doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.08.015

废触媒浸出液中铁镍合金的电沉积

冯振武[1],路殿坤[1],邹小平[1,2],谢锋[1],符岩[1]

(1.东北大学 冶金学院,沈阳 110819;
2.矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:以人造金刚石废触媒的硫酸浸出液为基础,采用 $L_{16}(4^5)$ 正交试验方案,在 1 200 C 恒定通电量下,进行直流静态电解沉积 Fe-Ni 合金,研究了各工艺参数对电沉积电流效率、镀层镍质量分数,以及 Ni、Fe 析出的分电流密度的影响规律,并以电流效率为主要指标优化得出最优工艺参数。结果表明,对电流效率影响因素由大到小的顺序为镀液 pH>电流密度>温度>糖精钠浓度>硫脲浓度。最优工艺参数为平均电流密度 500 A/m^2、温度 45 ℃、pH=3.55、糖精钠浓度 3 g/L、硫脲浓度 0.15 g/L。最优条件验证试验结果表明了正交试验结果的可靠性。

关键词:废触媒;电沉积;铁镍合金;电流效率;分电流密度

中图分类号:TF803.2 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2022)08-0092-06

Electrodeposition of Fe-Ni Alloy in Waste Catalyst Leaching Solution

FENG Zhen-wu[1], LU Dian-kun[1], ZOU Xiao-ping[1,2], XIE Feng[1], FU Yan[1]

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Based on sulfuric acid leaching solution of spent synthetic diamond catalyst, the DC static electrolytic deposition of Fe-Ni alloy was carried out under 1 200 C constant charge by using $L_{16}(4^5)$ orthogonal experimental scheme. Effects of process parameters on electrodeposition current efficiency, nickel mass fraction and partial current density of Ni and Fe precipitation were studied, and the optimal process parameters were obtained by taking current efficiency as the main index. The results show that the order of influencing factors on current efficiency is pH value > current density > temperature > saccharin sodium concentration > thiourea concentration. The optimum process parameters include average current density of 500 A/m^2, temperature of 45 ℃, pH value of 3.55, sodium saccharin concentration of 3 g/L, and thiourea concentration of 0.15 g/L. The results of optimal conditions verify the reliability of orthogonal test result.

Key words: spent catalyst; electrodeposition; Fe-Ni alloy; current efficiency; partial current density

铁镍合金在机械、磁性材料、防腐防护装饰材料等领域表现出了优异的性能,其性能还可以通过向铁镍基体中引入非均匀颗粒(如碳化硅、氧化铝、二氧化锆和氮化硅)进一步提高[1-2]。铁镍合金的电沉积因为流程简单且经济高效的特点而受到广泛关注。金刚石合成行业普遍使用粉状镍铁触媒进行金

收稿日期:2022-04-11
基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1909704)
作者简介:冯振武(1996-),男,硕士研究生;**通信作者**:谢锋(1970-),男,教授,博士生导师

刚石合成[3-5]，而在触媒的回收过程中，多采用盐酸体系装袋电解，产出含镍生铁出售。由于触媒溶解与电解沉积在同一装置内进行，导致镍铁合金纯度不足、品级偏低，而且该过程劳动强度大、污染腐蚀情况较严重。如果先将合成金刚石后的镍铁催化剂采用常规的酸浸，再对浸出液进行电解沉积生产镍铁合金，就会避免以上弊端，更便于电解镍铁产物品质的提升，有可能应用于触媒浸出液在镍铁合金镀膜行业，有利于触媒的回收复用或增值利用。

在镍铁合金电沉积溶液介质中，氯盐体系[6-8]、硫酸盐体系[6,9]、氟硼酸盐体系[10-11]和氨基磺酸盐体系[12-13]的铁镍合金电沉积已经被探索和报道。这几种体系都有各自的特点。在氯盐体系中，85 ℃电沉积条件下可以制得高韧性合金箔[7]，但也会导致大量酸雾产生；在硫酸盐体系中，比较难获得较高的电沉积效率；氟硼酸盐镀液具有成本高、腐蚀性强[2]等缺点，且电沉积后需要处理含氟废液；氨基磺酸会水解，将铁镍合金中引入硫杂质[2]。以上研究结果表明，硫酸盐镀液环境副作用相对较小，是值得推广应用的镀液体系。

然而，铁镍合金的电沉积行为表现出异常共沉积的典型特征，在大多数电镀条件下，电化学活泼性较差的铁优先于镍析出。由于反常电沉积会导致成分均匀合金镀层的精确控制变得困难，而铁镍合金的磁性能又因成分的不同而发生很大变化，因此关于铁镍合金异常共沉积机理的研究很多。到目前为止，已经提出了氢氧化物抑制机制和数学模型[14-15]来解释铁和镍的异常共沉积现象。氢氧化物抑制机制解释了 $Fe(OH)_2$优先形成并吸附在阴极上，从而抑制了活泼性较好的镍的沉积[14]；数学模型是基于 $FeOH^+$ 和 $NiOH^+$ 解离常数的巨大差异[15]。

目前电沉积铁镍合金的应用研究主要集中在通过控制不同工艺参数来提高镀液稳定性，进而制备具有良好性能的铁镍合金箔。已发表的文章多集中在主盐浓度、电流密度、溶液温度等单个因素对铁镍合金镀层性能的研究上[16-17]，对于稳定的镀液组成条件下添加剂、电流密度、温度等多种因素对镀层组成的综合影响规律报道相对较少[18-19]。以上研究主要服务于表面电镀涂饰行业，尽管获得均匀致密的镀层对于用废触媒回收 Fe-Ni 合金的厂家来说也是希望的结果，而且对于将废触媒浸出液用于电镀的增值利用十分重要，但它不是主要问题。废触媒回收 Fe-Ni 合金的厂家更关注电解沉积过程的高效性和 Fe-Ni 合金产品质量的稳定性。为实现这一目的，更加关注的是合金电镀的总电流效率和合金成分的偏析问题。解决这一关切的关键是要掌握电沉积条件对电流效率和用于 Ni、Fe 析出的分电流密度。

以往电镀行业研究主要集中在电解沉积镀层成分和镀层质量的变化。但是关于电解沉积条件对电流效率和合金组成影响的研究却鲜见报道。因此，研究各种因素对电流效率和 Ni、Fe 析出分电流密度的影响，对于人造金刚石废触媒电解回收 Fe-Ni 合金的过程效率和合金成分的均匀性都具有重要的意义，同时对废触媒浸出液在电镀行业的增值利用也具有一定的前瞻性。因此，本文以某金刚石厂家废触媒浸出液作为基础镀液进行电解沉积试验，考查电解沉积温度、pH、电流密度、糖精钠浓度、硫脲浓度对电流效率和 Ni、Fe 的分电流密度的综合影响。

1　试验

1.1　原料及电沉积试验方案

试验镀液以合成钻石的废催化剂硫酸浸出液为基础，加入添加剂糖精钠与硫脲配制而成。硫脲为分析纯，糖精钠为食用级。电解液的基本组成为(g/L)：Fe^{2+} 50.50、Ni^{2+} 21.64、糖精钠 1～4、硫脲 0.05～0.2。镀液温度控制在 45～75 ℃，pH 控制在 2.05～3.55。采用 5 因子 4 水平的 $L_{16}(4^5)$正交试验方案，因子水平设计见表 1。

表 1　正交试验因子水平

Table 1　Orthogonal test factor level

水平	A—电流密度/($A \cdot m^{-2}$)	B—温度/℃	C—糖精钠/($g \cdot L^{-1}$)	D—硫脲/($g \cdot L^{-1}$)	E—pH
1	200	45	1	0.05	2.05
2	300	55	2	0.10	2.55
3	400	65	3	0.15	3.05
4	500	75	4	0.20	3.55

1.2　试验方法

以 1 mm 厚纯铅板为阳极，1 mm 铜片为阴极，采用 MESTEK DP605B(深圳迈斯泰克电子有限公司)直流稳压电源供电。在 1 200 C 恒定通电量下

电解沉积。根据阴极增重量确定Fe-Ni合金沉积的电流效率。采用重铬酸钾滴定法测定电沉积前后溶液中铁浓度,据此确定Fe在阴极的沉积量,进而根据铁的电化当量算出沉积Fe所占的电流密度;用阴极增重量减去Fe沉积量作为Ni在阴极的沉积量,进而利用Ni的电化当量计算Ni在阴极沉积所占的电流密度。具体试验操作步骤如下:

1)将裁剪好的薄铜片先用10%的NaOH浸泡除油,再依次使用400、600、800目的水磨砂纸打磨抛光,然后用15%的盐酸溶液进行表面活化,将非工作面用绝缘胶带覆盖,露出2 cm×5 cm的工作面,用千分之一电子天平称重,用作阴极。

2)取185 mL浸出液倒入250 mL烧杯中,依次加入糖精钠、硫脲,并搅拌至完全溶解使镀液均匀。利用雷磁pH-S 3C酸度计监测并通过硫酸精确调整pH。将配制好的溶液放置在超级恒温水浴锅内,加热至所需温度并保持恒温,插入极板连接电路开始电沉积。

3)电沉积结束后,将阴极铜片从镀液中取出,用去离子水冲洗表面镀层,用凉风将镀层表面吹干,再用吸水纸将镀层表面彻底吸干后用电子天平称重。

2 试验结果与讨论

2.1 正交试验结果

对正交试验后所得数据进行处理,结果见表2。表2中Fe-Ni合金电沉积的电流效率$\varepsilon_{金}$在10.23%~80.63%,变化范围很大。说明电沉积温度、平均电流密度、pH、糖精钠、硫脲五个因素对Fe-Ni合金电解沉积的电流效率均有显著影响。而阴极Ni含量波动范围为22.11%~34.60%,与电流效率相比,其波动范围相对小一些。阴极析出物中Ni含量平均值为28.57%,其余析出物全部按照Fe计算时,析出物中Fe/Ni=2.50。而镀液中Fe/Ni=2.33,析出物与镀液组分间的差异不是很大,Fe优先析出的趋势并不十分显著。因此该镀液析出物中Ni含量的稳定性具有一定程度的保障。

表2 电沉积正交试验结果

Table 2 Orthogonal experimental results of electrodeposition

序号	试验因子水平					试验结果			
	A	B	C	D	E	$\varepsilon_{金}$/%	Ni/%	D_{Fe}/(A·m^{-2})	D_{Ni}/(A·m^{-2})
1	200	45	1	0.05	2.05	10.23	28.06	14.92	5.53
2	200	55	2	0.10	2.55	5.41	22.11	8.52	2.30
3	200	65	3	0.15	3.05	56.74	30.63	79.91	33.56
4	200	75	4	0.20	3.55	56.06	34.60	74.58	37.54
5	300	45	2	0.15	3.55	79.78	28.90	172.60	66.75
6	300	55	1	0.20	3.05	39.45	29.46	84.70	33.66
7	300	65	4	0.05	2.55	39.15	30.73	82.58	34.86
8	300	75	3	0.10	2.05	16.76	27.93	36.73	13.55
9	400	45	3	0.20	2.55	49.43	27.70	144.90	52.83
10	400	55	4	0.15	2.05	13.07	27.61	38.36	13.92
11	400	65	1	0.10	3.55	79.54	27.95	232.36	85.78
12	400	75	2	0.05	3.05	64.43	29.67	183.88	73.83
13	500	45	4	0.10	3.05	78.41	27.61	287.67	104.39
14	500	55	3	0.05	3.55	80.63	29.00	290.33	112.82
15	500	65	2	0.20	2.05	27.28	27.11	100.74	35.66
16	500	75	1	0.15	2.55	45.73	28.12	166.61	62.03

2.2 Fe-Ni合金沉积电流效率和Ni含量的极差分析

电流效率与镀层Ni含量的极差分析结果见表3、图1和图2。在Fe-Ni合金电解沉积电流效率方面,由表3可知,各因素对电流效率影响的大小顺序为:pH>电流密度>温度>糖精钠浓度>硫脲浓度。其中pH是总电流效率的主要影响因素,其极差高达57.167,而排在第2位的电流密度其极差只有25.902。而且从图1可以看出,电流效率随pH升高而升高,这反映出在较低pH条件下存在强烈析氢效应。此外,总电流效率随着电流密度的提高而升高,也反映出金属沉积所占电流密度的份额在高电流密度下更有优势。这与电位为负值的活泼金属的电解沉积电流效率随电流密度变化的规律相吻合。温度、糖精钠和硫脲对Fe-Ni合金沉积电流效率影响的极差分别为19.822、7.152和5.775,这三

个因素对电流效率变化的影响较小而且缺乏规律。因此以电流效率为指标来说，最优电沉积条件组合为：电流密度 500 A/m²、温度 45 ℃、糖精钠浓度 3 g/L、硫脲浓度 0.15 g/L、pH=3.55。

表3　合金沉积电流效率与镀层Ni含量的极差分析

Table 3　Range analysis of alloy deposition current efficiency and Ni content in coatings

名称	电流效率/%					镀层镍含量/%				
	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
K_1	32.110	54.462	43.738	48.610	16.835	28.850	28.077	28.408	29.375	27.687
K_2	43.785	34.640	44.225	45.030	34.930	29.265	27.055	26.958	26.400	27.175
K_3	51.618	50.678	50.890	48.830	59.758	28.233	29.115	28.825	28.825	29.343
K_4	58.012	45.745	46.672	43.055	74.002	27.960	30.080	30.147	29.728	30.113
R	25.902	19.822	7.152	5.775	57.167	1.305	3.025	3.189	3.328	2.938

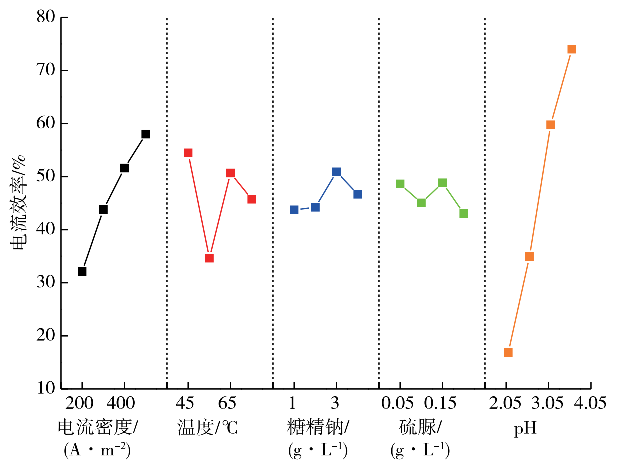

图1　各因素对Fe-Ni合金电沉积电流效率的影响

Fig. 1　Effects of various factors on current efficiency of Fe-Ni alloy electrodeposition

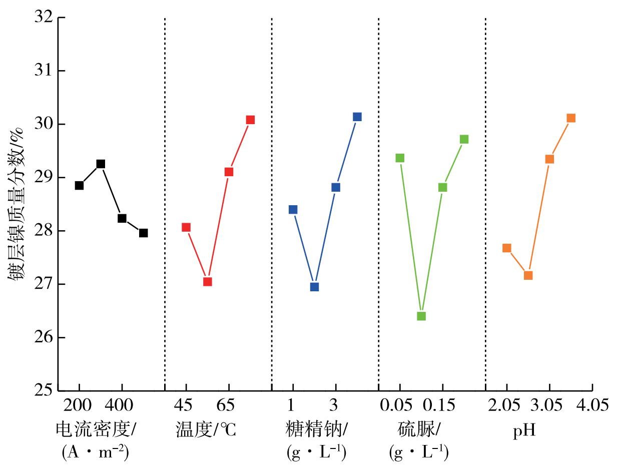

图2　各因素对镀层镍质量分数的影响

Fig. 2　Effects of various factors on nickel mass fraction of coating

从Fe-Ni合金中Ni含量的变化方面来看，由表3可知，各因素对镀层中镍质量分数的影响顺序大小为：硫脲浓度>糖精钠浓度>温度>pH>电流密度。其中电流密度对阴极Ni含量的影响最低，其极差只有1.305。而且从图2可以看出，Ni含量随着电流密度的升高而略有降低，这可能是较高电流密度下阴极附近Ni^{2+}浓度的贫化造成的。温度、糖精钠浓度、硫脲浓度和pH这四个因素对阴极析出物中Ni含量影响的极差均在2.938～3.328，而且它们对Ni含量变化的影响规律也几乎一致，均呈先下降后升高的趋势。

2.3　合金沉积过程Fe-Ni分电流密度的极差分析

Fe、Ni分电流密度的进行极差分析结果见表4、图3和图4。由表4可以看出，各因素对Fe、Ni分电流密度影响的大小顺序是一致的：电流密度>pH>温度>硫脲浓度>糖精钠浓度。而且pH和总电流密度是影响Fe、Ni分电流密度的绝对主要因素，二者对Fe、Ni分电流密度的影响几乎相同。

对比图3和图4会发现，电流密度、温度、糖精钠浓度、硫脲浓度和pH对Fe、Ni分电流密度影响的趋势几乎完全相似。对于pH和总电流密度这两个绝对主要因素来说，Fe、Ni分电流密度都是随着pH和总电流密度的升高而升高。此外，Fe、Ni分电流密度随着硫脲添加量的提高而呈下降趋势，显示出硫脲对Fe、Ni的析出具有一定的阴极极化作用。温度和糖精钠对Fe、Ni分电流密度的影响缺乏规律。从追求最大的Fe、Ni分电流密度的角度来看，最佳的电沉积条件为：温度45 ℃、糖精钠浓度3 g/L、硫脲浓度0.05 g/L、pH=3.05。这与追求最大总电流效率的最佳组合条件几乎一致。

表 4　Fe、Ni 分电流密度的极差分析

Table 4　Range analysis of Fe and Ni current densities

名称	铁电流密度/(A·m^{-2})					镍电流密度/(A·m^{-2})				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
K_1	44.480	155.022	124.658	142.938	47.690	19.733	57.385	46.750	56.760	17.175
K_2	94.150	105.487	116.445	141.320	100.653	37.215	40.685	44.645	51.515	38.015
K_3	149.885	123.908	137.977	114.370	159.040	56.590	47.475	53.190	44.075	61.360
K_4	211.348	115.450	120.807	101.230	192.478	78.735	46.747	47.688	39.922	75.722
R	166.868	49.535	21.532	41.708	144.788	59.002	16.700	8.545	16.838	58.547

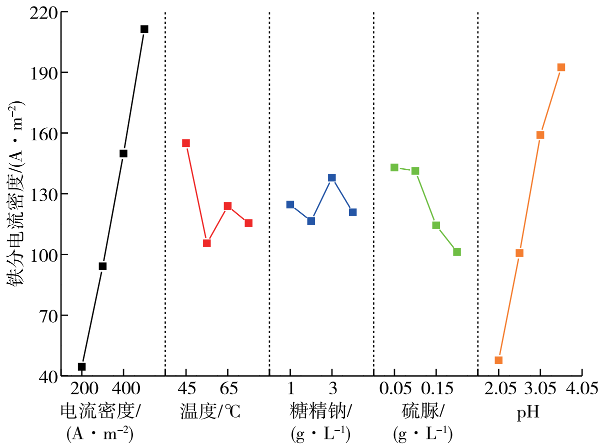

图 3　各因素对铁分电流密度的影响

Fig. 3　Effects of various factors on iron current density

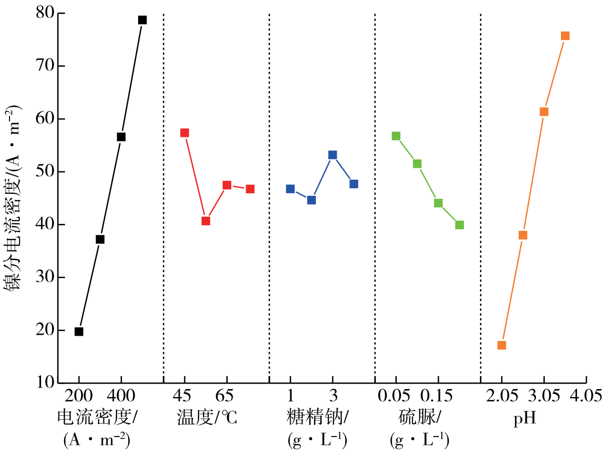

图 4　各因素对镍分电流密度影响关系图

Fig. 4　Effects of various factors on current density of nickel

2.4　Fe-Ni 合金电沉积最佳条件的验证试验

根据对电流效率极差分析确定的最优电沉积试验条件：平均电流密度 500 A/m^2、温度 45 ℃、pH=3.55、糖精钠浓度 3 g/L、硫脲浓度 0.15 g/L。在此条件下进行电沉积验证试验。验证试验结果表明，阴极析出 Fe-Ni 合金的电流效率为 81.80%，Ni、Fe 析出分电流密度分别为 295.66 和 113.23 A/m^2。这一结果优于所有 16 个正交试验指标，验证了试验工作的可靠性。此外，由图 5 所示的阴极外观形貌照片可见，在最优条件下电沉积制备的试样表面比较均匀致密，无裂纹和明显缺陷，为人造金刚石废触媒应用硫酸浸出—电解沉积工艺回收的可行性奠定了初步基础。

图 5　验证性试验阴极沉积物表观照片

Fig. 5　Appearance photo of cathode deposits in confirmatory experiment

3　结论

1)各因素对 Fe-Ni 合金电解沉积电流效率的影响顺序为：pH＞电流密度＞温度＞糖精钠浓度＞硫脲浓度，对电流效率起决定性作用的是 pH。各因素对阴极镀层中镍质量分数的影响顺序大小为：硫脲浓度＞糖精钠浓度＞温度＞pH＞电流密度。

2)较高的 pH 和电流密度有利于提高电流效率和 Fe、Ni 的分电流密度。从正交试验以最大电流效率为指标优化出的最佳工艺参数为：平均电流密度 500 A/m^2、温度 45 ℃、pH=3.55、糖精钠浓度 3 g/L、硫脲浓度 0.15 g/L。

3)最优条件下验证试验电流效率达到 81.80%，且可以得到表面平整、光滑的 Fe-Ni 合金析出物。

参考文献

[1] KANNAN C, RAMANUJAM R. Effectiveness evaluation of molten salt processing and ultrasonic cavitation techniques during the production of aluminium based hybrid nanocomposites: An experimental investigation[J]. Journal of Alloys and Compounds,2018,751:183-193.

[2] TORABINEJAD V, ALIOFKHAZRAEI M, ASSAREH S,et al. Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites,and nano coatings:A review[J]. Journal of Alloys and Compounds,2017,691:841-859.

[3] 赵文东,徐骏,宋月清.人造金刚石用触媒材料的发展及催化机理[J].超硬材料工程,2008,20(5):14-17.
ZHAO W D, XU J, SONG Y Q. Development and catalyzing mechanism of catalyst using for synthetic diamond[J]. Superhard Material Engineering, 2008, 20(5):14-17.

[4] 谭新才,张沪,彭大署.人造金刚石用触媒材料回顾与展望[J].矿冶工程,1995,15(3):65-70.
TAN X C, ZHANG H, PENG D S. Review and prospect of catalyst using for synthetic diamond[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1995, 15(3): 65-70.

[5] 王勇,刘鹏,李木森,等.新型碳源和触媒合成金刚石的研究[J].金刚石与磨料磨具工程,2002(1):14-15,18.
WANG Y,LIU P,LI M S,et al. A new kind of carbon source and catalyst for diamond synthesising[J]. Diamond and Abrassves Engineering,2002(1):14-15,18.

[6] KIELING V C. Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys[J]. Surface and Coatings Technology,1997,96(2/3):135-139.

[7] HARTY S,MCGEOUGH J,TULLOCH R. A review of the electroforming of iron and iron-nickel alloy[J]. Surface Technology,1981,12(1):39-55.

[8] GADAD S,HARRIS T M. Oxygen incorporation during the electrodeposition of Ni,Fe,and Ni-Fe alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society,1998,145(11): 3699-3703.

[9] NAGAYAMA T,YAMAMOTO T,NAKAMURA T. Thermal expansions and mechanical properties of electrodeposited Fe-Ni alloys in the Invar composition range[J]. Electrochimica Acta,2016,205:178-187.

[10] SU C W,WANG E L,ZHANG Y B,et al. $Ni_{1-x}Fe_x$ ($0.1<x<0.75$)alloy foils prepared from a fluorborate bath using electrochemical deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds,2009,474(1/2):190-194.

[11] SU C W,HE F J,JU H,et al. Electrodeposition of Ni, Fe and Ni-Fe alloys on a 316 stainless steel surface in a fluorborate bath [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(26):6257-6263.

[12] GRIMMETT D L,SCHWARTZ M,NOBE K. Pulsed electrodeposition of iron-nickel alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society,1990,137(11):3414-3418.

[13] DAHMS H,CROLL I. The anomalous codeposition of iron-nickel alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society,1965,112(8):771-775.

[14] HESSAMI S,TOBIAS C W. A mathematical model for anomalous codeposition of nickel-iron on a rotating disk electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society,1989,136(12):3611-3615.

[15] 徐承坤,杨中东.电沉积法制备纳米晶材料[J].金属功能材料,1997,4(3):102-105.
XU C K, YANG Z D. Synthesis of nanocrystalline materials by electrodeposition[J]. Metallic Functional Materials,1997,4(3):102-105.

[16] PALUMBO G,DOYLE D M,EL-SHERIK A M,et al. Intercrystalline hydrogen transport in nanocrystalline nickel[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25(3):679-684.

[17] 郑华均,马淳安,赵建权.有机添加剂对电沉积 Fe-Co-Ni 合金的影响[J].电镀与环保,2003,23(1):7-10.
ZHENG H J,MA C A,ZHAO J Q. Effects of organic additives on electrodeposited Fe-Co-Ni alloys[J]. Electroplating and Pollution Control, 2003, 23(1): 7-10.

[18] POPOV B, POPOVA S, YIN K M, et al. Electrodeposition of iron-nickel alloys in the presence of organic additives[J]. Plating and Surface Finishing, 1994,81(3):65-70.