

氯氧铋湿法还原制备海绵铋的研究^①

陈 兰, 谢兆凤, 覃小龙

(郴州市金贵银业股份有限公司, 湖南 郴州 423038)

摘 要: 研究了氯氧铋湿法还原制备海绵铋的方法。将氯氧铋置于盐酸溶液中搅拌溶解, 溶解过程中加入铁粉还原铋离子, 最后得到铋含量 80% 左右的海绵铋。研究了盐酸浓度、液固比、铁粉加入前反应时间、铁粉用量、铁粉加入后反应时间、反应温度对铋还原效果的影响, 得出反应最佳条件为: 盐酸浓度 2.5 mol/L、液固比 5:1、铁粉加入前反应时间 0.5 h、铁粉用量为理论量 1.25 倍、铁粉加入后反应时间 3 h、反应温度常温, 此时海绵铋中铋含量为 84.93%。

关键词: 氯氧铋; 铋; 还原; 铁粉; 海绵铋

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2018.01.023

文章编号: 0253-6099(2018)01-0099-03

Preparation of Sponge Bismuth with Bismuth Oxychloride by Wet Reduction Technique

CHEN Lan, XIE Zhao-feng, QIN Xiao-long

(Chenzhou Jingui Silver Industry Co Ltd, Chenzhou 423038, Hunan, China)

Abstract: The method for preparing sponge bismuth with bismuth oxychloride by wet reduction technique was studied and presented. Bismuth oxychloride was firstly put into HCl solution and stirred for dissolution, and iron powder was then added during the process of dissolution to reduce bismuth ion. A sponge bismuth with bismuth content around 80% was finally obtained. In the study, effects of HCl concentration, liquid-solid ratio, reaction time before and after the addition of iron powder, dosage of iron powder and reaction temperature on the reduction of bismuth were investigated. It is found that reaction with the following optimum conditions, including HCl concentration of 2.5 mol/L, liquid-solid ratio of 5:1, 0.5 h-reaction and 3 h-reaction respectively before and after the addition of iron powder, the dosage of iron powder at 1.25 times the theoretical amount, reaction at an ambient temperature, produced the sponge bismuth with bismuth content at 84.93%.

Key words: bismuth oxychloride; bismuth; reduction; iron powder; sponge bismuth

氯氧铋是一种白色的难溶于水的铋化合物, 是电解锡、电解铜、电解铅等阳极泥和某些铋精矿的氯化湿法回收工艺中得到的铋中间产品。氯氧铋中铋含量高, 是制取精铋的主要原料^[1]。

目前, 大部分企业采用火法还原处理氯氧铋, 这种方法流程较简单, 但所得产品品位较低, 另外由于氯氧铋在高温下易分解产生氯化铋气体挥发, 导致直收率低, 而且氯离子的大量存在会对设备造成严重腐蚀^[2-9]。

本文研究了一种氯氧铋的湿法处理方法, 即氯氧铋在盐酸溶液中边溶解边用铁粉还原, 该法得到的海绵铋成分高, 适宜工业化。

1 实验原料及实验方法

实验所用原料氯氧铋成分见表 1, 盐酸和铁粉均为分析纯, 实验用水为一次蒸馏水。

表 1 氯氧铋成分(质量分数)/%

Pb	Sb	Bi	Cu	Cl
1.99	1.7	54.68	3.06	18.69

实验设备包括水浴锅和塑料搅拌机。

将-0.147 mm 粒级氯氧铋加入盐酸溶液中进行搅拌反应, 反应一段时间后加入铁粉, 继续搅拌反应, 反

① 收稿日期: 2017-08-10

作者简介: 陈 兰(1986-), 女, 湖南郴州人, 工程师, 硕士, 主要从事有色金属冶炼研究工作。

应结束后过滤,过滤时滤渣用 0.1 mol/L 稀盐酸洗涤数次,再用一次蒸馏水洗涤数次,洗涤后的滤渣进行真空干燥,即得海绵铋。采用单因素法研究了盐酸浓度、液固比、铁粉加入前反应时间、铁粉用量、铁粉加入后反应时间、反应温度对实验结果的影响。

2 实验结果与讨论

2.1 盐酸浓度

液固比 5:1,铁粉加入前反应 0.5 h、铁粉加入量为铁粉还原铋理论量的 1.25 倍、室温、铁粉加入后反应 3 h,盐酸浓度对铋还原效果的影响见表 2。从表 2 可以看出,海绵铋纯度随盐酸浓度增加先增加后减小,铁离子浓度随盐酸浓度增加而减小,当盐酸浓度为 2.5 mol/L 时,实验所得海绵铋纯度最高。

表 2 盐酸浓度实验结果

盐酸浓度 /(mol·L ⁻¹)	海绵铋成分/%					
	Fe	Cu	Sb	Pb	Bi	Cl
1.5	7.07	2.51	2.62	2.75	68.78	3.95
2.0	1.62	1.24	2.67	3.69	82.10	2.22
2.5	0.43	1.34	3.27	3.74	84.93	1.94
3.0	0.35	1.35	2.33	0.96	66.16	4.58

盐酸浓度较低时,所得海绵铋纯度较低,铁含量较高,因为盐酸浓度低时氯氧铋浸出率小,只有部分铋被铁粉还原,酸度低时铁粉不与氢离子反应,还有部分铁以单质铁形式存在;当盐酸浓度太高时,所得海绵铋纯度较低,铁含量较小,因为铁粉先与氢离子反应放出大量气体,待酸度降到一定浓度时才与铋离子反应,而剩余的铁粉只能还原部分铋离子,这种情况下继续添加铁粉也可以得到较纯的海绵铋,但造成了铁粉和盐酸试剂的浪费。

2.2 液固比

盐酸浓度 2.5 mol/L,其他条件不变,液固比对铋还原效果的影响见表 3。从表 3 可以看出,海绵铋纯度随液固比增加而增加,铁离子浓度随液固比增加而减小。液固比为 5:1 和 6:1 时,海绵铋纯度都较高,而且较接近,考虑废液处理及成本问题,选择液固比为 5:1。

表 3 液固比实验结果

液固比	海绵铋成分/%					
	Fe	Cu	Sb	Pb	Bi	Cl
3:1	10.40	2.75	2.93	2.08	67.40	6.12
4:1	6.50	2.87	2.48	2.56	70.40	3.65
5:1	0.43	1.34	3.27	3.74	84.93	1.94
6:1	0.41	1.37	3.19	3.65	85.12	1.74

在相同的酸度条件下,氯氧铋有固定的溶解度,液

固比越大,溶解出的铋离子越多,氯氧铋溶解时要消耗部分盐酸,会造成溶液酸度下降;液固比越小,酸度降得越多,酸度越小,铋离子浓度越小,小到一定程度时,铋离子将不能被铁粉还原。

2.3 铁粉加入前反应时间

液固比为 5:1,其他条件不变,铁粉加入前反应时间对铋还原效果的影响见表 4。从表 4 可以看出,铁粉加入前,氯氧铋与盐酸反应时间越长,海绵铋纯度越高,但反应 30 min 后基本没有什么变化,考虑反应效率,选择反应时间为 30 min。

表 4 铁粉加入前反应时间实验结果

时间 /min	海绵铋成分/%					
	Fe	Cu	Sb	Pb	Bi	Cl
10	1.24	3.74	3.95	3.07	75.70	2.65
20	1.44	2.44	3.54	3.49	80.86	2.11
30	0.43	1.34	3.27	3.74	84.93	1.94
40	0.45	1.35	3.19	3.81	85.01	1.86

氯氧铋在盐酸溶液中溶解达到平衡需要一定时间,达到平衡后,延长反应时间,铋离子溶度不变;达到平衡前加入铁粉,铁粉将先与氢离子反应。

2.4 铁粉加入量

铁粉加入前反应 30 min,其他条件不变,研究了铁粉加入量对铋还原效果的影响,结果见表 5。从表 5 可以看出,加入理论量铁粉时,海绵铋铁含量很低,但是铋含量较低,铁粉加入后很难避免被氢离子、其他金属离子氧化消耗一部分,造成铋离子未还原完全;加入 1.5 倍铁粉时,海绵铋中铋含量较高,但铁含量较高,说明铁粉加入过量了。铁粉最佳加入量为理论量的 1.25 倍。

表 5 铁粉加入量实验结果

铁粉加入量 /理论量倍数	海绵铋成分/%					
	Fe	Cu	Sb	Pb	Bi	Cl
1.0	0.34	2.74	3.95	3.07	75.70	2.65
1.25	0.43	1.34	3.27	3.74	84.93	1.94
1.5	3.14	2.44	3.54	3.49	82.86	2.11

2.5 铁粉加入后反应时间

铁粉加入量为理论量的 1.25 倍,其他条件不变,研究了铁粉加入后反应时间对铋还原效果的影响,结果见表 6。从表 6 可以看出,反应时间越长,海绵铋纯度越高,但反应 3 h 后基本没有什么变化,考虑反应效率,选择反应时间为 3 h。

2.6 反应温度

铁粉加入后反应 3 h,其他条件不变,研究了反应温度对铋还原效果的影响,结果见表 7。

表6 反应时间实验结果

时间/h	海绵铋成分/%					
	Fe	Cu	Sb	Pb	Bi	Cl
1	1.72	3.75	3.93	3.08	75.40	2.65
2	0.87	2.40	3.58	3.29	82.86	2.11
3	0.43	1.34	3.27	3.74	84.93	1.94
4	0.42	1.35	3.19	3.81	85.01	1.86

表7 反应温度实验结果

温度/°C	海绵铋成分/%					
	Fe	Cu	Sb	Pb	Bi	Cl
常温	0.43	1.34	3.27	3.74	84.93	1.94
50	0.42	1.57	3.58	3.88	84.86	1.85
70	0.47	1.38	3.27	3.98	83.93	1.79
90	0.45	1.43	3.19	4.04	83.89	1.67

从表7可以看出,反应温度对海绵铋纯度影响很小,因为氯氧铋溶解盐酸和铁粉置换铋都属于放热反应。因此,可以选择常温反应。

3 结 论

通过实验得出铁粉还原氯氧铋制备海绵铋的最佳工艺参数为:液固比5:1,盐酸浓度2.5 mol/L,铁粉加入前反应0.5 h,铁粉加入量为理论量的1.25倍,铁粉

加入后反应3 h,温度室温。最佳工艺条件下所得海绵铋纯度为84.93%。

参考文献:

- [1] 彭容秋. 重金属冶金工厂原料的综合利用[M]. 长沙:中南大学出版社, 2006.
- [2] 任建民,黄宪涛. 从阳极泥中回收铋新工艺生产实践[J]. 中国金属通报, 2017(3):42-43.
- [3] 罗正波,陈雨梅,刘功成,等. 铋渣湿法处理-转炉熔炼生产粗铋的生产实践[J]. 湖南有色金属, 2016(1):38-39.
- [4] 刘金铭. 从铋渣中回收铋的生产实践[J]. 湖南有色金属, 2015(4):47-50.
- [5] 谭代娣,蒋朝金,杨跃新,等. 从铋渣中回收铜铋实验研究[J]. 矿冶工程, 2016(6):100-103.
- [6] 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(3):139-142.
- [7] 王 忠,江培海. 海绵铋中频炉还原熔炼[J]. 有色矿冶, 2003(1):26-28.
- [8] 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(6):966-972.
- [9] 李彦龙,易 超,鲁兴武,等. 铅阳极泥碱性浸出铋、铋研究[J]. 矿冶工程, 2016,36(1):80-82.

引用本文: 陈 兰,谢兆凤,章小龙. 氯氧铋湿法还原制备海绵铋的研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(1):99-101.

(上接第98页)

- [2] Watling H. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate-chloride and sulfate-nitrate process options[J]. Hydrometallurgy, 2013, 140:163-180.
- [3] 王 军,李旖旎,庄 田,等. 黄铜矿精矿中等嗜热微生物浸出过程及其优化[J]. 中国有色金属学报, 2016,26(5):1120-1128.
- [4] 王 军,陶 浪,甘晓文,等. 含银固体废弃物催化黄铜矿微生物浸出研究[J]. 矿冶工程, 2016(3):66-69.
- [5] 刘新星,吴永宏,王国华,等. 中高温混合菌浸出永平低品位铜矿的研究[J]. 矿冶工程, 2012(1):69-72.
- [6] Marhual N P, Pradhan N, Kar R N, et al. Differential bioleaching of copper by mesophilic and moderately thermophilic acidophilic consortium enriched from same copper mine water sample[J]. Bioresource Technology, 2008,99(17):8331-8336.
- [7] Wang Yuguang, Su Lijun, Zeng Weimin, et al. Optimization of copper extraction for bioleaching of complex Cu-polymetallic concentrate by moderate the rmophiles[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014,24(24):1161-1170.
- [8] Bai Jing, Wen Jiankang, Huang Songtao, et al. The bioleaching characteristics of chalcopyrite with different genetic types[J]. Integration of Scientific and Industrial Knowledge on Biohydrometallurgy, 2013, 825:443-446.
- [9] Zhao Hongbo, Wang Jun, Gan Xiaowen, et al. Effects of pyrite and bornite on bioleaching of two different types of chalcopyrite in the presence of Leptospirillum ferriphilum[J]. Bioresource Technology, 2015,194:28-35.
- [10] 傅开彬,林 海,莫晓兰,等. 不同成因类型黄铜矿细菌浸出钝化[J].

中南大学学报(自然科学版), 2011,42(11):3245-3250.

- [11] Dong Yingbo, Lin Hai, Fu Kaibin, et al. Bioleaching of two different types of chalcopyrite by Acidithiobacillus ferrooxidans[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2013,20(2):119-124.
- [12] 疏志明. 安徽铜陵凤凰山铜矿的成矿规律与隐伏矿体预测研究[D]. 长沙:中南大学地球科学与信息物理学院, 2012.
- [13] 赵海杰,谢桂青,魏克涛,等. 湖北大冶铜绿山铜铁矿床卡岩矿物学及碳氧硫同位素特征[J]. 地质论评, 2012,58(2):379-395.
- [14] Gu Guohua, Xiong Xianxue, Hu Keting, et al. Stepwise dissolution of chalcopyrite bioleaching by thermophile A.manzaensis and mesophile L.ferriphilum[J]. Journal of Central South University, 2015, 22(10):3751-3759.
- [15] 顾帼华,郭玉武. 细菌-矿物接触/非接触模式下黄铜矿浸出溶解行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011(8):2167-2172.
- [16] Koleini S M J, afarian M, Abdoliah M, et al. Galvanic leaching of chalcopyrite in atmospheric pressure and sulphate media: kinetic and surface study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010,49(13):5997-6002.
- [17] Córdoba E M, Muñoz J A, Blázquez M L, et al. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: general aspects[J]. Hydrometallurgy, 2008,93:81-87.

引用本文: 许宝科,顾帼华,暨 静,等. 中温及嗜热菌对不同成因黄铜矿浸出行为的影响[J]. 矿冶工程, 2018,38(1):95-98.