

氧化铋从废水中除氯机理研究

周正华¹, 叶龙刚²

1. 株洲冶炼集团股份有限公司, 湖南 株洲 412007;
2. 湖南工业大学 材料与先进制造学院, 湖南 株洲 412007

中图分类号: TF813 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)01-0132-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.01.014

摘要 氧化铋在锌冶炼中用于废水脱氯已有研究和应用, 但除氯机理和边界条件仍有不明之处。在热力学计算的基础上, 研究了氧化铋在酸化—吸附除氯—碱性脱氯—再生循环全流程使用中的物相和形貌转变。热力学计算结果表明, $\text{Bi}^{3+}\text{-ClH}_2\text{O}$ 系在 pH 为 0~10 范围内, Cl 可通过形成 BiOCl 沉淀除去, 随着 pH 值的升高, Bi 的物相依次从 Bi^{3+} 向 BiOCl 、 Bi_2O_3 转变。在 $n(\text{Bi}) : n(\text{Cl})=1 : 1$ 时, 溶液中最低 Cl 质量浓度为 3.91 mg/L, 而 SO_4^{2-} 的存在对氯的分布没有影响。试验研究显示, 氧化铋 (Bi_2O_3) 在硫酸质量浓度高于和低于 60 g/L 酸化时分别生成硫酸铋和碱式硫酸铋, 形貌也从簇状向规则棒状转变, 两者均可与 Cl 在酸性溶液中吸附形成 BiOCl 沉淀, BiOCl 沉淀经 NaOH 碱洗后再生为 Bi_2O_3 , 可返回利用。氧化铋经 10 个循环后, Cl 去除率仍高于 90%, 除氯稳定性好。

关键词 除氯; 湿法炼锌; 废水; 氧化铋; 酸化

由于含锌二次资源的利用和冶炼工业生产废水零排放的要求, 使得氯等杂质离子在系统里不断富集, 最终造成设备腐蚀加剧和影响电解等正常生产^[1-5]。目前从废水中脱氯的方法有沉淀法、离子交换法、树脂吸附法、电化学法和离子膜法^[6-9], 其中沉淀法因操作简单、处理量大而广泛使用, 主要有氯化银法、氯化亚铜法和氯氧铋法。氯化银法成本太高, 不适用于大量废水的处理; 氯化亚铜法可利用冶炼过程中产生的铜渣, 综合利用好, 但循环利用差; 氯氧铋法因铋绿色无毒、可循环利用, 得到越来越多的应用。氯氧铋法原理是, 氯氧铋具有难溶特性^[10], $K_{\text{sp}}=1.8 \times 10^{-31}$, 因此理论上可使氯降至完全除去的水平。Huang 等研究了 Bi_2O_3 直接与氯形成氯氧铋沉淀而除去, 但氯除去率仅为 61.80%^[11]。封志敏等研究了采用氧化铋从硫酸锌溶液中除氯^[12], 在 pH 值 2.0 的条件下, 溶液中残氯质量浓度为 0.28 g/L; 刘伟锋等研究了硫酸氧铋从硫酸锰溶液中除氯^[13], 首先将氧化铋硫酸酸化为硫酸氧铋, 再加入硫酸锰溶液中进行除氯, 在 pH=1.0 的条件下, 除氯率达 95.11%, 残氯质量浓度为 43.96 mg/L。刘洪璋进行了氧化铋在湿法炼锌除氯的产业化试验^[14], 在氧化铋加入质量为溶液中氯质量的 15~20 倍时, 可将硫酸锌溶液中的氯从 1 500 mg/L 降至 300 mg/L

左右。吴文花等同样将氧化铋酸化后进行除氯^[15-16], 在锌电解液中 pH=4.0 的条件下, 氯脱除率达 92% 以上, 使氯以氯氧铋形式除去; 氯氧铋渣通过氢氧化钠溶液高温洗涤再生成氧化铋或氢氧化铋, 这也验证了氯氧铋的碱洗再生循环利用性能; 吴岳等则研究了氯氧铋的焙烧再生工艺^[17], 800 °C 焙烧后主要得到 Bi_2O_3 和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 等化合物, 也具有较好的循环性能。

综上所述, 目前虽然对氧化铋除氯展开了大量的应用和研究, 但对氯的去除还存在反应机理不明、过程转化边界条件不清的问题, 只有查清这些问题, 才能更高效地脱氯和实现氯的再生循环。因此, 本文对 Bi_2O_3 酸化—吸附脱氯—碱洗再生的典型脱氯工艺进行反应机理研究, 在热力学计算基础上, 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、傅里叶变换红外 (FT-IR) 对铋氯转化物进行分析, 详细探讨脱氯反应机理, 为工业应用的条件控制提供理论指导。

1 原料与方法

1.1 试验原料

含氯废水由株洲冶炼集团股份有限公司提供, 该废水为冲渣池废水, Cl 含量为 1 375 mg/L、F 70.4 mg/L、

收稿日期: 2022-08-20

基金项目: 湖南省教育厅优秀青年项目(20B175)

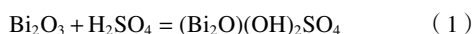
作者简介: 周正华(1977—), 男, 高级工程师, 从事锌冶炼技术开发和生产管理工作。

通信作者: 叶龙刚(1986—), 男, 副教授, 主要研究方向为有色金属提取冶金。

Ca 32.18 mg/L、pH 值为 1.5, 溶液中重金属含量低。试验所用其他试剂包括三氧化铋 (Bi_2O_3)、硫酸 (H_2SO_4) 和氢氧化钠 (NaOH) 均为分析纯。

1.2 试验方法

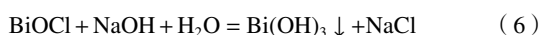
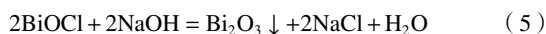
(1) 酸化: 在恒温水浴反应器中加入氧化铋和不同量的硫酸。搅拌反应 2 h 后, 进行固液分离。过滤渣用 10 g/L 稀硫酸洗涤 2 次, 60 °C 干燥后作为除氯剂备用, 取制备好的除氯剂样进行 XRD 和 SEM 分析。反应式如下:



(2) 除氯: 根据废水中氯的质量浓度, 在废水中加入一定量(氯质量的倍数)的除氯剂, 搅拌反应一定时间。固液分离后, 分析滤液中氯含量, 过滤渣(氯渣)进行分析, 并作为下一步碱洗再生的原料。反应式如下:



(3) 碱洗再生: 用一定质量浓度的氢氧化钠溶液洗脱除氯渣。反应一定时间后过滤, 对滤液和滤渣进行取样分析。反应式如下:



在循环除氯试验中, 分别重复以上 3 个步骤 10 次, 考察脱氯和碱洗再生效果。

1.3 表征分析方法

氧化铋酸化物、除氯渣和碱洗再生渣的物相分析通过 X 射线衍射仪 (XRD, Cu/K α , 40 kV, D/MAX 2 500, Rigaku) 进行; 利用扫描电镜 (SEM, JSM-6360LV, JEOL) 结合能量色散 X 射线光谱 (EDX) 和背散射电子像 (BSEM) 观察除氯反应前后和解吸前后物相和形貌变化; 用傅里叶变换红外光谱仪 (FR-IR, Nicolet iS 10, ThermoFisher) 识别负载氯的化合物的相关振动特征波段, 以分析吸附和解吸前后的官能团变化; 溶液的 pH 值由在线 pH 计 (PHS-25-PHS-3C, 上海雷磁) 测定; 采用硝酸银滴定法进行氯离子含量分析。

2 结果与讨论

2.1 脱氯热力学计算

为了探究 $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$ 体系中各物质的热力学稳定区域和平衡分布, 利用 HSC 软件依据同时平衡原理计算了 $\text{Bi-Cl-H}_2\text{O}$ 系和 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$ 系中相关物质的平衡 $c\text{-pH}$ 关系图。结果如图 1 和图 2 所

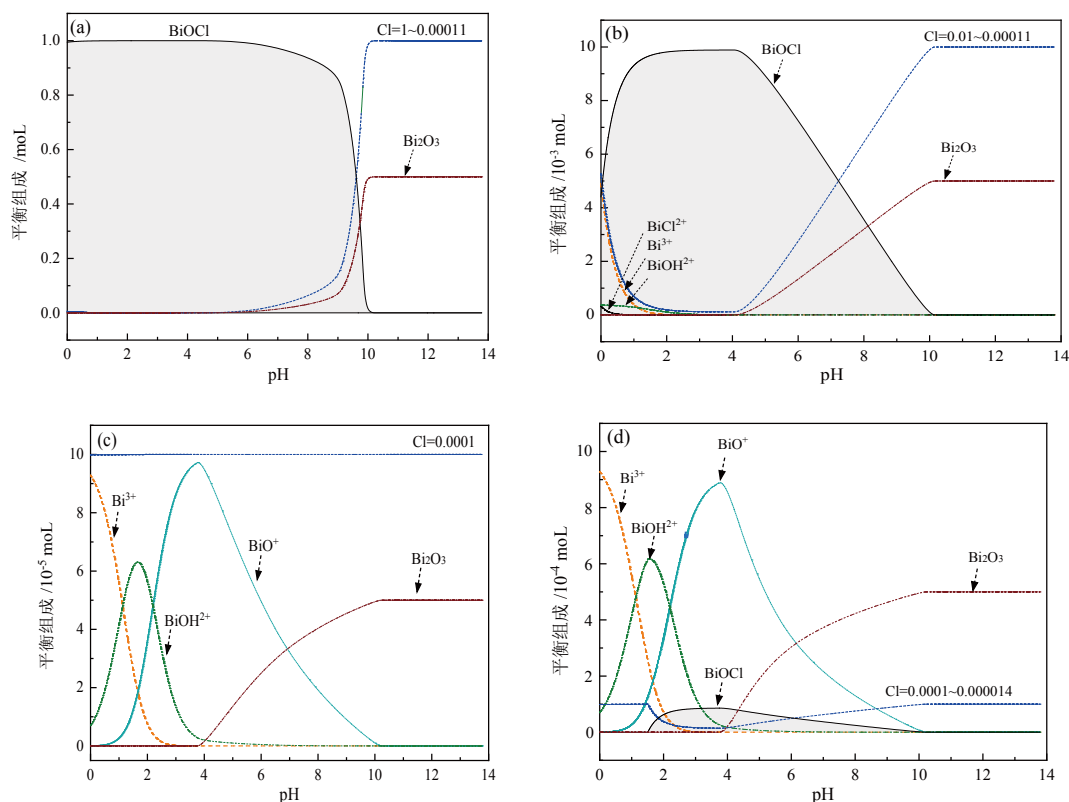


图 1 $\text{Bi-Cl-H}_2\text{O}$ 体系不同摩尔浓度的平衡分布

(a) $c^0(\text{Bi}^{3+})=1.0 \text{ mol/L}$, $c^0(\text{Cl}^-)=1.0 \text{ mol/L}$; (b) $c^0(\text{Bi}^{3+})=0.01 \text{ mol/L}$, $c^0(\text{Cl}^-)=0.01 \text{ mol/L}$; (c) $c^0(\text{Bi}^{3+})=0.0001 \text{ mol/L}$, $c^0(\text{Cl}^-)=0.0001 \text{ mol/L}$; (d) $c^0(\text{Bi}^{3+})=0.001 \text{ mol/L}$, $c^0(\text{Cl}^-)=0.0001 \text{ mol/L}$

Fig. 1 Equilibrium distribution of different concentrations of $\text{Bi-Cl-H}_2\text{O}$ system

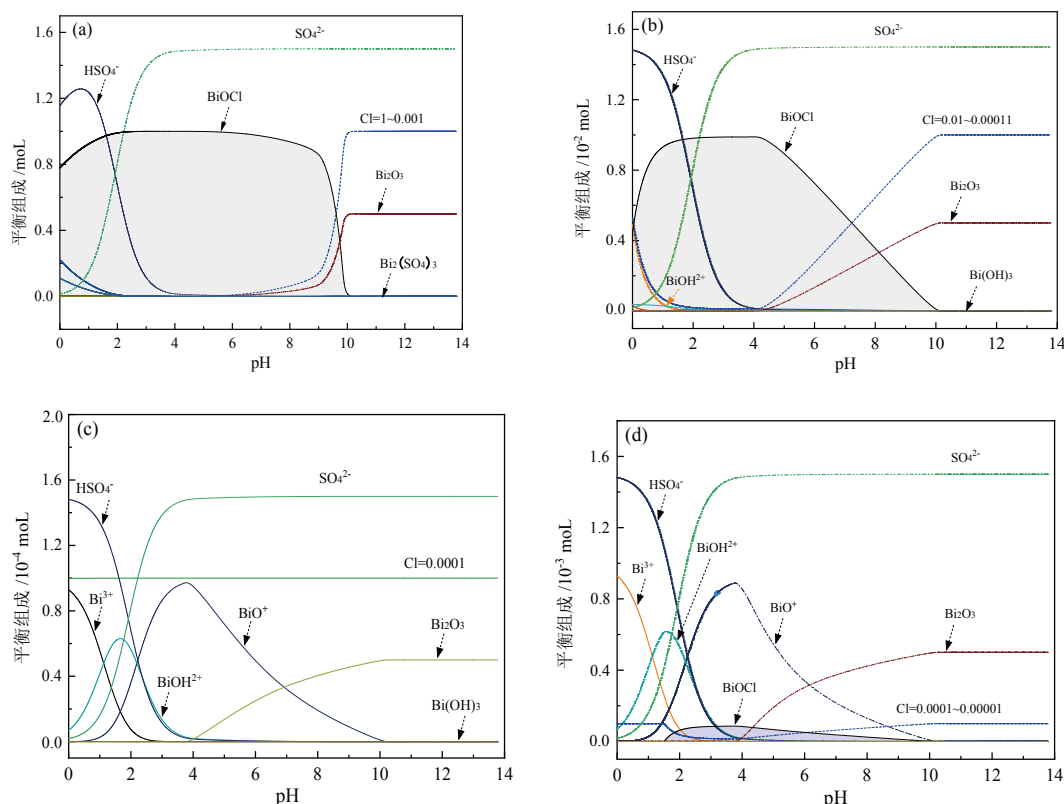


图 2 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$ 体系不同摩尔浓度下的平衡分布图

(a) $c^0[\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3]=0.5 \text{ mol/L}$, $c^0(\text{Cl})=1.0 \text{ mol/L}$; (b) $c^0[\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3]=0.005 \text{ mol/L}$, $c^0(\text{Cl})=0.01 \text{ mol/L}$; (c) $c^0[\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3]=0.00005 \text{ mol/L}$, $c^0(\text{Cl})=0.0001 \text{ mol/L}$; (d) $c^0[\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3]=0.0005 \text{ mol/L}$, $c^0(\text{Cl})=0.0001 \text{ mol/L}$

Fig. 2 Equilibrium distribution of $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$ system at different concentrations

示,所有数据计算温度均为 25 °C。

在 $\text{Bi}^{3+}\text{-Cl-H}_2\text{O}$ 体系中,当溶液中初始 $c^0(\text{Bi}^{3+})$ 和 $c^0(\text{Cl})$ 均为 1 mol/L 时(图 1a),可以看出,随着 pH 值从 0 到 6,体系中生成了 1 mol 的 BiOCl ,这意味着体系中 Bi 和 Cl 几乎 100% 生成了不溶性的 BiOCl ,余氯含量仅为 0.000 11 mol/L(3.91 mg/L),由此可计算出氯的理论去除率为 99.99%。随着 pH 的继续提高,氯氧铋的生成量开始减少,在 $\text{pH}=9$ 后氯氧铋的积累量急剧下降。而 Bi_2O_3 和游离 Cl 的含量也相应增加,在 $\text{pH}=10$ 后体系组成基本不变,氯全部以游离 Cl 的形态存在于溶液中,这说明 BiOCl 在碱性条件下是不稳定的,可以通过碱洗将氯从 BiOCl 中分离出来,实现 Cl 的分离富集和 Bi 的循环利用。因此,理论上在 0~5 的 pH 范围内,氧化铋可以完全去除溶液中的 Cl。

当初始的 $c^0\text{Bi}^{3+}$ 和 $c^0(\text{Cl})$ 降低到 0.01 mol/L 时(图 1b),溶液中元素的分布与图 1a 相似,但 BiOCl 的稳定区有所减小。 BiOCl 在 pH 为 2~5 范围内稳定存在,最低 Cl 摩尔浓度为 0.000 11 mol/L,在 $\text{pH}=0$ 的强酸区, Bi 主要以游离态的 BiCl^{2+} 、 Bi^{3+} 和 BiOH^{2+} 形式存在。随着溶液中初始 $c^0\text{Bi}^{3+}$ 和 $c^0(\text{Cl})$ 进一步降低至 0.000 1 mol/L (图 1c), BiOCl 无法生成,所有的氯以游离 Cl 存在,这是由于 Cl 已经低于此状态下的最低平衡浓度。当 $c^0(\text{Cl})$ 摩尔浓度为 0.000 1 mol/L,而 Bi^{3+} 摩尔浓度增加

到 Cl 摩尔浓度的 10 倍时(图 1d),可以看到,在 pH 为 1.5~10 范围内, BiOCl 再次出现稳定区域,其中 pH 在 2~5 时 BiOCl 产量最高, Cl 去除率最高,最低含量为 0.000 01 mol/L (0.36 mg/L)。由此可知,理论上可以通过添加过量的铋盐来去除溶液中低浓度的氯。

由于酸化后的铋盐中主要物相为硫酸铋盐,且锌冶炼废水中也存在硫酸根,因此进一步计算了 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$ 体系的平衡物相,结果如图 2 所示。可以看出, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$ 体系的平衡分布与图 1 相似,当初始摩尔浓度 $c^0[\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3]$ 为 0.5 mol/L、 $c^0(\text{Cl})$ 为 1.0 mol/L 时, BiOCl 在 pH 为 0~9 的大范围内可以稳定生成,溶液中 Cl 残留量为 0.001 mol/L,当 pH 超过 9 后, BiOCl 量急剧下降, $\text{pH}=10$ 时, BiOCl 完全转化为 Bi_2O_3 和游离的 Cl。此外还可看出, BiOCl 的稳定区域随着初始 Cl 和 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 量的同时降低而减小并消失。图 2d 还表明,当 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入量为 Cl 的 10 倍时, Cl 含量仍可以降低到 0.000 01 mol/L (0.36 mg/L)。对比图 1 和图 2,可以看出 SO_4^{2-} 的存在对脱氯没有显著影响。

2.2 脱氯过程研究

2.2.1 氧化铋酸化

出于对溶液中存在硫酸根和提高反应活性的考

考虑, 本文先将氧化铋用硫酸酸化得到脱氯剂, 再进行脱氯处理。研究了 H_2SO_4 质量浓度对脱氯效果、物相及形态特征的影响, 结果如图 3~图 5 所示。

从图 3 可以看出, 随着硫酸质量浓度的增加除氯率增加, 当 $10 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ 时除氯效果不佳, 仅有 58.05%; 随着 H_2SO_4 的质量浓度提高到 20 g/L , 除氯率急剧增加, 增加幅度达 38.34%, 在质量浓度达到 40 g/L , 除氯率开始逐渐有所降低, 在 H_2SO_4 初始质量浓度为 40 g/L 时, Cl 去除率最高, 达到 96.85%。

为查明酸化机理, 对不同酸度下的酸化渣进行 XRD 分析, 由图 4a 可知, 40 g/L (终点 $\text{pH}=1.5$) 以下的酸化产物主要为 $(\text{Bi}_2\text{O})(\text{OH})_2\text{SO}_4$, 60 g/L 以上 (终点 $\text{pH}=1.1$) 主要为 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 。由酸化产物的傅里叶红外光谱 (FT-IR) 结果 (图 4b) 可以看出, 3434 cm^{-1} 处的波数为 OH 键吸收峰, 562 cm^{-1} 、 614 cm^{-1} 处为 Bi-O 振动吸收峰, $1100\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 处为硫酸盐四面体构型的反对称伸缩振动。在 H_2SO_4 质量浓度为 20 g/L 和 40 g/L 时, 随着酸度的增加出现弱吸收峰, 但当酸度增加到 60 g/L 时, 在此范围内仅在 1110 cm^{-1} 处出现一个强吸收峰, 说明硫酸盐基团含量增加, 其他键和基团消失, 因此 RT-IR 结果与 XRD 符合较好。综合脱氯效果可以得出, 氧化铋酸化完全的硫酸铋形态具有更好的除氯效果, 而铋碱式盐中因为铋酸化不完全, 在溶液中不能充分释放出游离态 Bi^{3+} , 因而除氯效果不佳。

为进一步探究酸化产物微观形貌的变化, 对不同 H_2SO_4 质量浓度下的酸化产物的微观形貌进行分析, 结果如图 5 所示。从图 5(a) 和 (b) 可以看出, 未经过硫酸酸化的 Bi_2O_3 为不规则形状的颗粒, 颗粒大小 $5 \mu\text{m}$ 左右; 从图 5(c)~(l) 可以看出, 在 H_2SO_4 质量浓度为 20 g/L 时酸化产物呈花状簇状, 颗粒较细; 在 40 g/L 时酸化产物呈簇状棒状表面, 具有中空的结构, 表面较大, 因而脱氯也更为充分; 当 H_2SO_4 质量浓度高于 60 g/L 时, 酸化产物均呈现表面光滑的棒状结构, 这可能是由于

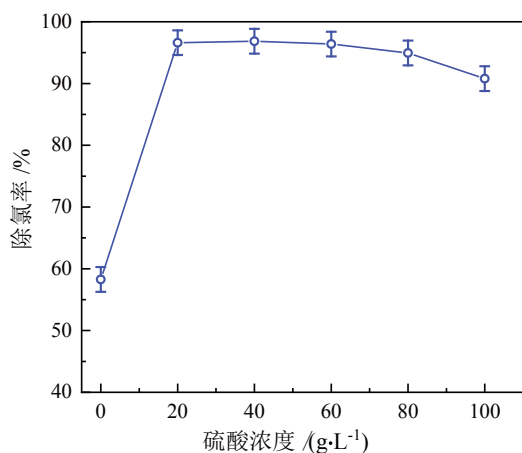


图 3 硫酸质量浓度对脱氯结果的影响
Fig. 3 Influence of sulfuric acid concentration on dechlorination

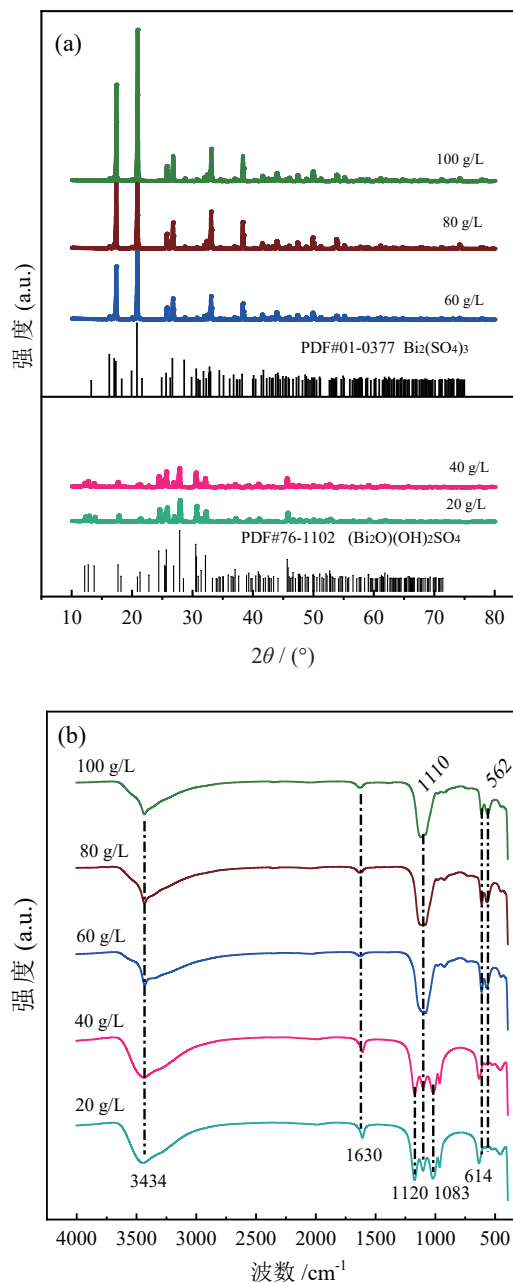


图 4 不同 H_2SO_4 质量浓度下酸化产物的 XRD 图 (a) 和 (b) FTIR
Fig. 4 XRD (a) and FTIR (b) of acidified products at different concentrations of H_2SO_4

一水硫酸铋在高硫酸浓度下脱水所致, 这与 FT-IR 的结果也一致。因此在氧化铋酸化过程中, 形态依次转变为花形团簇状、中空棒状和致密棒状, 其中中空棒状结构的硫酸铋具有更好的脱氯效果。

2.2.2 氧化物除氯

在反应温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 、铋酸化物量为氯量 10 倍、 pH 值为 1.5 和反应时间为 1 h 条件下, 改变废水的 pH 值, 获得不同的除氯吸附渣, 采用 BSEM、EDX、XRD 等手段对除氯渣进行形貌、化学组成及物相测定, 结果如图 6 所示。与除氯前的酸化渣相比, 除氯

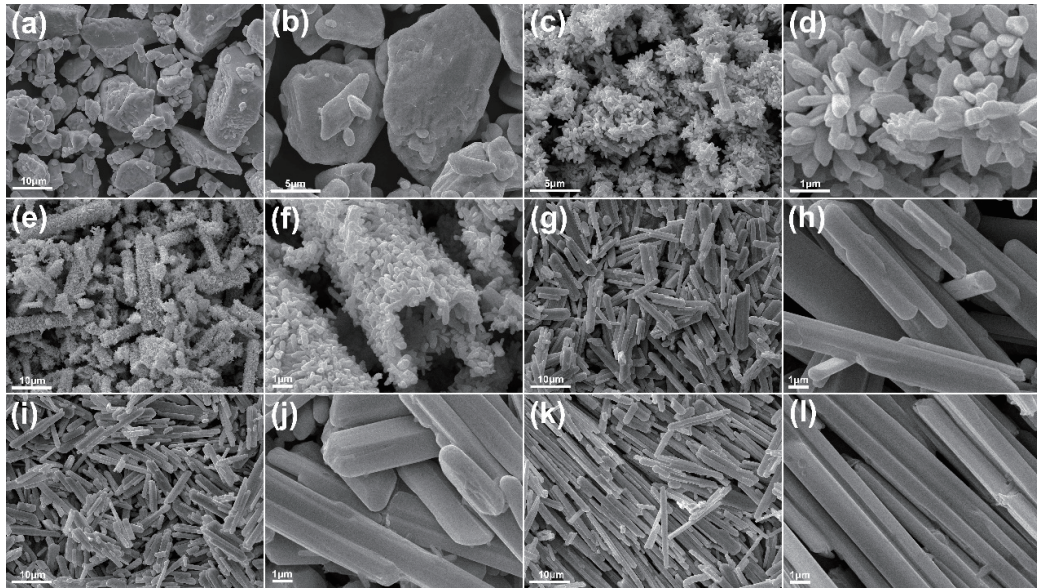
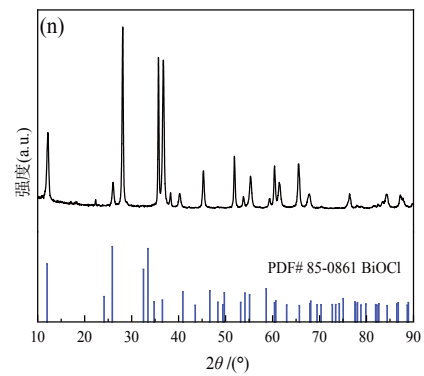
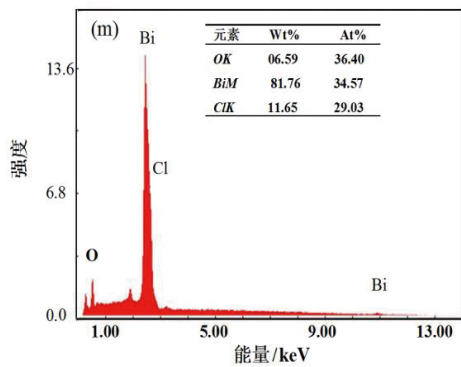
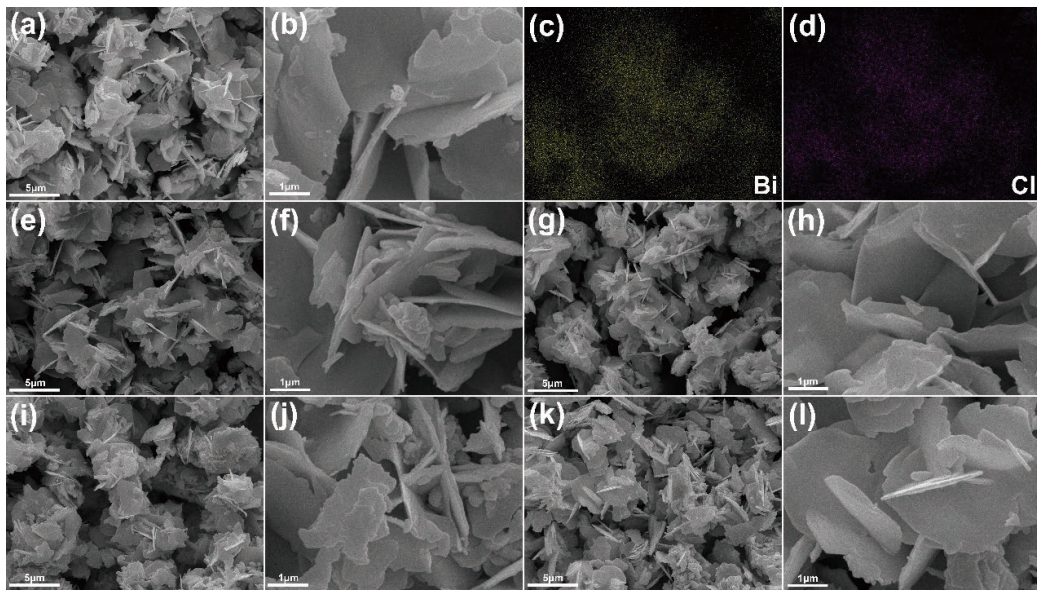


图 5 不同 H_2SO_4 质量浓度下酸化产物的 SEM 图
 (a), (b) 0 g/L; (c), (d) 20 g/L; (e), (f) 40 g/L; (g), (h) 60 g/L; (i), (j) 80 g/L; (k), (l) 100 g/L
Fig. 5 SEM of acidified products at different concentrations of H_2SO_4



(a)-(d) pH=1.5, (e)-(f) pH=2, (g)-(h) pH=3, (i)-(j) pH=4, (k)-(l) pH=5, (m)-(n) pH=1.5 时的 EDX 和 XRD

图 6 除氯渣的表征
Fig. 6 Characterization of chlorine removal residue

渣呈片状, 是典型盐类的形态特征, 面扫结果可以看出 Bi 和 Cl 的扫描图谱重叠, 表明两者形成了均匀的化合物。除氯渣的 EDX 结果显示, 析出物由 Bi、Cl 和 O 组成, 占比分别为 81.76%、11.65% 和 6.59%, 原子比接近 1 : 1 : 1, 即 BiOCl 组成。XRD 结果也显示, 除氯渣转化为了新相 BiOCl, 这是溶液中氯和除氯剂形成的主要相, 这与热力学分析过程的结果一致。值得注意的是, 从图 6(e)至图 6(l) 中可以看出, 在废水 pH 值 1.5~5 的范围内, 除氯渣的形貌变化不大, 均为针片状结构, 再次说明在此 pH 值范围内, 均可形成稳定的 BiOCl 而除氯。

2.2.3 碱洗脱氯

图 7 为除氯渣在反应温度 90 °C、液固比 5 : 1、

80 g/L 氢氧化钠碱洗 1 h 后的脱氯物的 SEM 和 XRD 结果。可以看出脱氯渣的微观形貌是条状颗粒组成, 表面较光滑, 其颗粒表面与原料较一致, 但颗粒较原料小。BSEM 图像显示, 其中 Bi 和 O 在基本在相同的位置, 表明两者形成了均匀的化合物。EDX 结果表明, 析出物由 88.98% 的 Bi 和 11.02% 的 O 组成, 原子比约为 3 : 2。XRD 谱图也表明, 脱氯渣的物相成分基本由 Bi₂O₃ 组成; 因此, 氧化铋原料经碱洗后得到再生, 且再生氧化铋颗粒具有规则的棒状结构。脱氯渣的全组分分析如表 1 所示, 可以看出主要成分为 Bi 和 O, 也就是氧化铋, 杂质成份低, 其中氯的含量仅为 0.07%, 说明碱洗脱氯再生充分。

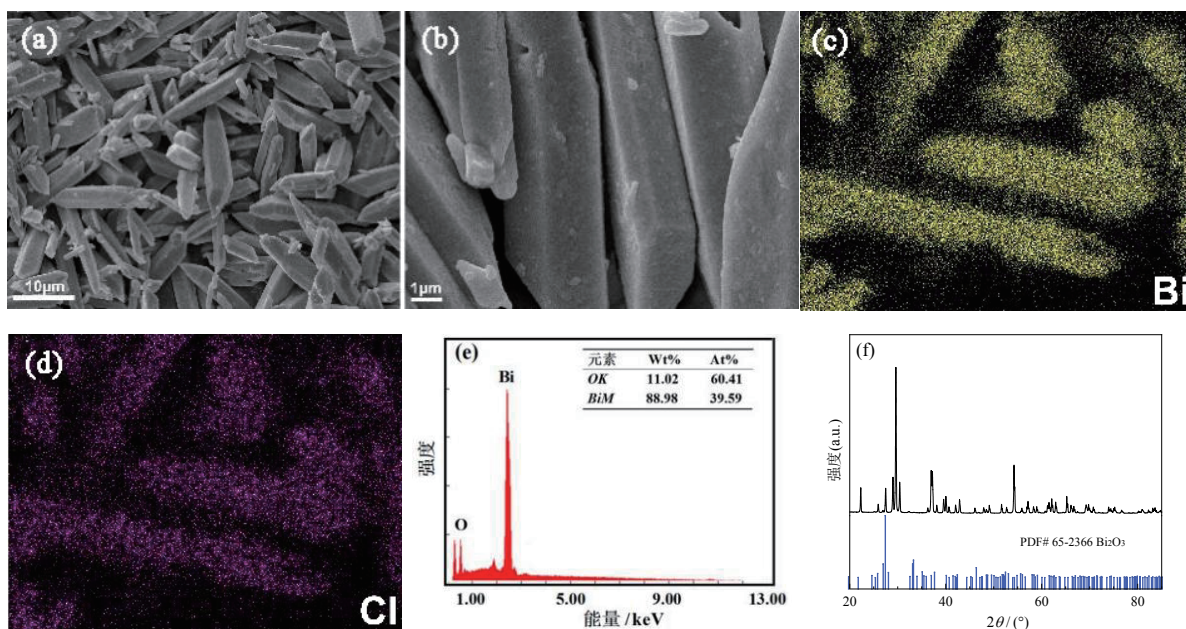


图 7 脱氯渣的表征

(a),(b)-SEM; (c),(d)-BSEM (e)-EDX, (f)-XRD

Fig. 7 Characterization of dechlorinated residue

表 1 脱氯渣的元素成分 /%

Table 1 Element composition of the dechlorinated residue

元素	Bi	O	Si	Fe	Cl	Ca	Zn	Pb	Al
含量	89.04	10.39	0.17	0.08	0.07	0.04	0.02	0.01	0.01

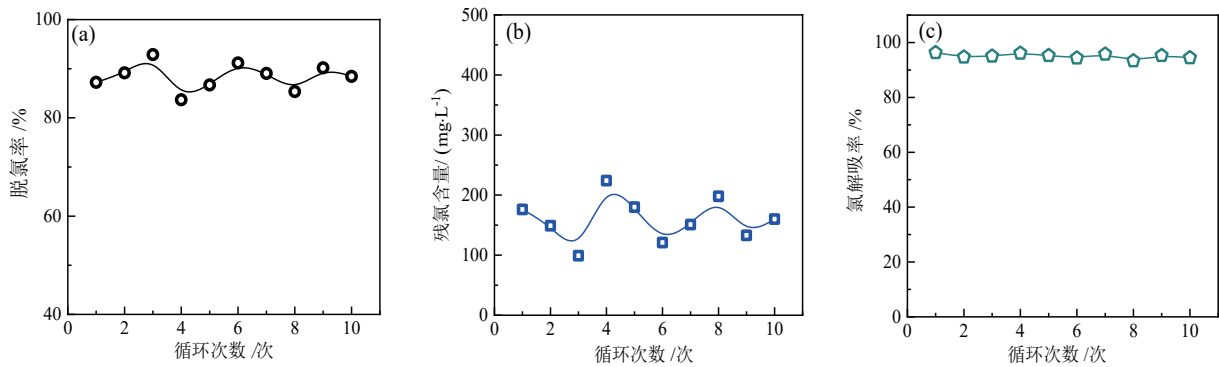
2.2.4 循环试验

通过以上研究查明了氧化铋脱氯为过程中的物相和形貌转变规律。为考察氧化铋除氯的循环性能, 在废水初始 pH=1.5、60 g/L 硫酸酸化、酸化物加入量 10 倍的系列条件下, 对 Bi₂O₃ 进行酸化—除氯—碱洗循环试验, 试验进行 10 次, 结果如图 8 所示。由图中结果可知, 10 次循环过程中, 除氯率、废水残氯含量

和氯洗脱率结果均较稳定, 10 次中除氯效果均良好且无衰减, 除氯率均在 90% 以上, 除氯后液中残氯含量在 100~200 mg/L 之间, 说明通过化学反应再生的 Bi₂O₃ 化学成分和性能与新生态相同, 碱洗脱氯循环渣重复使用后也保持相同的效率, 从而使整个过程中氧化铋完全可实现循环再利用, 降低生产成本。

3 结论

(1) Bi³⁺/Bi₂(SO₄)₃-Cl-H₂O 的热力学平衡表明, 在 pH 范围 0~10 范围内, 游离铋离子可通过形成 BiOCl 可以沉淀去除 Cl, 其稳定 pH 范围随溶液中 Cl 浓度的降低而减小。在 n(Bi) : n(Cl)=1 : 1 时, 溶液中最低 Cl 摩尔浓度为 0.000 11 mol/L (3.91 mg/L); 而当溶液中氯



(a) 脱氯率; (b) 残氯含量; (c) 氯洗脱率

图 8 脱氯剂 10 次循环脱氯结果

Fig. 8 Dechlorination results of dechlorination agent for 10 cycles

浓度低时可通过添加过量的铋实现 Cl 脱除。

(2) 在氧化铋酸化、脱氯、碱洗和再生的脱氯过程中。氧化铋低于和高于 60 g/L 的硫酸溶液中分别酸化为 $(\text{Bi}_2\text{O})(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, 后者具有更好的除氯效果; 除氯渣主要物相为 BiOCl , 形貌为针片状, 在 pH 值 1.5~5 的范围内稳定; 除氯渣碱洗脱氯后获得棒状形态的氧化铋, 实现了再生。氧化铋在该工艺进行 10 次循环脱氯后, Cl 去除率仍高于 90%, 性能无衰减。

参考文献:

- [1] 于恒, 黄细聪, 李科, 等. 钢铁企业除尘灰综合利用现状与展望[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(4): 164-171.
YU H, HUANG X C, LI K, et al. Present situation and prospect of comprehensive utilization of precipitator dust in iron and steel enterprises[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(4): 164-171.
- [2] 梅光贵. 湿法炼锌学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2001.
MEI G G. Hydrometallurgy of zinc[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 2001.
- [3] 任杰, 杜敏, 刘乐. 湿法炼锌废水综合利用研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(11): 75-78.
REN J, DU M, LIU L. Study on comprehensive recovery and utilization of wastewater in zinc hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(11): 75-78.
- [4] 张念, 冯君从. 未来 10 年我国锌资源需求展望[J]. 中国金属通报, 2016(2): 20-23.
ZHANG N, FENG J C. Outlook of China's zinc resource demand in the next 10 years[J]. China Metal Bulletin, 2016(2): 20-23.
- [5] 敖顺福. 典型铅锌选矿厂废水零排放工艺对比分析[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 38-45.
AO S F. Comparative analysis of zero discharge process of typical lead and zinc concentrator[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1): 38-45.
- [6] 樊鹏斌, 杨大军. 湿法炼锌过程除氟技术进展[J]. 湖南有色金属, 2021, 38(3): 29-32.
FAN P B, YANG D J. Progress of defluorination technology in zinc hydrometallurgy process[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2021, 38(3): 29-32.
- [7] 马菲菲. 熔铸收尘氧化锌湿法脱氯及综合回收试验[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 113-118.
MA F F. Experiment on wet dechlorination and comprehensive recovery of dust collected zinc oxide in melting and casting[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(2): 113-118.
- [8] 张阳, 史丙丁, 马保中, 等. 酸性溶液除氯技术研究现状及进展[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(5): 10-17.
ZHANG Y, SHI B D, MA B Z, et al. Research status and progress of acid solution dechlorination technology[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2021, 12(5): 10-17.
- [9] 孙明生. 湿法炼锌废电解液除氯工艺研究与应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(11): 46-48.
SUN M S. Study and application of dechlorination of zinc waste electrolytes by hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(11): 46-48.
- [10] HUANG S, LI L, Zhu N, et al. Removal and recovery of chloride ions in concentrated leachate by Bi(III) containing oxides quantum dots/two-dimensional flakes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 121041.
- [11] SHAN LW, WANG GL, LIU LZ, et al. Band alignment and enhanced photocatalytic activation for $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOCl}$ (001) core-shell heterojunction[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 406: 145-151.
- [12] 封志敏, 宁顺明, 王文娟, 等. 氧化铋法从硫酸锌溶液中除氯的研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(4): 63-66.
FEN Z M, NIN S M, WANG W J, et al. Study on the removal of chlorine from zinc sulfate solution by bismuth oxide method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(4): 63-66.
- [13] 刘伟锋, 贾锐, 孙百奇, 等. 基于硫酸氧铋的硫酸锰溶液深度净化除氯的技术路线[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(3): 648-656.
LIU W F, JIA R, SUN B Q, et al. Technical route of deep purification and dechlorination of manganese sulfate solution based on bismuth oxysulfate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(3): 648-656.
- [14] 刘洪璋, 雷胜, 张建学, 等. 湿法炼锌系统中氧化铋除氯产业化应用[J]. 中国有色冶金, 2018(6): 29-32.
LIU H Z, LEI S, ZHANG J X, et al. Study on the industrialization application of bismuth removal in zinc hydrometallurgy system[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018(6): 29-32.
- [15] 吴文花, 刘吉波, 田思远, 等. 用氧化铋从锌电解液中除氯[J]. 湿

- 法冶金, 2014, 33(6): 480-482.
- WU W H, LIU J B, TIAN S Y, et al. Removal of chloride from zinc electrolyte with Bi_2O_3 [J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(6): 480-482.
- [16] 吴文花, 刘吉波, 田思远, 等. 锌电解液除氯渣氯化铋再生循环使用研究[J]. 中国有色冶金, 2015(1): 71-73.
- WU W H, LIU J B, TIAN S Y, et al. Research of regeneration and recycle use of BiOCl in chlorine removal slag of zinc electrolyte[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015(1): 71-73.
- [17] 吴岳, 黄寿强, 刘维桥. 废水除氯产物氯化铋的干法再生研究[J]. 江苏理工学院学报, 2021, 27(2): 72-80.
- WU Y, HUANG S Q, LIU W Q. Dry regeneration of bismuth chloride oxide from chlorinated wastewater[J]. Journal of Jiangsu University of Technology, 2021, 27(2): 72-80.

Reaction Process of Circular Dechlorination by Bismuth Oxide from Wastewater

ZHOU Zhenghua¹, YE Longgang²

1. Zhuzhou Smelter Group Company Limited, Zhuzhou 412007, China;

2. College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China

Abstract: Bismuth oxide was used for dechlorination from wastewater in zinc smelting, but the detailed dechlorination mechanism and boundary conditions are still unclear. Based on thermodynamic calculation, the phase and morphology transitions of bismuth oxide in the whole process included acidification-adsorption dechlorination - alkaline dechlorination - regeneration cycle were investigated. The thermodynamic calculations show that, in Bi^{3+} -Cl- H_2O system, Cl can be removed by forming the precipitation of BiOCl in the pH range of 0~10. With the increase of pH, the main phase of Bi was transformed from Bi^{3+} to BiOCl and Bi_2O_3 in turn. When $n(\text{Bi}) : n(\text{Cl})=1 : 1$, the lowest Cl concentration in the solution was 3.91 mg/L, and the presence of SO_4^{2-} had no effect on the chlorine distribution. Experimental studies show that bismuth oxide was changed to bismuth sulfate and basic bismuth sulfate respectively below and above 60 g/L sulfuric acid when acidified with sulfuric acid, and the morphology changed from cluster to regular rod. Both of them can adsorbed with Cl in acid solution to form BiOCl precipitation. The BiOCl can be regenerated into Bi_2O_3 after NaOH alkali washing and returned to utilization. After 10 cycles of bismuth oxide, the Cl removal rate was still higher than 90%, and the chlorination removal stability was good.

Keywords: dechlorination; zinc hydrometallurgy; wastewater; bismuth oxide; acidification

引用格式: 周正华, 叶龙刚. 氧化铋从废水中除氯机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 132-139.

ZHOU Zhenghua, YE Longgang. Reaction process of circular dechlorination by bismuth oxide from wastewater[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(1): 132-139.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn