

文章编号: 1003-7837(2004)02-0104-04

镍基废合金膜电解法制备氯化镍溶液的研究

汪劲松, 肖连生, 夏文堂, 朱 薇

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 研究了以镍基废合金板为原料, 电流密度、温度、阳极液和阴极液的酸度、阳极液中 NaCl 和 Ni²⁺ 的浓度对电解制备氯化镍溶液的影响。在电流密度 200 A/m²、阳极酸度 0.5 mol/L、阴极酸度 1.5 mol/L、循环量 40 L/h、Ni²⁺ 浓度 0.85 mol/L 左右和室温的条件下电解, 平均槽电压 1.3 V, 电溶 1 t 镍合金板耗电 813 kW·h, 阴离子交换膜对镍的截留率大于 99.5%。

关键词: 离子交换膜; 电解; 氯化镍

中图分类号: TF123.13 文献标识码: A

中国是电池的消费大国, 回收废弃电池中的有价元素具有重要的经济意义 and 环境保护意义。基于此目的, 我们采用膜电解法造液—电解液净化后电积镍的工艺来回收废电池中的镍和钴^[1,3,4]。本文重点研究了膜电解造液。

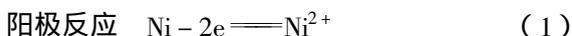
1 试验部分

1.1 试验原料

试验用镍合金板来源于回收的废电池, 其主要成分含量(*w*): 镍 65%~70%, 铁 10%~15%, 铜 10%~15%, 钴 5%~10%。

1.2 试验原理

在电极反应时, 电解液中的离子在电场力的作用下定向移动。由于离子交换膜具有选择透过性, 因此阳离子不能通过阴离子交换膜进行迁移。电解过程中, 阳极液中的 Ni²⁺ 被阴离子交换膜阻隔不能向阴极区迁移, 而阴极液中的 Cl⁻ 可以透过膜进入阳极液。这样阳极镍板不断溶解, 阴极液中的盐酸不断被消耗, 使阳极液中的氯化镍浓度不断提高。阳极和阴极反应如下:



1.3 试验方法

试验装置如图 1 所示。装置中的阴离子交换膜是国产的, 其有效面积为 0.07 m² (350 mm × 200 mm); 用镍合金板作可溶性阳极, 镀镍钢网作阴极。阴极高位槽中装有 5 mol/L 盐酸溶液, 可不断地向阴极系统补充被消耗的盐酸, 以维持阴极液一定的盐酸浓度。阳极高位槽中的纯水, 可不断地为阳极系统补充水, 以控制阳极液中的 Ni²⁺ 浓度和酸度。用酒精温度计检测电解液温度, 用 HZ1943 型数字万用表测量槽电压。电解过程中定期分析检测阴极液的盐酸浓度和 Ni²⁺ 浓度, 及阳极液的酸度和 Ni²⁺ 浓度。根据检测结果及时调节酸和纯水的加入量, 维持系统的溶液浓度。

电解液的酸浓度用标准碱滴定法滴定, 低浓度酸的 pH 用精密试纸测定; 对阴极液中的 Ni²⁺ 用原子吸收光谱仪分析; 对阳极液中高浓度 Ni²⁺ 采用 EDTA 容量法分析^[2]; 每次电解前用托盘天平称阳极合金板的质量, 电解后将合金板洗净烘干后再称重, 以其差值作为计算电解能耗的依据; 阳极电解电能消耗按式(4)计算。

$$E = V \cdot I \cdot t (W_1 - W_2) \quad (4)$$

式中: *E*——电能消耗, kW·h/t 合金; *I*——电流, A; *t*——电解时间, h; *V*——槽电压, V; *W*₁——电解开始时阳极合金板质量, kg; *W*₂——电解结束后阳极

合金板质量 kg.

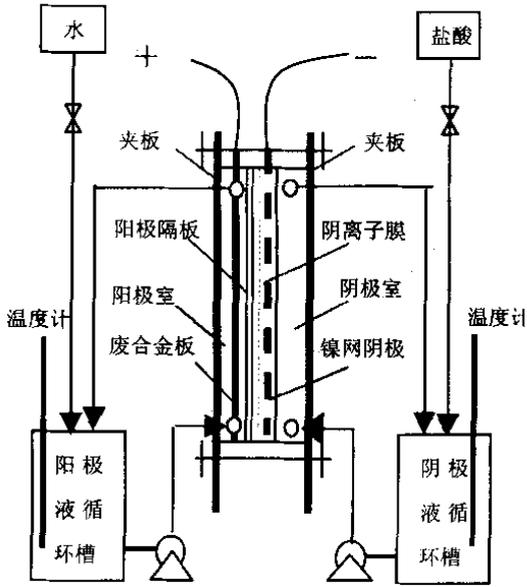


图 1 膜电解造液装置示意图

Fig.1 Diagrammatic sketch for preparation of electrolyte by membrane electrolytic process

2 试验结果与讨论

2.1 电流密度对电解的影响

在极距 18 mm、室温及阳极液 Ni^{2+} 约 30 g/L, 阴极液 HCl 约 2.5 mol/L 的条件下, 进行了电流密度对电解影响的试验, 其试验结果见图 2 和图 3. 从图 2

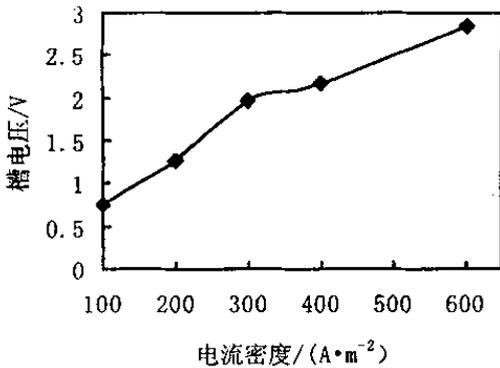


图 2 槽电压与电流密度的关系

Fig.2 Relationship between cell voltage and current density

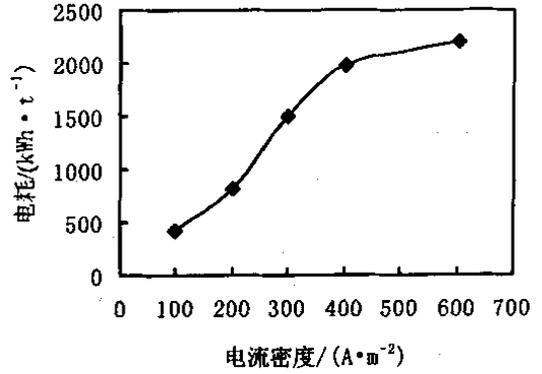


图 3 电耗与电流密度的关系

Fig.3 Relationship between electricity consumption and current density

2.2 温度对槽电压的影响

在电解过程中, 一部分电能会转化为热能, 导致电解液的温度升高. 而电解液温度会影响溶液的电阻、析氢超电位以及膜的电阻和水的透过性, 它对槽电压的影响较大, 直接关系电解能耗的高低.

试验中控制阳极液 Ni^{2+} 45 g/L、阳极液酸度 1 mol/L、阴极液盐酸浓度 1 mol/L 和极距 18 mm, 分别在电流密度 200 A/m² 和 300 A/m² 的条件下, 进行温度对槽电压影响的试验, 得到电解液温度与槽电压的关系如图 4 所示. 由图 4 可知, 无论在多大的电流密度下电解, 槽电压总是随着温度的升高而降低. 在生产中选择较高的温度电解有利于降低能耗. 因此, 电解过程中, 电解液温度升高, 只要不超过膜的承受温度, 不必对槽液进行冷却.

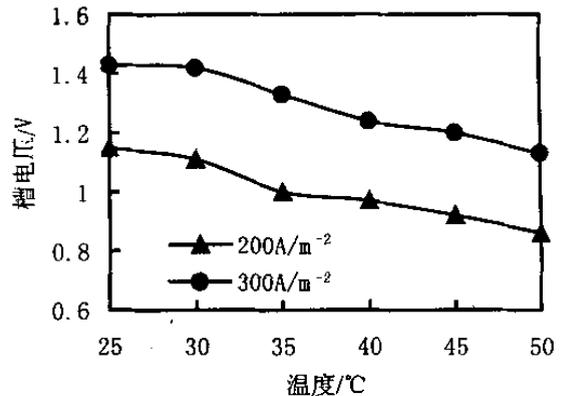


图 4 不同电流密度下温度与槽电压的关系

Fig.4 Relationship between temperature and cell voltage at different current densities

和图 3 可以看出: 随着电流密度的增加, 槽电压上升, 电耗上升. 从节能的观点看, 选择低的电流密度进行电解是合适的, 可是电流密度低, 生产效率会降低. 因此, 在生产中需根据具体情况选择合适的电流密度进行电解数据

2.3 阴极液酸度的影响

控制阳极液酸度 1 mol/L, Ni^{2+} 浓度 0.5 mol/L 左右, 电流密度 200 A/m² 和循环量 40 L/h, 在阴极液酸度不同的条件下进行电解, 试验结果列于表 1. 表 1 表明, 随阴极液酸度的降低, 槽电压上升能耗增加. 这是因为阴极液酸度降低, 一方面溶液的电导下降, 另一方面浓差极化加剧.

表 1 阴极液酸度对电解的影响

Table 1 Effect of catholyte acidity on electrolysis

阴极液酸度 (mol·L ⁻¹)	能耗 (kW·h·t ⁻¹)	平均槽电压 /V
2.5	885	1.27
2.0	1117	1.28
1.5	1130	1.23
1.0	1206	1.40

2.4 阳极液酸度的影响

控制电流密度 200 A/m²、阴极液酸度 1.5 mol/L、阳极液 Ni^{2+} 浓度 0.5 mol/L 左右和循环量 40 L/h, 在室温条件下, 进行阳极液酸度对电解影响的试验, 试验结果列于表 2. 表 2 表明, 阳极液的酸度对槽电压和能耗的影响显著. 其原因是: 一方面酸度降低, 使电解液导电性降低, 电阻增大; 另一方面当酸度降低至一定值时, 废合金中的其它杂质可能会形成不溶物附着在阳极表面, 引起阳极钝化, 导致槽电压升高. 阳极液酸度不应低于 0.5 mol/L.

表 2 阳极液酸度对电解的影响

Table 2 Effect of anolyte acidity on electrolysis

阳极液酸度 (mol·L ⁻¹)	能耗 (kW·h·t ⁻¹)	平均槽电压 /V
1.5	1000	1.24
1.0	1130	1.23
0.5	1461	1.67
0.1	2671	3.1

2.5 阳极液中加入 NaCl 的影响

阳极液中加入 NaCl 的目的在于既可提高溶液的电导, 又不至于增加阳极液的酸度. 控制阴极液酸度 1.5 mol/L, 阳极液酸度 0.1 mol/L, Ni^{2+} 浓度 0.5 mol/L 左右和电流密度 200 A/m², 在室温条件下电解, 试验结果列于表 3. 表 3 表明, 在阳极液中加入 NaCl 能够降低槽电压. 试验中还发现阳极液的盐浓度增加后, 阴极液中的水会透过膜向阳极液中渗透, 使阳极液体积增大, 阴极液体积减小.

万方数据

表 3 NaCl 浓度对槽电压的影响

Table 3 Effect of NaCl concentration on cell voltage

NaCl 浓度(mol·L ⁻¹)	平均槽电压/V
0	3.1
1.0	2.42
1.5	1.98
2.0	1.89

2.6 Ni^{2+} 浓度对槽电压的影响

控制阴极液酸度 1.5 mol/L、阳极液酸度 1 mol/L、阳极液循环量 80 L/h, 电流密度 200 A/m², 在室温条件下进行电解, 试验结果见图 5. 从图 5 可见, 随镍离子浓度的升高槽电压降低. 这是因为镍离子浓度升高, 溶液的电导增大的缘故.

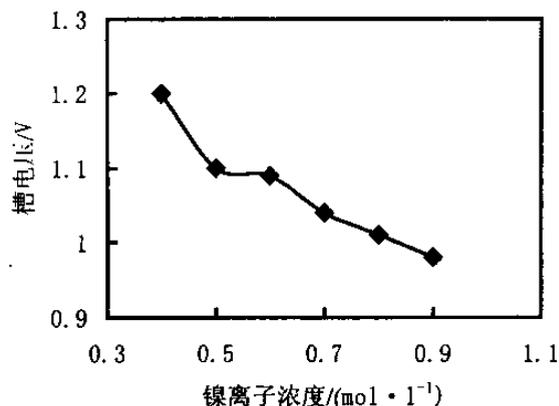


图 5 镍离子浓度对槽电压的影响

Fig.5 Effect of concentration of nickel ion on cell voltage

2.7 膜对 Ni^{2+} 的截留率及能耗

在阴极液酸度 1.5 mol/L、阳极液酸度 1.0 mol/L, Ni^{2+} 浓度约 0.5 mol/L, 电流密度 200 A/m² 和室温的条件下, 电解 8 h, 结果表明, 阴极液中 Ni^{2+} 量增加了 0.5 g, 阳极液中 Ni^{2+} 量增加了 100.1 g, 镍向阴极室迁移的速度为 2.5 g/m²·h, 镍离子的透过率为 0.5%, 膜对 Ni^{2+} 的截留率高达 99.5%.

在电流密度为 200 A/m², 阳极酸度为 0.5 mol/L, Ni^{2+} 浓度 0.85 mol/L 左右; 阴极酸度为 1.5 mol/L, 室温条件下电解, 平均槽电压 1.3V, 电溶 1 t 镍合金板的能耗为 813 kW·h.

3 结 论

(1) 推荐电解电流密度为 200 ~ 400 A/m², 阴极液适宜的酸度为 1.5 mol/L, 阳极液酸度 0.5 mol/L 为宜. 只要镍盐不因浓度过高而析出, 阳极液可以维持在较高的镍离子浓度下电解.

(2)以镍合金板为原料的膜电解法制备氯化镍溶液能耗较低.膜对 Ni^{2+} 的截留率高达 99.5%,这为以后的阳极液净化和电沉积创造了良好的条件.

参考文献:

[1] 别列夫斯基,古吉玛. 镍冶金学[M]. 北京:中国工业出版社,1962.

[2] 刘绍璞,王乐夫,郑沛霖,等. 金属化学分析概论与应用[M]. 成都:四川科学技术出版社,1985.

[3] 郭花枝. 交流电制备氯化镍[J]. 化学世界,1987,28(2): 54.

[4] Tzanetakis N, Taama W M, Scott K. Salt Splitting in a Three-compartment Membrane Electrolysis Cell[J]. Filtration and Separation, 2002, 39(3): 30.

Study on preparation of nickel chloride solution from waste nickel-base alloy by membrane electrolytic process

WANG Jing-song, XIAO Lian-sheng, XIA Wen-tang, ZHU Wei

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

Abstract: The preparation technology of the nickel chloride solution by membrane electrolysis process is studied when nickel-base alloy reclaimed from waste batteries is used as anode plate. Effect of parameters including current density, temperature, acidity of anolyte and catholyte, concentration of nickel and NaCl in anolyte on preparation of nickel chloride solution is investigated. Under technological conditions such as: room temperature, current density 200 A/m^2 , anolyte acidity 0.5 mol/L chlorhydric acid, acidity of catholyte 1.5 mol/L chlorhydric acid, circulation of anolyte and catholyte 40 L/h, Ni^{2+} concentration 0.85 mol/L, and the average cell voltage 1.3 V, the electricity consumption of dissolving a ton of nickel base alloy is $813 \text{ kW}\cdot\text{h}$, and the Ni^{2+} retention rate of the ion exchange membrane is more than 99.5%.

Key words: ion-exchange membranes; electrolysis; nickel chloride