

微电流作用下铁片置换海绵铋粉

何 静* 郭 瑞 蓝明艳 王 灿 唐谟堂 杨建广 杨声海 唐朝波 鲁君乐

(中南大学冶金科学与工程学院 长沙 410083)

摘 要 针对铁粉置换沉积海绵铋所得铋粉品位较低的缺点,本工艺采用铁片置换海绵铋,铁片为阳极,石墨为阴极,直流微电流作用,电流密度 $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,温度 40°C ,所得海绵状铋粉品位在 90% 以上。通过置换过程的宏观动力学研究表明,其置换过程符合一级反应速率规律,活化能 $E_a = 13.72 \text{ kJ/mol}$,反应速率方程为 $v = 3.2470 \times c(\text{Bi}^{3+}) \exp(-\frac{13720}{RT})$,置换过程的控制步骤为扩散控制。电化学分析结果显示,微电流作用很好的促进了置换过程,且置换海绵状铋粉品位高,杂质少,尤其铅含量明显降低。

关键词 微电流,铁片,置换,海绵铋,动力学

中图分类号:O643.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)10-1182-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20612

铋是“绿色”稀有金属,也是毒性最小的一种重有色金属,在地壳中的丰度和银相当^[1]。我国铋资源丰富,储量总计 50 ~ 60 万吨,主要分布在湖南、广东、江西和云南四省^[2]。氧化铋精矿与氧化铋渣,大都采用火法还原熔炼法^[1],而硫化矿或氧化矿硫化矿混合精矿,则经焙烧脱硫预处理,使其变成氧化矿后,再进行还原熔炼。近年来,有学者开始研究将硫化矿先进行固硫预处理^[3],以减少硫的危害。60 年代后期,我国对于铋矿湿法提取进行了大量的研究,如:三氯化铁浸出法、盐酸-亚硝酸浸出法、氯气选择性浸出、矿浆电解法等新工艺的研究和应用均取得了显著成果^[2]。关于高纯铋的制备,可采用火法或湿法,含铋溶液采用传统电沉积也可得到高纯铋。熊利芝等^[4]研究了真空蒸馏加剂除铅制备高纯铋,廖婷等^[5]研究了全湿法从铜转炉白烟灰中制备高纯海绵铋。

某厂高银铋阳极泥经湿法处理后,得到含 Bi 0.2153 mol/L 的溶液,可采用置换法沉积出海绵铋粉,有学者对金属粉末置换过程动力学进行了大量的研究^[6-9]。铁粉置换过程中存在消耗量大、铋粉含铋品位低并夹带大量的铁粉等问题,而单纯使用铁片置换铋,又存在置换速度慢的问题。基于这些原因,本实验采用铁片(薄板)通电的方法来置换酸性溶液中的铋,并对置换过程进行了宏观动力学及电化学方面的研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器及方法

实验原料:湿法处理后铋液,其化学成分(g/L)计:Bi 45, Sb 1.67, Pb 0.63, Cu 1.36, As 0.067, Ag 0.006。置换用铁片为普通生铁,经分析,其成分(%):Fe 90 ~ 95, C 2.5, Si 3.1, Ni 0.8。铁片长 65 mm,宽 60 mm,厚 2 mm;石墨长 68 mm,宽 62 mm,厚 8 mm。DC-IT6721 型数控电源(南京艾德克斯),CHI600C 型电化学工作站(美国),PS-6 真空型 ICP-AES 仪(美国贝尔德)。

1.2 实验方法

置换反应在 250 mL 烧杯中进行,每次取原液 150 mL,原液 pH = 0.2,铁片作阳极,石墨为阴极,置换前先将铁片用砂纸打磨光亮,然后,使用导线将铁片接入数控电源正极,石墨接入数控电源负极,通电

作用下进行实验操作。 Bi^{3+} 使用 EDTA 容量滴定法测定^[10],其它微量元素采用 ICP 测定。

2 结果与讨论

2.1 置换过程基本原理

根据能斯特公式^[1](见式(1))以及原液中各金属离子含量,计算得到各金属离子电极电势如表 1 所示。

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{n} \lg(a_{\text{Me}^{m+}})$$

式中, φ 为电极电势(V), φ^0 为标准电极电势(V), $a_{\text{Me}^{m+}}$ 为离子活度(mol/L)。

表 1 各元素电极电位
Table 1 Electrode potential of each element

Element	Bi	Sb	Cu	Pb	As	Ag	Cl^-	O^{2-}	H^+	Fe
E_{Me}/V	0.257 5	0.253 8	0.349 8	-0.123	0.234 3	0.668 2	1.375 8	1.913	0.023 5	-0.44

铁片置换铋过程反应电位为:

$$\varphi_{\text{Bi}} = \varphi_{\text{Bi}}^0 - \varphi_{\text{Fe}}^0$$

式中, φ_{Bi} 为铁片置换铋反应电位, φ_{Bi}^0 为 Bi 电极电位, φ_{Fe}^0 为 Fe 标准电极电位。

即: $\varphi_{\text{Bi}} = 0.2575 - (-0.44) = 0.6975$ 。

由表 1 及铁片置换铋反应电位计算可以看出,置换过程 Sb、As 电极电位与 Bi 接近,容易与 Bi 一起置换沉积,而电极电位比 Bi 更正的 Cu、Ag 则优先置换。通电过程电势不可高于 0.6975 V,否则,铋会以电积形式沉积。

置换过程中,铁溶解和铋沉积是在溶解电压及渗透压二者存在数值差并形成电位差(即电极附近的双电层与整个溶液间的电荷差)时进行的^[1]。铁的溶解电压大于渗透压,差值为负,铋的溶解电压小于渗透压,差值为正,随着置换反应的进行,铁离子在溶液中的浓度增大,而铋离子的浓度降低,铁的负电位由于离子渗透压的增大将降低,而铋的正电位由于离子渗透压的降低而降低,当 2 种电位值相等时,反应停止进行。铁片通直流电时^[11-14],在微电流作用下,一方面促进了铁片表面的点蚀,使置换比表面积增大,另一方面促进了置换过程铁的负电位和铋的正电位之间的电位差,所以促进了置换过程。置换过程发生的化学反应如下:

阳极:



阴极:



微电流作用下采用铁片置换,温度 40 ℃,电流密度 J 约为 $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,置换时间为 2 h,置换率为 98%,得到海绵状铋粉,其成分如表 2 所示。

表 2 置换沉积得海绵铋粉成分
Table 2 Chemical composition of sponge powder bismuth

Run	Composition, w/%					
	Bi	Sb	Cu	Ag	As	Pb
1	93.34	3.1	0.054	0.018	0.066	0.10
2	91.39	2.83	0.068	0.038	0.063	0.09
3	92.04	2.57	0.089	0.017	0.057	0.08
4	92.02	2.55	0.079	0.013	0.050	0.11

从表2可以看出,铁板置换所得海绵铋,品位较高,可达90%以上,同时,有害杂质Pb的含量大大的降低了。

2.2 温度对铋置换率的影响

温度对铁片置换铋置换率的影响比较大,如图1A、图1B所示,温度越高越有利于铋的置换。

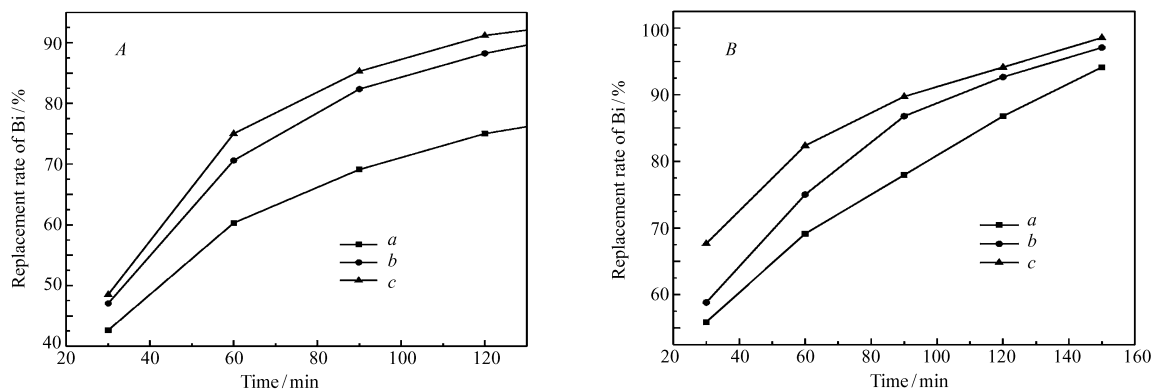


图1 不通电(A)和通电 $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ (B)时温度对Bi置换率的影响

Fig. 1 Effects of temperature on the replacement rate of Bi without electric current (A) and under current of $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ (B)

T/K : a. 300; b. 313; c. 333

不通电时,阴极和阳极断开;通电时,电流密度 J 约为 $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,极距 $L = 2 \text{ cm}$ 。图1A可以反映出,与常温相比,温度提高可以明显的提高置换速度,当温度为313和333 K时,置换速度的差别较小。由图1B可以看出,通电过程能较明显提高铋置换率,尤其在置换前60 min内。在相同的时间,相同的置换温度下,置换前30~45 min内,通电时比不通电时置换率提高了约20%左右。综合考虑能耗,采用313 K(40 °C)较为合理。

2.3 极距及电流密度对铋置换率的影响

极距对铋置换率影响不是很明显,如图2所示。电流密度 J 约为 $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,温度为313 K时,其它的实验操作过程中,取极距 $L = 2 \text{ cm}$ 。

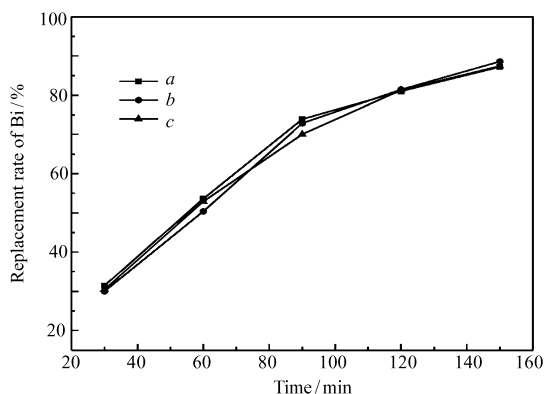


图2 极距对Bi置换率的影响

Fig. 2 Effect of polar distance on the replacement rate of Bi

L/cm : a. 1; b. 2; c. 3

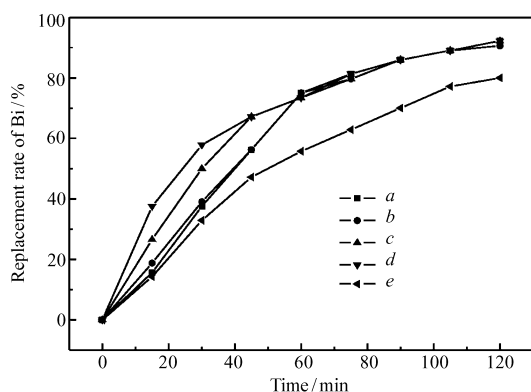


图3 电流密度对Bi置换率的影响

Fig. 3 Effect of current density on the replacement rate of Bi

$10^3 J/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$: a. 2; b. 3; c. 5; d. 8; e. 0

电流密度对铋置换率影响较为明显,313 K,电流密度越高,初始的铋置换率也越高,如图3所示。

置换前30~45 min内,随着电流密度的增加,铋的置换率显著提高,如:当时间为30 min时, $J = 3 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 与 $J = 5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 相比,铋的置换率增幅可达25%。60 min以后则铋的置换率趋于相

同。电流密度越大,对应的电势也会越大,电流密度条件实验结果显示,当电流密度为 $10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 时,对应的电势为 $0.6 \sim 0.65 \text{ V}$,如式(2)计算所示,通电过程电势不可超过 0.6975 V 。所以,电流密度不可超过 $10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,否则,部分铋就会以电积形式沉积。同时,随着电流密度增大,铁片消耗也大幅增加,综合考虑,实验采用电流密度为 $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 即可。

2.4 初始 pH 值对铋置换率的影响

原液 pH 值分别为 -0.2 、 0.2 和 0.9 ,电流密度 J 约为 $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,极距 $L = 2 \text{ cm}$ 时,pH 值对铋置换率影响不是很大,如图 4 所示。

由图 4 还可以看出,在相同条件下,pH 值越小,越有利于铁片置换铋。

2.5 宏观动力学

假设反应过程中反应物的表面积不随时间的改变而改变,则置换反应的所有动力学数据均服从一级反应速率规律,符合传质过程控制的推论^[15-17]。由此,可得置换反应动力学方程为:

$$v = - \frac{dc(\text{Bi}^{3+})}{dt} = Kc(\text{Bi}^{3+}) \tag{6}$$

或:

$$-\ln (c(\text{Bi}^{3+})/c(\text{Bi}^{3+})_0) = Kt \tag{7}$$

式中, K 为置换反应速率常数, t 为时间 (min), $c(\text{Bi}^{3+})$ 为 t 时 Bi^{3+} 浓度 (mol/L), $c(\text{Bi}^{3+})_0$ 为 Bi^{3+} 初始浓度 (mol/L)。

以 $-\ln (c(\text{Bi}^{3+})/c(\text{Bi}^{3+})_0)$ 对 t 作图,如果符合线性规律,经线性拟合所得斜率 α_0 就是置换反应速率常数 K 。不同温度下,以 $-\ln (c(\text{Bi}^{3+})/c(\text{Bi}^{3+})_0)$ 对时间 t 作图,可得不同温度下的 K 值。

通过阿累尼乌斯公式^[16]求得反应活化能 E_a 。

2.5.1 置换反应速率常数 K 的测定 不同初始 Bi^{3+} 浓度下,温度为 313 K ,电流密度 $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,以 $-\ln (c(\text{Bi}^{3+})/c(\text{Bi}^{3+})_0)$ 对 t 作图,如图 5 所示。所得直线符合线性规律,由此判断,微电流作用下,置换海绵铋宏观动力学过程符合一级反应速率规律,与假设一致。

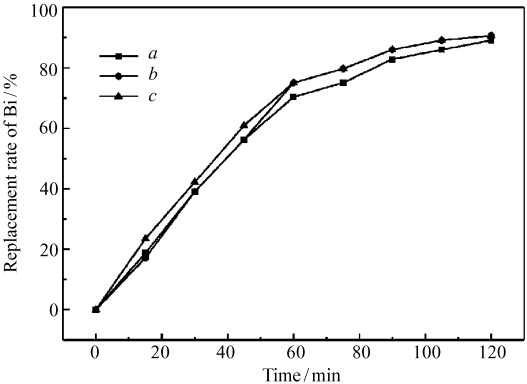


图 4 pH 值对 Bi 置换率的影响
Fig. 4 Effect of pH on the replacement rate of Bi
pH: a. 0.9; b. 0.2; c. -0.2

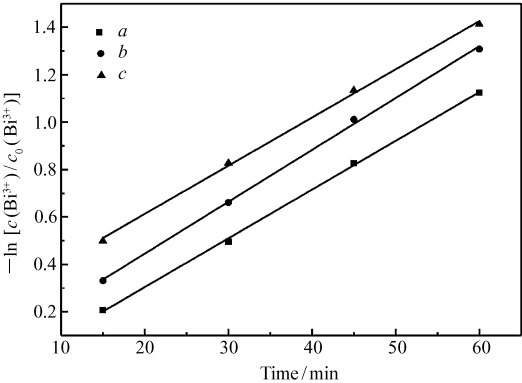


图 5 不同初始 Bi^{3+} 浓度下 $-\ln (c(\text{Bi}^{3+})/c(\text{Bi}^{3+})_0)$ 对时间 t 作图
Fig. 5 Relationship between $-\ln (c(\text{Bi}^{3+})/c(\text{Bi}^{3+})_0)$ and the time t in different initial concentration of Bi^{3+}
 $c(\text{Bi}^{3+})_0/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: a. 0.2153; b. 0.1292; c. 0.0957

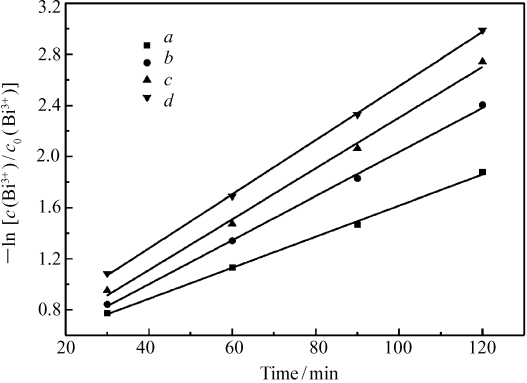


图 6 不同温度下 $-\ln (c(\text{Bi}^{3+})/c(\text{Bi}^{3+})_0)$ 对时间 t 作图
Fig. 6 Relationship between $-\ln (c(\text{Bi}^{3+})/c(\text{Bi}^{3+})_0)$ and the time t in different temperature
 T/K : a. 300; b. 313; c. 323; d. 333

温度分别为 300 、 313 、 323 和 333 K 时,置换铋液初始浓度为 0.2153 mol/L ,以 $-\ln (c(\text{Bi}^{3+})/$

$c(\text{Bi}^{3+})_0$ 对时间 t 作图,如图6所示。不同温度下所得直线经线性拟合后结果为:300 K,斜率 $\alpha = 0.01216$,线性相关系数 $\gamma = 0.9973$;313 K, $\alpha = 0.01725$,线性相关系数 $\gamma = 0.9977$;323 K, $\alpha = 0.01988$,线性相关系数 $\gamma = 0.9947$;333 K, $\alpha = 0.02118$,线性相关系数 $\gamma = 0.9995$ 。相应的不同温度下的 K 值分别为:0.01213、0.01721、0.01977 和 0.02117。

2.5.2 表观活化能 E_a 的测定 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,应用计算机作线性回归,可得其斜率 $\alpha = -1728.32$,线性相关系数 $\gamma = 0.9550$,计算得其实验活化能 $E_a = 13.72 \text{ kJ/mol}$ 。由此可以判断,铁板置换沉积海绵铋宏观动力学过程的控制步骤为扩散控制^[15]。

2.5.3 常数 k_0 测定及反应动力学方程 已知 $E_a = 13720 \text{ J/mol}$,带入一级反应方程式(9),可得:

$$v = k_0 c(\text{Bi}^{3+}) \exp\left(-\frac{13720}{RT}\right) \quad (8)$$

令 $\varepsilon = c(\text{Bi}^{3+}) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$,计算系列 v_i 和 ε_i ,将 v_i - ε_i 作图,对其进行线性处理,处理得到的直线,其斜率 $\alpha = 3.2951$,相关系数 $\gamma = 0.9854$,计算得 $k_0 = 3.2470$ 。

由以上分析结果可得,微电流作用下铁片置换海绵铋动力学方程为:

$$v = 3.2470 \times c(\text{Bi}^{3+}) \exp\left(-\frac{13720}{RT}\right) \quad (9)$$

2.6 电化学分析

工作电极为铁片,大小为 0.5 cm^2 ,辅助电极为石墨电极,大小为 1 cm^2 ,参比电极为甘汞电极。图7为铁片置换海绵铋过程阳极极化曲线,测得其开路电位为 -0.26 V ,扫描速度为 2 mV/s ,曲线有明显的2个氧化峰,对应电位分别为 -0.1 和 0.05 V 。

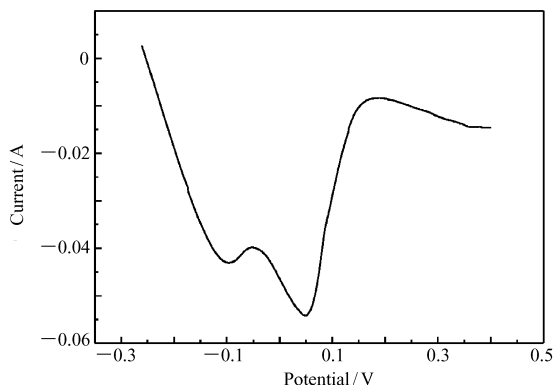


图7 铁片置换海绵铋过程阳极极化曲线

Fig. 7 Anodic polarization curve of replacement of bismuth by iron plates

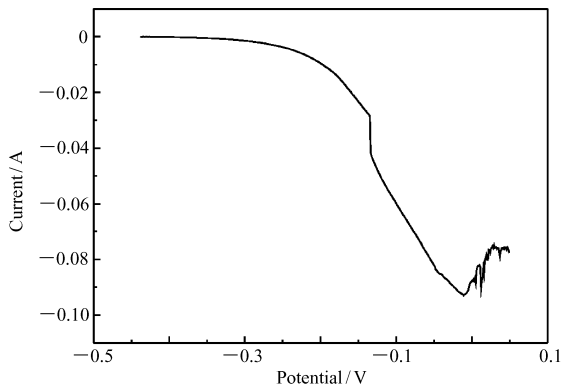


图8 铁片在 3 mol/L HCl 溶液中腐蚀过程阳极极化曲线

Fig. 8 Anodic polarization curve of iron plates corrosion in the solution of 3 mol/L HCl

图8为铁片在 3 mol/L 盐酸中的阳极极化曲线。测得其开路电位为 -0.44 V ,扫描速度为 2 mV/s , $-0.2 \sim 0 \text{ V}$ 时,电流明显增大,0 V 再往正方向,电流减小且不稳定。

对比图7和图8可知,微电流作用下铁片置换海绵铋过程中,微电流可以减缓或者消除因铁片钝化而阻止置换过程的进一步进行,能很好的促进置换过程。

3 结论

微电流作用很好的促进了铁片置换海绵铋过程。操作条件为:铁板为阳极,石墨为阴极,直流微电流作用,温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,电流密度 J 约为 $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。置换前 30 ~ 45 min 内,通电与不通电相比较,铋的置换率能提高 20% 左右。置换过程动力学研究采用宏观分析方法。研究表明,置换过程符合一级反应

速率规律,活化能 $E_a = 13.72 \text{ kJ/mol}$, 反应速率方程 $v = 3.2470 \times c(\text{Bi}^{3+}) \exp(-13720/RT)$, 置换过程控制步骤为扩散控制。所得铋粉含铋 90% 以上, 传统铁粉置换所得海绵铋含铋 60% ~ 70%, 与传统铁粉置换海绵铋相比, 铋品位明显提高, 尤其是有害元素铅含量明显降低, 与单纯使用铁板自然置换相比, 置换速度明显提高, 如采用置换槽装置, 置换效果将更好。

参 考 文 献

- [1] WANG Liguó. Bismuth Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986: 18-80 (in Chinese).
汪立果. 铋冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 18-80.
- [2] WANG Chengyan, QIU Dingfan, JIANG Peihai. Bismuth Hydrometallurgy Technology in China[J]. *Nonferrous Met*, 2001, **53**(4): 15-18 (in Chinese).
王成彦, 邱定蕃, 江培海. 国内铋湿法冶金技术[J]. 有色金属, 2001, **53**(4): 15-18.
- [3] LIU Xiaowen, YANG Jianguang, LI Jing, et al. Thermodynamic Analysis of $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{CO}_3$ and Its Application[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2012, **22**(1): 311-314 (in Chinese).
刘小文, 杨建广, 李静, 等. $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{CO}_3$ 体系热力学分析及应用[J]. 中国有色金属学报, 2012, **22**(1): 311-314.
- [4] XIONG Lizhi, DAI Yongnian, YIN Zhoulan, et al. Preparation of High-purity Bismuth by Reagent Deleadization with Vacuum Distillation[J]. *J Jishou Univ (Nat Sci Edn)*, 2009, **30**(3): 96-100 (in Chinese).
熊利芝, 戴永年, 尹周澜, 等. 真空蒸馏加剂除铅制备高纯铋[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2009, **30**(3): 96-100.
- [5] LIAO Ting, CHEN Baizhen, CHEN Ya. Preparation of High-purity Sponge Bismuth from Copper Converter Flue Dusts by Hydrometallurgical Process[J]. *Rare Met*, 2012, **36**(6): 967-972 (in Chinese).
廖婷, 陈白珍, 陈亚. 全湿法从铜转炉白烟灰中制备高纯海绵铋[J]. 稀有金属, 2012, **36**(6): 967-972.
- [6] WU Shaohua, LIU Chunyan, LAN Raozhong. Kinetic Study on Cementation of Bismuth from Solution Using Iron Powder[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, **26**(3): 139-141 (in Chinese).
吴绍华, 刘春艳, 兰尧中. 铁粉置换沉淀海绵铋的动力学研究[J]. 湿法冶金, 2007, **26**(3): 139-141.
- [7] Lopez F A, Martin M I. Removal of Copper Ions from Aqueous Solutions by a Steel-making By-product[J]. *Water Res*, 2003, **37**: 3883-3890.
- [8] Sulka G D, Jaskua M. Study of the Kinetics of the Cementation of Silver Ions onto Copper in a Rotating Cylinder System from Acidic Sulphate Solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, **64**(1): 13-32.
- [9] Brent H J, Jaeheon L. Kinetics of Gold Cementation on Copper in Ammoniacal Thiosulfate Solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2003, **69**(1/3): 46-55.
- [10] FU Bin, LI Huachang, FENG Xianjin, et al. Non-ferrous Metallurgical Analysis Manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 155-192 (in Chinese).
符斌, 李华昌, 冯先进, 等. 有色冶金分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 155-192.
- [11] YANG Minli, HU Zhongbo. Electrodeposition of Bismuth onto Glassy Carbon Electrodes from Nitrate Solutions[J]. *J Electroanal Chem*, 2005, **583**: 46-55 (in Chinese).
杨敏丽, 胡忠波. 采用玻碳电极在硝酸盐溶液中电沉积铋[J]. 电分析化学, 2005, **583**: 46-55.
- [12] Sandnes E, Williams M E, Bertocci U, et al. Stafford. Electrodeposition of Bismuth from Nitric Acid Electrolyte[J]. *Electrochim Acta*, 2007, **52**: 6221-6228.
- [13] Ma Y, Johansson A, Ahlberg E, et al. A Mechanistic Study of Electrodeposition of Bismuth Telluride on Stainless Steel Substrates[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**: 4610-4617.
- [14] Liu W, Yang T Z, Zhou Q H, et al. Electrodeposition of Sb(III) in Alkaline Solutions Containing Xylitol[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2012, **22**: 949-957.
- [15] ZHANG Pingmin. University Engineering Chemistry[M]. Changsha: Hunan Education Press, 2002: 380-390 (in Chinese).
张平民. 工科大学化学[M]. 长沙: 湖南教育出版社, 2002: 380-390.
- [16] GUO Hetong, QIN Qixian. Electrochemical Tutorial[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2005: 170-198 (in Chinese).
郭鹤桐, 覃奇贤. 电化学教程[M]. 天津: 天津大学出版社, 2005: 170-198.
- [17] JIANG Li, LI Yilian, ZHANG Fuyou. Kinetic Study on Cementation of Copper from Solution Using Iron Filings[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, **32**(7): 149-151 (in Chinese).
江丽, 李义连, 张富有. 铁屑置换沉积海绵铜动力学研究[J]. 环境科学与技术, 2009, **32**(7): 149-151.

Replacement of Sponge Powder Bismuth with Iron Plates Under Micro-current

HE Jing^{*}, GUO Rui, LAN Mingyan, WANG Can, TANG Motang,

YANG Jianguang, YANG Shenghai, TANG Chaobo, LU Junle

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

Abstract The sponge powder bismuth replaced by powder iron is low grade. In order to overcome such problem, new approach for producing sponge powder bismuth is developed with the use of iron plates under micro-current. The grade of the obtained sponge powder bismuth is over 90%, which is replaced by iron plates with the use of iron plates as the anode, graphite as the cathode, and the current density is $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ at a temperature of 40 °C. Studies on the replacement process have shown that the replacement process meets the first-order reaction rate law, with the activation energy $E_a = 13.72 \text{ kJ/mol}$, and the reaction is diffusion-controlled. The reaction rate equation is $v = 3.2470 \times c(\text{Bi}^{3+}) \exp(-13720/RT)$. Electrochemical analysis shows that the micro-current promotes the replacement process, and the obtained sponge powder bismuth is high grade with fewer impurities, in particular, the lead content is significantly reduced.

Keywords micro-current, iron plates, replacement, sponge bismuth, dynamics