

剂,可利用体系本身的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液,单位体积电解液中镍沉积量大,每吨镍生产溶液的循环量少,生产成本减少,且电流效率较高,电解液体系内溶液电阻小,槽压低,能量利用率高,比传统镍电解节约30%的电能。采用钉钛阳极,电积过程中阳极反应产生氮气^[8],几乎不放出腐蚀性极强的 Cl_2 ,有利于环境保护,因此,氨络合物体系中电积金属镍已成为湿法提取金属镍的一个重要研究方向。

在氨浸过程中能进入浸出液的杂质金属离子主要有铜、钴和锌等离子。杂质铜离子、钴离子易用置换法、硫化沉淀法或萃取法去除^[9-10],而去除杂质锌离子难度较大,且有关杂质锌离子对氨络合物体系电积金属镍的影响未见文献报道。

在长期研究氨体系电积金属的基础上^[11-13],本文作者主要研究杂质 Zn^{2+} 对氨络合物体系中镍阴极电沉积过程的影响,为氨络合物体系电积金属镍在工业上的应用提供理论指导。

1 实验

1.1 电解液组成

试验研究采用的基础液组成为1 mol/L NiCl_2 , 1 mol/L NH_4Cl , 3 mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,添加的杂质 Zn^{2+} 浓度范围为0~1.0 g/L,系用二次蒸馏水配制,试验所用试剂均为分析纯。配制的电解液存于密闭容器中静置1 d后使用。

1.2 霍尔槽试验

采用250 mL霍尔槽,阴极铜板尺寸100 mm×70 mm,电流强度1 A,以不溶性钉钛阳极作为对电极,试验时间10 min。

1.3 电化学测试

采用CHI650电化学工作站测试循环伏安曲线及极化曲线,测试装置采用传统的三电极电解槽,工作电极为镶嵌在环氧树脂内的不锈钢电极,裸露面积1 cm^2 ,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。试验中,研究电极与参比电极间采用带有鲁金毛细管的盐桥连接,以减少溶液的电压降对测量的影响。工作电极在使用前均采用金相砂纸逐级打磨,并用无水乙醇除油。

电流—时间暂态曲线的测试装置同上,工作电极采用玻碳电极,其工作面积为0.125 6 cm^2 ,每次测定之前,工作电极均在氧化铝抛光介质作用下于金丝绒布上抛光至镜面,并采用无水乙醇除油。

2 结果与讨论

2.1 杂质 Zn^{2+} 及电流密度对镍电沉积的影响

图1所示为霍尔槽试验阴极铜板上的沉积情况。在氨络合物体系中沉积金属镍的表面呈黑色,黑色表面层下即为具有金属光泽的镍,因此,黑色区域表示镍正常沉积的区域,沉积层较厚。灰色区域也是镍正

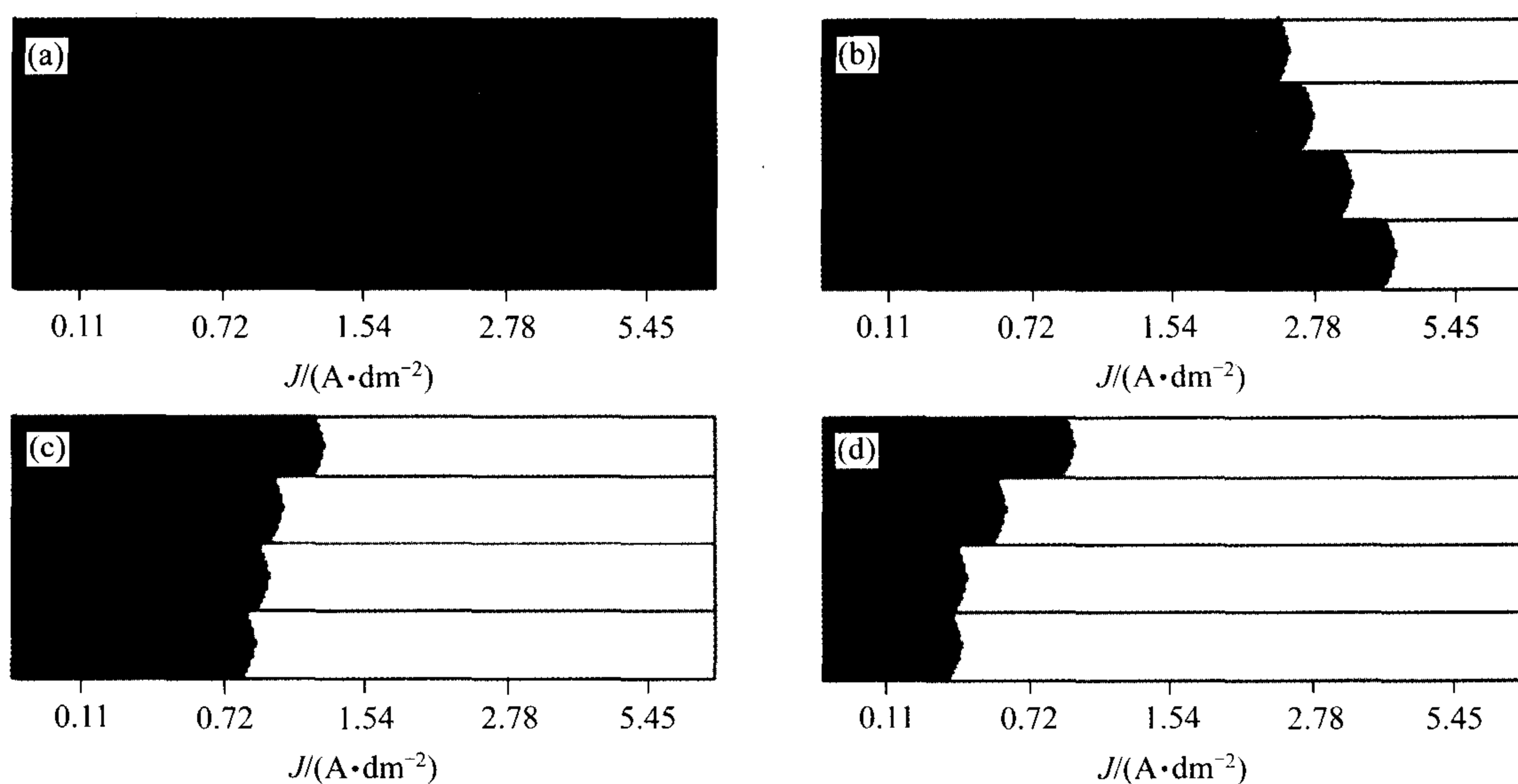


图1 Zn^{2+} 含量不同时镍氨电解液中的霍尔槽试验结果

Fig.1 Hull Cell results in solutions containing nickel ammonia complex with different Zn^{2+} contents at 25 °C ($c(\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})=1$ mol/L, $c(\text{NH}_4\text{Cl})=1$ mol/L, $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=3$ mol/L, scanning rate of 10 mV/s): (a) 0 g/L; (b) 0.1 g/L; (c) 0.5 g/L; (d) 1.0 g/L

常沉积的区域,但沉积层很薄,有露底现象。银白色区域的沉积层组成为镍锌合金。

表 1 所列为在 Zn^{2+} 含量不同时镍氨电解液中以 4 A/dm^2 的电流密度电沉积 2 h 后获得的阴极沉积层的组成。从表 1 中可以看出,在试验条件下沉积层中锌镍的质量比远远超出了电解液中锌镍的质量比,属于异常共沉积。

表 1 杂质 Zn^{2+} 对阴极沉积层的组成的影响
Table 1 Influence of impurity Zn^{2+} on deposits composition in cathode

Concentration of Zn^{2+} in electrolyte/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentration of Ni^{2+} in electrolyte/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$m(\text{Zn})/m(\text{Ni})$ in solution	$m(\text{Zn})/m(\text{Ni})$ in deposit
0.1	58.69	0.001 7	0.038
0.5	58.69	0.008 5	0.230
1.0	58.69	0.017 0	1.350

从图 1 可以看出,在镍氨电解液中,当杂质 Zn^{2+} 的含量为 0.1 g/L 时,在小于 2.78 A/dm 的电流密度范围内,均可正常沉积出金属镍;在较大的电流密度下将会发生锌镍合金的异常共沉积现象。随杂质 Zn^{2+} 含量的增加,正常沉积的电流密度范围迅速缩小,从图 1(c)和(d)中可看出,当 Zn^{2+} 含量为 0.5 g/L 和 1.0 g/L 时,正常沉积的电流密度范围很小,且在此范围内沉积速率很低,沉积层薄且有露底现象,说明此时杂质 Zn^{2+} 的存在明显抑制了金属镍的正常沉积。

2.2 循环伏安曲线

图 2 所示为不锈钢电极在含有不同浓度锌离子的镍氨络合物电解液中的循环伏安曲线。从图 2 可以看出,在不含 Zn^{2+} 的电解液和含 0.1 g/L Zn^{2+} 的电解液中,两者的循环伏安曲线在 -0.71 V 左右均出现一还原峰,在 -0.35 V 左右出现一氧化峰;而 Zn^{2+} 浓度大于 0.5 g/L 的电解液中,还原峰和氧化峰均消失。图 3 所示为不锈钢在只含有锌的氨络合物电解液中的循环伏安曲线。从图 3 中可以看出,在测试的电位范围内未出现明显的氧化峰和还原峰,即没有发生锌的沉积。结合图 2 可看出,在 -0.71 和 -0.35 V 出现的还原/氧化峰对应于 Ni^{2+}/Ni 氧化还原反应。镍氨电解液中加入 0.1 g/L Zn^{2+} ,未出现新的电流峰,说明该浓度下的杂质 Zn^{2+} 对镍的电沉积影响不大;当杂质 Zn^{2+} 含量大于 0.5 g/L 时,镍氧化还原峰消失,此时杂质锌对金属镍的电沉积起到强烈的抑制作用。

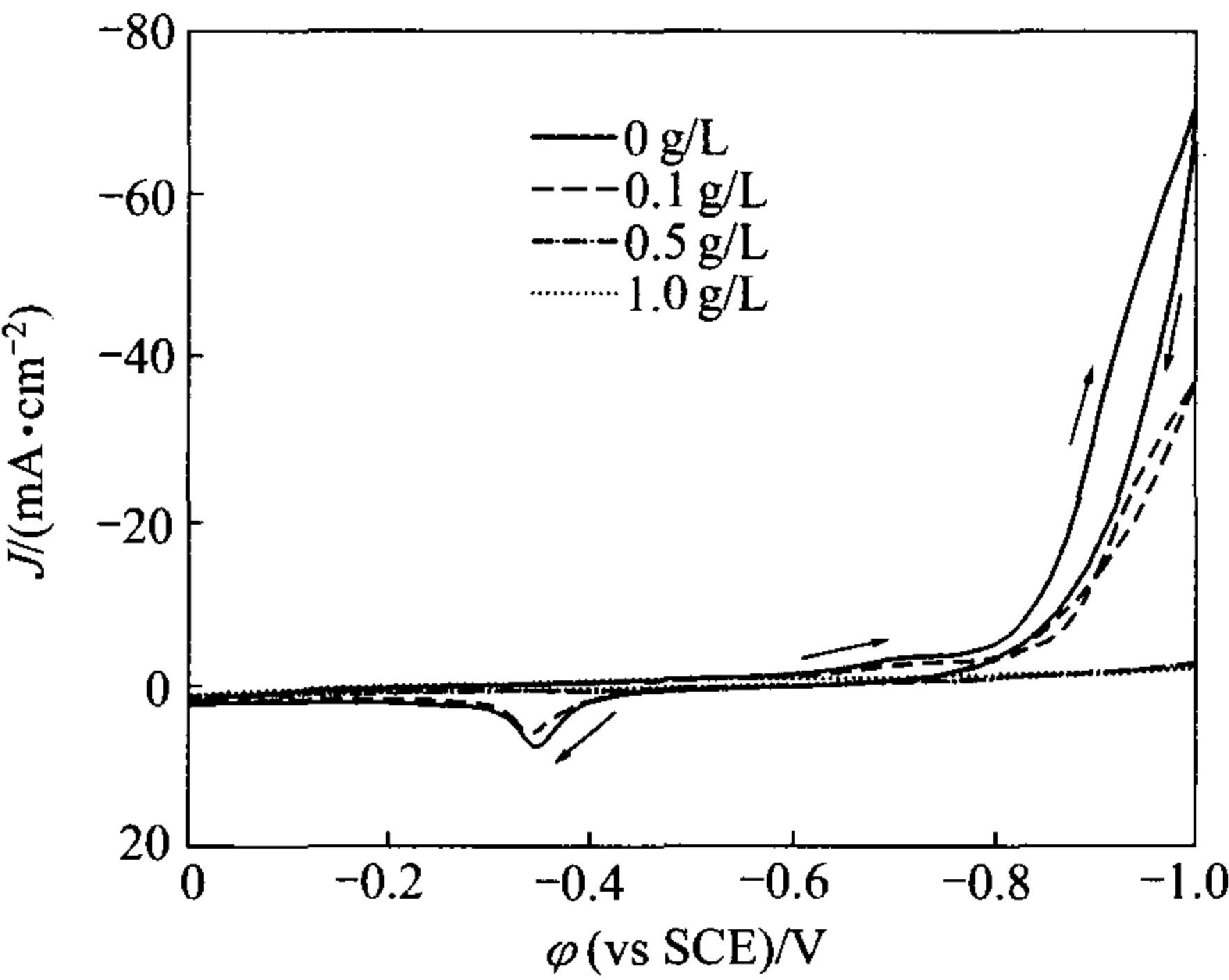


图 2 25 °C 时 Zn^{2+} 含量不同的镍氨电解液中的循环伏安曲线
Fig.2 Cyclic voltammetry curves in solutions containing nickel ammonia complex with different Zn^{2+} contents at 25 °C ($c(\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})=1 \text{ mol/L}$, $c(\text{NH}_4\text{Cl})=1 \text{ mol/L}$, $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=3 \text{ mol/L}$, scanning rate of 10 mV/s)

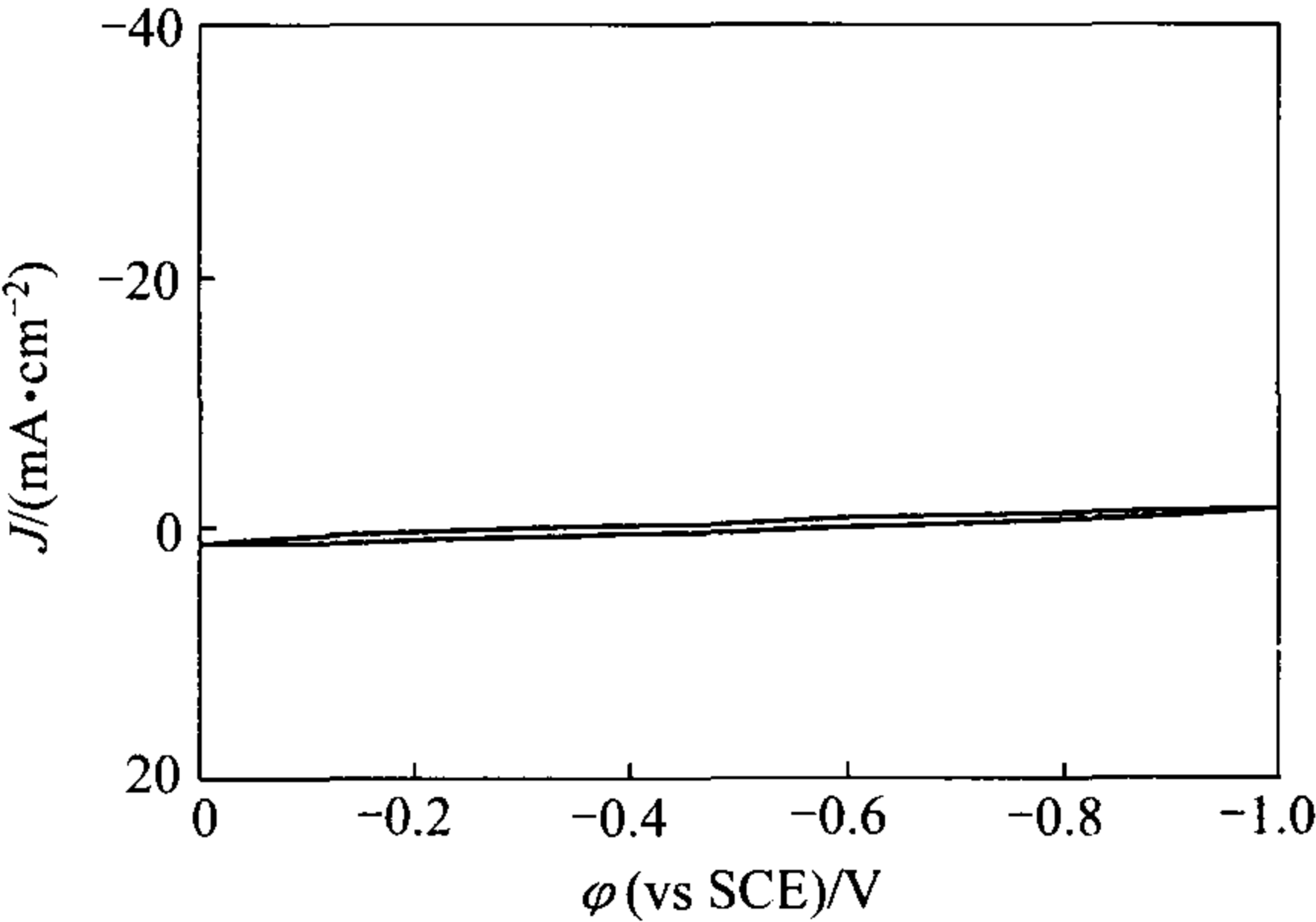


图 3 25 °C 时锌氨络合物电解液中的循环伏安曲线
Fig.3 Cyclic voltammetry curves in solution containing zinc ammonia complex at 25 °C ($\rho(\text{Zn}^{2+})=10 \text{ g/L}$, $\rho(\text{NH}_4\text{Cl})=1 \text{ mol/L}$, $\rho(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=3 \text{ mol/L}$, scanning rate of 10 mV/s)

2.3 反应动力学参数

图 4 所示为不锈钢电极在含不同 Zn^{2+} 浓度的镍氨电解液中的稳态极化曲线。将 $\eta-J$ 曲线转换为 $\eta-\lg J$ 曲线得到图 5。由图 5 可看出,过电位在 $100\sim 640 \text{ mV}$ 范围内,镍沉积反应的电流密度和过电势服从 Tafel 关系, $\eta=2.55+0.626\lg J$, 根据直线的斜率可计算出表观传递系数 α 为 0.05, 交换电流密度 J^0 为 $8.5\times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$; 当过电位大于 640 mV 时,曲线斜率发生了明显变化,此时表观传递系数 α 为 0.2。

表 2 所列为 25 °C 时在 Zn^{2+} 含量不同的镍氨电解液中阴极反应的传递系数和交换电流密度。从表 2 可以看出,氨络合物体系中镍还原反应的交换电流密度

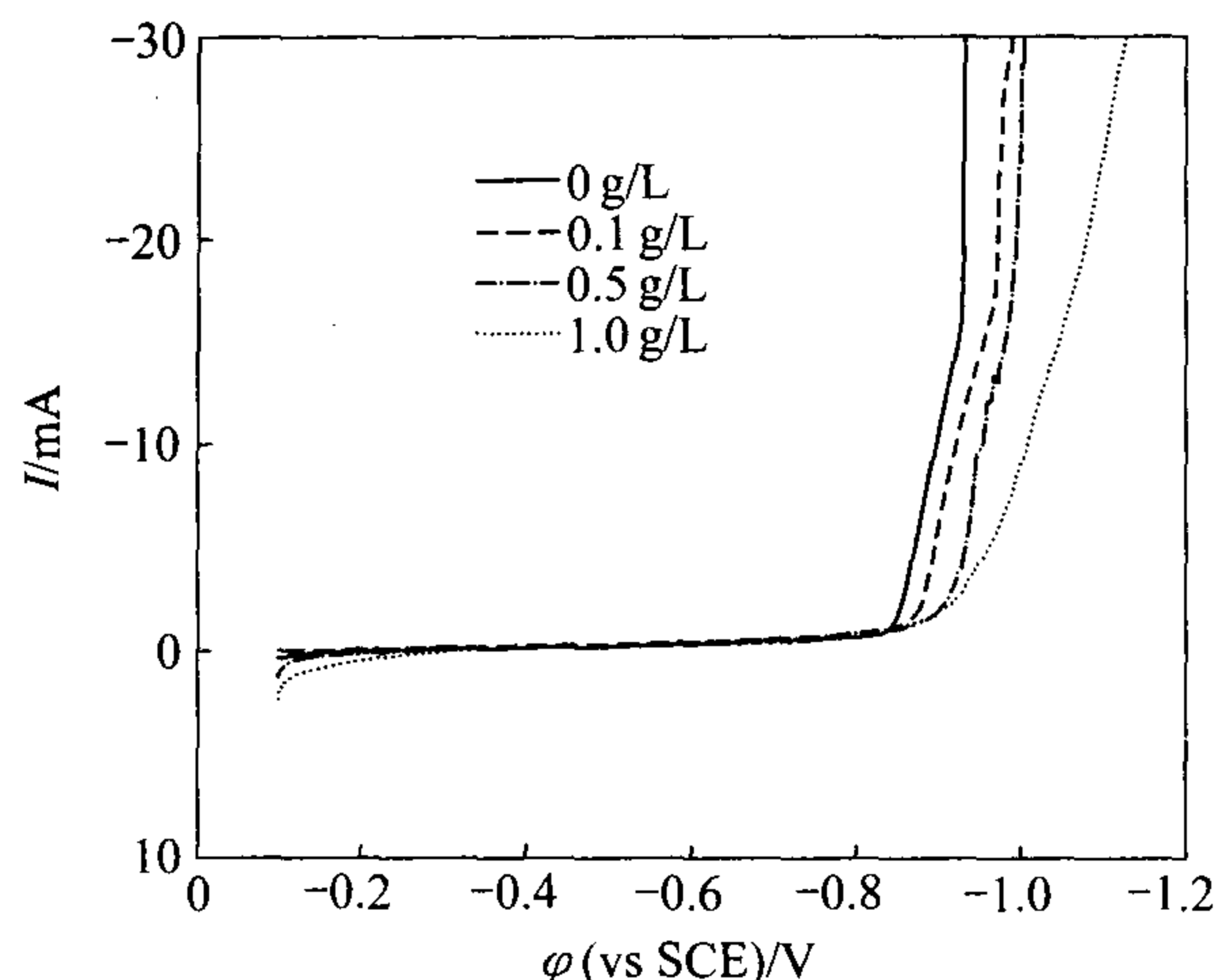


图4 Zn²⁺含量不同的镍氨电解液中的极化曲线

Fig.4 Cathodic polarization curves in solutions containing nickel ammonia complex with different Zn²⁺ contents (scanning rate 0.5 mV/s)

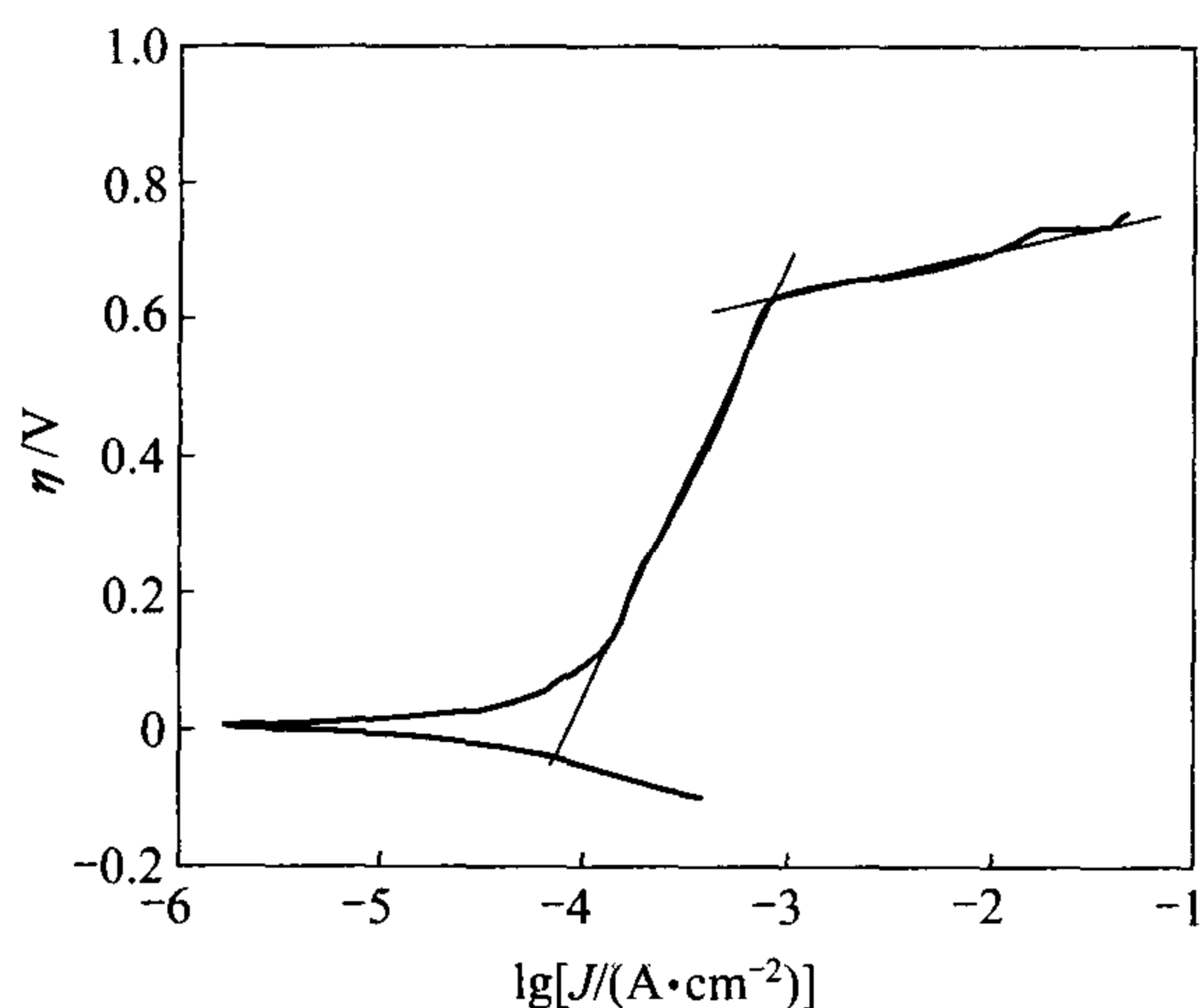


图5 不含 Zn²⁺的镍氨电解液中的 η —lgJ 曲线

Fig.5 η —lgJ curve in solution containing nickel ammonia without Zn²⁺

表2 25 °C时不同 Zn²⁺含量的电解液中镍阴极反应的传递系数 α 和交换电流密度 J^0

Table 2 Cathodic transfer coefficient α and exchange current J^0 in solutions with different Zn²⁺ contents at 25 °C

Zn ²⁺ content/ (g·L ⁻¹)	α		J^0 / (A·cm ⁻²)
	$\eta < 640$ mV	$\eta > 640$ mV	
0	0.05	0.20	8.5×10^{-5}
0.1	0.05	0.19	8.0×10^{-5}
0.5	0.05	0.13	7.4×10^{-5}
1.0	0.06	0.08	8.3×10^{-5}

较小, 在过电位小于 640 mV 的情况下, 杂质 Zn²⁺ 的加入对镍还原反应的传递系数和交换电流密度的影响

不大, 即不改变镍阴极反应的机理, 阴极过程是镍的正常沉积; 当过电位大于 640 mV 时, 0.1 g/L 杂质锌的加入对表观传递系数影响很小; 而当杂质 Zn²⁺ 的浓度大于 0.5 g/L 时, 表观传递系数明显减小, 阴极反应机理发生变化。这可能是由于在镍氨络合物体系中, 溶液的 pH 值呈弱碱性, 在较大的过电位下由于析氢引起阴极表面的 pH 值进一步升高, 在阴极表面形成 Zn(OH)₂ 吸附层, 镍氨络离子必需穿过吸附层才能放电, 金属镍的沉积受到抑制, 从而导致了异常共沉积^[14-15]。

图6所示为在氯化铵浓度不同的电解液中测得的循环伏安曲线。根据巨少华等^[16]的研究结果可知, 随氯化铵浓度的升高, 溶液中的 Zn(OH)₂ 物种浓度呈递减趋势。从图6可以看出, 随氯化铵浓度的升高, 镍的氧化还原峰电流升高, 杂质锌对金属镍电沉积的阻滞作用减小, 由此进一步证实了形成 Zn(OH)₂ 吸附层是影响镍阴极电沉积的主要原因。

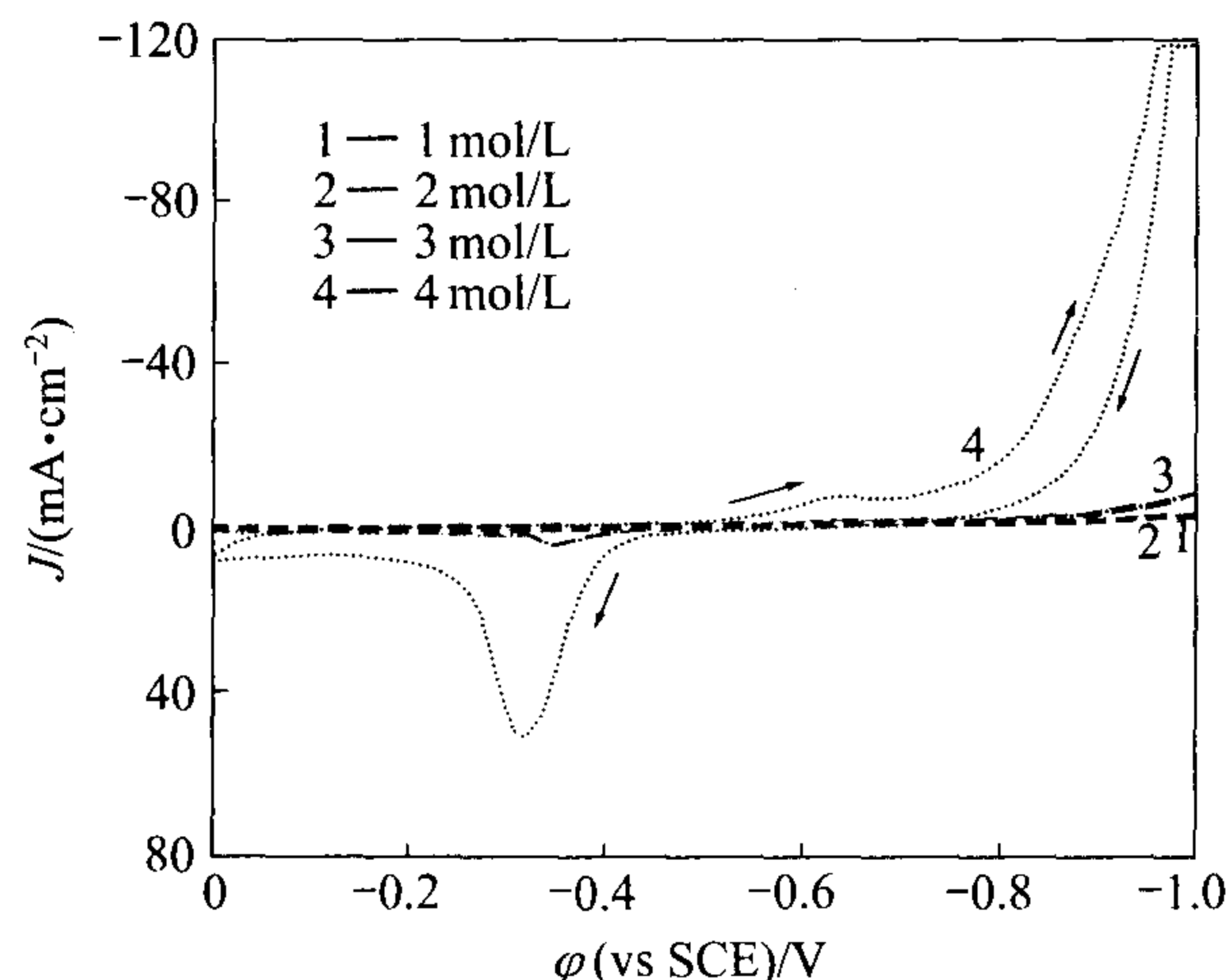


图6 25 °C时氯化铵浓度对循环伏安曲线的影响

Fig.6 Effect of NH₄Cl concentration on cyclic voltammetry curves in solutions at 25 °C ($\rho(\text{Zn}^{2+})=0.5$ g/L, $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1$ mol/L, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=3$ mol/L, scanning rate 10 mV/s)

2.4 晶核的形成

图7所示为在含杂质锌的镍氨电解液中测得的电流—时间暂态曲线。从图7中可看出, 电结晶经历成核过程, 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, 此时镍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。从图7中还可以看到, 在-1.05 V 的阶跃电位下, 随杂质 Zn²⁺ 含量的增加, 达到峰电流的时间延长, 峰电流减小; 当杂质 Zn²⁺ 含量增大至 1 g/L 时, 出现反常现象, 峰电流反而增大, 这可能此时发生了锌镍合

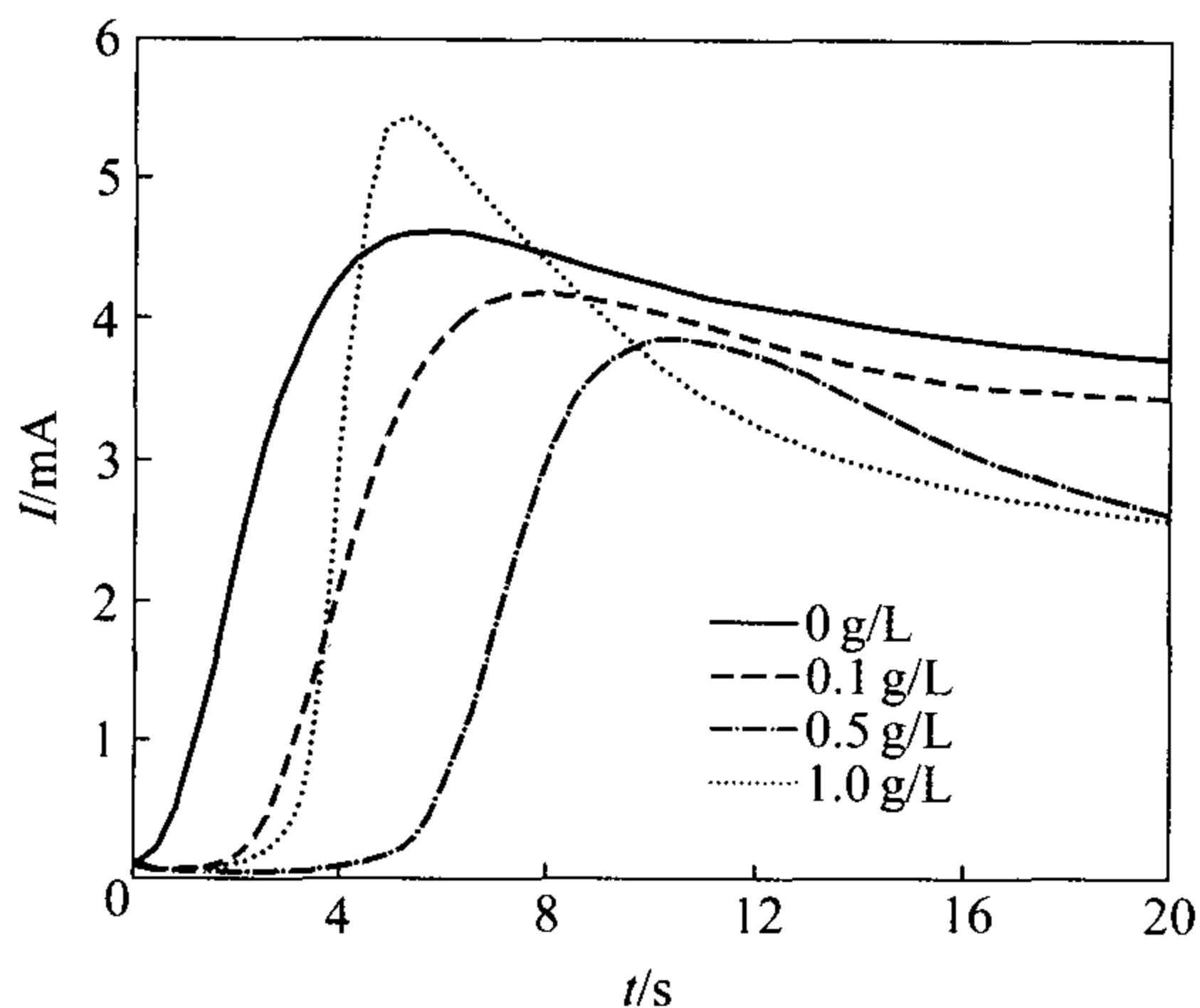


图7 不同 Zn^{2+} 含量的镍氨电解液中的电流—时间暂态曲线
Fig.7 Current transient curves in solutions containing nickel ammonia complex with different Zn^{2+} contents at potential of -1.05 V)

金异常共沉积所引起的。

SHARIFKER 和 HILLS^[17]曾导出液相传质控制时半球晶核三维生长的电流表达式为

对于瞬时成核

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

对于连续成核

$$I = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-A\pi k'Dt^2/2)] \quad (2)$$

式中： zF 为沉积离子的摩尔电荷； D 为沉积离子的扩散系数； C 为沉积离子的浓度； M 为沉积相的摩尔质量； N_0 为晶核密度； A 为成核速度常数。

式(1)和(2)表示的暂态电流存在极值，通过求导可分别得到 t_m 、 I_m 和 I^2/I_m^2 的表达式，其结果列入表3。

图8所示为在不同 Zn^{2+} 含量的镍氨电解液中的无因次曲线以及由表3导出的瞬时成核和连续成核的无因次曲线。瞬时成核与连续成核仅是成核速度常数很大和很小时出现的两种极端情况，瞬时成核的峰较宽，

而连续成核的峰相对尖锐。由图8可看出，不含杂质锌及杂质锌含量为 0.1 g/L 时，其成核的无因次曲线接近连续成核，即成核速率较小；杂质锌含量为 0.5 g/L 和 1.0 g/L 时，无因次曲线的峰变得更加尖锐，说明此时成核非常困难，即杂质锌含量大于 0.5 g/L 时，会大大降低阴极过程的成核速率，从而抑制了金属镍的沉积，这与循环伏安曲线测试的结果一致。

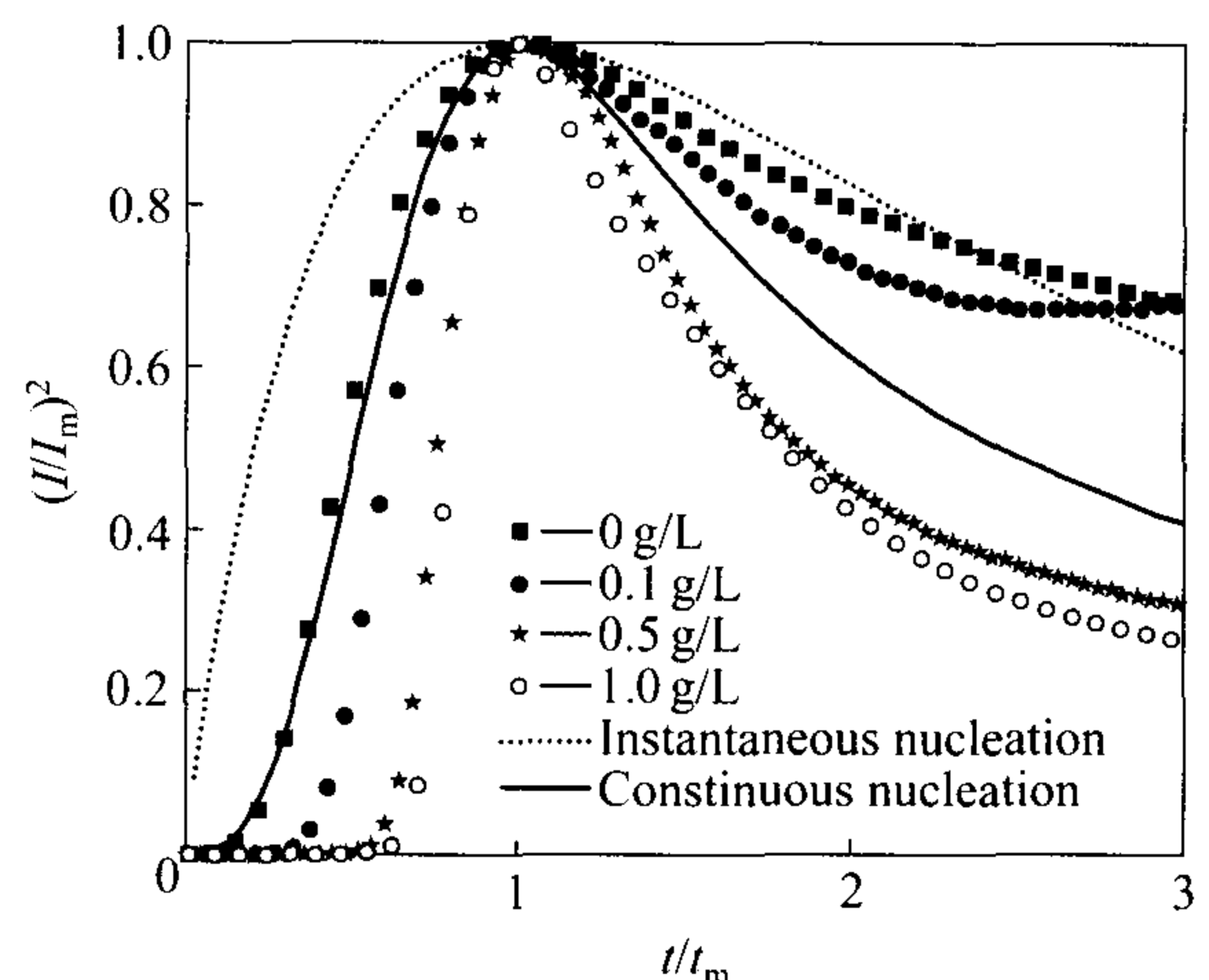


图8 不同 Zn^{2+} 含量的镍氨电解液中的无因次曲线

Fig.8 Non-dimensional plots in solutions containing nickel ammonia complex with different Zn^{2+} contents

3 结论

1) 镍氨电解液中，杂质 Zn^{2+} 的含量为 0.1 g/L 时，在小于 2.78 A/dm^2 的电流密度范围内，均可正常沉积出金属镍；杂质 Zn^{2+} 含量大于 0.5 g/L 时，在较大的电流密度范围内均无法正常沉积出金属镍。

2) 镍氨络合物电解液中，当过电位小于 640 mV 时， Zn^{2+} 的存在不影响阴极反应的传递系数和交换电流密度，不改变阴极反应机理；当过电位大于 640 mV 时，在杂质 Zn^{2+} 的浓度大于 0.5 g/L 的电解液中，阴极反应的表现传递系数明显减小，阴极反应机理发生了改变。

表3 由(1)和(2)导出的关系式

Table 3 Expressions derived from Eqs.(1) and (2)

Parameter	Instantaneous nucleation	Continuous nucleation
t_m	$1.2564/(N_0\pi kD)$	$[4.6733/(A\pi k'D)]^{1/2}$
I_m	$0.6382zFDC(kN_0)^{1/2}$	$0.4615zFD^{3/4}C(k'A)^{1/4}$
I^2/I_m^2	$\frac{1.9542}{t/t_m} \times \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2$	$\frac{1.2254}{t/t_m} \times \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2$

3) 当杂质 Zn^{2+} 的浓度大于 0.5 g/L, 严重影响镍电结晶过程的成核速率, 这是其抑制金属镍电沉积的主要原因。因此, 采用氨络合物体系电积金属镍时应控制电解液中杂质 Zn^{2+} 含量低于 0.1 g/L。

REFERENCES

- [1] De GRAAF J E. The treatment of lateritic nickel ores—A further study of the carbon process and other possible improvements. Part I. Effect of reduction conditions[J]. Hydrometallurgy, 1979, 5(1): 47–65.
- [2] GRUJICIC D, PESIC B. Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(13): 2678–2690.
- [3] 尹 飞, 阮书锋, 江培海, 王成彦, 陈永强. 低品位红土镍矿还原焙砂氨浸试验研究[J]. 矿冶, 2007, 16(3): 29–32.
YIN Fei, RUAN Shu-feng, JIANG Pei-hai, WANG Cheng-yan, CHEN Yong-qiang. Experimental study on roasted ore of poor nickelferous laterite ore with ammonia leaching technology[J]. Mining and Metallurgy, 2007, 16(3): 29–32.
- [4] 王浩东, 曾佑生. 用氨浸从电镀污泥中回收镍的工艺研究[J]. 化工技术与开发, 2004, 33(1): 36–38.
WANG Hao-dong, ZENG You-sheng. Nickel recovering technology from electroplating sludge in the way of ammonia-leaching[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2004, 33(1): 36–38.
- [5] 薛文颖, 申勇峰, 赵宪明. 氯气浸出—电积工艺从铜渣中提取镍[J]. 有色金属, 2008, 60(1): 77–79.
XUE Wen-ying, SHEN Yong-feng, ZHAO Xian-ming. Ni extraction from Cu residue by chlorine leaching-electrowinning process[J]. Nonferrous Metals, 2008, 60(1): 77–79.
- [6] 郑国渠, 郑利峰, 张 昭, 曹华珍, 张九渊. 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, ZHANG Zhao, CAO Hua-zhen, ZHANG Jiu-yuan. Nickel electrodeposition mechanism from leaching solution containing ammonia and chloride[J]. Nonferrous Metals, 2004, 56(3): 45–48.
- [7] ZHENG Guo-qu, ZHENG Li-feng, CAO Hua-zhen, GAO Zhi-feng, NI Si-yu, ZHANG Jiu-yuan. Nickel electrodeposition from leaching solution containing ammonia and chloride[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(1): 217–220.
- [8] 郑国渠, 高志峰, 曹华珍, 郑利峰, 倪似愚, 张九渊. 氨络合物体系电积金属镍的阳极过程[J]. 有色金属, 2003, 55(2): 31–32, 57.
ZHENG Guo-qu, GAO Zhi-feng, CAO Hua-zhen, ZHENG Li-feng, NI Si-yu, ZHANG Jiu-yuan. Anodic process of nickel electrowinning from leaching solution containing ammonia and chloride[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(2): 31–32, 57.
- [9] 刘三平, 王海北, 蒋开喜, 王玉芳. 钴提取分离技术分析与应用[J]. 有色金属, 2004, 56(2): 73–76.
LIU San-ping, WANG Hai-bei, JIANG Kai-xi, WANG Yu-fang. Cobalt separation technologies and their application to scrap treatment[J]. Nonferrous Metals, 2004, 56(2): 73–76.
- [10] 梁 妹. 从废弃炉渣中分离回收钴、镍[J]. 湿法冶金, 2007, 26(3): 157–161.
LIANG Mei. Separation and recovery of cobalt and nickel from waste slag[J]. Hydrometallurgy of China, 2007, 26(3): 157–161.
- [11] 郑国渠, 郑利峰, 曹华珍, 张九渊. 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, ZHANG Jiu-yuan. 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.
- [12] 郑利峰, 郑国渠, 曹华珍, 张九渊. 氨络合物体系中镍在玻璃碳上的电化学成核机理[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(6): 882–885.
ZHENG Li-feng, ZHENG Guo-qu, CAO Hua-zhen, ZHANG Jiu-yuan. Electrochemical nucleation of nickel on vitreous carbon in leaching solution containing ammonia and chloride[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(6): 882–885.
- [13] 曹华珍, 郑国渠, 支 波. 氨络合物体系电积锌的阴极过程[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(4): 655–660.
CAO Hua-zhen, ZHENG Guo-qu, ZHI Bo. Cathodic process of zinc electrowinning insolution containing ammonia complex[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(4): 655–660.
- [14] 何 为. 锌镍合金的异常共沉积与正常共沉积的转变[J]. 表面技术, 1998, 27(2): 22–25.
HE Wei. The transition of Zn-Ni alloys from anomalous codeposition to normal codeposition in electrodeposition[J]. Surface Technology, 1998, 27(2): 22–25.
- [15] 吴继勋, 刘永勤, 卢燕平, 孟惠民. 锌—镍合金共沉积的交流阻抗行为[J]. 材料保护, 1994, 27(1): 16–19.
WU Ji-xun, LIU Yong-qin, LU Yan-ping, MENG Hui-min. A C impedance characteristics of Zn-Ni alloy codeposition[J]. Materials Protection, 1994, 27(1): 16–19.
- [16] 巨少华, 唐谟堂, 杨声海. 用 MATLAB 编程求解 $\text{Zn(II)}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学模型[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(5): 821–827.
JU Shao-hua, TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai. Thermodynamic model of $\text{Zn(II)}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ system using MATLAB programming[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2005, 36(5): 821–827.
- [17] SCHARIFKER B, HILLS G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Acta Electrochimica, 1983, 28(7): 879–889.

(编辑 李艳红)