

文章编号:1673-9981(2009)04-0248-04

脆硫铅锑矿制备锑白影响因素的研究

陈 显 明

(肇庆学院电子信息与机电工程学院, 广东 肇庆 526061)

摘 要:用脆硫铅锑矿制备 Sb_2O_3 , 并对影响锑白粒度及白度的一些工艺因素进行了研究. 结果表明: 锑白粒度随着氧化温度的升高而增大, 随着鼓风量的增大而减小, 锑白白度则随着氧化温度的升高及鼓风量的增大先上升后下降, 当氧化温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、鼓风量为理论值 2 倍时, 所获得锑白的白度为 96~97 度, 同时需控制铅锑合金中杂质的含量低于 0.01%.

关键词:脆硫铅锑矿; 锑白(Sb_2O_3); 白度; 粒度

中图分类号: TF123.1

文献标识码: A

锑白(Sb_2O_3) 在工业中有着广泛地应用, 如在陶瓷、石化、纺织、航天及电子等行业中充当阻燃剂、澄清剂及催化剂等^[1-2]. 制备锑白的主要方法包括火法^[3]和湿法^[4]; 火法制取 Sb_2O_3 , 是将金属锑装入氧化炉的坩埚中, 加热使其熔融后输入氧化性气体(氧气或空气), 它与熔融物作用生成气态三氧化二锑, 同时控制氧化性气体的鼓入量, 使所生成的三氧化二锑随气体经收尘系统进入上方转换炉中, 经冷却得到成品 Sb_2O_3 ; 湿法则是以三氯化锑为原料, 将其溶解于有机试剂中, 水解或氨解得到 Sb_2O_3 . 目前,

市面上的锑白主要是采用火法制备, 其产量约占总产量的 95% 以上^[3], 所用原料主要为纯金属 Sb. 用矿物制取 Sb_2O_3 , 一般采用湿法工艺^[5], 但湿法的效率较低. 本文以脆硫铅锑矿为原料, 采用火法工艺制备 Sb_2O_3 , 并对影响其性能的工艺参数进行了研究.

1 实验部分

以脆硫铅锑矿为原料, 其化学成分列于表 1.

表 1 脆硫铅锑矿的组成成分
Table 1 Composition of the jamesonite

成分	Pb	Sb	Fe	As	S	SiO ₂	CaO
含量 w/%	20~35	20~30	<10	<1	20~30	<2.5	<2

首先将脆硫铅锑矿放入烧结机及鼓风机中进行氧化焙烧, 除去 S, Fe, SiO₂ 及 CaO 等杂质后制得粗合金, 然后将粗合金在精炼锅中进行精炼, 主要除掉粗合金中的 Cu 及 As 等杂质, 最后得到高纯净的高铅锑合金. 把高铅锑合金放进专门设计的坩埚式氧化炉中进行熔化, 再鼓入恒压空气, 将高铅锑中的锑

进行氧化, 所得的 Sb_2O_3 蒸汽经冷却器冷却、布袋收尘, 获得成品 Sb_2O_3 . 其生产工艺流程如图 1 所示.

用日本津岛公司生产的 SA-CP3 型离式粒度分布测量仪对锑白的粒度进行测量, 用杭州品享科技有限公司制造的 PN-48B 型白度测定仪测量白度.

收稿日期: 2009-03-24

作者简介: 陈显明 (1975—), 男, 壮族, 广西贵港人, 博士, 副教授.

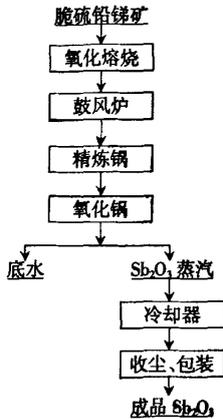


图1 用脆硫铅锑矿直接生产锑白的工艺流程图

Fig. 1 Process diagram of directly preparing Sb_2O_3 from jame-sonite

2 结果与讨论

锑白的粒度及白度是影响锑白品质的重要因素, Sb_2O_3 一般与有机卤化物阻燃剂一起构成一种非常有效的阻燃体系^[6-8]. 为了与卤素进行充分的反应, Sb_2O_3 的分散性越好反应效果也越好, 而 Sb_2O_3 的粒径越小则分散度越高, 与卤素接触的机会也越高. 在着色性能方面, 粒度不同, 聚合物基体的色调和着色力有很大的差异^[9-12]. 粒度越大, 着色力越低; 粒度越小, 着色力越高; 当粒度小到极限时, 着色力不再升高反而下降. Sb_2O_3 的粒度及粒度分布对聚合物基体的机械强度也有重要的影响, Sb_2O_3 的粒度越细小, 对聚合物基体的冲击强度、拉伸强度及断裂伸长率等机械性能的改善越有利. 这是因为 Sb_2O_3 对基体材料具有弥散强化和固溶强化等作用, 若 Sb_2O_3 达到纳米颗粒, 对材料性能的影响将更加明显^[11]. 影响 Sb_2O_3 粒度及白度的因素很多, 主要有氧化温度、鼓风量、原料中杂质含量及 Sb_2O_3 蒸汽浓度等.

2.1 影响锑白粒度的因素

2.1.1 氧化温度

图2为氧化温度与粒度的关系曲线. 从图2可以看出, 在鼓入同量氧化空气的情况下, 锑白的平均粒径随氧化温度的升高而增大. 这是由于氧化温度较低时, 鼓入同量氧化空气会使炉内产生较大的过

冷度, 从而使 Sb_2O_3 的形核率提高、结晶速率加快, 因此 Sb_2O_3 的粒度细小.

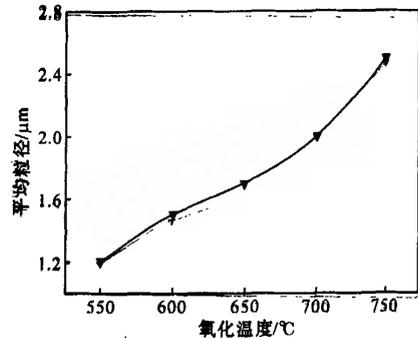


图2 氧化温度与粒度的关系

Fig. 2 Relation between oxidizing temperature and particle size

2.1.2 鼓风量

在氧化温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 理论鼓风量为 $0.38\text{ m}^3/\text{min}$ 的条件下, 研究鼓风量对锑白粒度的影响, 图3为鼓风量与粒度的关系曲线. 从图3可以看出, 锑白的平均粒径随鼓风量的增加而变小. 这是由于鼓风量大, 结晶温度低, 晶粒形核的过冷度大, 结晶速率快, 有效结晶时间短, 因此 Sb_2O_3 的粒径小.

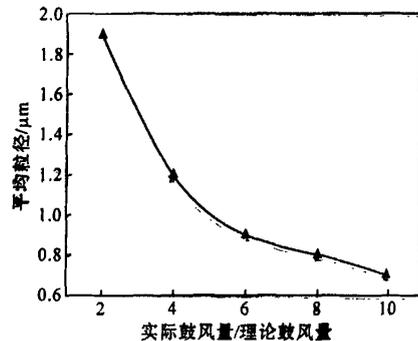


图3 鼓风量与粒度之间的关系

Fig. 3 Relation between volume of blast and particle size

此外, Sb_2O_3 蒸汽浓度对粒度也有影响, Sb_2O_3 蒸汽浓度低对形成细小的晶粒有利. 这是由于 Sb_2O_3 蒸汽浓度低, 分子间相互碰撞的频率小, 有利于晶粒细化, 形成细小的 Sb_2O_3 颗粒, 反之形成的 Sb_2O_3 粒度粗大, 但蒸汽浓度太低会影响 Sb_2O_3 的白度且产能降低.

2.2 影响锑白白度的因素

2.2.1 氧化温度

图4为氧化温度与白度之间的关系曲线。从图4可见,当氧化温度在600~700℃时,所获得锑白的白度较好。

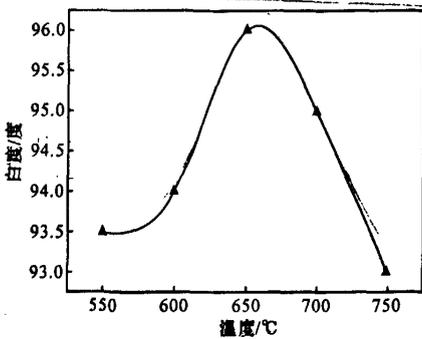


图4 氧化温度与白度之间的关系

Fig.4 Relation between oxidizing temperature and whiteness

利用高铅锑合金直接制取锑白,主要是通过Pb及Sb金属在熔融状态下蒸汽压的不同来实现的。根据无机物热力学数据手册^[13],可得到蒸汽压与温度关系的计算公式:

$$\lg P = A \times 10^3 / T + B \lg T + C \times 10^{-3} + D \quad (1)$$

式(1)中:P为蒸汽压,kPa;A,B,C及D是常数,可由手册查得;T为温度,K。

表1 蒸汽压与温度关系热力学数据计算结果

Table 1 Calculated thermodynamic data for relations between vapour pressure and temperature

物质	T/K	lgP	物质	T/K	lgP
Pb	573	-10.1157	Sb	573	-5.8438
	673	7.5576		673	-4.15825
	773	5.66964		773	-2.9088
	873	4.22056		873	-1.94559
	973	3.07439		973	-1.18037
	1073	2.14596		1073	-0.55778

根据式(1),分别计算出Pb及Sb金属在不同氧化温度下的蒸汽压(表1)。由表1可知,当氧化温度在700℃以下时,金属锑的蒸汽压比金属铅的大几个数量级,而且温度越低,它们相差得越大。所以选取较低温度在理论上对锑白白度是有利的,但仅

考虑温度因素无法获得很高的白度,还要考虑其他影响因素。从表1中还可知,温度越低,Sb的蒸汽压也越低,为匹配较低的蒸汽压势必要大大降低鼓风量。此外,随着合金中的Sb变成Sb₂O₃并被收取,氧化锅中Sb的浓度将不断降低,当降到一定程度时将不再适合继续生产锑白。因此,一般氧化温度控制在700℃以下,并随时根据Sb浓度的变化调整氧化温度。

2.2.2 鼓风量

鼓风量不仅对锑白的粒度有较大地影响,而且对锑白的白度也有较大地影响。在2.1.2的工艺条件下,研究鼓风量对锑白白度的影响,图5为鼓风量与白度的关系曲线。从图5可以看出:实际鼓风量较低时,锑白的白度也较低,当实际鼓风量/理论鼓风量<1.5时,白度一般都在93度以下;实际鼓风量为理论值2倍左右时,获得锑白的白度为96~97度;继续增加鼓风量,白度则有所下降。这是由于鼓风量太低,不利于锑白粒度的细微化。若鼓入的空气量低于理论值,则挥发出来的Sb蒸汽无法与氧充分反应,部分Sb蒸汽随着Sb₂O₃蒸汽进入收尘系统中变成金属Sb,与成品Sb₂O₃混在一起造成白度下降;若鼓入的空气量太大,则本来蒸汽压较低的Pb蒸汽也有较多的机会与氧接触,从而生成PbO,使得Sb₂O₃的白度下降,同样锑白中也会混入较多的As及Sn等杂质,造成锑白的理化性能下降。所以,在锑白的实际生产中,对鼓风量的控制是十分重要的。由于原料采用的是高铅锑,生产过程中氧化锅中Sb浓度还会不断下降,因此鼓风量要经常进行微调。

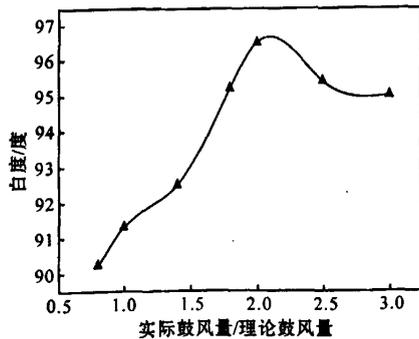


图5 鼓风量与白度的关系

Fig.5 Relation between volume of blast and whiteness

实际生产中影响锑白白度的因素还有很多,比如 Sb_2O_3 的晶型、收尘系统的设计、氧化锅锅型、吹氧管的布局等,只有在生产中不断地进行总结和改进,才能不断地提高产品的品质。

2.2.3 杂质的影响

脆硫铅锑矿中除了铅和锑以外,还含有 As, Cu, Se 及 Bi 等杂质,它们的含量过高时对锑白的白度会造成很恶劣的影响。当 $w(As) > 0.05\%$ 时,白度会下降; $w(PbO) > 0.1\%$,锑白的颜色为微黄; $w(Se) > 0.05\%$,锑白的颜色为微红; $w(Bi) > 0.010\%$,锑白的颜色为紫红。所以,从烧结机及鼓风机出来的粗合金必须经过精炼,进行三道除杂,第一道除 Cu,第二道除 As,第三道除 Bi。由于 As, Bi 及 Se 等杂质元素的蒸汽压一般都比较低,而且与氧反应的活度也较大,极易生成氧化物并进入锑白中,因此这些杂质元素的含量均需控制在 0.01% 以下。

3 结论

(1) 锑白的粒度随氧化温度的升高而增大,随鼓风量的增大而减小。

(2) 在氧化温度为 650 °C、鼓风量为理论值的 2 倍条件下,能获得白度为 96~97 度的锑白,但同时需控制铅锑合金中杂质的含量低于 0.01%。

参考文献:

[1] 卢铁贵,徐锡华. 国内外超微粒锑白的制取技术现状[J]. 陕西化工,1996(4):11-13.

[2] LAACHACHI A, COCHEZ M, FERRIOL M, et al. Influence of Sb_2O_3 particles as filler on the thermal stability and flammability properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85(1): 641-646.

[3] 吴少华,谭显铂,戴永俊. 顶吹法生产锑白新工艺的研究与应用[J]. 中国有色冶金,2006,35(4):23-25.

[4] HU Yuehua, ZHANG Huihui, YANG Huaming. Direct synthesis of Sb_2O_3 nanoparticles via hydrolysis-precipitation method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 428(1-2): 327-331.

[5] 许素敏,刘秀庆. 硫化锑矿直接制取锑白的研究[J]. 甘肃冶金,2003, 25(1): 24-26.

[6] 孔祥成. 用脆硫铅锑矿制取锑白的方法及装置: 中国, 97108157[P]. 1997-7-18.

[7] 孔祥成. 用脆硫铅锑矿制取锑白的装置: 中国, CN00242648. X [P]. 2002-7-13.

[8] 何琳琳. 无机阻燃剂锑化合物的阻燃机理及其应用的研究[J]. 佳木斯大学学报: 自然科学版, 2001, 19(2): 193-195.

[9] 莫新朝. Sb_2O_3 粒度对阻燃材料性能影响及其控制[J]. 阻燃材料与技术, 2000(4): 8-10.

[10] 王文广,邵文君,胡肃. 塑料助剂的粒度对塑料性能的影响[J]. 塑料科技, 1998(2): 27-28.

[11] 闫光红,魏刚,刘峰,等. 纳米材料复合改性阻燃聚丙烯的研究进展[J]. 中国塑料, 2007, 21(10): 9-12.

[12] 卞东. Sb_2O_3 粒径对其应用的影响及生产控制[J]. 南方钢铁, 1999(3): 25-27.

[13] 梁英敏,车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 513-525.

Study on the influencing factors of preparing Sb_2O_3 from jamesonite

CHEN Xian-ming

(College of Electronics Information & Mechanical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China)

Abstract: Sb_2O_3 prepared using jamesonite was investigated including some technological conditions about effecting particle size and whiteness of antimony oxide. The results show that the particle size of antimony oxide increases as the oxidizing temperature rises, and it reduces as the volume of blast increases. Whiteness of Sb_2O_3 goes up first and then down as the oxidizing temperature rises and the volume of blast increases. When the temperature rises up to 650 °C and the actual value is as twice as theoretical value of the volume of blast, the whiteness of Sb_2O_3 is up to 96~97 degree. At the same time the impurity content in Pb-Sb alloys must be controlled under 0.01%.

Key words: jamesonite; antimony oxide(Sb_2O_3); whiteness; particle size