

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.10.006

镍电解工艺条件对杂质铅、锌、硒阴极析出行为的影响

王府¹,冯建华¹,卢晓锋²,李亦婧²,郭勇²

(1. 金川集团股份有限公司,甘肃 金昌 737100;

2. 中国科学院 兰州化学物理研究所,兰州 730030)

摘要:采用循环伏安法研究镍电解液中杂质铅、锌、硫、硒在镍电解精炼中的电化学行为。结果表明,铅、锌在阴极还原为金属单质,硫、硒则与镍离子生成 Ni_xS_y 及 Ni_xSe_y 。采用阴极极化法研究了电解工艺条件即温度、pH、氯离子浓度对杂质铅、锌、硫、硒的还原电势的影响。在工业生产中可根据杂质控制的需要来调整电解条件,从而减少部分杂质元素在阴极析出的总量。

关键词:镍电解;电化学;循环伏安曲线;阴极极化曲线

中图分类号:TF815;O614.81

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)10-0036-07

Effects of Nickel Electrolysis Process Conditions on Cathode Precipitation Behavior of Impurity Element Pb, Zn and Se

WANG Fu¹, FENG Jian-hua¹, LU Xiao-feng², LI Yi-jing², GUO Yong²

(1. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, Gansu, China;

2. Lanzhou Institute of Chemical and Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730030, China)

Abstract: Electrochemical behavior of lead, zinc, sulfur and selenium impurities in nickel electrolyte in nickel electrorefining was studied by cyclic voltammetry. The results show that lead and zinc are reduced to metallic elements at the cathode, while sulfur and selenium form Ni_xS_y and Ni_xSe_y with nickel ions. The cathodic polarization method was used to study the influence of electrolysis process conditions such as temperature, pH value and chloride ion concentration on reduction potential of impurities Pb, Zn, S and Se. In industrial production, electrolytic conditions can be adjusted according to the needs of impurity control so as to reduce total amount of some impurity elements precipitated in cathode.

Key words: nickel electrolysis; electrochemistry; cyclic voltammetry curve; cathode polarization curve

金属镍在国民经济中占重要地位,是重要的战略性资源,广泛应用于电镀、电子、航天军工、能源电池等领域^[1-4]。随着新兴工业的发展,对电解镍的纯度和质量要求愈来愈高。特别是在高温合金的应用中,镍作为基础金属,其中含有的杂质会对高温合金

的性能造成极大的影响。在硫化镍阳极电解精炼过程中,随着阳极的溶解,阳极所含的微量杂质会随镍一起进入溶液,在电场或扩散作用的驱动下,杂质离子运动到阴极附近并与镍一起在阴极析出,为保证电镍的纯度,研究和控制电解液中的杂质元素是十

收稿日期:2022-04-27

基金项目:甘肃省西部之光项目(E1YX0563)

作者简介:王府(1981-),男,硕士,高级工程师;通信作者:郭勇(1968-),男,研究员

分必要的。

铅、锌是电解镍产品中普遍存在的杂质元素。铅、锌在硫化镍原矿中以氧化物、硫化物及硅酸盐等形式存在,熔炼过程中氧化物和硅酸盐进入渣中,而硫化物则混杂在高冰镍和炉渣中。硫化镍矿经火法处理所得到的阳极中含锌量约在 0.001%~0.003%^[5-6],含铅量 0.001%~0.002%,电解时全部溶解进入电解液。硫化镍矿中伴生的硒经过火法冶炼进入高冰镍阳极中,在电解精炼过程中,部分留在阳极泥中(主要以 Cu_2Se 、 Ni_2Se 等形式存在)^[7],另一部分在电解溶液中以亚硒酸形态存在,在电解时与镍共沉积于阴极析出。硫元素在硫化镍阳极中含量高达 19%~23%,当阳极溶解时, S^{2-} 被氧化为单质硫^[8]:



或氧化为亚硫酸根和硫酸根:



硫酸根在阴极难于发生还原反应,但单质硫及 SO_3^{2-} 会在阴极发生还原反应,与镍共沉积进入阴极电镍中^[9]。本文研究了杂质铅、锌、硫、硒在镍电解精炼中的电化学行为,以及不同的电解工艺条件下,铅、锌、硫、硒的还原电势,得到了电解条件对杂质富集行为的影响。

1 试验部分

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 、 NaSO_4 、 PbCl_2 、 ZnCl_2 、 Na_2SeO_3 均为分析纯试剂。使用以上试剂配制空白镍电解液: $c(\text{Ni}) = 10 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Na}^+) = 3.3 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 13.7 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Cl}^-) = 7.1 \text{ g/L}$ 。主要设备有:恒温水浴锅(力辰 HH-2)、电化学工作站(荷兰 Iviumstat. h)

采用 3 电极电化学系统,工作电极为镍电极($\text{Ni } 99.97\%$),对电极为铂电极,电极面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$,参比电极为饱和甘汞电极。电解前用不同型号的砂纸将电极表面磨光亮,再用丙酮和 10% 的硫酸溶液分别浸泡,除去电极表面的油渍和氧化层。

2 试验结果与讨论

2.1 铅、锌、硫、硒在阴极的电化学反应

为研究杂质元素铅、锌、硒在阴极发生的电化学

反应,分别对含有不同杂质的镍电解液进行循环伏安曲线扫描。图 1 为空白镍电解液的循环伏安曲线(以下简称 CV 曲线),起始电位由 0 V 开始向负方向扫描,当扫描到 -0.82 V 左右电流逐渐增大,此时对应着的是镍的起始沉积电位,电位继续负向扫描时,即从 -0.82 V 开始,镍开始形核、长大。在电位 -1.0 V 时开始向正方向扫描,在 -0.4 V 处开始出现镍的氧化峰,由氧化还原峰面积可得镍离子的沉积为不可逆反应。且出现了成核环,说明镍离子沉积过程中有成核现象。镍离子在循环伏安扫描过程中发生的反应^[10]为 $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$ 。

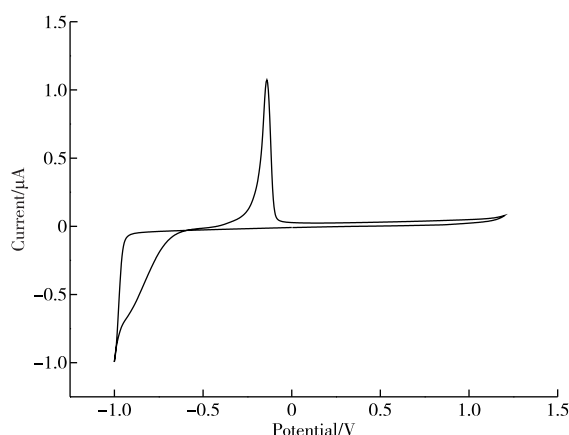
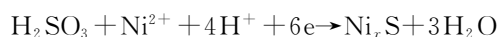


图 1 Ni^{2+} 的 CV 曲线

Fig. 1 CV curve of Ni^{2+}

向空白镍电解液中加入 0.2 g/L Pb^{2+} ,图 2a 为 Pb^{2+} 存在下的 CV 曲线,此时镍离子的还原峰位置为 -0.85 V,铅离子还原峰位置为 -0.56 V,发生的反应为 $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$,在电位为 -1.0 V 时开始正向扫描,在 -0.4 V 处出现了镍的氧化峰,扫描至 -0.05 V 出现的氧化峰对应于铅的氧化峰。由氧化还原峰的位置及面积可说明铅离子的存在不影响镍的电化学反应,且铅的沉积为不可逆反应。图 2b 为在空白镍电解液中加入 2.0 g/L Zn^{2+} 的 CV 曲线。 Zn^{2+} 的还原峰 -1.26 V,归属为 $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$ 对应的氧化峰为 -1.19 V,说明锌的沉积为不可逆反应。

采用亚硫酸钠配制 S 含量为 0.2 g/L 的镍电解液,由图 3a 可得,当 SO_3^{2-} 与 Ni^{2+} 同时存在时,在 -0.86、-1.05 V 处则出现两个还原峰,-0.86 V 对应为镍离子还原,-1.05 V 处对应为形成硫化镍的峰:



如图 3b 为硒含量为 2.0 g/L 的镍电解液的 CV 曲线。在 -0.86、-1.06 V 处则出现两个还原峰,

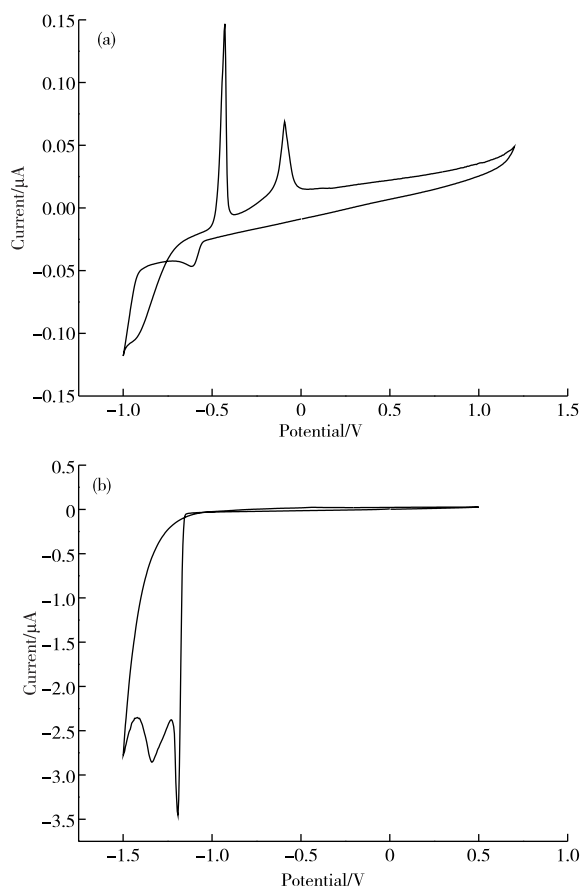
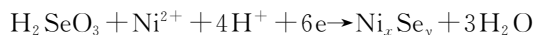


图2 Pb^{2+} 与 Ni^{2+} 同时存在(a)和
 Zn^{2+} 与 Ni^{2+} 同时存在(b)的 CV 曲线

Fig. 2 CV curves of co-existence of Pb^{2+} and Ni^{2+} (a)
and co-existence of Zn^{2+} and Ni^{2+} (b)

-0.86 V 对应为镍离子还原, -1.06 V 的还原峰为亚硒酸根的还原峰:



根据对杂质元素 CV 曲线的研究得到, 杂质铅锌在阴极发生还原反应, 由 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 还原为金属单质, 硫和硒元素由 +4 价还原为 -2 价, 形成 Ni_xS_y 或 Ni_xSe_y 化合物与镍一起进入阴极。

2.2 电解条件对杂质极化电位的影响

2.2.1 电解溶液条件对铅的影响

配制 Pb 浓度 0.2 g/L、 NaCl 浓度 190 g/L 的电解液; 以镍片为工作电极, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 进行阴极极化曲线的扫描。考察当电解液的 pH、温度、氯离子浓度变化时阴极极化曲线位移的趋势。结果见图 4。采用盐酸调节溶液 pH, 考察不同 pH 下 Pb^{2+} 的还原电势, 从图 4a 可见, 当电解液的 pH 由 4.0 增大至 5.5 时, 铅的还原电势无规律性变化。图 4b 为溶液温度对 Pb^{2+} 还

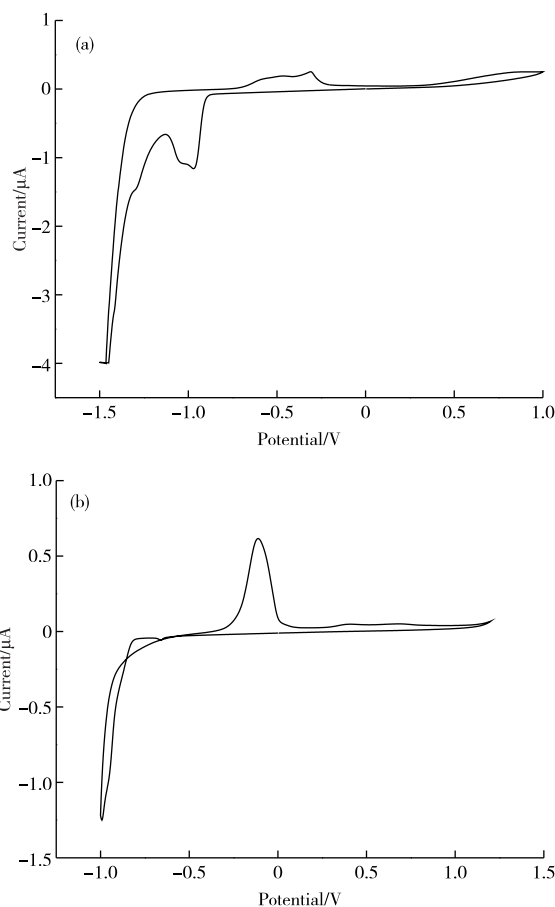


图3 $\text{S}(\text{SO}_3^{2-})$ 与 Ni^{2+} 同时存在(a)和

$\text{Se}(\text{SeO}_3^{2-})$ 与 Ni^{2+} 同时存在(b)的 CV 曲线

Fig. 3 CV curves of co-existence of $\text{S}(\text{SO}_3^{2-})$ and
 Ni^{2+} (a) and co-existence of $\text{Se}(\text{SeO}_3^{2-})$ and Ni^{2+} (b)

原电势的影响, 随着温度升高, Pb^{2+} 的还原电势向正方向移动说明阴极过电位减小, 因此高温有利于铅的沉积。图 4c 中随着氯离子浓度增大, 铅的还原电势正移, 说明提高氯离子浓度有利于铅的沉积。

综上, 升高温度、增大氯离子浓度均有利于铅在阴极还原, 其中氯离子浓度的增大对还原电势的影响较大, 而溶液 pH 的变化对铅的还原电势无规律性的影响。

2.2.2 电解溶液条件对锌的影响

电解的工艺条件如电解温度、pH、电解液循环量、新液混合速率等与电镍生产的产品质量及电流效率息息相关, 而其对镍电解过程中杂质阴极沉积的影响的研究则未见报道。为研究电解工艺条件与杂质铅、锌、硫、硒、铋析出行为之间的关系, 主要采用电化学阴极极化曲线法无法对电流密度、极间距、循环量进行研究, 但可用带有搅拌装置的电解池研究搅拌速率对杂质析出的影响。

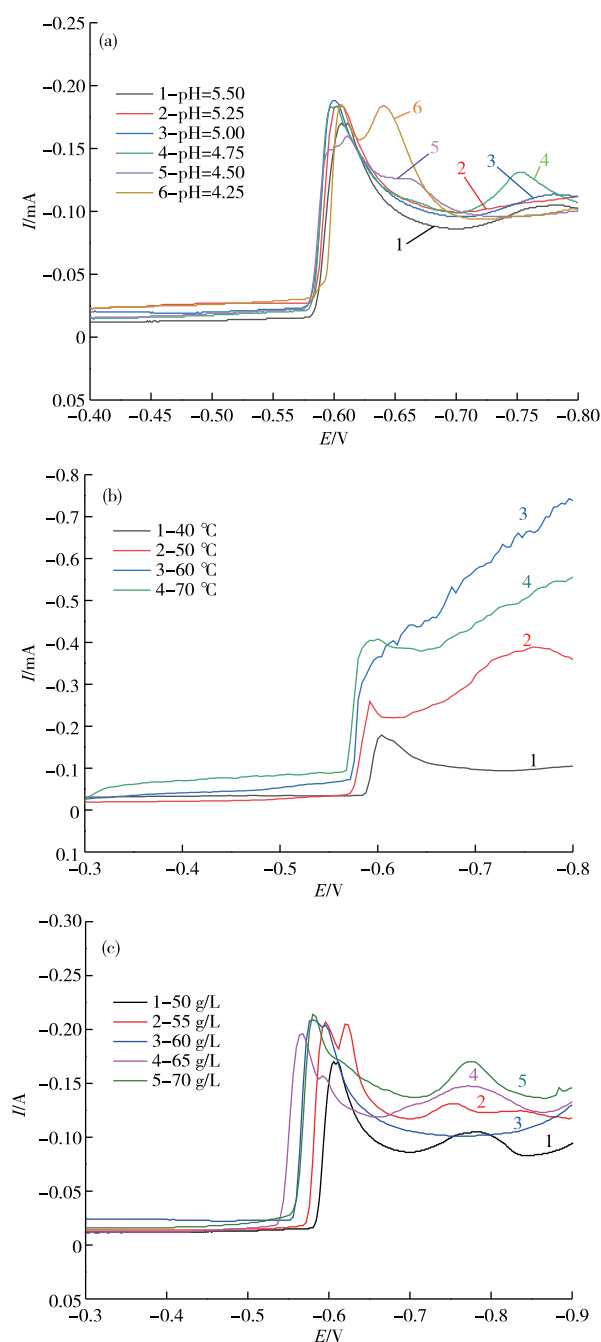


图 4 溶液 pH(a)、温度(b)和 Cl^- 浓度(c)对 Pb^{2+} 阴极极化曲线的影响

Fig. 4 Influences of pH value(a), temperature(b), and Cl^- concentration(c) of solution on Pb^{2+} cathode polarization curve

配制 Zn 浓度 2.0 g/L、NaCl 浓度 190 g/L 的电解液;以镍片为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,进行阴极极化曲线的扫描。考察当电解液的 pH、温度、氯离子浓度变化时阴极极化曲线位移的趋势。结果见图 5。从图 5a 可见,随着溶液 pH 的降低, Zn^{2+} 的还原电势有向负方向移

动的趋势,说明降低溶液 pH 可抑制锌的沉积。图 5b 为溶液温度的变化对 Zn^{2+} 还原电势的影响,温度在 40~70 °C 时, Zn^{2+} 还原电势无规律性的变化。图 5c 中,随着溶液中氯离子浓度升高, Zn^{2+} 的还原电势向正方向移动,说明提高氯离子浓度有利于锌的沉积。

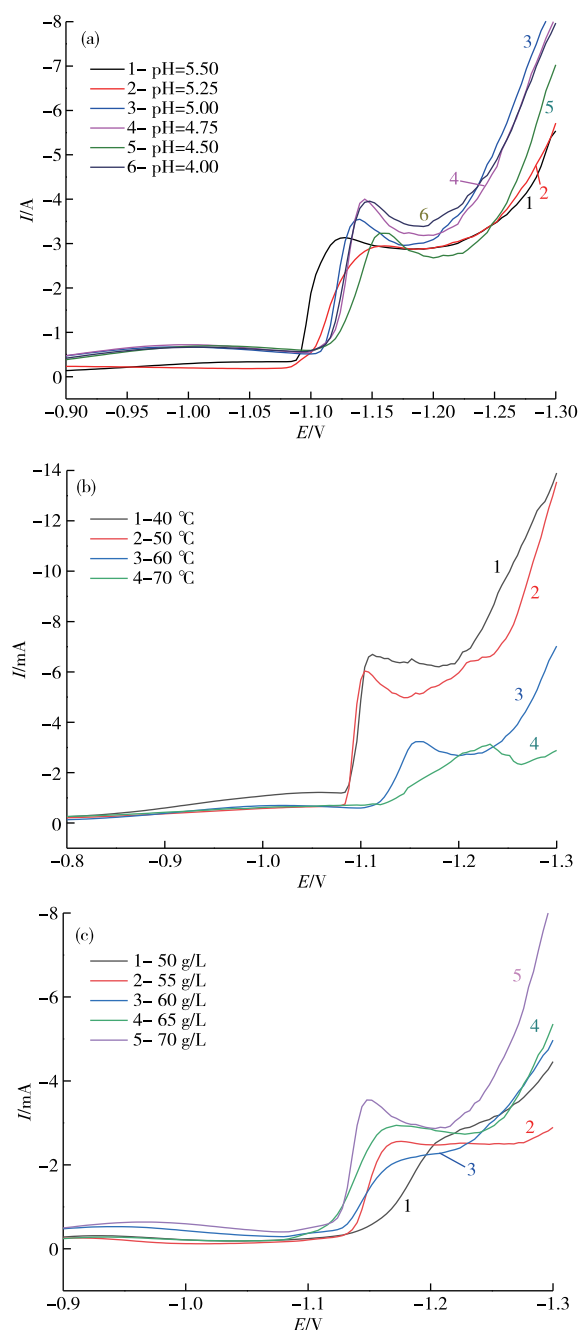


图 5 溶液 pH(a)、温度(b)和 Cl^- 浓度(c)对 Zn^{2+} 阴极极化曲线的影响

Fig. 5 Influences of pH value(a), temperature(b), and Cl^- concentration(c) of solution on Zn^{2+} cathode polarization curve

综上,降低溶液的 pH 可抑制锌的阴极还原,升高溶液中的氯离子浓度则有利于锌的还原,改变溶液的温度对锌的还原电势无规律性影响。

2.2.3 电解溶液条件对硒的影响

配制 Se 浓度 1.0 g/L、Ni 浓度 5 g/L、NaCl 浓度 190 g/L 的电解液;以镍片为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,进行阴极极化曲线的扫描。考察当电解液的 pH、温度、氯离子浓度变

化时阴极极化曲线位移的趋势。结果见图 6。从图 6a 可见,溶液的 pH 由 5.50 降低至 4.25 时,对硒的还原电势基本不产生影响,图 6b 说明,温度升高导致极化作用减弱,可以使硒化物的还原电势明显正移,有利于硒的沉积。由图 6c 可得,溶液中氯离子浓度对硒化物的沉积电势的影响无明显规律。

综上,升高温度有利于硒的沉积,溶液 pH 与氯离子浓度的变化对硒的还原无显著影响。

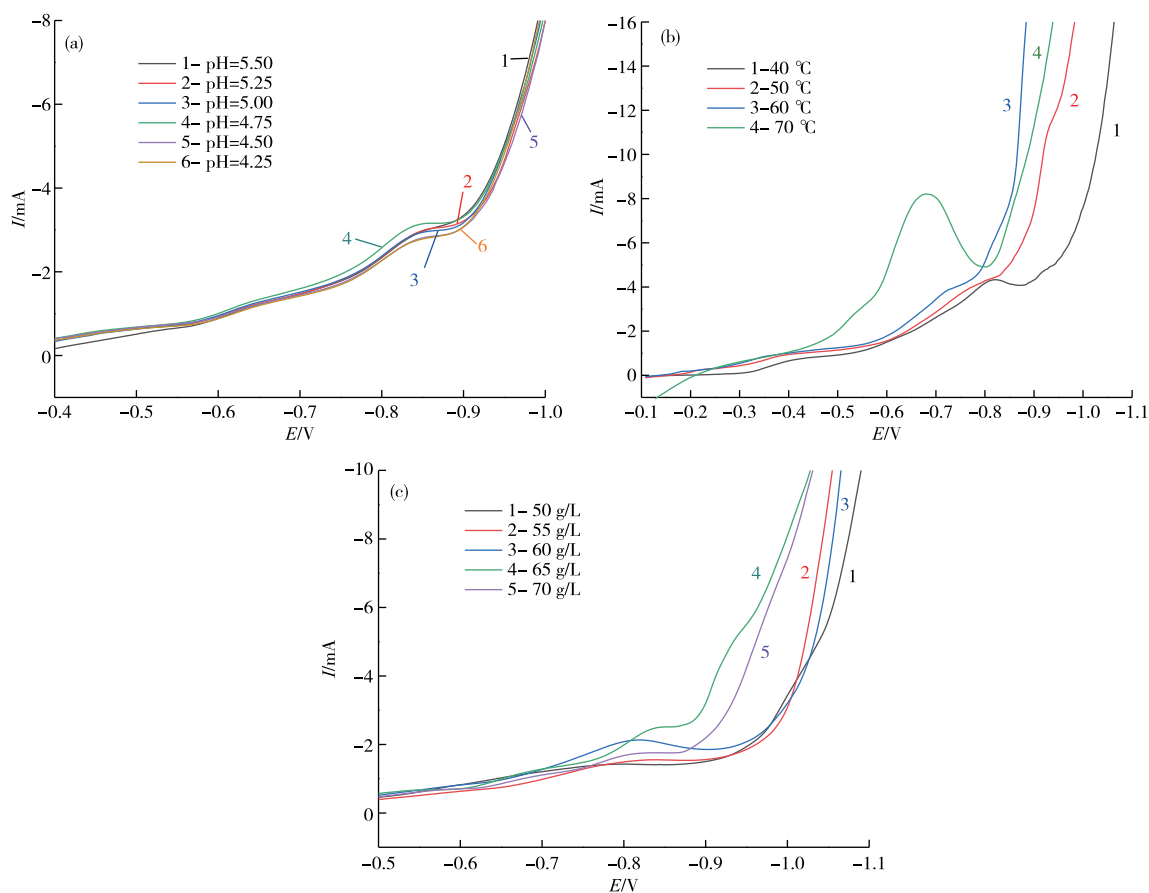


图 6 溶液 pH(a)、温度(b)和 Cl^- 浓度(c)对 Se^{4-} 阴极极化曲线的影响

Fig. 6 Influences of pH value(a), temperature(b), and Cl^- concentration(c) of solution on Se^{4-} cathode polarization curve

2.2.4 电解溶液条件对硫的影响

配制 $\text{S}(\text{SO}_3^{2-})$ 浓度 1.0 g/L、Ni 浓度 5 g/L、NaCl 浓度 190 g/L 的电解液;以镍片为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,进行阴极极化曲线的扫描。考察当电解液的 pH、温度、氯离子浓度变化时阴极极化曲线位移的趋势。结果见图 7。从图 7a 可见,随着溶液 pH 的降低,硫

化物的还原电势的变化没有明显的趋势。图 7b 中,升高温度则硫化物的还原电势明显向正方向移动,说明升温有利于硫的沉积。由图 7c 分析得到,降低溶液中氯离子浓度则硫化物的还原电势向正方向移动。

综上,升高温度、增大氯离子浓度有利于硫的还原,溶液 pH 的变化对硫的还原没有显著影响。

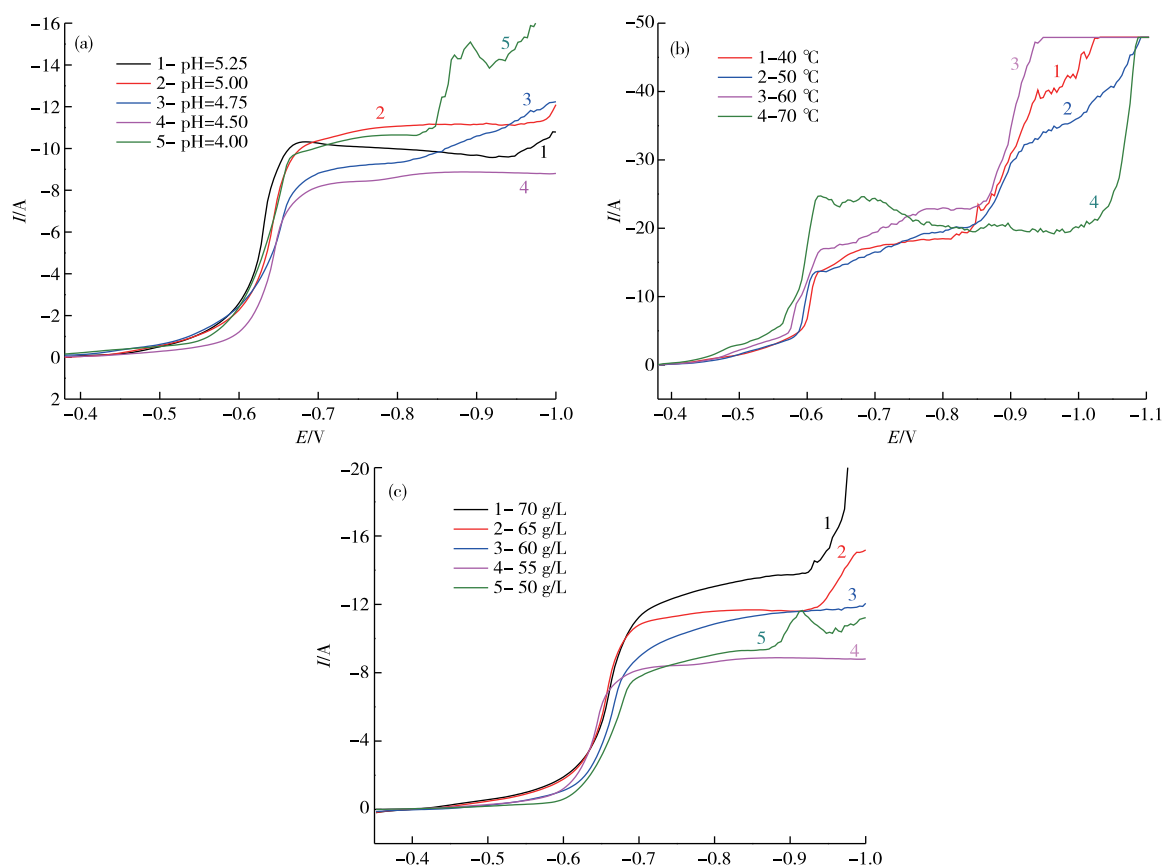


图 7 溶液 pH(a)、溶液温度(b)和 Cl^- 浓度(c)对 S^{4-} 阴极极化曲线的影响

Fig. 7 Influences of pH value(a), temperature(b), and Cl^- concentration(c) of solution on S^{4-} cathode polarization curve

3 结论

1) 采用循环伏安法研究了镍电解液中杂质铅、锌、硫、硒在阴极的还原过程, 电解液中的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 还原为铅、锌单质, SO_3^{2-} 和 SeO_3^{2-} 还原为 NiS 和 $NiSe$ 。可以根据杂质含量的控制需要来调节电解条件, 增大部分杂质元素的阴极极化作用, 阻碍其在阴极还原析出。

2) 在含镍的电解液中升高温度、增大氯离子浓度均有利于杂质铅的还原, 溶液 pH 的变化对铅的还原电势无规律性的影响。

3) 降低镍电解溶液的 pH 可抑制锌的阴极还原, 升高溶液中的氯离子浓度则有利于锌的还原, 改变溶液的温度对锌的还原电势无规律性影响。

4) 升高温度有利于硒的沉积, 溶液 pH 与氯离子浓度的变化对硒的还原无显著影响。

5) 升高温度、增大氯离子浓度有利于硫的还原, 溶液 pH 的变化对硫的还原没有显著影响。

参考文献

- [1] 魏军胜, 贾志刚, 李宁. 闪镀镍在冷轧板表面处理中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(17): 927-932.
WEI J S, JIA Z G, LI N. Application of flash nickel plating in surface treatment of cold rolled sheet[J]. Electroplating and Finishing, 2016, 35(17): 927-932.
- [2] 符华燕. 化学镀镍技术在电子工业中的应用[J]. 通讯世界, 2015(10): 232.
FU H Y. Application of electroless nickel plating technology in electronic industry[J]. Telecom World, 2015(10): 232.
- [3] 涂满钰. 低应力氨基磺酸镀镍在航空维修中的应用[J]. 材料保护, 2019, 52(3): 123-126, 133.
TU M Y. Application of low stress sulfamic acid nickel plating in aviation maintenance[J]. Material Protection, 2019, 52(3): 123-126, 133.
- [4] 陈卫东, 陈艳丽, 王崇国. 国内泡沫镍在燃料电池阴极材料中的应用概况[J]. 世界有色金属, 2019(16): 136-137.
CHEN W D, CHEN Y L, WANG C G. Application of foam nickel in fuel cell cathode materials in China[J].

- World Nonferrous Metals, 2019(16):136-137.
- [5] 陈胜利, 郭学益, 李钧, 等. 镍电解液中杂质铅和锌的行为及脱除方法[J]. 有色金属(冶炼部分), 2008(6): 6-8, 14.
- CHEN S L, GUO X Y, LI J, et al. Behavior and removal methods of impurities lead and zinc in nickel electrolyte[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2008(6): 6-8, 14.
- [6] 宫泮伟. 红土镍矿、铜镍氧硫矿的综合利用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2019.
- GONG P W. Study on comprehensive utilization of laterite nickel ore and copper nickel oxysulfide ore[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019.
- [7] 刘家军, 冯彩霞, 郑明华. 硒矿资源研究现状[J]. 世界科技研究与发展, 2001(5): 16-21.
- LIU J J, FENG C X, ZHENG M H. Research status of selenium resources [J]. World Sci-Tech R & D, 2001(5): 16-21.
- [8] 秦毅红, 赵瑞荣, 蒋汉瀛, 等. 硫化镍阳极溶解动力学[J]. 中南矿冶学院学报, 1992, 23(5): 609-614.
- QIN Y H, ZHAO R R, JIANG H Y, et al. Kinetics of anodic dissolution of Ni_3S_2 [J]. Journal of Central South University of Mining and Metallurgy, 1992, 23(5): 609-614.
- [9] 翟秀静, 李冰, 高广瑞, 等. 含硫活性镍的研究[J]. 有色矿冶, 1998(4): 33-35.
- ZHAI X J, LI B, GAO G R, et al. Study on sulfur containing active nickel[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 1998(4): 33-35.
- [10] LIN Y P, SELMAN J R. Electrodeposition of corrosion-resistant Ni-Zn alloy I: cyclic voltammetric study[J/OL]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(5): 2220974. <https://doi.org/10.1149/1.2220974>.