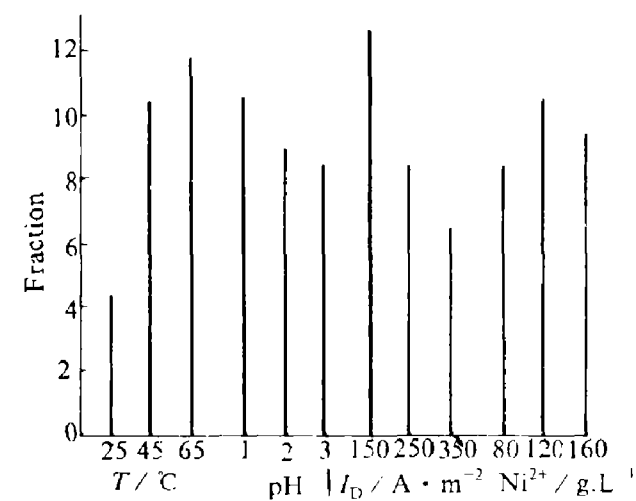
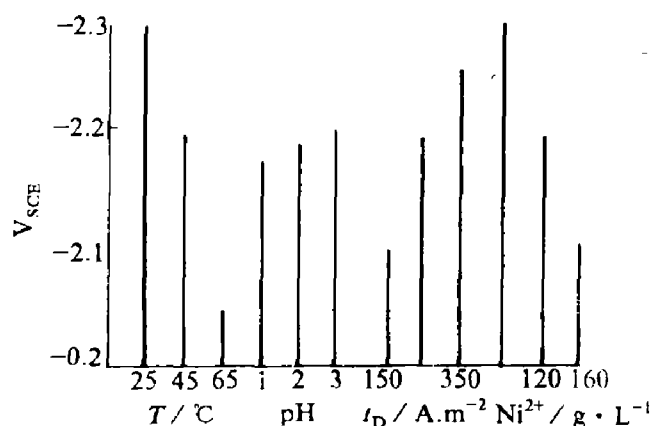


图1 阴极镍外观状态随各变量变化的趋势图

表1 NiCl₂溶液的粘度(η)、电导率(ρ_e)和表面张力(ST)的测定结果

C / g · L		29.500	59.000	88.500	115.000	150.700	176.600	191.500
25 / °C	η	1.008	1.290	1.560	1.870	2.430	3.080	3.620
	ρ _e	0.072	0.111	0.140	0.151	0.145	0.140	0.128
	ST	73.600	74.600	76.900	79.400	81.800	84.500	85.800
50 / °C	η	0.707	0.828	0.982	1.163	1.480	1.830	2.060
	ρ _e	0.102	0.176	0.207	0.232	0.220	0.216	0.212
	ST	70.700	71.700	74.100	75.800	79.300	80.900	82.000
60 / °C	η	0.615	0.735	0.867	1.019	1.260	1.530	1.740
	ρ _e	0.141	0.200	0.234	0.264	0.249	0.249	0.234
	ST	68.500	70.200	71.100	73.600	77.700	79.300	80.600
70 / °C	η	0.566	0.652	0.771	0.902	1.133	1.340	1.510
	ρ _e	0.187	0.225	0.263	0.275	0.277	0.278	0.262
	ST	67.100	68.500	70.100	72.100	74.800	78.000	79.600
80 / °C	η	0.519	0.595	0.685	0.804	0.982	1.183	1.330
	ρ _e	0.219	0.252	0.291	0.300	0.308	0.306	0.290
	ST	65.400	66.800	68.800	71.300	73.600	76.600	78.800

C—NiCl₂溶液浓度, N² g/L; η—粘度, mPa·S; ρ_e—电导率, Ω⁻¹cm⁻¹; ST—表面张力, mN/m.

图2 阴极电位 V_{SCE} 随各变量变化趋势图

极电位看以高浓度为好。为了进一步确认这些结果,又做了几个补充实验。结果表明,电流效率都在96%以上。添加硼酸是不必要的,只要控制电解液的pH等于1就行了。在其它条件相同时,低电流密度沉积镍的阴极超电位低,镍的表面状况好。在其它条件相同时,随镍浓度增高,阴极超电位有所降低,镍的外观和电流效率没有显著变化。这些都与正交实验结果基本一致。

以上电解实验都是用 4 cm^2 镍阴极及铂阳极进行的。为了接近工业条件,从上述实验结果中选出并推荐的工艺条件为: Ni^{2+} 120 g/L 、 $\text{pH}=1$ 、 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 、阴极电流密度 250 A/m^2 、用 31 cm^2 镍片作阴极、二氧化锰不溶阳极二片作阳极。在 $1,000\text{ mL}$ 溶液中进行电解实验,极距 6 cm 、共作了两次实验,一次 4 h 、另一次 8 h 、两次实验的平均结果如表2所示。

3 杂质铁、钴、铅对电积镍的电流效率及能耗的影响^[5]

以 120 g/L Ni^{2+} 及不同杂质的溶液做电解液,以纯镍电极作阴极,铂作阳极。溶液温

度控制在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 、恒定电流密度 25 mA/cm^2 、电解时间为 2 h 。从结果看,铁、钴对电沉积镍的电流效率及能耗无显著影响;但杂质铅使能耗增加和电流效率降低。

当氯化镍溶液分别含有钴、铁、铅时,电沉积所得镍的表面粗糙、开裂,随着杂质质量的增加这种情况变得愈益严重。只有当溶液中的钴降到 0.051 g/L ;铁降到 0.013 g/L ;铅降到 0.00015 g/L 时,所得阴极镍的外观才与从纯氯化镍溶液中所得阴极镍一样。对这些样品进行 X-射线衍射分析,结果表明:铅、铁、钴的加入,皆使镍的(220)面生长加快,同时抑制(111)面的生长。

以上实验结果是将各杂质元素单独加入氯化镍溶液后所获得的。当各杂质元素以单独加入时所允许的含同时加入氯化镍溶液时,电沉积镍的质量非常差。钴、铁量不变,铅加入量降低一半;或铅量不变,钴、铁加入量降低一半,都能使阴极镍的外观与从元杂质氯化镍溶液中得到的阴极镍一样。

光谱分析表明:各种钴、铁含量都能使电沉积镍达到一号镍标准;铅是最有害的物质,它不仅损害阴极镍的质量,也增加能耗,需严格控制。

4 微量 TBP, N-235 对镍电积过程的影响^[6]

用几种方法考察氯化镍溶液中的微量 TBP, N-235 对电积镍的影响。实验时,测定镍沉积的阴极极化曲线,用 Y-2 型 X-射线衍射仪测定阴极镍的结晶取向,用 S-530 型扫描电镜观察阴极镍的形貌,用阴极弯曲法测定阴极镍的内应力。

含微量 TBP 及 N-235 的氯化镍电解液,是将 $20\%\text{ TBP}$ 煤油液和 $30\%\text{ N-235}$ 煤油液

表2 用 31 cm^2 镍阴极做电解实验的结果

阴极电位 / V_{SCE}	阳极电位 / V_{SCE}	槽压 / V	电流效率 /%	能耗 / $\text{kWh}\cdot\text{t}^{-1}$	阴极镍 外观
-0.708	1.31	2.05	96.5	1.940	灰白均匀

分别与含 60 g/L 镍的氯化镍溶液按 1:5 的容积比混合, 分出有机相后制备的。制备后须测定其中的 TBP 和 N-235 含量。

实验前按实验要求, 将上述溶液按比例混合得到不同杂质含量的电解液。

由于含 TBP 和 N-235 的有机相是用煤油配制的, 其对电积镍的影响实际上包含了煤油的协同作用, 但煤油在水相的溶解度小于 10 ppm, 且煤油分子结构稳定, 极性小, 定向吸附性小, 所以没有单独考察煤油的影响。

氯化镍溶液中, 镍离子放电的阴极极化曲线表明, 在低电流密度区(60 mA/cm² 以下), 微量 TBP、N-235 及它们的混合物对镍的电积过程没有显著影响; 但随着电流密度升高, 影响加大。

在工业电积镍条件下, 即电流密度为 250 A/m² 左右时, 从极化图上很难看出它们的影响, 为此进行了电积实验考察, 结果见表 3。TBP 浓度达 10 mg/L 时, 沉积镍的外观没有什么变化; 在扫描电镜下放大 180 倍观察, 从含 5 mg/L 以下的电解液得到的阴极镍与从纯镍电解液得到的阴极镍没有什么区别, 但从 10 mg/L TBP 电解液中得到的阴极镍的表面较细密。N-235 浓度在 10 mg/L 以内时电积镍的表现无明显变化, 达 50 mg/L

时则有烧斑和大量麻点; 在电子显微镜下放大 180 倍观察, 从含 N-235(10 mg/L 以下)的电解液中所得到的阴极镍都比从纯电解液中得到的阴极镍细密。当 TBP 与 N-235 共存时, 它们对电积镍的影响要比单因素影响显著得多。表 3 所列实验结果还表明, 为了得到外观良好的阴极镍, 电解液中 TBP 不宜超过 2 mg/L, N-235 不宜超过 3 mg/L。

从表中数据可见, 在实验范围内, 电解液中微量 TBP 和 N-235 对镍电积过程中的阴、阳极电位, 能耗, 电流效率都没有明显的影响; 但所有数据都表明, TBP 与 N-235 共存时的影响比它们单独存在时要大得多。

电解液中微量 TBP、N-235 对阴极镍结晶取向的影响, 可从不同试样的 X-射线衍射图上看: 与无杂质电解液中所沉积的镍相比, 当电解液中含 TBP 时, 沉积镍的(111), (200), (220), (311)晶面的衍射强度均减弱, 但仍像纯镍一样以(220)晶面取向为主; 当往电解液中加入 N-235 时, 沉积镍(331)晶面的衍射强度不变, 但(111)、(200)、(220)晶面的衍射强度减弱, 晶体取向仍以(220)晶面为主, 保持纯镍的择优取向。当电解液中同时含有 TBP 和 N-235 时, 情况较为复杂, 随着浓度不同, 沉积镍的择优取向也不同。

表 3 TBP 和 N-235 对镍电积过程的影响

TBP / mg · L ⁻¹	N-235 / mg · L ⁻¹	阴极电位 / V _{SCE}	阳极电位 / V _{SCE}	槽 压 / V	电流效率 / %	能 耗 / kw.h · kg ⁻¹	阴 极 镍 外 观
0	0	-0.627	1.113	1.740	99.1	1.59	灰白平整
1	0	-0.627	1.119				灰白平整
3	0	-0.625	1.120	1.745	99.9	1.60	灰白平整
5	0	-0.624	1.113	1.737	99.4	1.60	灰白平整
10	0	-0.617	1.124	1.741	99.9	1.59	灰白平整
0	1						灰白平整
0	5	-0.630	1.112	1.742	100	1.59	灰白平整
10	0	-0.617	1.124	1.741	99.9	1.59	灰白平整
0	10	-0.628	1.121	1.749	99.0	1.61	灰白平整
0	50						烧斑大量麻点
2	3	-0.630	1.118	1.748	99.0	1.61	灰白平整
1	2	-0.628	1.114	1.740	99.2	1.60	灰白平整
5	5	-0.626	1.121	1.747	98.8	1.62	灰白少量麻点

* 实验期间的平均值, 实际值在平均值上下波动不到 ±2%

5 结论

(1) 氯化镍溶液的表面张力和粘度, 均随浓度的升高而增加, 随温度的增加而降低。镍浓度在 120 g/L 以下时, 电导率随浓度的升高而增大; 在 120~180 g/L 时, 电导率的变化不大; 在 180 g/L 以上时, 电导率反而随浓度的增加而下降。此外, 温度增加, 电导率也增加;

(2) 为得到表面状况良好和内应力小的阴极镍, 应采用以下工艺条件: 120 g/L Ni^{2+} , pH=1, $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 阴极电流密度 150~250 A/ m^2 , 电流效率约 96.5 %;

(3) 氯化镍电解液中存在少量钴、铁, 对电积镍的电流效率和能耗没有明显影响, 但存在少量铅, 能使电积镍的能耗增加;

(4) 从电积镍的形貌、结晶取向、电流效率、能耗等几方面综合考虑, 当 TBP 或 N-235 单独存在时, TBP 应小于 10 mg/L, N-235 应小于 10 mg/L。当 TBP 和 N-235 共存时, TBP 应小于 2 mg/L, N-235 应小于 3 mg/L。

参考文献

- 1 Osseo-Asare K, Miller J D. Hydrometallurgy (Research, Development and Plant Practice). New York, 1983. 664.
- 2 Proceedings of SMM'S Nickel and Cobalt Refining Process, Dallas, Texas, Feb. 1982. 14-18.
- 3 Hougen L R, Parkinson R, Saetire J and Van Weert G. CIM Bull. 1977, 70: 136-143.
- 4 Anonymous, Eng. and Min. J., 1980, (February): 35-36.
- 5 龚乾, 廖洪. 化工冶金, 1990, 11(1): 40-45.
- 6 龚乾, 杨涛, 胡洁雪. 有色金属, 1991, 43(4): 76-80.

(上接 P31)

事实是符合的^[6]。

2.4 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 紫外光谱的估算

计算紫外光谱所取的离子构型, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 取 T_d 构型, $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 取 C_s 构型, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 取 O_h 构型。应用 DVX α 方法计算各铝酸离子的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能量差值, 以粗略估计各种铝酸离子的紫外吸收峰位置, 其结果如下:

$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	2 344 Å
$\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$	2 647 Å
$[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$	2 666 Å

这和我们对于铝酸钠溶液所作的紫外光谱测量结果是一致或不矛盾的: $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的紫外吸收峰被 NaOH 溶液在 2 300 Å 附近的强吸收所掩盖, 含有 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 的铝酸

钠浓溶液吸收峰在 2 700 Å 附近。我们以前的工作证明: 高苛性比的铝酸钠溶液含有 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, 其紫外光谱 2 300~2 900 Å 波段有强吸收, 计算吸收峰位置恰在此波段的中央, 因此计算和实验也是符合的。

参考文献

- 1 陈念贻, 氧化铝生产的物理化学. 上海: 上海科技出版社, 1962.
- 2 Moolenaar R J, Evans J C, Mac Keever L D. Journal of Physical Chemistry, 1970, 74: 3629.
- 3 Игнатев И С, идр. Материалы, Н76, (12): 1230.
- 4 Harris R K, Mann B E. NMR and the Periodic table, London: Academic Press, 1979. 279.
- 5 Carreira L A, Maroni V A, Swaine J W, Plumb R C. Journal of Chemical Physics, 1966, 45: 2216.
- 6 陈念贻, 柳妙修, 曹益林, 科学通报, 1991, 36: 1520.