

从盐酸 BiCl_3 溶液中隔膜电积回收铋的研究^{*}

黎元龙, 朱云, 施学金

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:介绍了一种回收铋的清洁湿法冶金新工艺,运用隔膜电积法从盐酸 BiCl_3 溶液中回收铋,并考察了电流密度、温度、 HCl 、 Bi^{3+} 和 NaOH 的浓度对电积的影响。结果表明:在电流密度 150 A/m^2 、温度 $45 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 3.5 mol/L HCl 、 110 g/L Bi^{3+} 、 15 g/L NaOH 的最佳条件下,阳极 NaOH 反应生成 NaClO_3 , Bi^{3+} 在阴极上沉积得到致密金属铋,电流效率最高可达到 98.82% , 阴极铋纯度为 99.80% 。电积后将阳极和阴极电积液返回循环利用,实现了物料的闭路循环。

关键词:隔膜电积;槽电压电流密度;电流效率;铋

中图分类号:TF803.2⁷;TF817 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2014)05-0034-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2014.05.009

Study on Recovery Bismuth by Diaphragm Electrolysis from Hydrochloric BiCl_3 Solution

LI Yuan-long, ZHU Yun, SHI Xue-jin

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: This paper introduces a new clean hydrometallurgy technology of recovery bismuth from hydrochloric BiCl_3 solution by electrodeposition. Effects of current density, solution temperature, concentration of HCl , Bi^{3+} and NaOH parameter on diaphragm were investigated. The experiments results show that, in the optimum conditions of current density 150 A/m^2 , temperature $45 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$, 3.5 mol/L HCl , 110 g/L Bi^{3+} and 15 g/L NaOH . NaOH could transform into NaClO_3 through reaction in anode, bismuth could be obtained in cathode, current efficiency could reach a maximum of 98.82% , and the purity of cathodes bismuth was 99.8% . The electric fluid of anode and cathode could be recycled, and which achieves closed circulation of materials.

Key words: diaphragm electrolysis; cell voltage; current density; current efficiency; bismuth

铋属于一种稀有金属,大都与钨、钼、铅等伴生,只有极少量的铋矿,一般从铅、铜、锡、钨、钼冶炼的副产品中回收金属铋^[1-4]。近年来国内外许多研究人员根据铋矿的品位和组成,围绕富集有价金属、降低生产成本和解决环境污染等问题研究出了多种湿法炼铋工艺^[5-10],但在这些湿法炼铋工艺中都存

在着一些问题,如电流效率较低、酸耗高、水和试剂消耗量较大、废液排放量大、铋回收率低等。目前对铋进行湿法生产时通常采用水解沉铋法,这种方法主要存在酸耗高、水和试剂消耗量大、废水排放量大铋回收率低的缺点。中南大学王继峰^[11]曾用阴离子膜电积辉铋精矿回收铋进行研究,但槽电压和

* 收稿日期:2014-08-23;修回日期:2014-09-18

作者简介:黎元龙(1987-),男,有色金属冶金专业在读硕士研究生。

通讯作者:朱云,教授研究方向为稀有金属冶金,Email:zhuyun202@sina.com。

电耗较高,而采用隔膜电积法回收铋的报道不多,但在铋金属冶炼行业里具有较大的发展前景。

在对盐酸 BiCl₃ 溶液进行直接电积回收铋时发现:电流效率较低,一般在 83% 左右,直流电耗较大;电积时产生的 Cl₂ 不仅对大气造成污染还腐蚀设备,同时还存在着生产过程及操作人员的安全隐患,导致电积无法正常进行。针对直接电积试验中所产生的 Cl₂ 现象,本试验采用隔膜电积法对盐酸 BiCl₃ 溶液进行隔膜电积^[12-14],电积后将电积液返回利用,使整个工艺过程实现了物料的闭路循环。解决了 Cl₂ 产生的危害、废液排放、电流效率较低的问题。

1 试验

1.1 试验原料

本试验原料来自于某厂高铋铅阳极泥,先将阳极泥高压碱性脱 As、Te 而得到高铋渣,高铋渣经过盐酸氧化浸出,浸出后的盐酸 BiCl₃ 溶液含有较高浓度的杂质,必须经过净化除杂才能电积回收铋,净化后的盐酸 BiCl₃ 溶液中含有较高浓度的 Bi³⁺ 离子,杂质离子的浓度较小,对隔膜电积回收铋的影响也较小;原料盐酸 BiCl₃ 溶液中各种离子浓度见表 1。

表 1 溶液中各种离子浓度 /g·L⁻¹

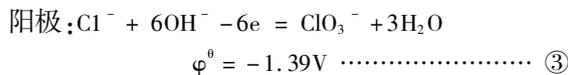
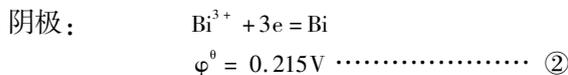
溶液金属元素	Bi	Sb	As	Pb	Cu
净化前	147.93	7.45	1.64	1.73	2.54
净化后	145.35	2.19	0.68	1.52	0.0024

1.2 试验原理

在电积试验中各个反应式的电极电势不同,根据能斯特方程式①式,计算出电积时各个电极反应的电积电势。

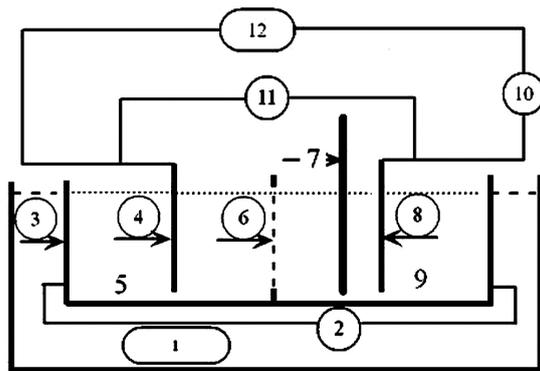
$$\varphi = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \lg \frac{a(\text{还原态})}{b(\text{氧化态})} \dots\dots\dots ①$$

在阴极和阳极主要发生如下反应,反应的电极电势如下所示。



电积试验中阴极发生的主反应为②式生成致密

的金属铋,而阴极溶液中的 Cl⁻ 通过复合离子膜在阳极发生③式生成 NaClO₃,电极电位比 Bi³⁺更负的 Pb²⁺基本不会在阴极沉积,而阴极溶液中 Sb³⁺、Cu²⁺等电极电位与 Bi³⁺的电极电位相接近,电积时与铋同时析出而影响铋的纯度,其设备如图 1 所示。



1. 恒温水浴锅;2. 恒流循环泵;3. 电解槽;4. 碳板阳极;5. NaOH 溶液;6. 复合离子膜;7. 温度计;8. 铜板阴极;9. 盐酸 BiCl₃ 溶液;10. 电流表;11. 电压表;12. 直流稳压电源

图 1 隔膜电积设备示意图

1.3 试验方法

在电积试验中所用的隔膜为全氟羧酸/磺酸复合离子膜,以石墨板为阳极,有效面积为 50 mm × 70 mm 的平整光滑铜板为阴极,对盐酸 BiCl₃ 溶液采用双槽隔膜电积。分别在阳极室和阴极室中分别加入 700 mL 的 NaOH 溶液和盐酸 BiCl₃ 溶液,电积液通过恒流循环泵以 60 mL/min 的流量循环,采用下进上出的循环方式,电积时间 10 h,异极距 50 mm。在电积试验后,将电积前和电积后的溶液以及阴极沉积的金属铋取样分析,得到电积盐酸 BiCl₃ 溶液的最佳工艺条件。

2 结果与讨论

2.1 Bi³⁺ 浓度对电积的影响

在电流密度 150 A/m²、30 g/L NaCl、4 mol/L HCl、15 g/L NaOH、温度 25 °C 的条件下,考察电积液中 Bi³⁺ 浓度对电积的影响,结果见表 2。

从表 2 中可以看出,随着 Bi³⁺ 浓度从 50g/L 增大到 150 g/L 时,槽电压由 247 V 减小到 2.01 V,电流效率由 83.40% 增大到 97.90%,故计算出电能的直流电耗从 1 139.09kW · h · t_{Bi}⁻¹ 降低到 789.66

$\text{kW} \cdot \text{h} \cdot t_{\text{Bi}}^{-1}$, 阴极铋纯度从 98.34% 逐渐增大到 99.82%。

表 2 Bi^{3+} 浓度对电积的影响

Bi^{3+} 浓度 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	电流效率/%	铋纯度/%	槽电压/V	电能能耗 / $\text{kW} \cdot \text{h}$
50	83.4	98.34	2.47	1 139.09
70	93.1	99.01	2.31	954.31
90	97.1	99.43	2.17	859.54
110	97.4	99.74	2.10	829.26
130	97.7	99.79	2.05	807.02
150	97.9	99.82	2.01	789.66

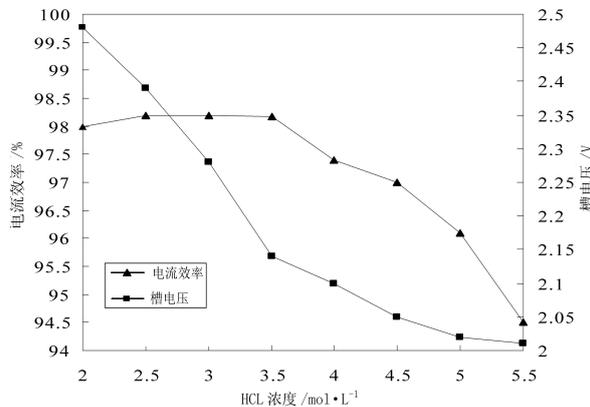


图 3 HCl 浓度对电流效率、槽电压的影响

从上述可知:随着 Bi^{3+} 浓度的增高,槽电压和电能能耗减小,电流效率和阴极铋纯度逐渐增大。在电积试验后检测发现 Bi^{3+} 浓度小于 65 g/L 时,复合离子膜在电积过程中会发生起泡现象,而 Bi^{3+} 浓度小于 60 g/L 时,在阴极板上只能获得海绵铋且膜发生起泡现象严重,如图 2 所示,故要求在工业生产铋时溶液中 Bi^{3+} 浓度不能低于 65 g/L。当 Bi^{3+} 浓度为 110 g/L 时,阴极铋的纯度达到 99.74%,电流效率为 97.40%,此时电流效率与阴极铋的纯度都达到一个较高值,若再继续增大 Bi^{3+} 浓度对电积影响不明显,同时也对制造电积液带来困难。综合上述试验结果,阴极电积液中 Bi^{3+} 浓度应选取为 110 g/L 较适宜。

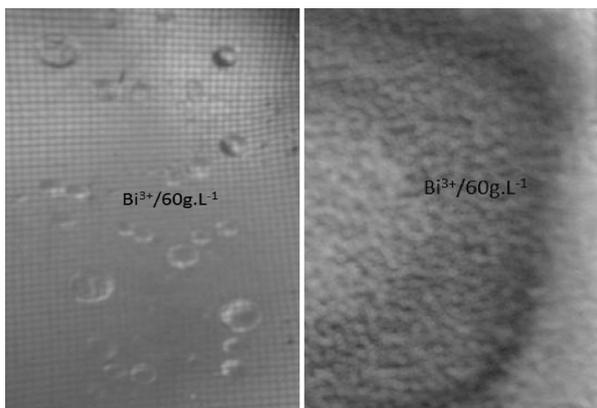


图 2 $\text{Bi}^{3+}/60\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对复合离子膜、阴极铋的影响

2.2 HCl 浓度对电积的影响

电流密度为 $150 \text{ A}/\text{m}^2$ 、110 g/L Bi^{3+} 、30 g/L NaCl、25 g/L NaOH、温度 25℃, HCl 浓度在 2 ~ 5.5 mol/L 之间进行试验,考察了 HCl 浓度对槽电压、电流效率的影响,如图 3 所示。

在电积试验中发现,当 HCl 浓度在小于 3 mol/L 时,复合离子膜发生起泡现象而影响电积, HCl 浓度越小,隔膜起泡现象越严重且槽电压也越高,当膜严重损坏时停止电积。由图 3 可以看出,槽电压随着 HCl 浓度的增大而下降, HCl 浓度为 3.5 mol/L 时,槽电压为 2.1 V,电流效率为 98.20%;当 HCl 浓度大于 3.5 mol/L 以后,电流效率随着 HCl 浓度的增大而减小,阴极金属铋的纯度也下降,当 HCl 浓度过高时在阴极铜板上生成海绵铋。因 H_2 在铜电极上的析出电势为 $\varphi = -0.548 + 0.0592 \lg[\text{H}^+]$, 铋的沉积电势 $\varphi = 0.215 + 0.01975 \lg[\text{Bi}^{3+}]$, 阴极溶液中的 Bi^{3+} 浓度较低而 H^+ 浓度较高时,两者的电势就相差越小,当 HCl 浓度为 5 mol/L, H_2 析出电势为 -0.5066 V, Bi^{3+} 浓度为 0.29 mol/L 时,铋沉积电势为 0.2043 V,也就是说当两者电势相差 0.711 V 左右时,电积时在阴极板上就会产生 H_2 , 使阴极铋变得疏松或生成海绵铋, 顾阴极电积液中 HCl 的浓度应选择为 3.5 mol/L 左右较为适宜。

2.3 NaOH 对电积的影响

电流密度为 $150 \text{ A}/\text{m}^2$ 、3.5 mol/L HCl、110 g/L Bi^{3+} 、30 g/L NaCl、温度 25℃, NaOH 的浓度在 5 ~ 30 g/L 之间进行电积试验,考察 NaOH 对电流效率、槽电压、氯酸钠浓度的影响,得到 NaOH 浓度对电积的影响如表 3 所示。

由表 3 中可以看出,随着 NaOH 浓度的增大,电流效率逐渐增大,而 NaOH 的转化率逐渐降低。在 NaOH 浓度小于 10 g/L 时,NaOH 几乎全部转换为 NaClO_3 ,但是在电积过程中的槽电压较大、电流效率低,在电积结束后复合离子膜发生起泡现象较为严重,且在阳极有 Cl_2 产生对电积设备造成腐蚀。当

NaOH 浓度增大到 15 g/L 时,阴极铋的电流效率为 98.1%,大约有 86.7% 的 NaOH 转化为 NaClO₃,阳极无 Cl₂ 生成,复合离子膜无起泡现象;当阳极电积液中 NaClO₃ 的浓度较低,给分离 NaClO₃ 和 NaOH 带来困难,物料就不能循环利用造成了大量的废液排放,使整个工艺的成本增加。电积过程中 NaOH 浓度不得小于 2 g/L,若 NaOH 浓度小于 2 g/L 时,阴极 Cl⁻ 就会透过离子膜生成 Cl₂,复合离子膜受到损坏而影响电积。综合以上试验结果,电积液 NaOH 浓度应选取 15 g/L 较适宜。

表3 NaOH 浓度对电积的影响

NaOH 浓度 /g·L ⁻¹	电流效率/%	NaOH 转化率/%	槽电压/V	电能能耗 /kW·h
5	88.65	100	2.48	1 075.97
10	94.50	100	2.37	964.59
15	98.10	86.7	2.28	893.91
20	98.17	65	2.20	861.93
25	98.20	52	2.14	838.16
30	98.30	43.3	2.09	817.75

2.4 电流密度对电积的影响

控制阴极 3.5 mol/L HCl、110 g/L Bi³⁺、30 g/L NaCl、阳极 15 g/L NaOH,电积温度 25 °C,主要考察电流密度对电流效率、阴极铋纯度和槽电压的影响见表 4。

表4 电流密度对电积的影响

电流密度 /A·m ⁻²	电流效率/%	铋纯度/%	槽电压/V	电能能耗 /kW·h
100	96.9	99.78	2.07	821.62
120	97.5	99.76	2.17	856
150	98.2	99.79	2.28	893
180	98	99.74	2.32	910.52
210	97.85	99.11	2.47	970.87
240	97.1	98.84	2.56	1 014.02

电积试验中实际电压为 $E_{(分解)} = E_{(理论)} + E_{(不可逆)} + IR$,由表 4 可以看出,电积过程中电流密度从 100 A/m² 增大到 240 A/m² 时,槽电压从 2.07 V 增大到 2.56 V,而电流效率出现先增大后减小的现象,直流电耗不断增大。当电流密度为 150~180 A/m² 时,电流效率可达到 98.2%,此时阴极铋的纯度为 99.79%,槽电压变化平缓, $E_{(不可逆)}$ 基本达到最大值,当电流密度再继续增大时,电流明显增

大,电流变大而引起欧姆电压降增大,随之槽电压增高。电流密度增大到 210 A/m² 以后,电流效率明显下降,同时槽电压也较高,槽电压随着电流密度的增大而增大,电积过程的槽电压就越不稳定,对复合离子膜的冲击力就越大,就有可能发生复合离子膜起泡现象而使电流效率降低,经过以上分析,电流密度为 150 A/m² 最优。

2.5 温度对电积的影响

电流密度为 150 A/m²、3.5 mol/L HCl、110 g/L Bi³⁺、30 g/L NaCl、25 g/L NaOH,控制电积温度变化在 25~75 °C 之间进行电积试验。由能斯特方程可知,温度的变化会对各个反应的电积电势造成影响,使得部分杂质在阴极析出,从而影响主金属在阴极沉积过程的纯度,得到温度对电积的影响见表 5。

表5 温度对电积的影响

温度 /°C	电流效率/%	铋纯度/%	槽电压/V	电能能耗 /kW·h
25	98.2	99.79	2.28	893
35	98.4	99.72	2.19	856
45	98.7	99.58	2.10	818.33
55	98.8	99.43	2.05	798.04
65	98.17	98.82	2.03	795.32
75	97.44	98.53	2.05	809.18

因每一种离子膜都有一个最适宜的电积温度范围,由表 5 可以看出,电积试验温度从 25 °C 升高到 75 °C 时,槽电压基本上呈下降趋势,最小达到 2.03 V,阴极铋的纯度从 99.79% 下降为 98.53%。在电积温度从 25 °C 增大到 55 °C 过程中,电流效率随着温度的升高而增大,在 45~55 °C 时电流效率最大,可达到 98.8%,在电积液温度为 55 °C 时,槽电压仅为 2.05 V,此时阴极铋的纯度为 99.43%,阴极铋的纯度约有下降。继续升高电积液温度,电流效率和阴极铋纯度都显著减小,当电积温度为 75 °C 时,电积一段时间后复合离子膜发生严重的起泡现象,电积无法正常进行而停止电积试验。在整个电积试验中,随着电积温度增高,阴极溶液中 HCl 的挥发越严重,给电积带来了不便同时也造成了环境的污染。综上所述应选择电积温度在 45~55 °C。

2.6 综合试验

试验条件:电流密度 150 A/m²、异极距 50 mm、

电积时间 10 h、电积液循环量 60 mL/min、电积液温度 50 °C、3.5 mol/L HCl、110 g/L Bi^{3+} 、30 g/L NaCl、15 g/L NaOH。得到电积过程的电流效率为 98.74%、阴极铋的纯度为 99.52%、槽电压 2.07 V、直流电能耗 806.32 $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot t_{\text{Bi}}^{-1}$ ，在整个电积过程中铋的回收率为 96.8%。

3 结论

通过对盐酸 BiCl_3 溶液进行隔膜电积回收铋的研究,可以得出以下结论:

(1) 采用隔膜法电积盐酸 BiCl_3 溶液消除了无膜电积时 Cl_2 的产生,改善了电积工作环境,减小对环境的污染。使电流效率从 83% 左右上升到 98% 以上,其阴极铋的纯度可达 99.80% 左右。

(2) 确定了隔膜电积试验的最佳工艺条件:电流密度 150 A/m^2 、温度 45 ~ 55 °C、3.5 mol/L HCl、110 g/L Bi^{3+} 、30 g/L NaCl、15 g/L NaOH,电积时的槽电压由原来 2.5 V 下降为 2.05 V 左右,生产一吨金属铋的直流电耗大约为 800 $\text{kW} \cdot \text{h}$ 左右。

(3) 在隔膜电积试验中为了保证复合离子膜的使用寿命,要求电积时阴极液中 3 mol/L $< [\text{HCl}] \leq 3.5 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{Bi}^{3+}] > 65 \text{ g/L}$ 、 $[\text{NaOH}] > 2 \text{ g/L}$ 。在电积试验完成后,将阳极溶液中的 NaOH 和 NaClO_3 进行分离返回循环利用,减小对环境的污染。

参考文献:

- [1] 任柏峰. 我国铋工业发展现状及对策[J]. 世界有色金属, 1999 (11): 10 - 13.
- [2] 张华锋. 铋的生产及市场分析[J]. 云南冶金, 1996 (3): 55.
- [3] 江涛宏. 以铋代铅前景广阔[J]. 中国铅锌锡锑, 2005

(23): 45.

- [4] Funshuo K, Objebuoboh. Bismuth - production, properties and applications [J]. JOM, 1992 (4): 46 - 49.
- [5] Ali K A, Vanjara A K. Solvent extraction and separation of Bi(III) and Sb(III) From HCl and HBr media using trioctylphosphineoxide (TOPO) [J]. Ind J Chem Technol, 2001 (8): 239 - 243.
- [6] Dreisinger D B, Leong B J Y, Bailint B J, et al. The solvent extraction of As, Sb and Bi from copper refining electrolytes using gano - phosphorus reagents [C]//Proceedings of International Solvent Extraction Conference. London: Elsevier Applied Science, 1993: 1271 - 1278.
- [7] Iyer J N, Dhadke P M. Solvent extraction and separation studies of Antimony(III) and Bismuth(III) by using cyanex - 925 [J]. Ind J Chem Technol, 2003 (10): 665 - 669.
- [8] 王颀. 用隔膜电积法提取铋和三氯化铁[J]. 有色金属(冶炼部分), 1979(1): 16 - 19.
- [9] Kim D K, Leese T A, Neild M N, et al. Use of solvent extraction to remove bismuth and antimony from copper electrolyte at the san manuel refinery [C]// Proc TMS Annual Meeting. San Antonio: Warrendale, 1998: 301 - 315.
- [10] Zertoubi M, Chatelut M, Vittori O. Electrochemical recovery of Bismuth in acidic media using a niobium electrode [J]. Hydrometallurgy, 1993, 34(1): 109 - 118.
- [11] 王继峰, 李静, 杨建广. 用隔膜电积法从辉铋矿精矿中回收铋[J]. 湿法冶金, 2012(1): 45 - 48.
- [12] 张梅玲, 蔚东升, 陶阳宇, 等. 离子膜电解技术在废水处理中的应用研究进展[J]. 工业水处理, 2006(8): 5 - 8.
- [13] 邓娟利, 胡小玲, 管萍, 等. 膜分离技术及其在重金属废水处理中的应用[J]. 材料导报, 2005(2): 23 - 26.
- [14] 董永全, 黄万抚. 隔膜电解技术的应用与发展[J]. 江西有色金属, 2002(3): 35 - 38.