doi:10.16112/j.cnki.53-1223/n.202602060003
引用格式:朱峰,徐学磊,夏崇希,等. 共晶成分铅铋合金电解精炼提纯铋[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),2026,51(3):31-40.
Citation:ZHU Feng,XU Xuelei,XIA Chongxi,et al. Electrolytic Refining and Purification of Bismuth from Eutectic Lead-Bismuth Alloy[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science),2026,51(3):31-40.

共晶成分铅铋合金电解精炼提纯铋

朱　峰[1,2],徐学磊[1,2],夏崇希[1,2],马进萍[1,2],曲　涛[1,2],李一夫[1,2*]
(1.昆明理工大学 冶金与能源工程学院,云南 昆明 650093;2.昆明理工大学 真空冶金国家工程研究中心,云南 昆明 650093)

摘要:针对共晶铅铋合金电解精炼过程中存在的铅铋分离效率低、阴极沉积层质量差以及工艺能效较差等关键问题,开展了明胶与β-萘酚单一及复合添加剂的电化学行为调控机理与工艺优化研究.通过循环伏安与线性扫描伏安测试,揭示了明胶(0.3 g/L)对 Bi^{3+} 还原过程的抑制作用,以及β-萘酚(0.01 g/L)对该还原过程的动力学促进作用,并发现二者在复合添加时存在显著的协同效应.在协同配比(0.3 g/L 明胶+0.01 g/L β-萘酚)下,该复合体系可有效调控电极/溶液界面双电层结构、改善传质过程并降低还原过电位.在此基础上,开展了不同添加剂体系下的电解实验.结果表明,在优化电解液基础组成条件下,采用 0.3 g/L 明胶+0.01 g/L β-萘酚复合添加剂,可使阴极沉积物中铅含量降至 1.4×10^{-5},电流效率达到 99.41%,电耗为 96.34 kW·h/t Bi,实现了铋的高效、低能耗沉积.微观形貌分析进一步表明,该复合添加剂体系下所得沉积层晶粒显著细化、结构致密均匀、无明显缺陷.综合分析表明,适当比例的明胶与β-萘酚通过协同作用,可同时实现铅的高效抑制、铋的高选择性沉积以及沉积层质量的显著提升,为共晶铅铋合金电解精炼制备高纯铋提供了理论依据与技术参考.

关键词:铅铋合金;添加剂;电解精炼;电化学测试;精铋
中图分类号:TF817　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1007-855X(2026)03-0031-10

Electrolytic Refining and Purification of Bismuth from Eutectic Lead-Bismuth Alloy

ZHU Feng[1,2],XU Xuelei[1,2],XIA Chongxi[1,2],MA Jinping[1,2],QU Tao[1,2],LI Yifu[1,2*]
(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650093,China; 2. National Engineering Research Center of Vacuum Metallurgy,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650093,China)

Abstract: To address the key issues in the electrolytic refining process of eutectic lead-bismuth alloy,such as low separation efficiency for lead and bismuth,poor quality of cathode deposition layer,and poor process energy efficiency,the electrochemical behavior regulation mechanism and process optimization of single and composite additives of gelatin and β-naphthol were studied. Through cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry tests,it was revealed that gelatin (0.3 g/L) had an inhibitory effect on the reduction process of Bi^{3+},while β-naphthol (0.01 g/L) promoted the kinetics of this reduction process. It was found that there was a significant synergistic effect when the two were added in combination. Under the synergistic ratio (0.3 g/L gelatin+0.01 g/L β-naphthol),the composite system could effectively regulate the double-layer structure at the electrode/solution inter-

收稿日期:2026-02-06. **基金项目**:云南省中央引导地方科技发展基金项目(202507AB040005).
作者简介:朱峰(2001-),男,硕士研究生. 主要研究方向:有色金属冶金. **E-mail**:2309449362@qq.com
通信作者:李一夫(1982-),男,博士,教授,博士生导师. 主要研究方向:有色金属冶金. **E-mail**:20080063@kust.edu.cn

face, improve the mass transfer process, and reduce the reduction overpotential. Based on this, electrolytic experiments under different additive systems were carried out. The results showed that under the optimized base composition of the electrolyte, using the 0.3 g/L gelatin + 0.01 g/L β - naphthol composite additive could reduce the lead content in the cathode deposit to 1.4×10^{-5}, achieve a current efficiency of 99.41%, and result in an energy consumption of 96.34 kW · h/t Bi, thereby realizing efficient and low - energy deposition of bismuth. Microscopic morphology analysis further indicated that the deposited layer obtained under this composite additive system maintained significantly refined grains, a dense and uniform structure, and no obvious defects. Comprehensive analysis showed that an appropriate proportion of gelatin and β - naphthol could simultaneously achieve the efficient inhibition of lead, high - selectivity deposition of bismuth, and a significant improvement in the quality of the deposited layer through their synergistic effect. This study provides a theoretical basis and technical reference for the preparation of high - purity bismuth by electrolytic refining of eutectic lead - bismuth alloy.

Keywords: lead - bismuth alloy; additive; electrolytic refining; electrochemical testing; refined bismuth

0 引 言

铋作为一种关键有色金属,凭借其化学性质稳定、抗磁性强、热电性能优异及毒性低等特点,在半导体[1]、光电[2-3]、压感[4]和医药[5]等多个关键领域具有不可替代的作用. 我国铋资源丰富,约占全球储量的75%和产量的80%以上,且其通常以铜、铅、锌等主要有色金属伴生组分的形态赋存,在原生矿中品位普遍偏低,独立开采的经济性与技术可行性较差. 随着铋矿产资源开采力度的加大,原生资源供应日趋紧张. 在此背景下,从含铋废料、冶炼中间产物(如阳极泥、废催化剂)[6-8]等二次资源中回收铋,对于缓解原生资源压力、保障供应链安全、降低生产成本、减少环境风险、完善产业链闭环以及践行资源循环利用的国家战略方面具有至关重要的意义[9].

铅和铋因在元素周期表上相邻,具有相似的物理化学性质,在自然界中常共生,在火法冶金的高温环境下其走向也基本一致[10]. 因此,在铜、铅等金属的冶炼过程中,铅和铋常常共同进入特定的中间产物或副产物. 例如,在铜冶炼过程中,一部分铋进入烟尘,另一部分则进入粗铜,并最终富集于电解精炼产生的阳极泥中[11]. 这些富含铅、铋的烟尘和阳极泥经过卡尔多炉等熔炼设备处理,会产出以铅和铋为主要成分的铅铋合金. 此类合金广泛存在于铅冶炼、铋精矿处理乃至锑白生产(从底铅中提取)等过程[12-14]. 获得的铅铋合金中铋含量(质量百分数,下同)通常在20%以上,铅含量则多在20%以下波动. 其中典型的铅铋共晶合金因其低熔点、高沸点及良好的中子学性能,在核能领域具有重要应用价值[15].

鉴于铅与铋元素性质的高度相似性,高效分离以回收高纯铋(或铅)是资源化利用此类合金的核心难题[16]. 目前工业上普遍采用氯气除铅工艺,其铅回收率可达95%,铋直收率约65%,分离较为彻底,但存在氯气危害大、低铅条件下效果不佳、作业环境差、金属直收率低等问题. 长期以来,国内外学者针对铅铋分离做了大量研究工作,常见的方法有电解法、真空蒸馏法、加剂造渣法、超重力法和连续结晶法等. 马爱军等[17]提出了采用电解精炼的方法处理铅铋合金(含铅65.85%、铋22.48%),在铅浓度为100 g/L、游离硅氟酸(H_2SiF_6)浓度为100 g/L、电流密度为80 A/m^2、异极距为50 mm、温度为35 ℃的条件下,最终阴极铅的纯度达到99.7%,同时铋、银等金属进入阳极泥处理回收,该方法综合回收了铅铋合金中的铅、铋和银等有价金属. 陈枫等[18]将含铅量为2%的铅铋合金,在温度850 ℃,残压40 Pa、料量30 g、时间40 min的最佳技术条件下,经两段真空蒸馏,将铋中的含铅量从2%降到0.01%,符合国标2号精铋的要求. 温小椿[7]采用超重力技术处理含15%铅的粗铋熔体,在 $T=423$K、$G=600$ 的超重力条件下,铋的直收率为87%,铅的脱除率为90%. 这种方法下,铋的直收率不高,且设备高速旋转,难以实现连续生产. 熊利芝等[19]采用加硫除铅的方法,在真空炉内进行了精铋加剂除铅的实验研究,在最佳工艺条件下:蒸馏温度1 073 K,每克精铋加硫0.02 g,可将含铅3.0×10^{-5}的精铋中的铅降到2.1×10^{-7},脱铅率约为99.3%. Zhang 等[20]提出了一种基于连续结晶技术提纯粗铋并同步分离铅、银的方法. 利用铅、银在铋的固 - 液两相间平衡分配的差异,通过精确控制结晶过程的温度梯度,使杂质元素在液相中持续富集,铋在固相晶体中不断析出,实现高效分离. 在半工业实验最佳条件

下,最终获得的铋晶体纯度高达 98.08%,铅的脱除率达到 95.58%,铋的直收率为 66.14%. 此研究表明,连续结晶法是一种能够有效实现铅铋分离并同步提纯铋、回收铅和银的可行工艺.

本研究针对铅含量高达 45% 的共晶铅铋合金,采用新型硅氟酸体系电解精炼工艺,实现了对此类高铅原料中铋的高效提纯. 解决高含量的铅极易在阴极与铋共沉积,是电解精炼获得高纯铋的关键技术难题. 本工艺通过优化电解液组成与电化学参数,成功抑制了铅的析出,使其选择性溶解于阳极并以离子形态留存于电解液中,而在阴极直接产出精铋. 该方法不仅为共晶铅铋合金的高效分离提供了新方案,更是突破了高铅含量铋原料电解精炼的难点,拓展了电解工艺的原料适用范围.

1　实验材料与方法

1.1　实验材料与试剂

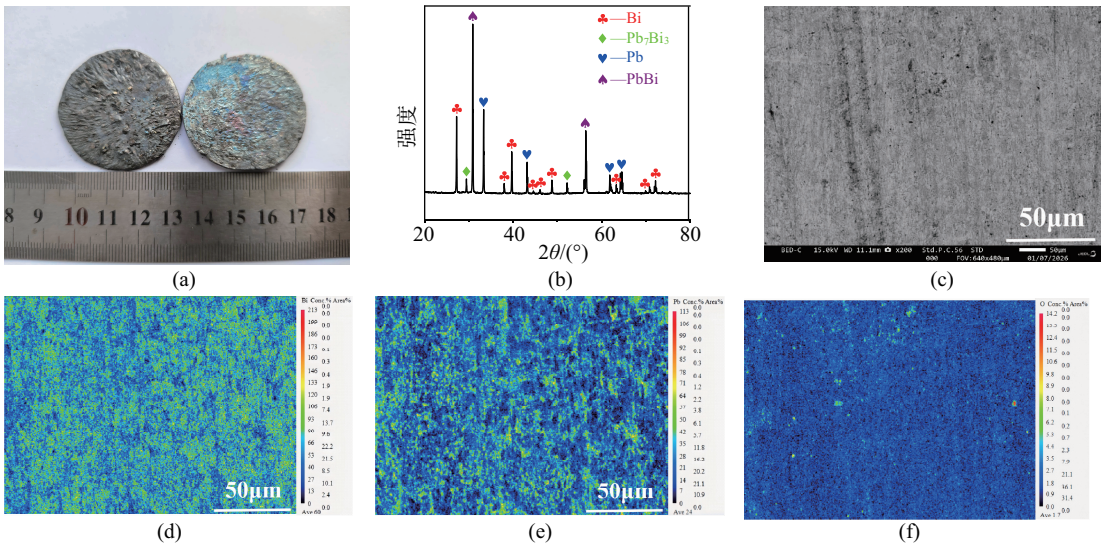
实验所用原料为 99% 纯度的铅锭和铋锭,经溶解后配制成铅铋合金. 电解液由硅氟酸、氧化铋与去离子水按实验要求配制而成,所有试剂均为分析纯. 使用电感耦合等离子体原子发射光谱法分析了铅铋合金化学成分,结果如表 1 所示,主要化学元素为铅、铋和少量其他元素. 需要说明的是,本研究采用纯铅、铋金属自行配制共晶成分铅铋合金进行实验,主要是由于工业铅铋合金成分复杂,常含 Ag、As、Sb、Cu 等杂质,这些元素可能对 Pb、Bi 的电化学行为不可避免地产生干扰,不利于揭示添加剂对主元素的调控机理. 通过自制合金可排除上述干扰,确保实验条件的高度可控与可重复.

表 1　铅铋合金的化学成分

Tab. 1　Chemical composition of lead – bismuth alloy

元素	Pb	Bi	其他
含量/%	45.01	54.94	0.05

根据图 1(b)的 X 射线衍射(X – Ray Diffraction,XRD)分析可知,熔融合金在凝固后主要包含合金相、铅和铋的单质相及少量金属间化合物 Pb_7Bi_3. 该物相组成表明,铅和铋在液态时可实现完全互溶,而在固态时溶解度极低,属于典型的共晶型合金体系. 结合图 1(c)~(e)中铅、铋元素的分布情况可以看出,两者在微观区域内呈交错、连续分布,未出现明显的相界面或成分图片,说明凝固过程中元素扩散较为充分,形成了较为均匀的铅铋合金. 图 1(f)表明在熔融过程中存在极少量氧元素进入铅铋合金中.



(a)铅铋合金原料;(b)铅铋合金原料的 XRD 图;(c)~(f)铅铋合金原料的电子探针图谱

图 1　铅铋合金原料的形貌、物相与微区成分表征

Fig. 1　Morphology, phase composition and micro – area composition characterization of lead – bismuth alloy raw materials

本研究选用明胶和 β – 萘酚作为电解添加剂,研究这两种添加剂调控阴极铋的电结晶行为. 明胶作为高分子抑制剂,主要通过表面吸附抑制枝晶生长,促进形成致密平整的沉积层. β – 萘酚作为晶面修饰剂,可增加阴极极化、细化晶粒、改善沉积层的微观结构. 该组合在传统有色金属精炼中已证实有效[21-23],将

其应用于 Pb－Bi 合金体系,有望解决铋沉积层粗糙、结晶粗大等问题,并可能增强对铅杂质共沉积的抑制,从而提高精炼铋的纯度与电流效率.

1.2 电化学测量

电化学测试采用 CHI660E 型电化学工作站(上海辰华),使用三电极体系进行. 工作电极为表面积为 1 cm^2 的钛电极,辅助电极为表面积为 8 cm^2 的石墨电极,参比电极为饱和甘汞电极. 测试前,工作电极依次经 800 目、1 200 目和 2 000 目金相砂纸抛光,并超声清洗 15 min. 将工作电极浸入电解液后,监测并记录开路电位(Open Circuit Potential,OCP),待其达到稳定状态(OCP 变化速率 <1 mV/min)后,开始电化学测试. 循环伏安测试在 0.1 V 至 －0.6 V 电位范围内以 20 mV/s 的速率负向扫描;线性伏安测试则在 0 V 至 －0.8 V 电位范围内以 5 mV/s 的速率负向扫描. 实验基础条件为:游离硅氟酸浓度 250 g/L、铋离子浓度 100 g/L、温度 25 ℃. 在添加剂选择方面,分别测试了空白电解液、单一明胶(0.3 g/L)、单一 β－萘酚(0.01 g/L),以及明胶与 β－萘酚的复合添加剂. 其中,单一添加剂的浓度根据阴极沉积形貌和电流效率选定;复合添加剂的浓度根据前期实验结果和阴极形貌表征选定,分别选取了电流效率最高、阴极铅离子含量最低以及沉积形貌最优的复合添加剂浓度,以系统评估其电化学行为.

1.3 工艺描述

图 2 展示了共晶成分铅铋合金电解精炼的工艺流程. 在电解液配制过程中,首先将氧化铋分批缓慢加入硅氟酸溶液中,同时使用磁力搅拌器促进其溶解. 待氧化铋完全溶解后,采用真空抽滤装置对电解液进行过滤,以去除微量未溶解杂质,确保电解液纯度. 随后将过滤后的电解液转移至电解槽中备用.

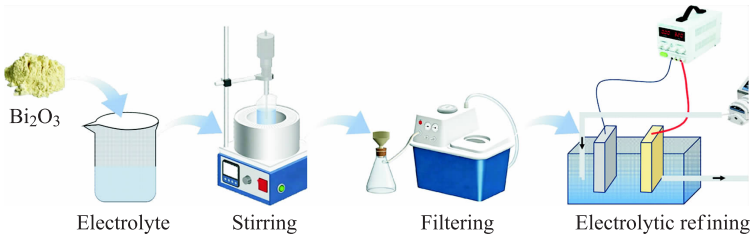


图 2 共晶成分铅铋合金电解精炼工艺流程图

Fig. 2 Process flow diagram of electrolytic refining of eutectic composition lead－bismuth alloy

本实验所用电解液的组成为:游离硅氟酸浓度 250 g/L、铋离子浓度 100 g/L,并添加不同浓度的添加剂. 实验采用共晶成分的铅铋合金作为阳极,钛板作为阴极. 每次电解前,使用 180 目砂纸对阳极表面进行打磨处理;阴极则依次经 800 目、1 200 目和 2 000 目金相砂纸打磨抛光,再用乙醇和去离子水清洗,室温下干燥后使用. 电解过程中,阳极与阴极平行置于电解槽中,极间距固定为 40 mm,并正确连接直流稳压电源. 电解液温度通过恒温水浴槽控制在 25 ℃,同时利用蠕动泵以 100 mL/min 的流速进行循环,以保证电解液成分与温度的均匀性.

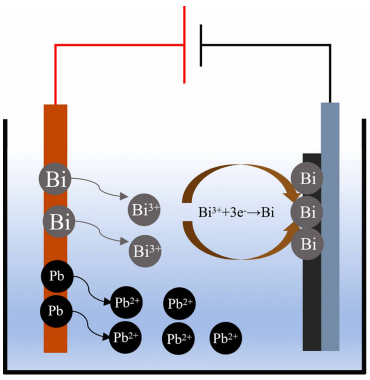


图 3 共晶成分铅铋合金电解精炼原理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of electrolytic refining principle of eutectic composition lead－bismuth alloy

图 3 展示了共晶铅铋合金在硅氟酸体系中进行电解精炼的工作原理. 该过程主要包含三个步骤:共晶铅铋合金的阳极溶解、铅离子与铋离子在电解液中的迁移,以及铋离子在阴极上的高质量沉积. 在阳极溶解阶段,由于铅的标准电极电位比铋更负,如表 2 所示,阳极铅优先发生氧化反应,以离子形式进入电解液并逐渐富集. 与此同时,铋因电位相对更正,在电场作用下迁移至阴极并在该处优先还原析出,从而获得高纯铋产品.

表 2 共晶成分铅铋合金中铅和铋金属在 25 ℃时的标准电极电位[V(SHE)]

Tab. 2 Standard electrode potentials of lead and bismuth metals in the eutectic composition lead－bismuth alloy at 25 ℃[V(SHE)]

金属电位	电极电位/V	阳极反应	阴极反应
$\varphi_{Pb^{2+}/Pb}$	－0.126	$Pb-2e=Pb^{2+}$	$Pb^{2+}+2e=Pb$
$\varphi_{Bi^{3+}/Bi}$	0.317	$Bi-3e=Bi^{3+}$	$Bi^{3+}+3e=Bi$

电解开始时,槽电压每 2 h 记录一次. 电解精炼经济技术指标为阴极电流效率 η 和能耗 W,其计算公式如下:

$$\eta = \frac{m}{qIt} \times 100\% \tag{1}$$

$$W = \frac{1\,000 \times U}{\eta \times q} \tag{2}$$

式中:η 为阴极电流效率,%;t 为电解时间,h;m 为 t 时间内阴极沉积的铋质量,g;I 为通过阴极的电流,A;q 为金属铋的电化学当量,2.604 g/(A · h);W 为电耗,kW · h/t Bi;U 为平均槽电压,V.

1.4 分析表征

本研究采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(Analytik Jena AG,Germany)测定样品中的元素含量. 采用 XRD(D8Advance,Bruker,Germany)及扫描电子显微镜(JSM－6700F,JEOL,Japan)分别对样品的物相结构和微观形貌进行表征. 利用电子探针微量分析仪(JXA－8230,JEOL,Japan)分析样品中元素的分布情况及微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安测试

循环伏安法是电化学研究中的一种重要测试技术,通过控制工作电极电位以恒定扫描速率在设定范围内进行三角波循环变化,并实时监测电流响应,从而获得体系的伏安特性曲线. 该方法能够直观反映电极在特定电解质中可能发生的氧化还原反应,揭示反应的可逆性、动力学特征及反应机理,广泛应用于电极过程分析、反应参数测定与机理推断[24]. 在本研究中,循环伏安法被应用于共晶成分铅铋合金电解精炼提纯铋的体系中. 通过该方法,考察了铋在不同电解液中的电化学行为,为优化电解工艺参数、提高铋的选择性电沉积效率及产物纯度提供了关键电化学依据.

图 4 中的循环伏安曲线及表 3 的定量数据清晰地反映了添加剂对电极过程的影响. 在正电位区(对应阳极溶解过程),单独添加 0.01 g/L β－萘酚或 0.3 g/L 明胶均使阳极峰电流密度增加,增幅分别为 13.1% 和 29.6%,表明单一添加剂促进了阳极溶解,即降低了阳极极化. 然而,在所有复合添加剂体系中,阳极峰电流密度均显著降低,降幅为 28.2%～45.1%,说明复合体系对阳极溶解过程产生了强烈的抑制作用,即增大了阳极极化. 随着电位负向扫描至阴极还原峰(约 －0.6V),还原峰电流密度的变化趋势与阳极峰有所不同:单独添加 β－萘酚或明胶时,还原峰电流密度略有增加(分别 +5.0% 和 +6.2%),表明二者单独存在时对 Bi^{3+} 的还原动力学略有促进(阴极极化略有减小);而在复合体系中,还原峰电流密度均大幅下降,其中 0.2 g/L 明胶 +0.02 g/L β－萘酚体系降幅最大(－58.8%),0.3 g/L 明胶 +0.01 g/L β－萘酚体系降幅为 42.2%,0.2 g/L 明胶 +0.01 g/L β－萘酚体系降幅为 27.9%. 综合阳极与阴极的定量数据可知,明胶与 β－萘酚复合后产生了显著的协同效应:在阳极区,复合体系抑制了金属的溶解(阳极极化增大);在阴极区,复合体系大幅抑制了 Bi^{3+} 的还原动力学(阴极极化增大). 这主要是由于复合体系中明胶的高分子网络与 β－萘酚的芳香环结构在电极表面协同吸附,形成了更致密、更稳定的动态吸附膜,从而抑制了阳极溶解和阴极还原过程. 此外,在 －0.3～－0.4V 的沉积成核期,复合体系的电流响应与空白及单一体系存在明显差异,结合峰电流的大幅降低,说明复合添加剂通过增大成核过电位和抑制还原动力学,有利于细化晶粒、抑制铅共沉积,从而获得致密、高纯的铋沉积层. 上述定量分析与图 4 中的复合体系阳极峰和还原峰均明显低于空白及单一体系的视觉趋势完全一致,为后续电解实验提供了可靠的电化学依据.

综合阳极溶解行为与阴极沉积动力学分析可知,明胶(0.3 g/L)与低浓度 β－萘酚(0.01 g/L)的复合添加剂体系表现最佳. 该配比充分发挥了二者的协同作用:明胶作为高分子添加剂,其主导的黏稠网络可调控离子传质;而低剂量的 β－萘酚作为芳香族小分子,其适度的表面吸附可能起到细化晶粒和选择性修饰电极界面的作用,在协同促进铋高效沉积的同时,能更有效地抑制铅的共沉积.

表 3 不同添加剂体系的阳极峰电流密度与还原峰电流密度

Tab. 3 Anodic peak current density and reductive peak current density of different additive systems

添加剂体系	氧化峰电流密度/($mA \cdot cm^{-2}$)	相对于空白的增幅	还原峰电流密度/($mA \cdot cm^{-2}$)	相对于空白的增幅
空白溶液	64.25	–	107.31	–
0.01 g/L β-萘酚	72.67	+13.1%	112.66	+5.0%
0.3 g/L 明胶	83.29	+29.6%	113.98	+6.2%
0.2 g/L 明胶 +0.01 g/L β-萘酚	46.09	-28.2%	77.35	-27.9%
0.2 g/L 明胶 +0.02 g/L β-萘酚	41.48	-35.4%	44.20	-58.8%
0.3 g/L 明胶 +0.01 g/L β-萘酚	35.28	-45.1%	61.97	-42.2%

2.2 线性伏安测试

线性伏安法通过单向扫描电极电位,并记录响应电流随电位的变化,可直观获得反应的起始电位、峰电位和峰电流等,广泛用于电极反应动力学、过电位及多组分体系电化学分离行为的研究[25]. 本文较全面地应用线性伏安法研究共晶成分铅铋合金电解精炼提纯铋的工艺,利用该方法准确测得了铋金属在不同电解液中的特征沉积电位,确定了铋的电化学分离区间.

如图 5 所示,空白电解液在测试电位区间内还原反应活性最高. 引入添加剂后,铋沉积电位均发生不同程度的负移,表明其对铋的沉积具有一定的抑制作用. 单独添加 0.01 g/L β-萘酚时,阴极极限电流密度最小,主要是因为 β-萘酚在阴极表面具有较强的吸附作用,减少了铋成核的活性点位. 单独添加 0.3 g/L 明胶时,极化曲线整体向负电位方向偏移,主要是因为明胶在电解过程中会在阴极区域电流密度高的部位形成厚且致密的吸附层,阻碍铋的析出. 复合添加剂体系下的极化行为呈现出明显的协同调控特征. 其中,(0.2 +0.01)g/L 和(0.2 +0.02)g/L 组的电流密度在大部分电位区间内保持稳定;而(0.3 +0.01)g/L 组的极化曲线在一定程度上出现铋沉积电位右移,表明该组合对铋的沉积起到了一定的促进作用,同时在复合添加剂中表现出最强的极化程度和最稳定的还原电流沉积形貌及电流效率等实验结果. 该配比下,明胶的抑制作用与 β-萘酚的活化作用实现了较好的平衡:明胶形成的致密吸附层抑制了铋离子的过度还原及晶粒粗化,而适量 β-萘酚则保障了反应的持续进行,避免极化过强导致电流效率下降. 相比之下,(0.2 +0.01)g/L 组、(0.2 +0.02)g/L 组虽也表现出一定的调控效果,但在极化稳定性及沉积层均匀性方面均不及(0.3 +0.01)g/L 组,这与极化曲线所反映的动力学稳定性趋势基本一致.

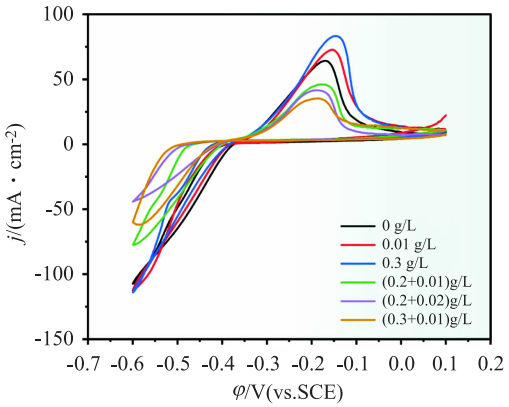


图 4 不同添加剂组分的循环伏安测试图

Fig. 4 Cycling voltammogram of different additive components

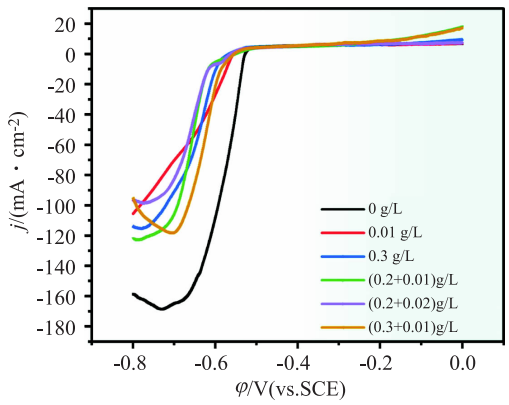


图 5 不同添加剂组分的线性伏安测试图

Fig. 5 Linear voltammogram of different additive components

为了定量分析添加剂对铋电沉积过程动力学的影响,根据图 5 所示的线性伏安曲线,计算了不同添加剂浓度下的动力学参数,计算结果如表 4 所示. 空白体系的 i_0 为 0.41 mA/cm^2;单独添加 β-萘酚后,i_0 降至 0.33 mA/cm^2;单独添加明胶后,i_0 进一步降至 0.26 mA/cm^2,后两者均低于空白,说明单一添加剂抑制了电极反应的交换速率,其中明胶的抑制作用更为明显. 在(0.2 +0.01)g/L 复配体系中,i_0 升至 0.62 mA/cm^2,为

所有体系中的最高值,表明该条件下反应阻力最小、动力学条件最优. 当添加剂浓度进一步提高时,(0.2 + 0.02)g/L 和(0.3 +0.01)g/L 体系的 i_0 分别为 0.48 和 0.22 mA/cm^2,后者甚至低于空白体系,表明过量添加剂,尤其是明胶浓度升高,会显著抑制电荷转移过程. 传质系数 α 的变化幅度较小:空白体系的 α 为 0.166,单独添加 β－萘酚后为 0.158,明胶为 0.162. 复配体系中,(0.2 +0.01)g/L 组 α 最高,达 0.193,(0.2 +0.02)g/L 组为 0.179,(0.3 +0.01)g/L 组最低,为 0.148. 总体来看,除(0.2 +0.01)g/L 体系外,其余体系的 α 均在 0.148 ~0.179 之间,表明添加剂的加入并未改变铋离子还原的基本反应机理(仍为三电子转移过程),其主要作用仍体现在调控界面电荷转移的难易程度上,而非改变反应路径.

表 4　不同组分添加剂条件下铋在硅氟酸－硅氟酸铋体系中的阴极极化动力学参数

Tab. 4　Cathodic polarization kinetic parameters of bismuth in the silicon fluoride – silicon fluoride – bismuth system under different component additive conditions

添加剂体系	交换电流密度 i_0/(mA · cm^{-2})	传质系数 α
0	0.41	0.166
0.01 g/L β－萘酚	0.33	0.158
0.3 g/L 明胶	0.26	0.162
0.2 g/L 明胶 +0.01 g/L β－萘酚	0.62	0.193
0.2 g/L 明胶 +0.02 g/L β－萘酚	0.48	0.179
0.3 g/L 明胶 +0.01 g/L β－萘酚	0.22	0.148

基于上述电化学测试结果所揭示的明胶与 β－萘酚协同调控机制,并结合前期确定的电解液最优基础组成(游离硅氟酸 250 g/L、铋离子浓度 100 g/L),本研究进一步开展了电解槽实验,系统考察不同添加剂体系对电解精炼效果的综合影响. 实验主要从以下三方面进行评价:(1)阴极沉积物中的铅含量,以评估添加剂对阴极铋金属纯度的影响;(2)电流效率与电耗,以量化电解过程的能效与经济性;(3)沉积形貌与微观结构,以建立电化学行为与沉积层宏观质量的关联. 下文将依次对各部分实验结果展开分析与讨论.

2.3　阴极铅含量

阴极铅含量是影响铋电解精炼铋提纯程度的一个重要指标,实验结果如图 6 所示. 空白实验(无任何添加)阴极铅含量为 5.9×10^{-5},说明无添加剂条件下,铅和铋的共沉积较为显著. 单独添加 0.3 g/L 明胶时,阴极铅含量为 2.8×10^{-5},说明明胶在电极表面形成的吸附层以及对离子传质的阻碍都对铋沉积产生较大的过电位,对铅的共沉积有较好的抑制作用. 同样,单独添加 0.01 g/L β－萘酚时,阴极铅含量为 5.6×10^{-5},与空白体系相近,说明低浓度 β－萘酚抑制铅共沉积的作用较弱,对电化学的促进作用仅体现在提高铋的沉积动力学上. 在复配体系中,当明胶浓度为 0.2 g/L 时,随着 β－萘酚的加入量从 0.01 g/L 增大到 0.02 g/L 时,阴极铅含量由 3.1×10^{-5}下降到了 1.1×10^{-5},说明适量提高 β－萘酚的浓度可以促进 β－萘酚与明胶的复合抑制作用;当明胶浓度增加到 0.3 g/L,β－萘酚浓度仍为 0.01g/L 时,阴极铅含量为 1.4×10^{-5},表明即使在以明胶抑制为主导的条件下,该配比仍能保持较好的铋沉积效果.

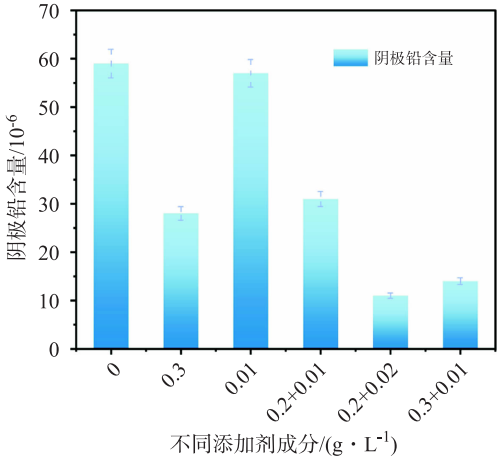


图 6　不同添加剂成分对阴极铅含量的影响

Fig. 6　The influence of different additive components on the lead content in the cathode

2.4　电流效率和电耗

电流效率 W 和电耗 η 都是决定电解工艺经济性及可行性的重要参数,具体实验结果见图 7. 电解不同添加剂体系,电耗 η 保持在 90 ~100 kW · h/t Bi;电解不同添加剂体系的电流效率基本都在 99% 以上. 电解不添加添加剂的空白时,电流效率为 99.01%;单独添加 0.3 g/L 的明胶时,电流效率为 99.27%,这主要归因于明胶对杂质

共沉积的抑制及对沉积选择性的提升;单独添加 0.01 g/L β－萘酚时,电流效率为 99.18%,由于 β－萘酚将晶粒细化,影响到界面过程,使得铋在阴极的沉积更为有利;添在复配体系中,当明胶浓度为 0.2 g/L 时,随着 β－萘酚的加入量由 0.01 g/L 增大到 0.02 g/L,电流效率由 99.45% 仅减小到 99.25%,细微的降低可能是因为大量的 β－萘酚破坏明胶形成吸附层结构,使材料内部界面传质阻力增大,造成铋离子沉积效率降低. 而改变明胶的加入量(β－萘酚浓度保持 0.01 g/L),电流效率变化幅度很小,说明明胶在复合液中主要发挥形貌调节和杂质控制功能,并不会对电荷传递效率造成显著影响. 总体而言,明胶和 β－萘酚共配利用均可在保持电耗基本不变的前提下,利用其各自特点在电极和沉积过程中控制彼此的界面情况,提高电流效率.

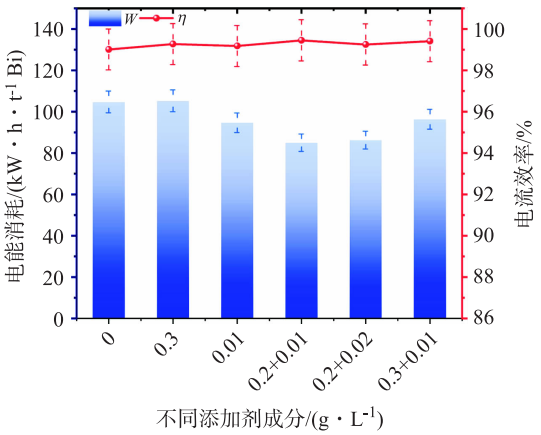


图 7 不同添加剂成分对电流效率和电能消耗的影响

Fig. 7 The influence of different additive components on current efficiency and power consumption

2.5 阴极沉积形貌

如图 8 所示,阴极沉积层扫描电镜照片表明不同添加剂对铋沉积微观形貌的影响效果十分显著. 当电解液不加任何添加剂时,阴极上的沉积物电沉积层呈粗大的颗粒状,晶粒大小不均和团聚现象都很严重;只加入 0.3 g/L 明胶对晶粒的影响明显,电沉积晶粒较细,表面近似平滑,说明明胶能够抑制枝晶的生长,形成大片状晶粒,电沉积表面较平滑;而只加入 0.01 g/L β－萘酚时,形成团状晶粒细化形貌,细化能力不如加入明胶的电解液中明显. 在加入复合添加剂的条件下,0.2 g/L 明胶 +0.01 g/L β－萘酚能明显增加沉积层电沉积致密程度与均匀性;当 β－萘酚含量增加到 0.02 g/L 时,晶粒有局部团聚的倾向,可能是过量的 β－萘酚在界面竞争吸附,造成成核效应不均匀;0.3 g/L 明胶和 0.01 g/L β－萘酚复合的体系形态最好,晶粒小、细密、平坦、无明显缺陷,该样形貌与上面所述复合配比降低阴极铅含量高、电流效率高的优点是一致的,说明复合配比适宜的复合体系能够有效地调控和控制沉积过程,得到均匀、优质的铋沉积层,为电解精炼中的沉积形貌控制提供指导和依据.

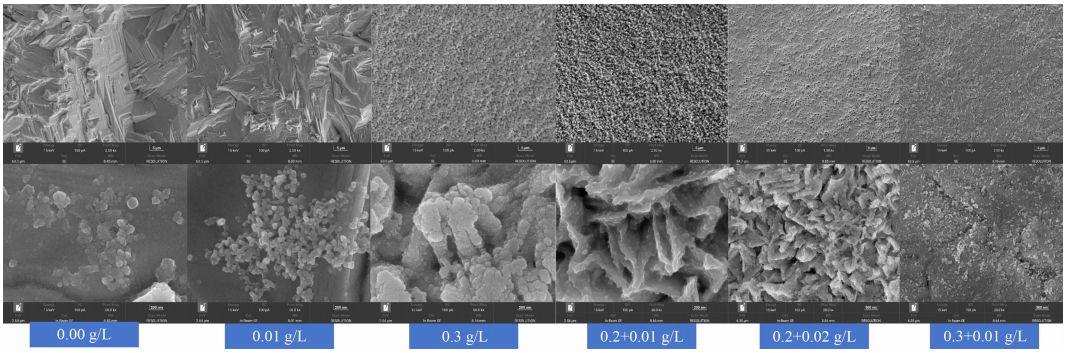


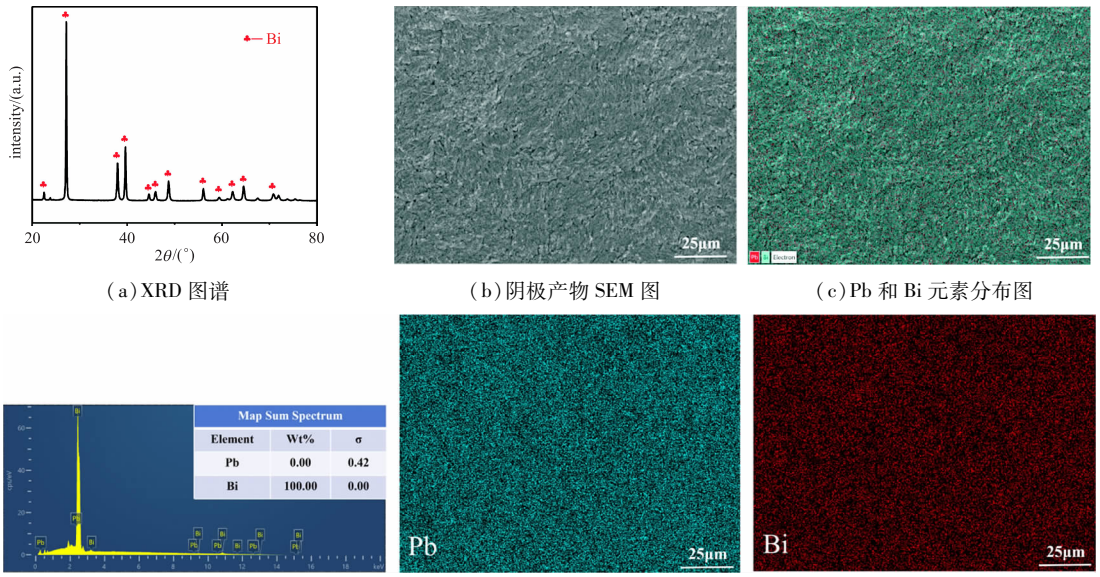
图 8 不同添加剂成分对阴极沉积形貌的影响

Fig. 8 The influence of different additive components on the morphology of cathode deposition

2.6 阴极产物表征

本研究通过系统实验和电化学测试,考察了明胶与 β－萘酚单一及复合添加剂对共晶铅铋合金电解精炼过程的影响. 结果表明,所有实验体系均可将阴极铅含量控制在较低水平,达到国家 3N5 精铋标准(Pb 含量≤8×10^{-5}). 在此基础上,综合考量阴极铅含量、电流效率及沉积层形貌等,0.3 g/L 明胶 + 0.01 g/L β－萘酚复合体系表现最优:阴极铅含量低至 1.4×10^{-5},电流效率为 99.41%,电耗为 96.34 kW · h/t Bi,且沉积层晶粒细小、结构致密均匀,较好地实现了阴极铋纯度、能效与沉积质量的协同优化. 因此,选定该复合添加剂配比为最佳工艺条件.

对上述最优条件下所得阴极沉积产物进行 XRD 物相分析和 EDS 能谱分析,结果如图 9 所示. 分析表明,沉积物中未检测到铅元素的特征信号,其主要组成元素为铋,含量接近 100%. 结合前述 Pb 含量化学分析结果(1.4×10^{-5}),说明该复合添加剂体系能有效抑制 Pb 的共沉积,实现铋的高选择性电结晶. 能谱与化学分析结果相互印证,进一步证实了 0.3 g/L 明胶 +0.01 g/L β – 萘酚复合添加剂在实现高纯铋电解沉积方面的可行性与有效性.



(a) XRD 图谱　(b) 阴极产物 SEM 图　(c) Pb 和 Bi 元素分布图

(d) EDS 图　(e) Pb 元素分布图　(f) Bi 元素分布图

图 9　最佳实验条件下阴极沉积产物的 XRD 图谱和 EDS 能谱图

Fig. 9　XRD pattern and EDS energy spectrum of the cathode deposition products under the optimal experimental conditions

3 结　论

通过上述实验,得到结论如下:

1)循环伏安与线性扫描伏安测试表明,明胶对 Bi^{3+} 的还原具有抑制作用,而低浓度 β – 萘酚则表现出促进作用. 二者复配后,在 0.3 g/L 明胶 +0.01 g/L β – 萘酚的配比下,既能通过 β – 萘酚维持较高的还原动力学,又可借助明胶的调控作用避免沉积过快导致的界面失控,体现出协同优化沉积过程的作用.

2)电解实验结果显示,在优化电解液基础上,0.3 g/L 明胶 +0.01 g/L β – 萘酚复合体系能有效降低阴极铅含量至 1.4×10^{-5},同时电流效率可达 99.41%,电耗为 96.34 kWh/t Bi. 该配比在提高铋纯度的同时兼顾了工艺经济性,具备良好的工业应用潜力.

3)扫描电镜分析表明,0.3 g/L 明胶 +0.01 g/L β – 萘酚复合添加剂体系下获得的 Bi 沉积层晶粒细小、排列致密、表面平整、无明显结构缺陷. 形貌的改善与其在电化学测试中体现的成核调控作用及电解中表现出的高纯度、高效率特征相互印证,说明该体系能协同调控电沉积过程,实现沉积质量的全方位提升.

参考文献:

[1] YANG Q Q, HU J C, FANG Y W, et al. Ferroelectricity in layered bismuth oxide down to 1 nanometer[J]. Science, 2023, 379(6638): 1218 – 1224.

[2] TANG Y M, DENG M X, WANG M C, et al. Bismuth – activated persistent phosphors[J]. Advanced Optical Materials, 2023, 11(2): 2201827.

[3] WEN R, WANG Y Y, MA X J, et al. Reversible thermochromic bismuth iodide enabled by self – adjustment[J]. Advanced Optical Materials, 2023, 11(9): 2203148.

[4] GOU J, BAI H, ZHANG X L, et al. Two – dimensional ferroelectricity in a single – element bismuth monolayer[J]. Nature, 2023, 617(7959): 67 – 72.

[5] SONG K, CHEN G B, HE Z Y, et al. Protoporphyrin – sensitized degradable bismuth nanoformulations for enhanced sonodynam-

ic oncotherapy[J]. Acta Biomaterialia,2023,158:637 - 648.
[6] 黄海飞,陈兰,黄健斌. 铅阳极泥综合回收技术升级改造生产实践[J]. 中国有色冶金,2021,50(1):41 - 44 + 69.
HUANG H F,CHEN L,HUANG J B. Production practice of upgrading and reforming comprehensive recovery technology of lead anode slime[J]. China Nonferrous Metallurgy,2021,50(1):41 - 44 + 69.
[7] 温小椿. 铅铋银系合金物料超重力熔析分离的基础研究[D]. 北京:北京科技大学,2021.
WEN X C. Fundamental research on the separation of lead - bismuth - silver alloys by super - gravity[D]. Beijing :University of Science and Technology Beijing,2021.
[8] ZHU J L,WANG G,ZHU W J,et al. Efficient separation and purification method for recovering valuable elements from bismuth telluride refrigeration chip waste[J]. ACS Omega,2023,8(42):39222 - 39232.
[9] WANG C W,WANG G,ZHU W J,et al. Advancements in the separation,purification,and smelting technology of bismuth:A review[J]. Separation and Purification Technology,2025,355:129684.
[10] ZHOU S G,ZHANG H,LI Y F,et al. Study on continuous crystallization and purification of bismuth from Pb - Bi alloy[J]. Materials Research Express,2023,10(7):076503.
[11] CHEN Y,LIAO T,LI G B,et al. Recovery of bismuth and arsenic from copper smelter flue dusts after copper and zinc extraction[J]. Minerals Engineering,2012,39:23 - 28.
[12] NAN T X,YANG J G,TANG C B,et al. Hydrometallurgical process for extracting bismuth from by - product of lead smelting based on methanesulfonic acid system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2022,32(1):319 - 332.
[13] JIN W,YANG S H,TANG C B,et al. Green extraction of metallic bismuth from bismuth sulfide concentrate via reductive sulfur - fixed smelting[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2024,12(25):9376 - 9392.
[14] LUO D,LOPEZ J,CORTINA J L. Separation process for the production of high - purity antimony and bismuth oxides from copper electrorefining circuit wastes:The relevance of the redox control[J]. Separation and Purification Technology,2024,343:127137.
[15] ZHOU X,NIU C C,LI K F,et al. Vitrification of lead - bismuth alloy nuclear waste into a glass waste form[J]. International Journal of Applied Glass Science,2024,15(2):139 - 147.
[16] SERAG E,CAERS B,SCHUURMANS P,et al. Challenges and coating solutions for wear and corrosion inside Lead Bismuth Eutectic:A review[J]. Surface and Coatings Technology,2022,441:128542.
[17] 马爱军,邵传兵,张恩玉. 铅铋合金电解分离探索试验研究[J]. 甘肃冶金,2020,42(6):44 - 47.
MA A J,SHAO C B,ZHANG E Y. Experimental study on electrolytic separation of lead bismuth alloy[J]. Gansu Metallurgy,2020,42(6):44 - 47.
[18] 陈枫,杨斌,陈秋堆,等. 铋铅合金真空蒸馏脱铅规律研究[J]. 有色金属(冶炼部分),1992(1):28 - 30.
[19] 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):95 - 101.
XIONG L Z,DAI Y N,YIN Z L,et al. Preparation of high - purity bismuth by reagent deleadization with vacuum distillation[J]. Journal of Jishou University (Natural Sciences Edition),2009,30(3):95 - 101.
[20] ZHANG W,LI Y F,ZHANG H,et al. Metal directional crystallization:A sustainable green separation method for the purification of bismuth from crude bismuth while enriching lead and silver[J]. Chemical Engineering Journal,2024,487:150408.
[21] 王海洋,盛少帅,赵泽明,等. 铜电解精炼中添加剂的工艺研究[J]. 世界有色金属,2025(11):16 - 18.
WANG H Y,SHENG S S,ZHAO Z M,et al. Research on the process of additives in copper electrolytic refining[J]. World Nonferrous Metals,2025(11):16 - 18.
[22] 雷聪,张程,雷云棣. 高 Sn、Sb、Bi 含量铟的电解精炼工艺研究[J]. 东方电气评论,2025,39(6):1 - 6.
LEI C,ZHANG C,LEI Y D. Research on the electrolytic refining process of indium with high content of Sn,Sb and Bi[J]. Dongfang Electric Review,2025,39(6):1 - 6.
[23] 王立芹,刘友彬,程远志,等. β - 萘酚的研究进展[J]. 山东化工,2022,51(24):81 - 83.
WANG L Q,LIU Y B,CHENG Y Z,et al. Research progress of triphenyl chloromethane[J]. Shandong Chemical Industry,2022,51(24):81 - 83.
[24] BARD A J,FAULKNER L R,WHITE H S. Electrochemical Methods:Fundamentals and Applications[M]. 3rd ed. Hoboken:John Wiley & Sons,Inc,2022.
[25] 贾铮,戴长松,陈玲. 电化学测量方法[M]. 北京:化学工业出版社,2006.

(编 辑:陈 菊)