

粗锑电解精炼除铋

林 艳¹, 谢 刚¹, 杨大锦², 李荣兴¹

(1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093;

2. 云南冶金集团总公司技术中心, 昆明 650031)

摘 要: 针对粗锑精炼过程中铋难以分离的技术难点, 采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{F-SbF}_3$ 电解液体系进行高铋粗锑电解精炼除铋, 考察温度、电流密度及添加剂对除铋的影响。通过扫描电镜(SEM)分析, 研究添加剂对阴极锑沉积形貌的影响。获得水溶液电解精炼除铋的最佳工艺条件为: 室温(25 °C), 电流密度为 400 A/m², 异极距为 50 mm, 草酸加入量为 10 g/L, 电解周期为 24 h。实验结果表明, 锑电结晶按螺旋位错生长机理进行, 其晶体呈三角棱锥结构; 当草酸含量在适当范围之内时, 锑镀层的生长机理无明显变化。

关键词: 锑; 电解精炼; 铋; 草酸

中图分类号: TB 331; TH 117.3

文献标识码: B

Bismuth removal from crude antimony by electro refining

LIN Yan¹, XIE Gang¹, YANG Da-jin², LI Rong-xing¹

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Technique Center of Yunnan Metallurgy Co. Ltd, Kunming 650031, China)

Abstract: It is difficult to separate bismuth and antimony in the process of crude refining. The electro refining of high-bismuth antimony was studied by using ammonium fluoride-antimony sulphate electrolyte system. The influences of temperature, current density and additives on bismuth removal from crude antimony were discussed. The effect of additives on morphologies of cathodic deposition layer was investigated by scanning electron microscopy (SEM). Optimum process parameters, namely, temperature of 25 °C, current density of 400 A/m², distance between anode and cathode of 50 mm, oxalic acid dosage of 10 g/L and electrolytic period of 24 h, were ascertained. The result shows that electrocrystallization of antimony follows the screw dislocation growth mechanism with a trigonal pyramids structure, and addition of oxalic acid to electrolyte has no remarkable change in it if the dosage is appropriate.

Key words: antimony; electro refining; bismuth; oxalic acid

铋是粗锑中较常见的杂质之一, 对锑的性能影响很大。在锑精炼标准中, 要求铋含量低于 0.005%^[1]。现有的粗锑火法精炼工艺中, 前人尚未针对粗锑脱铋进行专门研究^[2-3]。锑的熔盐电解精炼阴极法能够较好地脱除铋, 但由于其具有一些无法克服的缺点, 如操作温度高、脱除的杂质品种少、电解槽结构复杂、电解质的净化和循环利用难等, 在工业上推广应用还

需进一步改进^[4]。

粗锑水溶液电解精炼所采用的电解液体系分为碱性体系和酸性体系两大类^[5]。碱性体系主要是碳酸钠-氢氧化钠体系和锑的硫化碱体系。由于碱性体系缺点较多, 如阴极只能得到海绵锑^[6]、沉积层薄、不能用于含贵金属粗锑的电解等, 未能得到推广。目前, 工业生产中主要采用氢氟酸-硫酸体系^[7]。酒石酸体系^[8]

和柠檬酸体系由于价格昂贵, 应用范围小。针对盐酸体系电解液再生困难, 阴极易产生爆锑等缺点, 北京矿冶研究总院在复杂锑铅精矿矿浆电解过程中采用盐酸-氯化铵体系代替盐酸体系, 较好地实现了锑铅分离, 有效地避免了阴极上爆锑的生成^[9-10]。但该体系阳极易产生氯气, 对电解车间的环境不利。

由于锑铋的标准电极电位相近^[11], 传统的水溶液电解精炼理论认为锑铋在电解中彼此不容易完全分离^[12]。因此, 本文作者针对从铅阳极泥产出的金属锑具有含铅铋高、贵金属富集等特点, 进行水溶液电解精炼除铋的试验研究。在室温和高电流密度的条件下, 采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{F-SbF}_3$ 电解液体系, 草酸以添加剂形式加入到电解液体系中, 能够有效脱除杂质铋, 获得的精锑达到国标一号。粗锑中 As、Pb、Bi、Fe 和 Ag 等杂质均能够有效被脱除, 并通过阳极泥的处理得到回收。

1 试验

1.1 粗锑阳极的成分分析

阳极采用云南蒙自某冶炼厂所产粗锑浇铸而成, 质量为 300 g, 主要成分见表 1。

表 1 锑阳极的化学分析结果

Table 1 Composition of antimony anode (mass fraction, %)

Sb	As	Pb	Bi	Fe	Cu	S	Ag
96.72	0.19	1.62	0.21	0.54	0.009 6	0.001 5	0.014 3

1.2 电解液组成

采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{F-SbF}_3$ 电解液体系, 电解液由蒸馏水配制, 其成分见表 2。

表 2 电解液基本成分

Table 2 Basic composition of electrolyte (g/L)

Sb^{3+}	NH_4^+	F^-	SO_4^{2-}
100	50	80	360

1.3 仪器及试剂

仪器为: WYJ-1550 型可调式直流稳压稳流电源, DT-1000 型电子天平, C59-A 型电流表, HH-6 型数显恒温水浴锅, 医用蒸馏水机, EPMA-100 型扫描电子显微镜。

试剂为: 三氧化二锑, 硫酸, 氢氟酸, 氟化铵, 草酸等, 均为分析纯。

1.4 试验方法

电解作业在 $150\text{ mm} \times 85\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 聚氯乙烯材质的电解槽中进行, 通过可调式直流稳压稳流电源和电流表控制电流密度, 采用水浴锅恒温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。阳极采用粗锑板, 用涤纶袋保护; 阴极采用不锈钢板, 有效尺寸为 $45\text{ mm} \times 60\text{ mm}$, 用聚氯乙烯软质透明胶布封边。电流密度为 400 A/m^2 , 异极距为 50 mm , 电解 24 h 后出槽。电解设备安装示意图如图 1 所示。

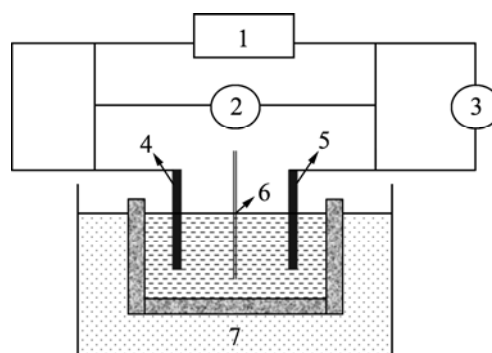


图 1 电解设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of electro refining facility: 1—Stabilized voltage supply; 2—Voltmeter; 3—Ampere meter; 4—Antimony anode; 5—Stainless steel cathode; 6—Thermometer; 7—Water-bath

阴极锑电解 24 h 后, 剥板, 破碎, 研磨成-200 目金属粉末。用 2:1 盐酸及硝酸加热溶解粉末后, 用酒石酸络合掩蔽锑, EDTA 络合掩蔽其他金属离子, 用 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚(5-Br-PADAP)-Bi-NaOH 极谱催化波体系直接测定其中的铋含量^[13]。电解后液中铋离子的浓度通过化学法分析测定。阳极泥用蒸馏水冲洗收集, 减压过滤后, 滤饼在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱里烘干, 研磨成粉末后采用化学法分析成分。

2 结果与讨论

通过改变电解的温度、电流密度、添加剂浓度等因素, 考察其对电解过程中铋分布的影响。根据粗锑中杂质的标准电极电位及其电化学行为, 杂质可分为 3 类: (1)比锑的电性更正的杂质, 主要是银和硫。由于粗锑中含有砷和硫, 99%以上的银在电解过程中不

溶解而转入阳极泥中。(2)电极电位与锑接近的杂质,主要是铜,砷,铋。铜在粗锑中的含量很少,且电解液中存在 NH_4^+ 离子,形成的铜氨络合物更难在阴极放电析出;砷、铋与相应的添加剂形成溶解度很低的配合物,大部分留在阳极泥中^[14]。(3)负电性杂质,主要是铅和铁。铅与 SO_4^{2-} 生成硫酸铅,从阳极上脱落到阳极泥中,从而降低阳极泥的电阻,有利于电解的进行;当电解液中的草酸保持一定浓度时,90%左右的铁以 $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的形态进入阳极泥中,10%左右的铁进入电解液。

2.1 温度对电解过程的影响

在无添加剂的条件下,保持电解液的基本组分、电流密度及极间距不变,改变电解温度,变化范围为25~55℃,电解24h,考察温度的变化对杂质铋电化学行为的影响,结果如图2所示。

从图2中可以看出,升高温度促进了酸对阳极泥的化学作用,阳极中的杂质铋大量溶解进入电解液中,其在阳极泥中富集的数量减少,在电解液中的含量升高,最终进入阴极锑,降低阴极锑的质量。

2.2 电流密度对电解过程的影响

在未加添加剂的条件下,保持电解液的基本组分、电解温度及极间距等条件不变,改变电流密度,变化范围为100~500 A/m²,电解24h,考察电流密度的变化对杂质铋电化学行为的影响,结果如图3所示。

由图3中可以看出,随着电流密度的增大,铋进入阳极泥的含量升高,进入电解液的铋离子浓度降低,最终阴极锑的铋含量也大幅度降低。这可能是因为在高电流密度下,阳极中的砷和锑易被氧化成五价,此时,铋将以难溶的砷酸铋和锑酸铋形式进入阳极泥。

2.3 草酸添加量对电解过程的影响

2.3.1 草酸添加量对杂质铋电化学行为的影响

在25℃,电流密度为400 A/m²,异极距为50 mm的条件下,考察草酸添加量对杂质铋电化学行为的影响^[15],结果如图4所示。

由图4可知,随着草酸浓度的升高,进入阳极泥的铋含量升高,电解液中的铋离子浓度降低,阴极的铋含量也降低。当草酸浓度大于5 g/L后,铋离子浓度变化趋势不明显。若电解液中草酸浓度过高,将导致草酸根离子在阴极放电,影响阴极沉积层的质量。

2.3.2 草酸对锑阴极沉积形貌的影响

当草酸作为除铋剂加入电解液时,微量的草酸也

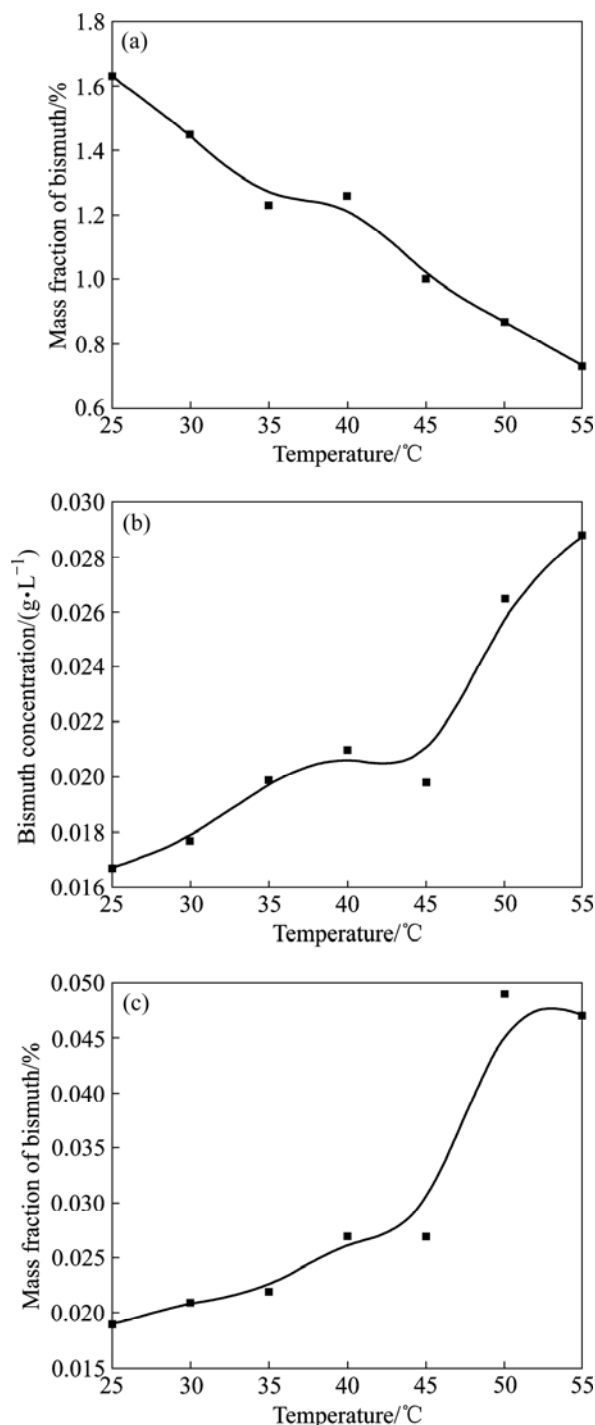


图2 温度对杂质铋电化学行为的影响

Fig.2 Influence of temperature on electrochemistry behavior of bismuth: (a) Mass fraction of bismuth in anode slime; (b) Bismuth concentration in electrolyte after electro refining; (c) Mass fraction of bismuth in antimony deposition layer

可能影响锑的阴极极化,使锑沉积层形貌发生改变,考察这种影响有利于确定合适的草酸添加量,保证电解的顺利进行。图5所示为纯电解液(不含草酸)阴极镀层的电子探针图,图6所示为电解液含草酸10 g/L

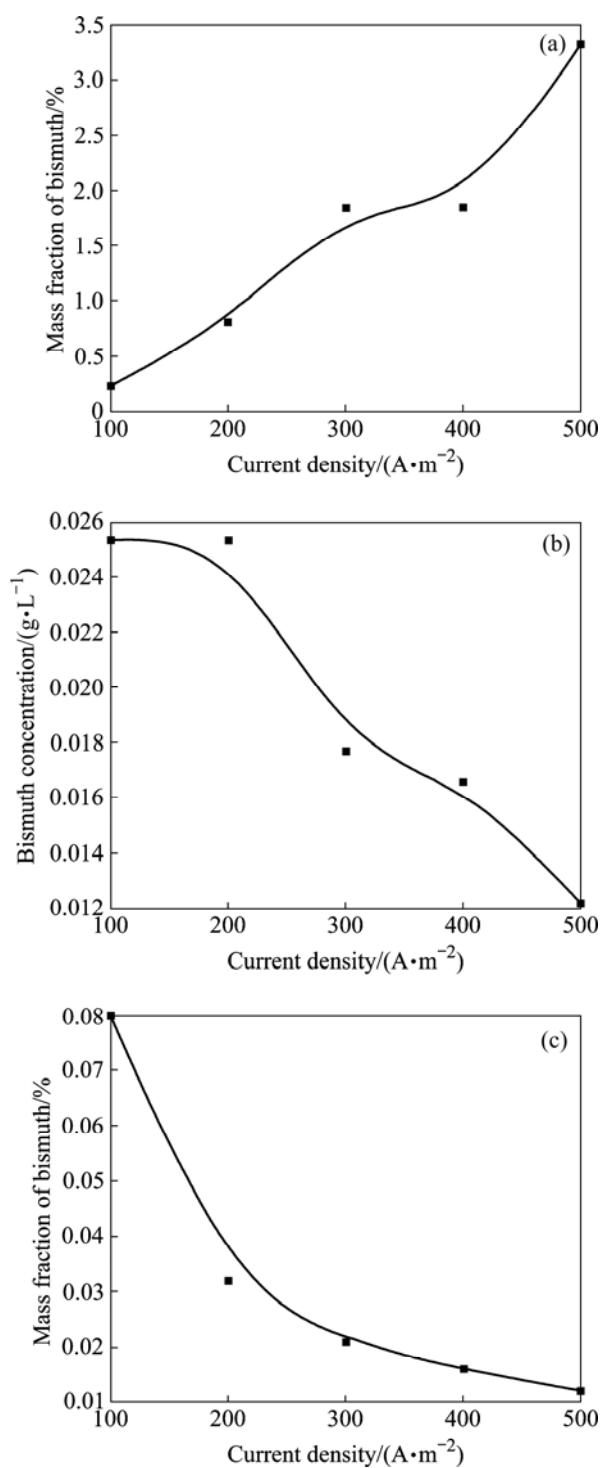


图 3 电流密度对杂质铋电化学行为的影响

Fig. 3 Influence of current density on electrochemistry behavior of bismuth: (a) Mass fraction of bismuth in anode slime; (b) Bismuth concentration in electrolyte after electro refining; (c) Mass fraction of bismuth in antimony deposition layer

的阴极镀层电子探针图。从图 5(a)和图 6(a)可以看出, 铋的晶体均呈三角棱锥结构, 侧面为高指数面且包含

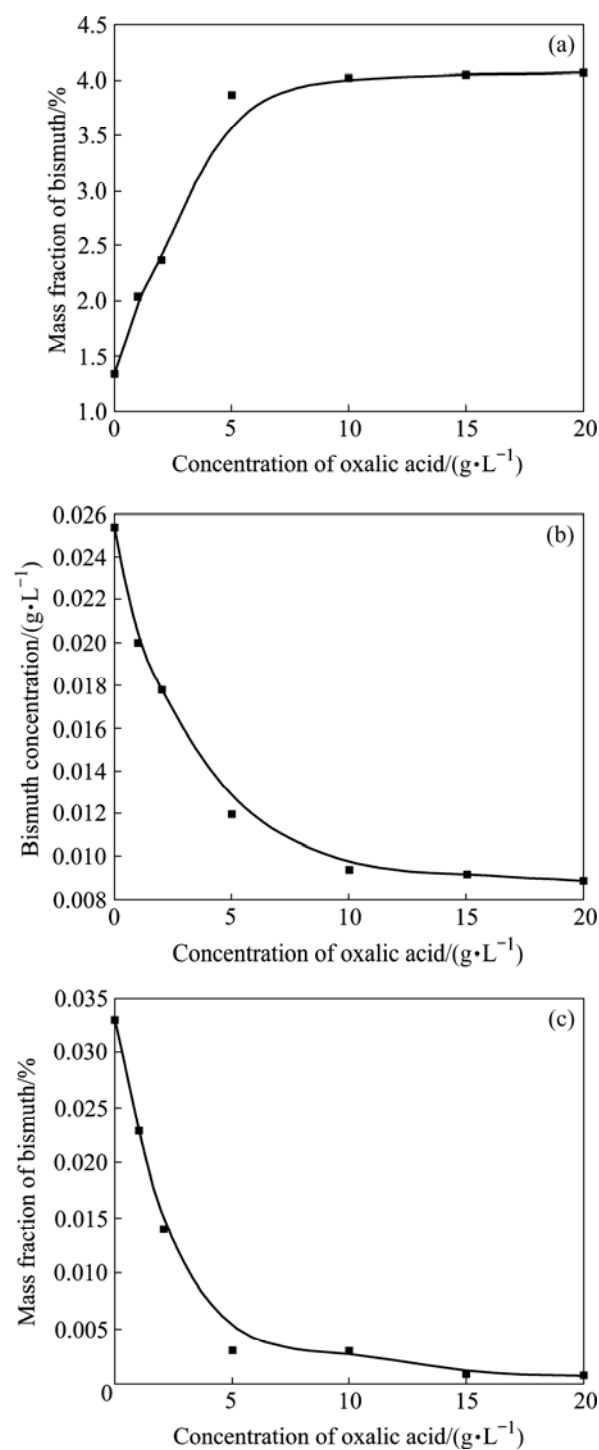


图 4 草酸添加量对杂质铋电化学行为的影响

Fig. 4 Influence of oxalic acid dosage on electrochemistry behavior of bismuth: (a) Mass fraction of bismuth in anode slime; (b) Bismuth concentration in electrolyte after electro refining; (c) Mass fraction of bismuth in antimony deposition layer

有台阶, 电结晶按螺旋位错生长机理进行。图 5(b)和图 6(b)分别显示了三角棱锥侧面台阶的形状。添加草

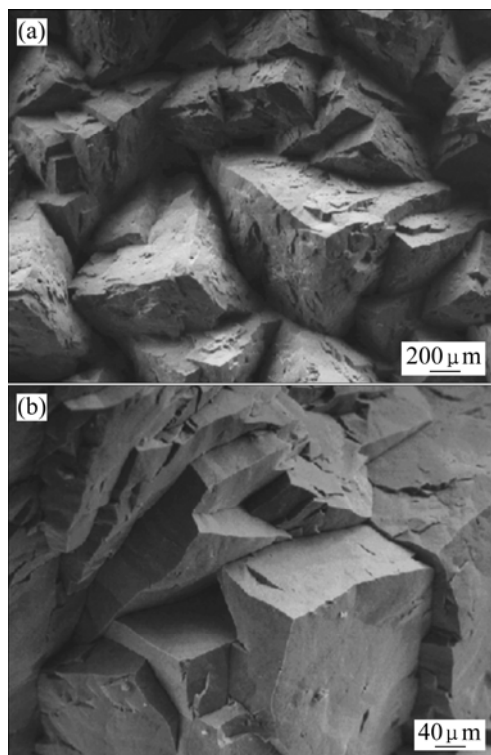


图5 纯电解液阴极锑板电子探针图

Fig. 5 SEM images of Sb cathode in pure electrolyte: (a) Low magnification; (b) High magnification

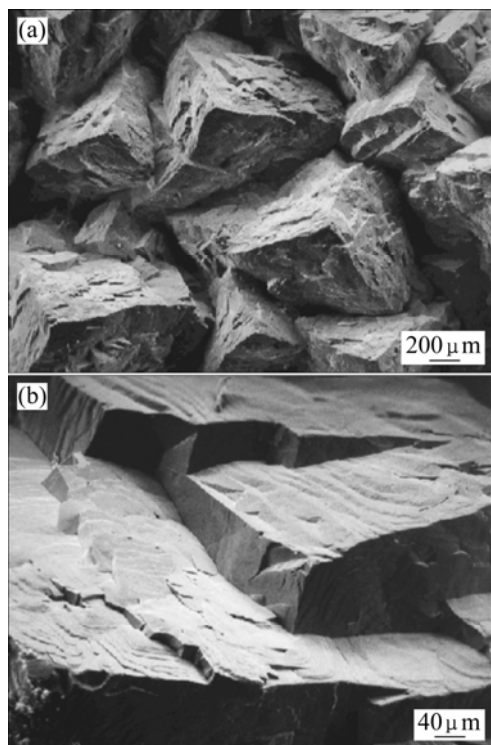


图6 添加10 g/L 草酸阴极锑板电子探针图

Fig. 6 SEM images of Sb cathode with 10 g/L oxalic acid additive: (a) Low magnification; (b) High magnification

酸获得的锑镀层, 其三角棱锥侧面的宏观台阶密度明显比纯电解液锑镀层的小, 但台阶面可观察到明显的波纹状微观台阶。这可能是因为添加了草酸后, 阴极上杂质金属原子减少, 微观台阶难聚拢成为宏观台阶的缘故^[6]。若向电解液中添加 10 g/L 草酸会引起阴极锑沉积形貌的细微变化, 但不影响电解的顺利进行。综合考虑各方面因素, 认为合适的草酸添加量为 10 g/L。

3 结论

- 1) 高的电流密度和低的电解温度有利于杂质铋的脱除。
- 2) 若向电解液中添加 10 g/L 草酸, 铋会以难溶金属络合物形态进入阳极泥, 阴极锑中铋的含量降低到 0.005% 以下。
- 3) 阴极镀层的 SEM 图表明, 锑电结晶按螺旋位错生长机理进行, 其晶体呈三角棱锥结构, 侧面为高指数面且包含有台阶。添加草酸对阴极锑沉积形貌有细微影响, 但不影响电解的顺利进行。

REFERENCES

- [1] GB/T1599-2002 锑锭[S].
GB/T1599-2002 Antimony ingots[S].
- [2] 何启贤, 陆玺争. 铅锑冶金生产技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
HE Qi-xian, LU Xi-zheng. Metallurgical technology of lead and antimony[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
- [3] 何福煦, 周维陶, 等编. 中国冶金百科全书重有色金属锑、汞卷[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 771-774.
HE Fu-xu, ZHOU Wei-tao, et al. Heavy metal Sb, Hg volume, metallurgical encyclopedia in China[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 771-774.
- [4] 赵天从. 锑[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 455-494.
ZHAO Tian-cong. Antimony[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 455-494.
- [5] 赵瑞荣, 石西昌. 锑冶金物理化学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006: 344-370.
ZHAO Rui-rong, SHI Xi-chang. Antimony metallurgical physicochemistry[M]. Changsha: Central South University Press, 2006: 344-370.
- [6] 周淑珊, 罗绍尧. 氧化锑矿还原焙烧: 碱浸矿浆电积法提取锑[J]. 有色金属: 冶炼部分, 1992(4): 27-29, 39.
ZHOU Shu-shan, LUO Shao-yao. Extracting antimony from antimony oxide ore by reduction roasting-alkaline leaching slurry electrolysis method[J]. Nonferrous Metals: Extractive

- Metallurgy, 1992(4): 27–29, 39.
- [7] HEIN K, SCHULZ U. Electrochemical behavior of antimony and bismuth in sulfuric acid electrolytes containing hydrofluoric acid[J]. *Neue Hutte*, 1975, 20(1): 25–29.
- [8] BRYNGGELSSON H, ESKHULT J, EDSTROM K, NYHOLM L. Electrodeposition and electrochemical characterisation of thick and thin coatings of Sb and Sb/Sb₂O₃ particles for Li-ion battery anodes[J]. *Electrochemical Acta*, 2007, 53: 1062–1073.
- [9] 王成彦, 邱定蕃, 江培海, 梁德华, 邓春龙. 复杂锑铅精矿矿浆电解研究[J]. *矿冶*, 2002, 11(3): 51–55.
- WANG Cheng-yan, QIU Ding-fan, JIANG Pei-hai, LIANG De-hua, DENG Chun-long. Study on slurry electrolysis process for treating complex antimony lead concentrate[J]. *Mining & Metallurgy*, 2002, 11(3): 51–55.
- [10] 王成彦, 邱定蕃, 江培海, 梁德华. 矿浆电解法处理脆硫锑铅矿的介质体系选择[J]. *有色金属*, 2002, 54(2): 35–39.
- WANG Cheng-yan, QIU Ding-fan, JIANG Pei-hai, LIANG De-hua. Slurry electrolysis medium selection for jamesonite treatment[J]. *Nonferrous Metal*, 2002, 54(2): 35–39.
- [11] 吴维昌, 冯洪清, 吴开治. 标准电极电位数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- WU Wei-chang, FENG Hong-qing, WU Kai-zhi. The data handbook of standard electrode potentials [M]. Beijing: Science Press, 1991.
- [12] KLAUS H, URICH S. Behavior of bismuth in electrolytic antimony refining[J]. *Neue Hutte*, 1975, 20(7): 398–402.
- [13] 陈丽春, 毛禹平. 示波极谱法快速测定精锑中微量铋[J]. *云南冶金*, 2003, 32(3): 41–42.
- CHEN Li-chun, MAO Yu-ping. Rapid determination of trace bismuth in purified antimony by oscillopolarography[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2003 32(3): 41–42.
- [14] BESSE F, BOULANGER C, BOLLE B, HEIZMANN J J. Influence of electrochemical deposition conditions on the texture of bismuth antimony alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 1111–1115.
- [15] JIANG Shan, HUANG Yun-hui, LUO Feng, DU Nan, YAN Chun-hua. Synthesis of bismuth with various morphologies by electrodeposition[J]. *Inorganic Chemistry Communication*, 2003, 6: 781–785.
- [16] 周绍民. 金属电沉积原理与研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 83–131.
- ZHOU Shao-min. The principle and research method of metal electro-deposition[M]. Shanghai: Science and Technology Press in Shanghai, 1987: 83–131.

(编辑 杨 华)