

工艺与设备

浅析立德粉 ZnO 含量超标原因

罗建平¹ 冯岳剑² 赖鸪江³

(1. 广西工学院, 柳州 545006; 2. 柳州锌品股份有限公司, 柳州 545001;

3. 柳州出入境检验检疫局, 柳州 545006)

摘要:就生产中 B301 立德粉出现氧化锌含量超标现象, 分析了实际生产过程、影响因素及生产数据, 论证了问题产生的原因, 指出立德粉中氧化锌含量超标与合成过程的 pH 值有关。

关键词:立德粉; 氧化锌; pH 值; 影响因素

中图分类号: TQ621.14

文献标识码: A

Analysis on excessive zinc oxide content in lithopone

LUO Jian-ping¹, FENG Yue-jian², LAI Gu-jiang³

(1. Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, China; 2. Liuzhou Zinc Product Co., Ltd.,

Liuzhou 545001, China; 3. Liuzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Liuzhou 545006, China)

Abstract: The actual production process, affecting factors and production data concerning the excessive zinc oxide content in B301 lithopone were analyzed. It was pointed out that the excessive zinc oxide content in lithopone was related to the pH value in compounding process.

Key words: lithopone; zinc oxide; pH value; affecting factor

立德粉为 ZnS 和 BaSO₄ 等分子混合物, 是一种白色颜料, 用于油漆、油墨、橡胶、塑料等行业。理论上 ZnS 的标准是质量分数为 29.4%, 但实际生产出来的立德粉由于含有 ZnO 及其他硫酸盐杂质, 使 ZnS 质量分数低于 29%。按国标规定, 优等品的立德粉 ZnS 质量分数 ≥ 28%, ZnO 质量分数 ≤ 0.6%, 因此在生产过程中应严格控制, 尽量减少成品中 ZnO 等杂质的含量, 以提高 ZnS 含量。ZnS 含量愈高, 遮盖力愈高, 颜料性能愈佳, 在应用上其适用性就更广。

针对 B301 立德粉产品出现 ZnO 超标现象, 通过对生产过程、影响因素及数据的分析得出, 立德粉 ZnO 超标主要与合成过程的 pH 值有关, pH 值的控制适当与否对产品的质量影响很大。

1 ZnO 超标原因分析

1.1 生产流程

立德粉生产主要经过精制硫酸锌液的制取、硫

化钡清液的制取、合成、干燥焙烧等工序进行。如图 1 所示。

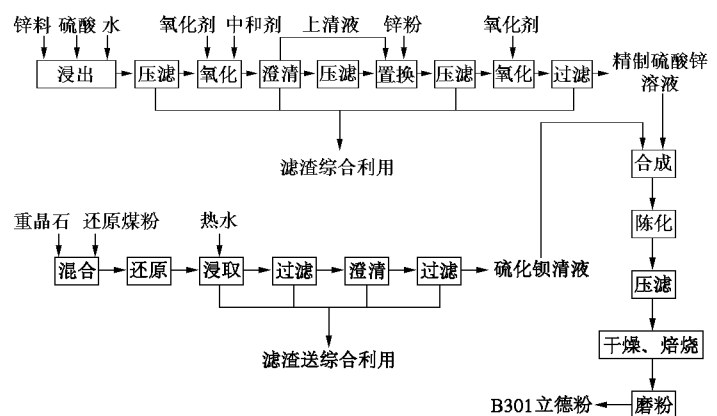


图 1 B301 立德粉生产流程示意图

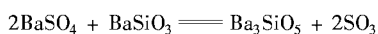
1.2 ZnO 杂质产生的原因

在图 1 所示的立德粉生产过程中可以看出: 经过合成、陈化、压滤得到的半成品干浆(称生粉)需要

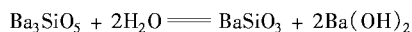
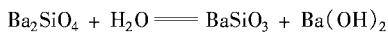
经过干燥焙烧而制取成品。在干燥和高温焙烧条件下形成 ZnO, 是使立德粉 ZnO 杂质超标的原因。

(1) 氢氧化锌在干燥温度下分解

氢氧化锌可来自精制后的硫酸锌溶液。硫酸锌的水解 pH 值为 5.4 ~ 7.0, 当锌液 pH > 5.4 时, 硫酸锌水解生成氢氧化锌, 合成时进入生粉中; 硫化钡溶液是用煤粉还原法生产的, 重晶石中的含硅杂质在高于 1 000 °C 时会发生如下反应:



当用 80 ~ 90 °C 的热水浸取还原得到的硫化钡熔体时, 正硅酸钡、硅酸三钡便按下式分解:



BaSiO₃ 在过滤时与其他不溶性钡盐一同被除去。由于硫化钡溶液呈碱性, 水解产物 Ba(OH)₂ 便留在溶液中, 合成时与硫酸锌溶液相互作用形成氢氧化锌进入生粉。

合成过程如 pH 值控制不当, 使体系处于 5.4 < pH < 6.5 时, 硫酸锌溶液便水解生成氢氧化锌, 而留存于生粉中。生粉在 125 °C 以上干燥过程中氢氧化锌分解生成氧化锌。

(2) 碱性硫酸锌分解

硫酸锌溶液的制取是用一定浓度的硫酸, 按照适宜的液固比, 在一定条件下溶解锌料进行的。当锌料的主要成分为氧化锌时, 其溶解完全的程度是根据硫酸的存在及浸取条件而定的。浸取时如果酸不足, 也就是锌料使用过多或 pH 值过高 (> 5.4), 则在溶液中出现碱性硫酸锌:



合成时与硫化钡作用生成氧化锌而留存于生粉中。

(3) 硫酸锌分解

硫酸锌与硫化钡经过复分解反应生成立德粉, 在产生沉淀过程中会吸附少量的硫酸锌而带入生粉, 硫酸锌在大于 500 °C 的温度下与硫化钡反应生成氧化锌; 在 740 °C 的温度下会发生分解生成氧化锌。

(4) 氧气的存在

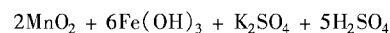
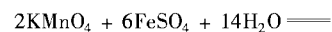
生粉经过干燥焙烧制成立德粉产品, 如果焙烧条件控制不好, 焙烧物料的工业炉窑不密封, 温度低, 则硫化钡与空气中的氧发生反应, 分解生成 ZnO 而增加产品的氧化锌含量。

1.3 生产过程分析

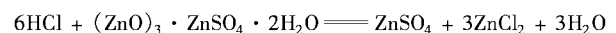
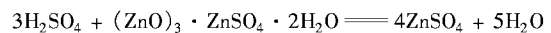
分析氧化锌产生的原因可知, 影响立德粉产品氧化锌超标的因素主要有锌液质量、钡液质量、合成操作条件和煅烧操作条件 4 个方面。

(1) 锌液质量

硫酸锌溶液生产采用尘砂、低度氧化锌和电收尘。在出现氧化锌超标期间锌料的配比、原料使用的液固比及浸取工艺条件与正常情况相同, 不可能有太多的碱性硫酸锌产生。如果有少量的碱性硫酸锌产生, 在氧化过程中也被消耗掉。因为在以漂白粉、高锰酸钾氧化除铁、锰的过程中发生如下反应:



铁、锰分别呈 Fe(OH)₃、MnO₂ 沉淀形式, 同时也游离出酸, 使锌液 pH 值降低, 影响氢氧化铁和四价锰的沉淀, 因此要加中和剂进行中和。生产上依靠锌液中的碱式盐或添加氧化锌来中和以保持溶液的 pH 值, 即:



而且经过净化得到的精制硫酸锌溶液 pH 值均控制在 5.2 ~ 5.4, 无硫酸锌水解产生氢氧化锌的可能。溶液在送交下一工序使用时均进行取样化验和立德粉小样试制, 小样硫化钡质量分数均大于 28%, 抽查氧化锌质量分数也均小于 0.6%。因此锌液质量是合格的。

(2) 钡液质量

尽管在硫化钡溶液的制取过程中伴随有水解产物 Ba(OH)₂ 的生成, 但其量也极少。因为在重晶石原料选用时, 工业生产上要求 BaSO₄ 质量分数 > 94%, SiO₂ 质量分数 < 3%。同时在生产上与 ZnO 指标正常时为同一批原料, 生产状况也相同。所以钡液质量不是主要影响因素。

(3) 合成条件

合成条件不同, 可以得到物化性能不同的立德粉。合成质量的影响因素有: 两种溶液的浓度, 温度, 流入的顺序, 合成的时间, 搅拌速度, 陈化条件和时间, 反应体系的 pH 值以及合成设备的大小和形状等。在生产过程中上述影响因素除反应体系的

pH 值是在一定范围内波动外,其余基本是固定和相对稳定的。表 1 是部分生产合成 pH 值和所得生粉的 ZnO 含量结果。

表 1 生产工序部分合成 pH 值和所得生粉 ZnO 含量

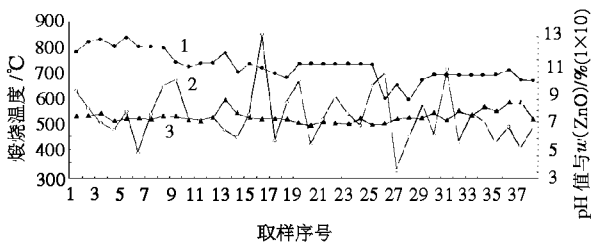
序号	pH 值	ZnO 质量分数/%	序号	pH 值	ZnO 质量分数/%
1-23-2	6.5	0.18	1-28-3	6.4	0.74
1-23-3	6.4	0.67	1-29-1	6.8	0.16
1-24-1	6.6	0.16	1-29-2	6.3	0.83
1-24-2	6.4	0.50	1-29-3	6.4	0.65
1-24-3	6.4	0.87	1-30-1	6.8	0.04
1-25-2	6.4	0.98	1-30-2	6.8	0.04
1-25-3	6.3	0.99	1-30-3	6.5	0.44
1-27-1	6.4	1.15	1-31-1	6.6	0.22
1-27-2	6.5	0.10	1-31-3	6.6	0.11
1-27-3	6.4	0.70	2-1-2	7.0	0.08
1-28-1	6.4	0.70	2-2-1	7.2	0.02
1-28-2	6.5	0.03	2-2-2	6.6	0.10

从表 1 可以看出:在合成 pH 值 < 6.5 时,生粉的 ZnO 质量分数 > 0.5%。这说明合成的 pH 值对 ZnO 的含量有影响,尽管合成后有一定的陈化时间,可使生成的 Zn(OH)₂ 在过剩的 BaS 情况下按下式转化:



而减小 ZnO 的含量,但由于终酸 pH 值偏酸而导致 Zn(OH)₂ 滞留于生粉中。

(4) 煅烧条件



1—煅烧温度;2—ZnO 质量分数;3—pH 值

图 2 煅烧温度与对应的 ZnO 含量及 pH 值

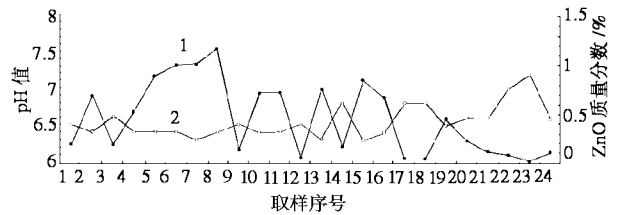
合成过滤后的生粉遮盖力很差,因为生粉中的 ZnS 是以闪锌矿形式析出,属立方(等轴)晶系,不具备颜料的特性,必须通过煅烧转化为纤维锌矿的六角晶系的 ZnS 才行。立德粉的干燥、煅烧过程在回转炉中进行,影响立德粉 ZnO 指标因素有密封状况和煅烧温度。在出现 ZnO 含量高的期间,首先回转

炉设备无故障,正常运转,即在隔绝空气中进行;其次煅烧温度主要在 700 ~ 800℃,属正常煅烧温度如图 2 所示。故煅烧过程不会产生 ZnO。

2 ZnO 含量与 pH 值的关系

2.1 生粉中 ZnO 含量与 pH 值的关系

从生产过程分析可知:影响立德粉产品氧化锌含量的主要原因是合成过程的 pH 值。如图 3 所示,当合成过程的 pH 值远离中性时,生粉 ZnO 指标增高;pH 值趋向中性时,ZnO 指标便向低值区回落,说明 pH 值与 ZnO 指标之间存在着相互制约的关系。它们之间的关系如图 4 所示。散点图表明:pH 值降低,生粉 ZnO 主要分布于高值区;pH 值升高,生粉 ZnO 分布于低值区。从 ZnO 的变化趋势图可看出:ZnO 指标呈指数下降的曲线趋势,说明了要使 ZnO 含量降低,只能在 pH 值趋势向中性的条件下合成,至少应使 pH 值 ≥ 6.5。



1—pH 值;2—ZnO 质量分数

图 3 实际生产部分合成 pH 值与生粉 ZnO 含量关系

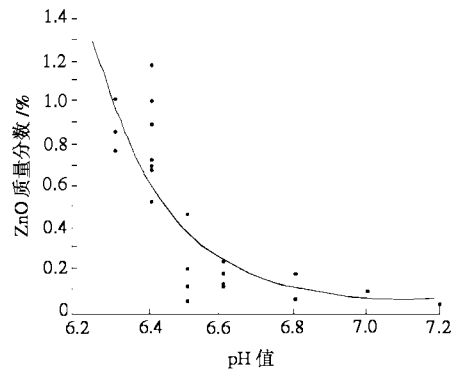
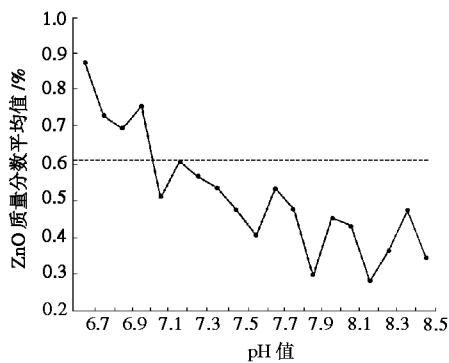


图 4 实际产生生粉 ZnO 含量散点图及 ZnO 变化趋势

2.2 产品中 ZnO 含量与 pH 值的关系

从图 2 可看出:pH 值与 ZnO 存在着互为消长的关系。pH 值降低,大量出现 ZnO 指标超标现象;pH 值升高,ZnO 指标基本回落到质量标准要求的范围。



注:虚线上方为 ZnO 指标超标区域,下方为 ZnO 指标正常区域。

图5 立德粉 ZnO 质量分数平均值与 pH 值的关系

将煅烧工序 145 个生产数据按 pH 值进行归类分组,对每组氧化锌值采用加权平均法求出平均值,并绘制煅烧后产品的 pH 值与 ZnO 平均值的分布图,如图 5 所示。图 5 进一步说明:pH 值降低,对应着的立德粉 ZnO 指标升高,pH 值愈低,ZnO 含量愈高。反之,pH 值升高,ZnO 含量则降低。同时该图还表明:立德粉的 pH 值 ≥ 7.3 时,ZnO 指标始终处

于小于 0.6% 的正常范围。由于国标规定产品的 pH 值不得大于 8.0,所以产品的 pH 值应控制在 7.3 ~ 8.0 为宜。

3 结束语

综上所述,导致 B301 立德粉产品 ZnO 含量超标的主要原因是合成过程的 pH 值。为保证产品质量,在生产中应注意以下几个方面:

(1)应保持整个合成体系始终处于偏碱状态,终酸 pH 值不宜低于 7。

(2)合成过程的 pH 值变化幅度不宜太大。

(3)合成结束后要保证有一定的陈化时间。

严格控制合成过程 pH 值是避免立德粉产品 ZnO 含量超标的重要措施,同时也可避免产品的白度、着色力出现异常,从而保证产品的质量。

参考文献

- [1] 朱骥良,吴申年.颜料工艺学[M].北京:化学工业出版社,1989
- [2] 天津化工研究院.无机盐工业手册[M].北京:化学工业出版社,1987
- [3] 陈寿椿.重要无机化学反应[M].上海:上海科技出版社,1984
- [4] 常文保,李克安.简明化学分析手册[M].北京:北京大学出版社,1987

《国内外有机硅标准汇集》

为扭转目前有机硅标准少而分散,又难于查找的局面,中国蓝星化学清洗总公司组织有关人员,经过长时间的多方搜索、精心编选,现推出了《国内外有机硅标准汇集》。据了解,这是第一部有机硅专业的标准汇集。该汇集收录了中、美、英、法、俄、日等多国有关标准,为确保准确性,所收标准均采用了标准原文。内容基本覆盖了有机硅领域的各个方面,包括有机硅原料、硅单体、硅油、硅酯、硅漆、硅黏剂等。该汇编的推出对于提高我国有机硅产品质量,促进科技开发,推动我国有机硅工业与国际接轨均具有十分现实的意义。定价:650元/本(含邮费)。

《国内外清洗行业标准汇编》

该汇编由中国工业清洗协会和全国清洗行业信息中心联合推出,收集了中、英、美、法、德、日等国家及国际标准化组织的标准,是目前清洗行业收录较全的第一套综合性标准汇编。它为各行业提供了评定清洗工作质量的可靠数据;为各科技信息研究单位及协会、学会、图书馆提供了极有收藏价值的资料;为各大中型清洗服务公司提供了服务依据。

该汇编共收录国内外 130 个清洗行业标准,其中,中国的有 33 个、美国 33 个、德国 14 个、日本 7 个、法国 21 个、英国 13 个、国际 9 个。

该汇编涉及的内容有通用的化学清洗和物理清洗工艺、清洗机械、清洗用品;金属的除鳞、除锈预处理;汽车、飞机等交通工具清洗;热交换器与压力管道清洗;核工业设施清洗;家用电器清洗;建筑与道路的清洗;医疗卫生设备的清洗等方面。该汇编为精装本,每本 980 元(含邮费)。

联系电话:010-64437104,64444095,64444090 传真:64437104

联系地址:北京安外小关街 53 号《现代化工》编辑部(100029)

联系人:胡世明