

基于铜离子活化的非晶态硫化镍 净化除铜研究

卢建波², 王得祥², 李亦婧¹, 赵重², 郑军福², 陈自江², 郭勇^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃兰州 730030;

2. 金川集团股份有限公司, 甘肃金昌 737100)

摘要:为满足工业除铜的需要, 研究制备了具有大比表面积、活性高、能够防止空气中被氧化的非晶态活性硫化镍。在除铜过程中加入了铜离子活化剂以提高铜离子反应性, 同时考察了各种条件对硫化镍除铜的影响。实验结果表明, 在 pH = 3.0 ~ 3.5, 温度为 65°C, 铜离子与活性硫化镍的摩尔比为 1:0.9 的条件下反应 20 min, 除铜后溶液中的铜离子质量浓度 < 3 mg/L, 除铜渣中的铜镍的物质的量的比大于 15:1, 除铜效果满足工业生产的要求。此外, 活性硫化镍在还原性水溶液中陈化 33 d 后, 仍然能保持较高的活性。

关键词:非晶态; 硫化镍; 活化; 除铜

中图分类号:TF815

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0104-04

Removal of copper by amorphous nickel sulfide based on copper ion activation

LU Jian-bo², WANG De-xiang², LI Yi-jing¹, ZHAO Zhong², ZHENG Jun-fu²,
CHEN Zi-jiang², GUO Yong^{1*}

(1. Lanzhou Institute of Chemical and Physics Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730030, China;

2. Jinchang Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: An activated amorphous nickel sulfide which has large surface area and high activity and prevents from being oxidized in the air is prepared to meet the requirements of industrial production. The influences of different reaction conditions on copper-removing are investigated. The reactivity of copper ions can be improved when a suitable amount of activating agent is added. The results show that removing copper with activated nickel sulfide will satisfy the industrial demand under the following conditions: 1:1.09 molar ratio of copper ion and nickel sulfide, 3.0-3.5 of pH and 20 minutes of reaction at 60°C. The concentration of copper is less than 3 mg/L in the electrolyte solution and the mass ratio of copper to nickel is more than 15:1 in the residue after removal of copper. In addition, after the activated nickel sulfide is kept in reduction solution for 33 days, it can still maintain a higher activity.

Key words: amorphous; nickel sulfide; activation; copper removal

金属镍在国民经济中占重要地位, 是重要的战略性资源, 广泛地应用于冶金、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^[5]。电解镍的生产主要分为造液、净化、电解 3 个环节, 其中镍阳极电解溶液的净化工艺技术直接关系着电解镍的纯度, 是决定电解镍质量的最关键性因素。多年来, 国内外对镍电解阳极液的净化除铜进行了广泛地研究^[6-8], 但由于各种原因都未能实质性解决工业生产应用问题, 我国的“八五”、“九五”计划也连续将其列为需重点攻关的难题。金川公司目前生产中阳极液除铜采用的镍精矿除铜方法^[9], 运行稳定, 但存在着铜离子反应活性低, 镍精矿反应不

完全的缺点, 导致大量镍精矿进入铜渣, 造成镍精矿损耗高、利用率低。

针对目前生产工艺中存在的不足, 笔者从“非晶态硫化镍制备”、“溶液中铜离子活化”2 个关键技术的优化入手, 研究制备了分散性良好的非晶态活性硫化镍, 考察了各种条件对硫化镍除铜效果的影响, 提高了铜离子反应性能并且延长了硫化镍活性的保持时间。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 实验试剂

金川集团公司镍冶炼厂提供的除铁后液, 铜离

收稿日期: 2014-07-15

基金项目: 甘肃省科技重大专项项目(143GKDC012); 中国科学院科技支甘择优项目(2013-6-5ZY)

作者简介: 卢建波(1981-), 男, 工程硕士, 工程师, 主要研究方向为分离工程, 1044313997@qq.com; 郭勇(1968-), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为分析分离, 通讯联系人, guoyong@licp.cas.cn。

子质量浓度为 0.60 g/L。

化学试剂:硫化钠、铜离子活化剂、分散剂、抗氧化剂,以上试剂均为化学纯。

1.1.2 实验仪器

连续光源火焰石墨炉原子吸收光谱仪:Analytik Jena AG, contrAA700 型;原子发射光谱:LECO, GDS-850A 型;透射电子显微镜:TecnaiTM F30, FEI 300 kV 型;X 射线粉末衍射仪:Rigaku D/MAX-2400,管电流为 150 mA, Cu 靶 $K\alpha$ 衍射(波长 $\lambda = 0.1541$ nm)。

1.2 实验方法

1.2.1 活性硫化镍的制备

取一定量的镍源溶液加入至反应容器中,加入 0.1% 的还原剂、0.2% 的活性分散剂搅拌溶解。取镍离子等摩尔的硫化钠溶于含有还原剂和分散剂的定量水溶液中,搅拌溶解。将硫化钠溶液滴加至反应容器中,有黑色硫化镍沉淀生成,硫化镍固体用蒸馏水、无水乙醇和丙酮交替洗涤,室温下干燥后备用。

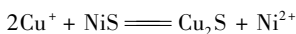
称取一定量的硫化镍与去离子水混合,搅拌平衡,取上清液用原子吸收光谱测定 Ni^{2+} 浓度。

1.2.2 活性硫化镍净化除铜

取一定体积的金川公司除铁后液,加热至 $65^{\circ}C$,加入铜离子活化剂(铜离子与活化剂的摩尔比为 1:1.3),反应 5 min。加入一定体积的硫化镍溶液,机械搅拌反应 20 min,趁热过滤,滤渣用酸水洗涤 2 次后在室温下干燥,将洗液与滤液合并回收。采用原子发射光谱检测干燥固体除铜渣中的铜镍比,利用原子吸收光谱检测滤液中的铜离子含量。

2 结果与讨论

溶液中的铜离子被活化剂活化后与活性硫化镍发生吸附作用,在硫化镍与硫化亚铜溶度积巨大差异驱动下, Cu^{+} 与 Ni^{2+} 进行快速的化学置换反应,反应方程式为:



活性硫化镍除铜主要分 3 个步骤:活化铜离子与硫化镍的吸附反应—铜离子在硫化镍固体内部的

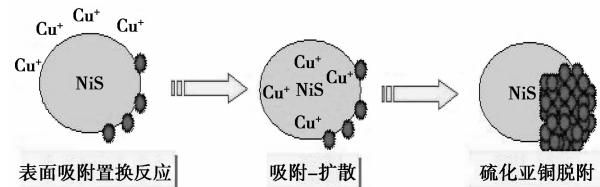


图1 活性硫化镍除铜反应机理

扩散—生成硫化亚铜固体脱附,如图 1 所示。由于硫化亚铜脱附相对较慢,导致硫化亚铜脱附、铜离子扩散与 Ni^{2+} 再次置换在活性硫化镍的表面交替进行。在整个除铜反应过程中,硫化亚铜的脱附和铜离子的扩散是控制性步骤^[10]。

2.1 硫化镍非晶状态的研究

对所制备的活性硫化镍进行 X-射线粉末衍射表征,结果如图 2 所示。图 2 中未见尖锐的晶态硫化镍衍射峰,只有 2 个胞峰存在,说明所制备的硫化镍为非晶态。

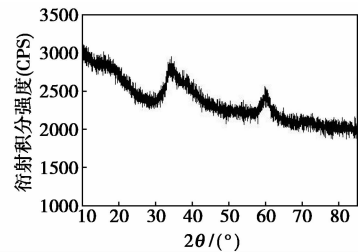


图2 活性硫化镍衍射图

活性硫化镍的透射电镜照片如图 3 所示。从图 3 中可以看出,硫化镍呈无定型片状,固体尺寸在 25 nm 左右,整体分散性良好,局部存在少量团聚现象。为进一步考察其形态,对固体进行衍射花样分析,如图 4 所示。衍射图中未观察到晶体的点阵光点存在,也证明该活性硫化镍为非晶态。

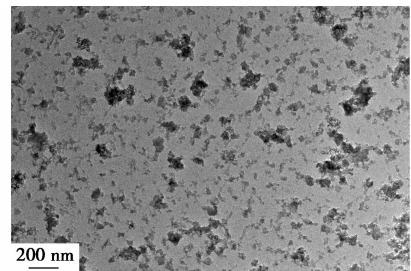


图3 活性硫化镍的透射电镜图

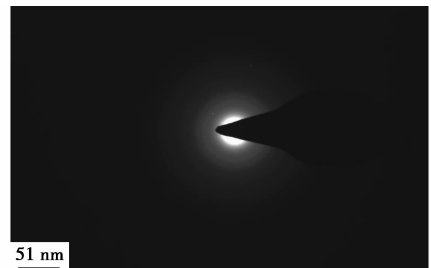


图4 活性硫化镍的透射电镜衍射花样

对活性硫化镍进行比表面积测定,其比表面积为 91.6 m^2/g ,远大于晶态硫化镍。硫化镍的比表面积越大,与铜离子发生碰撞接触反应的机会就越

多,主要表现为颗粒表面与铜离子的吸附置换反应速度快,因此能够表现出的除铜活性也越高。以上结果说明制备得到了分散性良好且具有较大比面积的无定型非晶态硫化镍。

2.2 活性硫化镍的稳定性

活性硫化镍存放一定时间后,从外观分析,活性硫化镍的溶液体系中有硫酸钠的结晶产生,硫化镍溶液的物理表观黏度增高,硫化镍颗粒无明显变化。放置一定时间的活性硫化镍的除铜活性有所降低。

在所有条件都相同的情况下进行了 6 次硫化镍储存时间与除铜活性的实验,其结果如图 5 所示。除铜后溶液中铜离子质量浓度随硫化镍存放天数的增加而升高,硫化镍的除铜活性随存放时间的增加而减弱。

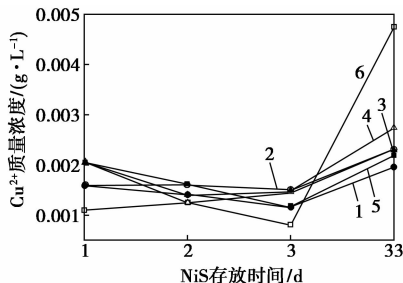


图 5 硫化镍储存时间与除铜活性

2.3 活性硫化镍除铜效果的影响因素

2.3.1 硫化镍的制备方法对除铜性能影响

分别用硫酸镍、氢氧化镍和镍电解阳极液作为镍源制备活性硫化镍,考察镍源对除铜效果及除铜渣的铜镍摩尔比的影响,结果如表 1 所示。

表 1 不同镍源制备硫化镍的除铜效果

NiS 制备方法	NiSO ₄	Ni(OH) ₂	阳极液
$\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{m}\cdot\text{L}^{-1})$	1.2	0.5	1.1
$n(\text{Cu}):n(\text{Ni})$	7.5:1	6.8:1	8:1

注: $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{NiS})=1:1.2$,反应时间为 20 min, pH = 3.0 ~ 3.5,反应温度为 65℃。

由表 1 可知,在同等条件下进行除铜反应(除铜过程中未加入铜离子活化剂)。除铜后溶液的铜离子质量浓度均 < 0.003 g/L,其中氢氧化镍为镍源制备的硫化镍其除铜后铜离子质量浓度最小,阳极液为镍源的硫化镍其除铜后的铜镍摩尔比最大。

2.3.2 铜离子活化对除铜性能的影响

铜离子的反应活性是决定除铜的关键因素之一。考察了铜离子活化剂的加入对除铜效果的影

响,结果见表 2。

表 2 铜离子活化后的硫化镍除铜效果

NiS 制备方法	NiSO ₄	Ni(OH) ₂	阳极液
$\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{m}\cdot\text{L}^{-1})$	0.29	0.24	0.23
$n(\text{Cu}):n(\text{Ni})$	18.5:1	24:1	21:1

注: $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{NiS})=1:1.2$,反应时间为 20 min, pH = 3.0 ~ 3.5,反应温度为 65℃。

实验结果表明,同样采用硫酸镍、氢氧化镍和镍电解阳极液分别作为镍源制备活性硫化镍除铜,反应中加入铜离子活化剂后(表 2)的除铜效果明显优于未加入未活化剂的除铜效果(表 1)。这是由于金川公司电解镍阳极液为混酸体系,有大量的硫酸根和氯离子,在氯离子存在情况下,铜离子主要以四氯化铜阴离子的形式存在,其空间位阻作用会干扰深度除铜反应的发生。体系中加入亚硫酸根离子,亚硫酸根首先与铜离子发生氧化还原作用,将二价铜离子还原为亚铜离子,亚铜离子会和亚硫酸根生成稳定的配合物,则四氯化铜阴离子在溶液中的浓度就随之减少。因此活化剂的加入会提高除铜效果。

2.3.3 硫化镍的加入量对除铜效果的影响

以氢氧化镍制备活性硫化镍进行溶液除铜反应,研究溶液中铜离子与活性硫化镍的摩尔比对除铜渣的铜镍摩尔比的影响,结果如表 3 所示

表 3 硫化镍的加入量对除铜效果影响

$n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{NiS})$	1:1.2	1:1.1	1:1	1:0.9
$n(\text{Cu}):n(\text{Ni})$	11:1	13.3:1	16:1	19:1

注:反应时间为 20 min, pH = 3.0 ~ 3.5,反应温度为 65℃。

由表 3 可得,相同的反应条件下,当 $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{NiS})=1:1.2$ 时,除铜渣的铜镍摩尔比为 11:1; $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{NiS})$ 的比值增大,除铜渣的铜镍摩尔比随之增大,当 $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{NiS})=1:0.9$ 时,除铜渣中铜镍的摩尔比为 19:1。这是由于,在硫化镍反应活性相同的条件下,硫化镍过量则溶液中有未反应的硫化镍存在,导致了除铜渣中铜镍摩尔比的降低。

2.3.4 除铜反应时间对除铜性能的影响

不同反应时间下的活性硫化镍除铜效果如表 4 所示。

实验结果说明:相同条件下,随着除铜反应时间的增加,除铜后溶液中铜离子质量浓度减小,除铜渣中铜镍摩尔比增大。反应时间为 20 min 时除铜效果即可满足工业需要。

表4 反应时间对除铜效果的影响

反应时间/min	20	30	60	120
$\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.40	0.50	0.20	0.24
$n(\text{Cu}):n(\text{Ni})$	21:1	27.5:1	29.4:1	39.5:1

注: $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{NiS})=1:0.9$, $\text{pH}=3.0\sim 3.5$, 反应温度为 65°C 。

2.3.5 反应温度对除铜效果的影响

阳极液在不同温度条件下的除铜效果如表5所示。

表5 阳极液温度对除铜效果的影响

温度/ $^\circ\text{C}$	25	35	45	55	65
$\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	22.2	17.5	10.5	4.2	2.6
$n(\text{Cu}):n(\text{Ni})$	6.5:1	8.5:1	12:1	15.6:1	19:1

注: $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{NiS})=1:0.9$, 反应时间为20 min, $\text{pH}=3.0\sim 3.5$ 。

由表5可知,温度为 25°C 时,进行活性硫化镍的除铜反应,除铜后溶液的铜离子质量浓度为 22.2 mg/L ,铜渣中铜镍摩尔比为 $6.5:1$;反应温度上升,除铜后铜离子的质量浓度随之下降,铜镍摩尔比升高,当温度为 65°C 时,除铜后液铜离子质量浓度为 2.6 mg/L ,铜镍摩尔比为 $19:1$ 。这说明在其他条件相同时,高温有利于除铜反应的进行。

2.3.6 硫化镍陈化时间对除铜性能的影响

硫化镍陈化时间对除铜性能的影响如图6所示。

表6 硫化镍陈化时间对除铜效果的影响

NiS 存放时间/d	1	2	3	33
$\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1.8	1.4	1.3	2.7
$n(\text{Cu}):n(\text{Ni})$	43.77	27.57	50.2	21

注: $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{NiS})=1:0.9$, 反应时间为20 min, $\text{pH}=3.0\sim 3.5$ 。

由表6可以看出,活性硫化镍在还原性水溶液中陈化33 d后,除铜后溶液中的铜离子质量浓度为 2.7 mg/L ,铜镍摩尔比为 $21:1$,硫化镍仍然保持着较高的活性。

3 结论

基于新型除铜剂应当具有较大的溶度积以保证具有好的化学活性的原则,制备了分散性好、表面积大、反应活性高的非晶态活性硫化镍,制备过程中还原剂的加入使其在空气中具有良好的稳定性。在活性硫化镍除铜的过程中加入了铜离子活化剂,有效提高了除铜效果。实验结果表明,在 $\text{pH}=3\sim 3.5$,温度为 65°C ,铜离子与活性硫化镍的摩尔比为 $1:1.09$ 的条件下反应20 min,除铜后溶液中的铜离子质量浓度低于 3 mg/L ,除铜渣中的铜镍摩尔比不小于 $15:1$,除铜效果满足工业生产的要求。并且,活性硫化镍在还原性水溶液中陈化33 d后,仍能保持较高的活性。

参考文献

- [1] 冯景苏. 耐高温腐蚀镍合金[J]. 有色与稀有金属国外动态, 1996, 2: 1-2.
- [2] 刘海定, 王东哲, 魏捍东, 等. 高性能镍基耐腐蚀合金的开发进展[J]. 材料导报, 2013, 5: 99-105.
- [3] Fukuda, Takuto A, Kazuo O. Thermal behavior of nickel metal hydride battery during rapid charge and discharge cycles[J]. Electrical Engineering in Japan, 2006, 157(4): 30-39.
- [4] Ye H, Zhang H. Development of hydrogen-storage alloys for high-power nickel-metal hydride batteries[J]. Advanced Engineering Materials, 2001, 3(7): 481-485.
- [5] 黄其兴, 王立川, 朱鼎元. 镍冶金学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1990: 8-10.
- [6] Lazaridis N K, Peleka E N, Matis K A. Copper removal from effluents by various separat ion techniques[J]. Hydromet Allurgy, 2004, 74(1/2): 149-1561.
- [7] Lee C I, Yang W F, Hsieh C I. Removal of copper(II) by manganese-coated sand in a liquid fluidized-bed reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 114(1/2/3): 45-51.
- [8] Singh V, Pandey P. Electrodeposition of nickel composites from water-diethanolamine bath[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(14/15): 4511-4514.
- [9] 金川镍钴研究所. 金川镍矿工艺矿物与工艺关系[M]. 北京: 北京科技出版社, 1987.
- [10] 吴新明, 古国榜, 程飞, 等. 活性硫化镍除铜(II)的机理研究[J]. 化工冶金, 1995, 16(4): 297-301. ■