



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111663153 B

(45) 授权公告日 2022.03.15

(21) 申请号 202010431408.X

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2020.05.20

C25C 1/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 张海平

申请公布号 CN 111663153 A

(43) 申请公布日 2020.09.15

(73) 专利权人 金川集团股份有限公司

地址 737103 甘肃省金昌市金川路98号

(72) 发明人 郑军福 冯建华 卢晓锋 周通

郭勇 苏兰伍 张峰瑞 李亦婧

张四增 宛顺磊 刘军 姜德全

卢建波 李化平 张晓明 王炎

(74) 专利代理机构 中国有色金属工业专利中心

11028

代理人 范威

权利要求书1页 说明书6页

### (54) 发明名称

一种镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法,包括以下步骤:(1)将镍电解液与氧化剂混合后搅拌5min~20min,得到混合液;镍电解液与氧化剂的体积比为1:(0.0001~0.001);(2)以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为15~25cm,阳极液为镍电解液,阴极液为混合液,钛板位于装有混合液的隔膜袋中,阴极液与阳极液的液位差为2cm~4cm;隔膜袋中的混合液进行循环;隔膜袋中的温度为50℃~80℃;电解的工艺条件为:电流密度为200A/m<sup>2</sup>~250A/m<sup>2</sup>、通电时间为8h~48h。本发明效果好且操作简便。

1. 一种镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将镍电解液与氧化剂混合后搅拌5min~20min,得到混合液;镍电解液与氧化剂的体积比为1:(0.0001~0.001);所述氧化剂为次氯酸钠或过氧化氢;

(2) 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为15cm-25cm,阳极液为镍电解液,阴极液为混合液,钛板位于装有混合液的隔膜袋中,阴极液与阳极液的液位差为2cm~4cm;隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为每分钟流入1m<sup>3</sup>的隔膜袋的混合液体积为8L~12L;隔膜袋中的温度为50℃~80℃;电解的工艺条件为:电流密度为200 A/m<sup>2</sup>~250 A/m<sup>2</sup>、通电时间为8h~48h。

2. 根据权利要求1所述的镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法,其特征在于,镍电解液的pH为4.5-5.0,镍电解液中包括的物质及其浓度为:镍离子 65 g/L-75 g/L、锌离子 0.0002 g/L -0.0005 g/L、钠离子 30 g/L -35g/L、铅离子 0.0002 g/L -0.0005 g/L、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 5 g/L-10 g/L、氯离子 55 g/L-65 g/L、硫酸根离子95 g/L- 105 g/L。

3. 根据权利要求1所述的镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法,其特征在于,次氯酸钠中有效氯浓度为5%-8%;过氧化氢的质量百分浓度为25%-30%。

## 一种镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及镍电解技术领域,具体涉及一种镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法。

### 背景技术

[0002] 航空发动机、燃气轮机用高温合金和国防科技工业的快速发展对构成高温合金专用高品质镍产品提出了迫切需求。高品质镍产品的主要生产方法为电解法,其中铅锌元素的含量是评价镍产品质量的重要指标,为降低电镍中的铅锌含量可采用化学净化或离子交换树脂等方法,然而采用以上方法需要增加设备及岗位从而极大的增大生产成本。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种效果好且操作简便的镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法。

[0004] 为了实现以上目的,本发明所采用的技术方案是:

[0005] 一种镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

[0006] (1) 将镍电解液与氧化剂混合后搅拌5min~20min,得到混合液;镍电解液与氧化剂的体积比为1:(0.0001~0.001);

[0007] (2) 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为15cm-25cm,阳极液为镍电解液,阴极液为混合液,钛板位于装有混合液的隔膜袋中,阴极液与阳极液的液位差为2cm~4cm;隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为每分钟流入1m<sup>3</sup>的隔膜袋的混合液体积为8L~12L;隔膜袋中的温度为50℃~80℃;电解的工艺条件为:电流密度为200A/m<sup>2</sup>~250A/m<sup>2</sup>、通电时间为8h~48h。

[0008] 根据上述的镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法,其特征在于,镍电解液的pH为4.5-5.0,镍电解液中包括的物质及其浓度为:镍离子65g/L-75g/L、锌离子0.0002g/L-0.0005g/L、钠离子30g/L-35g/L、铅离子0.0002g/L-0.0005g/L、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 5g/L-10g/L、氯离子55g/L-65g/L、硫酸根离子95g/L-105g/L。

[0009] 根据上述的镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法,其特征在于,步骤(1)中氧化剂为次氯酸钠或过氧化氢。

[0010] 根据上述的镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法,其特征在于,次氯酸钠中有效氯浓度为5%-8%;过氧化氢的质量百分浓度为25%-30%。

[0011] 本发明的有益技术效果:本发明涉及一种通过添加氧化剂改变电极液氧化还原氛围,以抑制杂质铅、锌离子在阴极还原的方法。本发明通过在电解过程中向阴极液中加入氧化剂,可有效降低电镍中杂质元素铅、锌的含量,有效提高电镍产品质量;本发明方法操作简便且使用成本低,容易在实际生产中实现。

## 具体实施方式

[0012] 本发明的一种镍电解过程中抑制杂质铅、锌在阴极析出的方法,包括以下步骤:

(1) 将镍电解液与氧化剂混合后搅拌5min~20min,得到混合液;镍电解液与氧化剂的体积比为1:(0.0001~0.001);镍电解液的pH为4.5-5.0,镍电解液中包括的物质及其浓度为:镍离子65g/L-75g/L、锌离子0.0002g/L-0.0005g/L、钠离子30g/L-35g/L、铅离子0.0002g/L-0.0005g/L、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  5g/L-10g/L、氯离子55g/L-65g/L、硫酸根离子95g/L-105g/L。氧化剂为次氯酸钠或过氧化氢。次氯酸钠中有效氯浓度为5%-8%;过氧化氢的质量百分浓度为25%-30%。(2) 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为15cm-25cm,阳极液为步骤(1)中不加氧化剂的镍电解液,阴极液为混合液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持2cm~4cm的液位差;隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为 $8\text{L}/\text{min}/\text{m}^3 \sim 12\text{L}/\text{min}/\text{m}^3$  (单位时间内流入单位体积的隔膜袋内的混合液体积);隔膜袋中的温度为 $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ ;电解的工艺条件为:电流密度为 $200\text{A}/\text{m}^2 \sim 250\text{A}/\text{m}^2$ 、通电时间为8h~48h。此为氧化组,将生产出的镍片进行铅、锌含量分析。

[0013] 同时进行空白对照试验,在其他条件不变的情况下,使用未加入氧化剂的镍电解液作为阴极液,生产出空白样品镍片,分析镍片中的铅、锌含量。

[0014] 电解镍的生产本质为一个电解池反应, $\text{Ni}^{2+}$ 在电解池的阴极表面得电子被还原为镍单质,在此过程中混合液中所含的微量 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 也会在阴极得到电子以单质形态夹杂在电镍产品中,为了稳定和控制质量生产高品质电解镍产品,本发明向混合液中添加氧化剂 $\text{NaClO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,由于其标准电极电势较铅、锌的更正,因此在电解池中优先在阴极被还原,从而阻碍了杂质铅、锌离子在还原;同时,由于主金属镍离子浓度高达几十克每升,少量的氧化剂不会对镍的析出造成影响。各元素的标准电极电势如下:

[0015]  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0.763\text{V}$

[0016]  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0.129\text{V}$

[0017]  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0.23$

[0018]  $\text{ClO}^-/\text{Cl}_2 = 1.63\text{V}$ ,

[0019]  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1.776\text{V}$

[0020] 下面通过具体实施例对本发明进行进一步的解释说明。

[0021] 实施例1

[0022] 氧化组:

[0023] 将体积比为1:0.0001的镍电解液与氧化剂次氯酸钠(有效氯浓度8%)混合后搅拌5min,得到混合液。

[0024] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为19cm,阳极液为不加氧化剂的镍电解液,阴极液为混合液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持2cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为 $8\text{L}/\text{min}/\text{m}^3$ ;隔膜袋中的温度为 $50^\circ\text{C}$ 。电解的工艺条件为:电流密度为 $200\text{A}/\text{m}^2$ 、通电时间为8h。得到表2中编号为1-1的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0005%、Zn的质量百分含量为0.0008%。

[0025] 空白组:

[0026] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为19cm,阴极液与阳极液均采

用不加氧化剂的镍电解液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持2cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为 $8\text{L}/\text{min}/\text{m}^3$ ;隔膜袋中的温度为 $50^{\circ}\text{C}$ 。电解的工艺条件为:电流密度为 $200\text{A}/\text{m}^2$ 、通电时间为8h。得到表2中编号为1-2的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0008%、Zn的质量百分含量为0.0014%。

[0027] 所述镍电解液 $\text{pH}=5.0$ ,溶液组成见表1。

[0028] 表1镍电解液中的物质及其浓度

物质	Ni	Zn	Na	Pb	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
浓度 (g/L)	70	0.00024	30	0.00035	5.0	55	100

[0029] 实施例2

[0030] 氧化组:

[0031] 将体积比为1:0.0001的镍电解液与氧化剂次氯酸钠(有效氯浓度8%)混合后搅拌5min,得到混合液。

[0032] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为19cm,阳极液为不加氧化剂的镍电解液,阴极液为混合液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持3cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为 $9\text{L}/\text{min}/\text{m}^3$ ;隔膜袋中的温度为 $60^{\circ}\text{C}$ 。电解的工艺条件为:电流密度为 $220\text{A}/\text{m}^2$ 、通电时间为8h。得到表2中编号为2-1的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0004%、Zn的质量百分含量为0.0007%。

[0033] 空白组:

[0034] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为19cm,阴极液与阳极液均采用不加氧化剂的镍电解液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持3cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为 $9\text{L}/\text{min}/\text{m}^3$ ;隔膜袋中的温度为 $60^{\circ}\text{C}$ 。电解的工艺条件为:电流密度为 $220\text{A}/\text{m}^2$ 、通电时间为8h。得到表2中编号为2-2的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0008%、Zn的质量百分含量为0.00015%。

[0035] 所述镍电解液 $\text{pH}=5.0$ ,溶液组成见表1。

[0036] 实施例3

[0037] 氧化组:

[0038] 将体积比为1:0.00025的镍电解液与氧化剂次氯酸钠(有效氯浓度8%)混合后搅拌10min,得到混合液。

[0039] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为19cm,阳极液为不加氧化剂的镍电解液,阴极液为混合液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持2cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为 $9\text{L}/\text{min}/\text{m}^3$ ;隔膜袋中的温度为 $60^{\circ}\text{C}$ 。电解的工艺条件为:电流密度为 $200\text{A}/\text{m}^2$ 、通电时间为12h。得到表2中编号为3-1的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0003%、Zn的质量百分含量为0.0007%。

[0041] 空白组:

[0042] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为19cm,阴极液与阳极液均采用不加氧化剂的镍电解液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持2cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为 $9\text{L}/\text{min}/\text{m}^3$ ;隔膜袋中的温度为 $60^\circ\text{C}$ 。电解的工艺条件为:电流密度为 $200\text{A}/\text{m}^2$ 、通电时间为12h。得到表2中编号为3-2的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0007%、Zn的质量百分含量为0.00014%。

[0043] 所述镍电解液 $\text{pH}=5.0$ ,溶液组成见表1。

[0044] 实施例4

[0045] 氧化组:

[0046] 将体积比为1:0.0005的镍电解液与氧化剂次氯酸钠(有效氯浓度6%)混合后搅拌15min,得到混合液。

[0047] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为19cm,阳极液为不加氧化剂的镍电解液,阴极液为混合液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持3cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为 $10\text{L}/\text{min}/\text{m}^3$ ;隔膜袋中的温度为 $65^\circ\text{C}$ 。电解的工艺条件为:电流密度为 $220\text{A}/\text{m}^2$ 、通电时间为16h。得到表2中编号为4-1的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0003%、Zn的质量百分含量为0.0005%。

[0048] 空白组:

[0049] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为19cm,阴极液与阳极液均采用不加氧化剂的镍电解液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持3cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为 $10\text{L}/\text{min}/\text{m}^3$ ;隔膜袋中的温度为 $65^\circ\text{C}$ 。电解的工艺条件为:电流密度为 $220\text{A}/\text{m}^2$ 、通电时间为16h。得到表2中编号为4-2的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0008%、Zn的质量百分含量为0.00014%。

[0050] 所述镍电解液 $\text{pH}=5.0$ ,溶液组成见表1。

[0051] 实施例5

[0052] 氧化组:

[0053] 将体积比为1:0.00025的镍电解液与过氧化氢(有效浓度为30%)混合后搅拌10min,得到混合液。

[0054] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为19cm,阳极液为不加氧化剂的镍电解液,阴极液为混合液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持3cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为 $10\text{L}/\text{min}/\text{m}^3$ ;隔膜袋中的温度为 $70^\circ\text{C}$ 。电解的工艺条件为:电流密度为 $200\text{A}/\text{m}^2$ 、通电时间为16h。得到表2中编号为5-1的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0004%、Zn的质量百分含量为0.0008%。

[0055] 空白组:

[0056] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为19cm,阴极液与阳极液均采用不加氧化剂的镍电解液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极

液与阳极液保持3cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为10L/min/m<sup>3</sup>;隔膜袋中的温度为70℃。电解的工艺条件为:电流密度为200A/m<sup>2</sup>、通电时间为16h。得到表2中编号为5-2的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0009%、Zn的质量百分含量为0.00012%。

[0057] 所述镍电解液pH=5.0,溶液组成见表1。

[0058] 实施例6

[0059] 氧化组:

[0060] 将体积比为1:0.0005的镍电解液与过氧化氢(有效浓度为30%)混合后搅拌15min,得到混合液。

[0061] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为20cm,阳极液为不加氧化剂的镍电解液,阴极液为混合液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持4cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为11L/min/m<sup>3</sup>;隔膜袋中的温度为70℃。电解的工艺条件为:电流密度为230A/m<sup>2</sup>、通电时间为16h。得到表2中编号为6-1的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0004%、Zn的质量百分含量为0.0006%。

[0062] 空白组:

[0063] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为20cm,阴极液与阳极液均采用不加氧化剂的镍电解液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持4cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为11L/min/m<sup>3</sup>;隔膜袋中的温度为70℃。电解的工艺条件为:电流密度为230A/m<sup>2</sup>、通电时间为16h。得到表2中编号为6-2的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0008%、Zn的质量百分含量为0.00014%。

[0064] 所述镍电解液pH=5.0,溶液组成见表1。

[0065] 实施例7

[0066] 氧化组:

[0067] 将体积比为1:0.001的镍电解液与过氧化氢(有效浓度为30%)混合后搅拌20min,得到混合液。

[0068] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为20cm,阳极液为不加氧化剂的镍电解液,阴极液为混合液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持4cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为12L/min/m<sup>3</sup>;隔膜袋中的温度为80℃。电解的工艺条件为:电流密度为250A/m<sup>2</sup>、通电时间为48h。得到表2中编号为7-1的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0005%、Zn的质量百分含量为0.0005%。

[0069] 空白组:

[0070] 以钛板为阴极、高冰镍板为阳极进行电解,同极间距为20cm,阴极液与阳极液均采用不加氧化剂的镍电解液,将阴极板放入装有混合液的涤棉帆布袋制成的隔膜袋中,阴极液与阳极液保持4cm的液位差。隔膜袋中的混合液进行循环,循环量为12L/min/m<sup>3</sup>;隔膜袋中的温度为80℃。电解的工艺条件为:电流密度为250A/m<sup>2</sup>、通电时间为48h。得到表2中编号为7-2的电镍样品。电镍样品中Pb的质量百分含量为0.0009%、Zn的质量百分含量为

0.00015%。

[0071] 所述镍电解液pH=5.0,溶液组成见表1。

[0072] 表2实施例1~7电镍样品中铅、锌质量百分含量

[0073]	样品编号	Pb 含量 (%)	Zn 含量 (%)
	1-1	0.0005	0.0008
	1-2	0.0008	0.0014
	2-1	0.0004	0.0007
	2-2	0.0008	0.00015
[0074]	3-1	0.0003	0.0007
	3-2	0.0007	0.00014
	4-1	0.0003	0.0005
	4-2	0.0008	0.00014
	5-1	0.0004	0.0008
	5-2	0.0009	0.00012
	6-1	0.0004	0.0006
	6-2	0.0008	0.00014
	7-1	0.0005	0.0005
	7-2	0.0009	0.00015