

利用高锑铅阳极泥制备三氧化二锑的工艺研究

杨学林¹ 丘克强¹ 张露露² 陈启元¹

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083; 2. 三峡大学机械与材料学院, 湖北宜昌 443002)

摘要:介绍了一种在真空气氛下从高锑铅阳极泥中分离制备三氧化二锑的新工艺,并对影响挥发率的各种主要因素如挥发温度、真空度和挥发时间分别进行了讨论。利用此工艺,锑的脱除率可达到 96%,一次性挥发制得的三氧化二锑的粒度细、纯度高(大于 99.7%),可直接作为零级品使用,且挥发处理后所得贵铅中银的富集倍数高,具有实现流程短(仅需一道工序)、能耗低、无污染的特点。

关键词:三氧化二锑;铅阳极泥;真空

中图分类号:TF131.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)02-0044-03

Preparation of antimony trioxide from antimony-rich lead anode slime

YANG Xue-lin¹, QIU Ke-qiang¹, ZHANG Lu-lu², CHEN Qi-yuan¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. College of Mechanical and Material Engineering, Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: A new vacuum evaporation process of antimony-rich lead anode slime was put forward, and the factors affecting the productive rate, such as temperature, residual pressure and time were studied too. The results show the removal of antimony can reach 96% by using this technique, and the antimony trioxide obtained has a fine granularity and a purity of 99.7%, which can be used directly as a zero grade product. The silver was also concentrated on noble lead. The technological process has a short route (only one step), and is of pollution-free and energy-saving.

Key words: antimony trioxide; lead anode slime; vacuum

三氧化二锑主要用于涂料、搪瓷、有机高分子材料的协同阻燃增效剂、聚酯工业的催化剂,目前三氧化二锑的生产有火法和湿法之分,根据其晶形不同又可分为立方晶系和斜方晶系^[1-2]。我国广西地区脆硫铅锑矿($Pb_4FeSb_6S_{14}$)蕴藏丰富^[3],在以这种矿石为原料冶炼铅的过程中,铅电解精炼产生的阳极泥中锑的质量分数高达 60% 以上。关于锑与阳极泥实现分离从而使阳极泥中的银得到最大程度的富集,传统的处理工艺分为湿法和火法 2 种^[4-7]。针对这种阳极泥的特点,笔者提出了利用真空分离高锑铅阳极泥制备 Sb_2O_3 的新工艺。

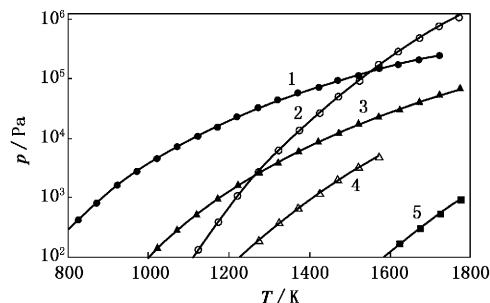
1 原理及实验

1.1 原理

铅阳极泥不稳定,在空气中经自然氧化后,其中的锑基本上以三价氧化物的形态存在,其中的少量高价氧化物也不稳定,随着温度升高最终都会变为

Sb_2O_3 。但要完全转化为稳定的 Sb_2O_3 ,温度不得低于 900℃。

Sb_2O_3 易挥发,其蒸气压 p (Pa) 与温度 T (K) 的关系可表示为: $\lg(p/\text{Pa}) = 7.900 - 4341/(T/\text{K})$, 根据此公式绘制的蒸气压随温度变化曲线如图 1 所示。



1— Sb_2O_3 ; 2—Pb; 3—PbO; 4—Sb; 5—Ag

图 1 Sb_2O_3 的蒸气压随温度变化曲线

由图 1 可以看出, Sb_2O_3 的蒸气压在其熔点

(656℃)附近已超过 1 kPa,实际生产中正是利用其易挥发性,在常压下用氧气进行吹炼,使锑氧化为 Sb_2O_3 而挥发除去。铅阳极泥中其他组分的蒸气压也同时示于图 1 中。从中可以看出,在温度不超过 1 500 K 时,其他组分的蒸气压与 Sb_2O_3 有很大的差异,完全可以利用这种差异将它们进行分离。同时,由于液态铅对阳极泥中的银有很好的捕集作用,可以将银富集在其中形成贵铅。高温真空氛围中,不仅可以避免 Sb_2O_3 和阳极泥中其他有价金属的氧化,还能极大地加快气体的挥发速度。

1.2 实验部分

某厂高锑铅阳极泥,成分分析为(质量分数)Pb 12.04%、Sb 67.29%、Cu 0.62%、Bi 0.12%、Ag 1.43%、Fe 0.18%、Sn 0.11%等。

实验装置如图 2 所示。将物料装在瓷料舟中,置于石英反应器内,再将反应体系抽成真空,测定物料在一定的温度和真空度下挥发一定时间后的失重,计算得到在相应温度下 Sb_2O_3 的产率,并通过控制气体的冷凝温度得到不同形态的冷凝物。

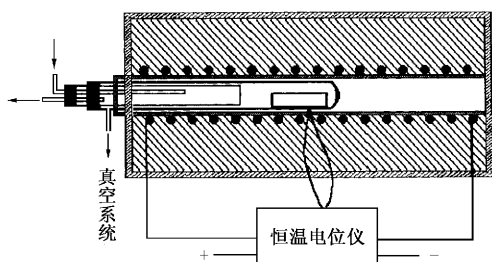


图 2 真空条件下利用高锑铅阳极泥制备 Sb_2O_3 的装置

1.2.1 挥发温度对 Sb_2O_3 产率的影响

将干燥的铅阳极泥置于真空反应器中(残压 100 Pa 左右),分别测定在 873、923、973、1 023、1 073 K 下挥发 1 h 的失重,计算得阳极泥在不同温度下挥发得到 Sb_2O_3 的产率。

1.2.2 体系真空度对 Sb_2O_3 产率的影响

将干燥的铅阳极泥置于真空反应器中(温度为 1 023 K),分别测定在 50、120、250、400 Pa 下挥发 1 h 的失重,计算得阳极泥在各真空度下挥发得到 Sb_2O_3 的产率。

1.2.3 挥发时间对 Sb_2O_3 产率的影响

将干燥的铅阳极泥置于真空反应器中(残压 100 Pa 左右),分别测定在 1 023 K 下挥发 0.5、1、1.5、2、2.5 h 的失重,计算得阳极泥在相应挥发时间下挥发得到 Sb_2O_3 的产率。

2 结果与讨论

2.1 Sb_2O_3 和贵铅的形态及其控制

真空挥发处理高锑铅阳极泥收集的冷凝物为白色固体,纯度为 99.7%(已超过了零级 Sb_2O_3 纯度标准),其形态可以通过改变冷凝条件加以控制。真空条件下, Sb_2O_3 分子落在冷凝器上形成粉状固体,高温下则会形成致密的块状固体。本实验采用循环水进行冷凝,在 50~80℃ 内冷凝得到的冷凝物为结合致密的颗粒块状或树枝状固体(如图 3 所示),而在室温下冷凝所得的冷凝物则为粉末状白色固体(如图 4 所示),用扫描电子显微镜观察,粉末的粒度一般都小于 20 μm ,粒度分布不均匀。有效地控制体系中气体分子的浓度,减小气体 Sb_2O_3 分子的碰撞频率,同时用冷却空气或液氮强化冷凝过程,使气体分子在冷凝器表面发生骤冷,可以得到纳米级 Sb_2O_3 粉末。这种 Sb_2O_3 作为阻燃剂不仅可以减少添加量和避免阻塞喷丝孔,而且可以降低聚合物和织物燃烧时的发烟量,提高塑料制品的透明性^[8]。

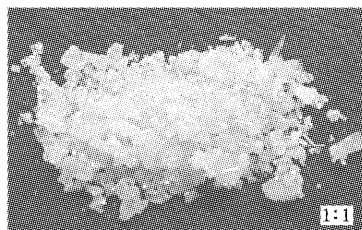


图 3 高锑铅阳极泥挥发得到的颗粒状冷凝物

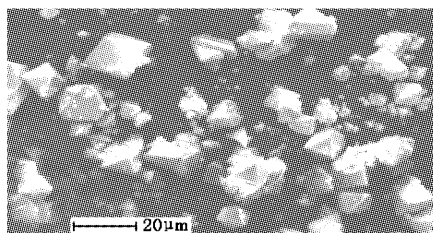


图 4 高锑铅阳极泥挥发得到的粉末状冷凝物的 SEM 图

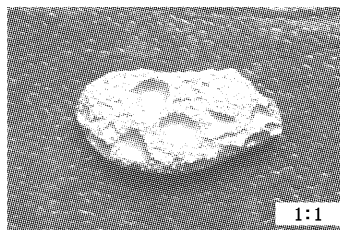


图 5 高锑铅阳极泥挥发得到的贵铅

挥发处理时铅熔体捕集阳极泥中的银,处理过

程中将料舟倾斜一定的角度可以使挥发处理后富集了银的铅熔体在料舟底部汇集成银白色的金属颗粒(如图 5 所示),产率 18% 左右,其中含铅 66.24%, 锑 4.94%, 银 12.84% (富集了 9 倍), 这种贵铅可以在下一道工序中进一步分离出铅和锑得到金属银。

2.2 挥发温度对 Sb_2O_3 产率的影响

绘制的 Sb_2O_3 产率随挥发温度变化曲线,如图 6 所示(真空度 100 Pa, 1 h), 温度的提高可以增大物质的蒸气压, 而且增大趋势逐渐变小。结合图 3 也可以看出这一趋势, 在 Sb_2O_3 的熔点附近的温度范围内, 产率的增大趋势最大, 此后增速变缓。综合考虑能耗及挥发速率等多方面因素, 将挥发温度确定在 1 023 K。

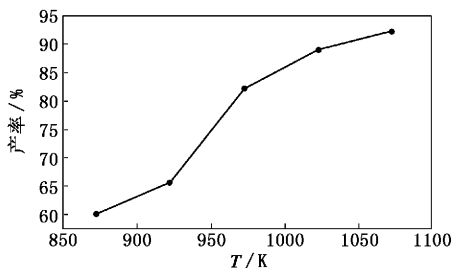


图 6 Sb_2O_3 产率随温度变化曲线

2.3 体系真空度对 Sb_2O_3 产率的影响

理论上真空度越高对挥发越有利, 但真空度的提高对设备的要求也相应变得更苛刻。 Sb_2O_3 产率随体系真空度变化曲线, 如图 7 所示(1 023 K, 1 h), 可看出在实验的真空度范围内(50 ~ 250 Pa), 产率的波动不大, 根据体系的大小和物料的处理量, 将残压控制在 100 Pa 左右。

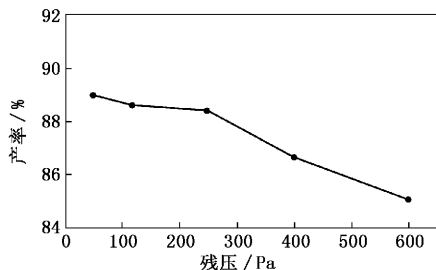


图 7 Sb_2O_3 产率随体系残压变化曲线

2.4 挥发时间对 Sb_2O_3 产率的影响

Sb_2O_3 产率随挥发时间的变化曲线, 如图 8 所示(1 023 K, 真空度 100 Pa), 可以看出在挥发处理的前期, 随着时间的延长, 产率提高很快, 挥发 1 h 后产率变化减缓, 2 h 后基本维持在 74% 左右。可见靠

无限制地延长挥发时间来提高产率实际意义不大。

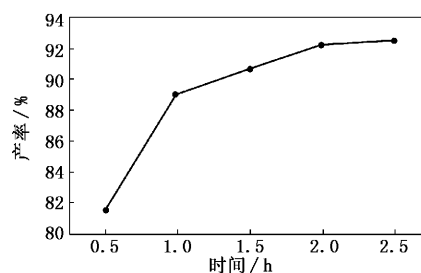


图 8 Sb_2O_3 产率随挥发时间变化曲线

通过以上讨论可以看出, 温度、真空度、时间这 3 个因素中, 温度对 Sb_2O_3 的挥发影响最大。在温度 1 023 K, 残压 100 Pa 的条件下, 真空挥发处理 2 h, 锑的脱除率达到 96%。

3 结语

利用高锑铅阳极泥分离制备 Sb_2O_3 , 其产率可达到 92.25%, 得到的 Sb_2O_3 为白色粉状或晶体状固体, 纯度为 99.73%, 可用于塑料制品(聚氯乙烯、聚烯烃、聚酯等)和纺织织物的阻燃剂, 也可用于帆布、纸张、油漆、涂料等的阻燃剂及石油化工、合成纤维等的催化剂, 亦可用作橡胶、木材的阻燃剂, 搪瓷工业的遮覆剂, 电子工业材料等^[8]; 挥发残余物为贵铅, 产率 18% 左右, 其中含铅 66.24%, 锑 14.94%, 银 12.84%, 可继续将其分离得到银。

利用真空挥发处理高锑铅阳极泥制备 Sb_2O_3 流程短, 原料是铅电解过程中的副产品, 成本低, 与原火法和原湿法工艺相比, 降低了处理成本; 流程短(仅需一道工序), 能耗低, 适于所产铅阳极泥含锑较高的铅冶炼厂, 整个工艺对物料的处理量适应性强, 可实现连续或半连续操作。

参考文献

- [1] 甘庆民, 杨秉文. [J]. 材料工程, 1997, (8): 46 - 47.
- [2] 甘庆民, 杨秉文. [J]. 化学世界, 1997, 38(5): 243 - 245.
- [3] 赵天丛. 锑[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987. 103 - 109.
- [4] Donmez B, Ekinci Z, Celik C, et al. [J]. Hydrometallurgy, 1999, 52: 81 - 90.
- [5] 李卫锋, 王光忠, 翟爱平, 等. [J]. 黄金, 2003, (2): 45 - 49.
- [6] 卢宜源, 宾万达. 贵金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 1995. 230 - 320.
- [7] 孙戡. 金银冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994, 350 - 370.
- [8] 尹荔松, 周岐发, 张进修. [J]. 长沙铁道学院学报, 2001, (2): 61 - 64. ■