

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0250- 03

$\text{BiCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 系蒸发过程馏余物物相研究^①

郑国渠¹, 唐谟堂²

(1. 浙江工业大学 化工学院, 杭州 310014; 2. 中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

摘 要: 研究了 $\text{BiCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 系蒸发过程馏余物的物相, 结果表明: 馏余物物相随蒸馏温度的不同而不同, 较低温度下蒸发馏余物物相除 BiCl_3 以外还存在 $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{HCl}$, 而较高温度下蒸发馏余物中存在 BiCl_3 和 BiOCl 两种物相。并探讨了形成不同馏余物物相的原因。

关键词: 三氯化铋; 盐酸; 蒸发; 馏余物物相

中图分类号: TF817

文献标识码: A

氯化-干馏法是从复杂铋物料中提纯分离铋化合物的有效方法之一, 该法不仅可获得较纯的氯化铋产物和高的金属回收率, 而且能防止有毒元素对环境污染, 综合回收有价伴生元素^[1, 2]。我们曾研究 $\text{BiCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 系的热力学平衡和汽液相平衡等湿法炼铋的基础理论问题^[3~7], 初步认识了盐酸和水分在干馏过程中的蒸发规律。但对蒸发过程馏余物物相的研究很少见文献报道。本文作者研究了 $\text{BiCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 系在不同温度下蒸发过程馏余物的物相, 这对认识低酸三氯化铋溶液在干馏过程中的蒸发规律具有重要意义, 为三氯化铋浸出液的干馏过程寻找最佳控制条件以获得较高的三氯化铋干馏率提供了一定的理论依据。

1 实验方法

将一定浓度的 BiCl_3 溶液加入反应器内, 保持设备密闭, 加热升温, 控制一定温度将水分和盐酸蒸发直至蒸干, 冷却后拆下反应器称重, 计算反应器内残留重量, 再加入硝酸溶解, 测定 Bi^{3+} 和 Cl^- 的含量, 即可计算其残留物的化学组成。研究中采用的试剂三氯化铋、盐酸、硝酸均系分析纯, 水系二次蒸馏水, 铋的测定用 EDTA 滴定法, 氯离子的测定采用硝酸银-硫氰酸根滴定法。

2 结果与讨论

表 1 列出了不同蒸馏温度下馏余物物相分析结

果。从表中看出, 随着温度的升高, $c_{\text{Cl}}/c_{\text{Bi}}$ 逐渐减小, 140 °C 时物相组成为 $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{HCl}$ 和 BiCl_3 , HCl 和 BiCl_3 的摩尔比为 0.12, 说明馏余物物相中大部分以 BiCl_3 的形态存在, 少部分以 $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{HCl}$ 的形态存在。当温度高于 160 °C 时, 溶液中 $c_{\text{Cl}}/c_{\text{Bi}}$ 均小于 3:1, 说明馏余物中不可能存在 $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{HCl}$ 物种, 也不可能是单纯的 BiCl_3 物种, 但可能是 BiCl_3 和 BiOCl 两种物种的共存体, 而且随着温度的升高, BiOCl 的质量分数增加, 说明 $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{HCl}$ 在 160 °C 时已分解完毕。图 1 表示一定 BiCl_3 浓度时溶液的温度-浓度关系。对于一酸度 $[\text{H}'] < [\text{H}^0]$ 的溶液, 温度 $T_1 < T_0$ 时的蒸发为非平衡蒸发。溶液温度由室温升到 T_1 时, 液相成分沿 CD 液相线变化抵达 D 点, 汽相组成全为 H_2O , 这段蒸发为平衡蒸发。由于蒸馏体系温度比较高, 引起 H_2O 的蒸发, 从而导致体积减少, 溶液中 BiCl_3 浓度增大, 准共沸点向左上方移动, 汽相线 AB 和液相线 CDB 也随之向左上方移动, 使液相组成点 D 移动到 D' 点, 随着蒸发过程的继续, 水份大量挥发, D' 点进一步向右移动, 到一定程度时, 待水份蒸发完全后最终残留物为 $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{HCl}$ 或 $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{HCl} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。而对于温度较高即 $T_2 > T_0$ 条件下的蒸发, 其汽相组成为准共沸点 B 的组成, 因 $[\text{H}^0] > [\text{H}']$, 蒸发的汽相中含 HCl 量较高, 说明溶液中 HCl 大量挥发, 致使溶液中酸度相对减少, 液相组成向左方向移动。另一方面由于水份和 HCl 的蒸发, 随着蒸发过程继续进行, 溶液体积减少, BiCl_3 浓度增大, 溶液中 $[\text{Bi}^{3+}]/[\text{H}^+]^2$ 值达到一定值时即发生如下水解

① 基金项目: 国家八五科技攻关项目 85- 105- 03- 01- 01
作者简介: 郑国渠(1966-), 男, 博士

收稿日期: 1998- 10- 14; 修订日期: 1999- 06- 11

表 1 不同蒸发温度下馏余物的相组成

Temperature / °C	Mass of residue/g	Volume of solution/mL	Concentration	Cl/ Bi mole ratio	Phase composition
			[Cl ⁻]/(mol·L ⁻¹)		
140	16.662 5	125	1.36	3.125: 1	98.63% BiCl ₃ + 1.37% HCl
160	16.250 8	116	1.31	2.931 6: 1	97.16% BiCl ₃ + 2.84% BiOCl
180	16.125 9	112	1.295	2.764 2: 1	90.92% BiCl ₃ + 9.08% BiOCl
200	15.956 6	104.4	1.48	2.657: 1	83.71% BiCl ₃ + 16.29% BiOCl

为了确定准共沸点移动到 BiCl₃ 发生水解这一特定的点, 测得了不同 BiCl₃ 浓度的共沸点温度—浓度曲线^[3]如图 2 所示及不同 BiCl₃ 浓度的共沸物中 HCl 浓度的变化曲线如图 3 所示。从图 2, 3 可知, 准共沸点温度随着溶液中[Bi³⁺]_T 的增加而升高, 准共沸物的组成中[Bi³⁺]_T 的增大导致共沸物组分[H⁺] 的减少, 到一定程度导致三氯化铋的水

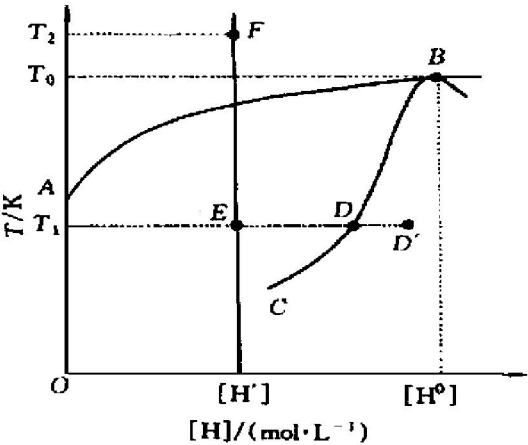


图 1 一定 BiCl₃ 浓度的溶液温度—酸度关系示意图

Fig. 1 Correlation of temperature and acidity in solution of BiCl₃

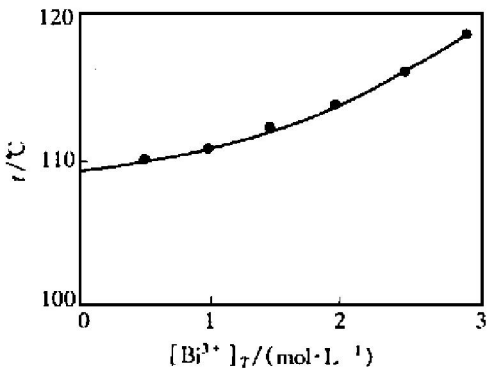


图 2 不同浓度的 BiCl₃ 溶液共沸点变化曲线

Fig. 2 Azeotropic point at various concentrations of BiCl₃

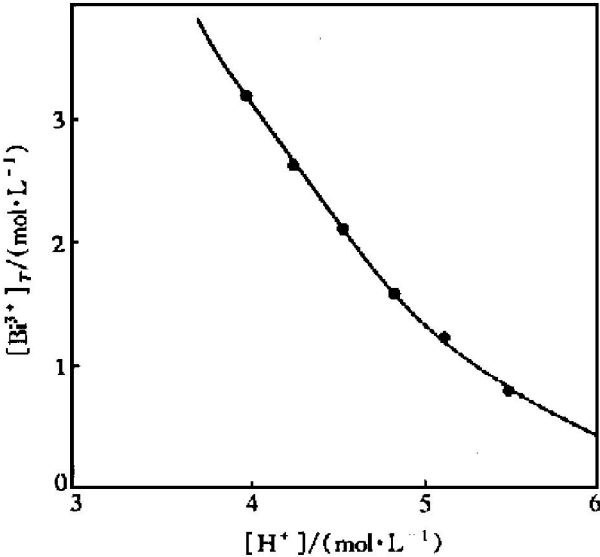
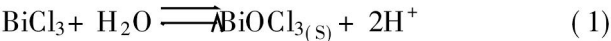


图 3 不同 BiCl₃ 浓度共沸物中 HCl 浓度的变化曲线

Fig. 3 Concentration of HCl in azeotrope at various concentrations of BiCl₃

反应:



因此在较高温度即 $T_2 > T_0$ 条件下, 蒸馏馏余物中含有 BiOCl。表 1 还表明随着温度的升高, 馏余物中 BiOCl 的含量增加。可能由于温度较高、蒸发速率加大、单位时间内 H₂O 和 HCl 蒸发量增加, 液相中 HCl 含量减少的速度相对较快, 以致水解程度增加, 从而导致馏余物中 BiOCl 含量增大。

对于外部所供给的热量正好满足体系蒸发过程所需要的热量(包括液相温度升高的热量和汽相蒸发所需蒸发热等)的平衡蒸发过程, 液相组分和汽相组分将按图 1 所示的曲线变化。在一定 BiCl₃ 浓度, 酸度为 $[X'_1] < [X^0_1]$ 的溶液中, 随着温度的升高, 液相组分随 CDB 曲线变化, HCl 摩尔分数(无盐基)逐渐升高; 汽相组分则随 AB 曲线变化, 当温度升高到 T_0 时, 汽相线和液相线相切于 B 点, 液相组分中 HCl 的摩尔分数(无盐基)达到最高值。随着蒸发过程的继续进行, 准共沸点 B 将向左上方(即低温高酸方向)移动, 溶液中 HCl 摩尔分数(无盐基)逐渐减少。随着 H₂O 和 HCl 的蒸发, 液相中 BiCl₃ 浓度逐渐增加, BiCl₃ 开始发生水解反应生成 BiOCl。

解。对图 2, 3 的曲线进行三次样条函数回归, 获得回归方程分别为

$$T = 0.117284 \cdot [\text{Bi}^{3+}]_T^3 - 0.416337 \cdot [\text{Bi}^{3+}]_T^2 + 3.160036 \cdot [\text{Bi}^{3+}]_T + 381.0928 \quad (2)$$

$$[\text{H}^+] = 0.089137 \cdot [\text{Bi}^{3+}]_T^3 + 0.629113 \cdot [\text{Bi}^{3+}]_T^2 - 1.92683 \cdot [\text{Bi}^{3+}]_T + 6.58891 \quad (3)$$

根据该体系水解反应式(1)可计算水解平衡时 $[\text{BiCl}_3]$, $[\text{HCl}]$ 和温度 T 之间的关系如式(4)所示:

$$T \cdot \ln \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{BiCl}_3]} = 4479.20 - 9.598 T + 8.722 \ln T \quad (4)$$

联合求解式(2)~(4), 可得: $T = 401.144 \text{ K}$, $[\text{Bi}^{3+}]_T = 5.00 \text{ mol/L}$, $[\text{H}^+] = 1.539 \text{ mol/L}$ 。

计算结果表明 $T = 401.144 \text{ K}$ (约 128°C) 时蒸发三氯化铋的盐酸溶液将发生水解反应。

3 结论

1) BiCl_3 低酸溶液的蒸发过程中, 馏余物物相随蒸馏温度的不同而不同, 较低温度下蒸发馏余物物相除 BiCl_3 以外还存在 $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{HCl}$, 而较高温度下蒸发馏余物中存在 BiCl_3 和 BiOCl 两种物相。

2) 平衡蒸发过程中, 当温度升高到一定值时液相发生水解反应, 蒸发馏余物中存在 BiOCl 物相, 要使蒸发馏余物中不形成这一物相, 必须控制蒸发温度。

REFERENCES

- [1] ZHENG Guo-qu (郑国渠), TANG Mo-tang (唐谟堂) and ZHAO Tian-cong (赵天从). 柿竹园含氟铋精矿冶金新工艺[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1996, 6(4): 62~65.
- [2] ZHENG Guo-qu (郑国渠). 氯化—干馏法处理柿竹园铋精矿的基础理论及工艺研究[D]. Changsha: Central South University of Technology, 1996: 58.
- [3] ZHENG Guo-qu (郑国渠), TANG Mo-tang (唐谟堂) and ZHAO Tian-cong (赵天从). $\text{BiCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 系汽液相平衡研究[J]. Mining and Metallurgical Engineering (矿冶工程), 1996, (1) Suppl: 51~54.
- [4] TANG Mo-tang (唐谟堂) and LU Jun-le (鲁君乐). 由柿竹园高硅含铋含氟铋精矿直接制取铋品[J]. Journal of Central South University of Technology (中南工业大学学报), 1995, 26(2): 186~191.
- [5] TANG Mo-tang (唐谟堂). 三氯化铋水解体系的热力学研究[J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy (中南矿冶学院学报), 1993, 24(1): 45~51.
- [6] ZHENG Guo-qu (郑国渠), TANG Mo-tang (唐谟堂) and ZHAO Tian-cong (赵天从). 氯盐体系中铋湿法合金的基础研究[J]. Journal of Central South University of Technology (中南工业大学学报), 1997, 28(1): 34~36.
- [7] ZHENG Guo-qu (郑国渠), TANG Mo-tang (唐谟堂) and ZHAO Tian-cong (赵天从). 含铋含氟铋精矿氯化浸工液中铋、铍、铁物种研究[J]. Journal of Central South University of Technology (中南工业大学学报), 1997, 28(6): 543~546.

Phases of residue in distillation of $\text{BiCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ system

ZHENG Guo-qu¹, TANG Mo-tang²

1. School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China;

2. Department of Nonferrous Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Abstract: The residue phase in the process of distillation of $\text{BiCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ system were studied in detail. Experimental results showed that the residue phase were distinctive at different temperature, namely BiCl_3 and $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{HCl}$ at lower temperature of distillation, BiCl_3 and BiOCl existed at higher temperature. The reason that distinctive phases of residue formed was also discussed.

Key words: BiCl_3 ; HCl ; distillation; residue phases

(编辑 龙怀中)