

直接由工业 $Sb_4O_5Cl_2$ 合成 $SbOCl$ 阻燃剂

阳卫军¹, 金胜明², 唐谟堂²

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2. 中南大学冶金科学与工程系, 湖南 长沙 410083)

摘要: 以湿法锑白工艺中的中间产物 $Sb_4O_5Cl_2$ 为原料, 在常温(25°C左右)、低酸($[H^+] < 3.1 \text{ mol/L}$)的温和条件下, 合成了高纯度、高白度的微细 $SbOCl$ 阻燃剂。最佳合成条件为: 搅拌速度大于 40 s^{-1} , 反应时间大于 16 h, $C_{Sb^{3+}} \geq 290 \text{ g/L}$, 这时固体 $Sb_4O_5Cl_2$ 的转化率达 100%, 产物平均粒度 $5.90 \mu\text{m}$, 颗粒为立方晶体。测试表明, 产物 $SbOCl$ 的阻燃协效性能优于超细 Sb_2O_3 , 且能降低色料用量, 提高高聚物的透明度。

关键词: 阻燃剂; $SbOCl$; $Sb_4O_5Cl_2$; 合成

中图分类号: O614.531 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2001)03-0321-03

1 前言

氢氧化锑($SbOCl$)与常用的锑系阻燃剂, 如三氧化二锑(Sb_2O_3)、锑酸钠 $[NaSb(OH)_6]$ 等相比, 不但阻燃性能好, 而且还能大幅度降低彩色高聚物中的色料用量, 对高聚物的透明性影响较小^[1-4]。迄今为止, $SbOCl$ 的制备方法有三氯化锑水解法、三氧化二锑-乙醇法、三氧化二锑-三氯化锑法、三氧化二锑-浓盐酸法^[5]。

湿法锑白(Sb_2O_3)工艺是一种环保型的综合处理硫化锑矿的新工艺, 无 SO_2 排放。笔者^[6]曾以湿法锑白工艺的中间产物氢氧化锑 $Sb_4O_5Cl_2$ 为原料, 在 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 、向反应体系中通入 HCl 气体的条件下, 合成了 $SbOCl$ 阻燃剂。近来又发现, $Sb_4O_5Cl_2$ 被浓盐酸溶解饱和后, 其溶液再与 $Sb_4O_5Cl_2$ 反应, 在常温常压下, 不需通入 HCl 气体, 可以直接合成出 $SbOCl$ 。

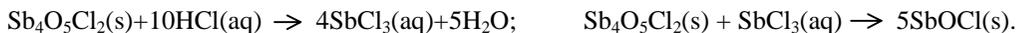
2 实验

2.1 原料及试剂

湿法锑白工艺的中间产物 $Sb_4O_5Cl_2$ 取自柳州冶炼厂, 白色粉末, 平均粒径 $7.36 \mu\text{m}$, 纯度 98.45%, 白度 89.0; 37%浓盐酸、无水乙醇、硝酸银、硫氰酸铵、硫酸锑, 均为分析纯。

2.2 合成原理

$Sb_4O_5Cl_2$ 溶于浓盐酸, 生成 $SbCl_3$ 酸性溶液; 溶液再与 $Sb_4O_5Cl_2$ 微粉反应, 生成 $SbOCl$ 晶体:



2.3 实验方法

在一定量的浓盐酸中加入过量的工业 $Sb_4O_5Cl_2$ 粉末, 使之溶解饱和, 过滤得澄清的 $SbCl_3$ 溶液; 然后在此溶液中加入适量的 $Sb_4O_5Cl_2$ 粉末, 密闭, 常温下搅拌若干小时, 过滤, 滤饼用无水乙醇调浆洗涤至无氯离子析出, 75°C 干燥。用硝酸银-硫氰酸铵法分析产品中的氯含量, 用硫酸锑法分析其中的锑含量。酸度用差减法计算: $[H^+] = [Cl^-] + 3[Sb^{3+}]$ 。

收稿日期: 2000-10-04, 修回日期: 2000-12-27

基金项目: 国家“九五”科技攻关计划资金资助项目(编号: 96-119-03-02-04)

作者简介: 阳卫军(1971-), 男, 湖南省衡阳市人, 博士, 讲师, 化学工程与工艺专业。

3 实验结果与讨论

3.1 搅拌速度对产物成份的影响

反应液(37%浓盐酸溶解 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 的饱和液)与 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 粉末的液固比为 1.5 ml:1 g. 在不同的搅拌速度下反应 48 h, 结果如表 1 所示. 当搅拌速度大于 40 s^{-1} 时, 所得产物中的 Cl/Sb 原子比约为 1.0, XRD 分析证实为 SbOCl . 搅拌速度在 $35\sim 40 \text{ s}^{-1}$ 之间时, 产物中的 Cl/Sb 原子比发生了很大的变化. 这可能是当搅拌速度增大到一定程度时, 剧烈的混合显著提高了反应表面的 Sb^{3+} 浓度, 从而提高了 Sb^{3+} 的扩散速度. 突变区的存在反映了该反应在反应动力学上的特殊性.

表 1 反应搅拌速度对产物中 Cl/Sb 原子比的影响

Table 1 Effect of stirring speed on Cl/Sb mole ratio in the product

Stirring speed (s^{-1})	10.0	24.8	31.9	35.0	40.0	45.0	52.8
Cl/Sb mole ratio	0.503	0.506	0.531	0.560	0.972	1.010	1.000

3.2 反应时间对产物成份的影响

当搅拌速度为 48 s^{-1} 、液固比为 1.5:1 时, 从表 2 可知, 产物中的 Cl/Sb 原子比随着反应时间的延长而逐渐增加, 当反应时间大于 16 h 时, 才能得到纯的 SbOCl 产品.

表 2 反应时间对产物中 Cl/Sb 原子比的影响

Table 2 Effect of reacting time on Cl/Sb mole ratio in the product

Reacting time (h)	0	2	6	10	12	16	18
Cl/Sb mole ratio	0.501	0.501	0.503	0.633	0.783	0.985	1.000

3.3 反应液中 Sb^{3+} 浓度和酸度对反应过程的影响

用不同浓度的盐酸溶解 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 至饱和, 可得到不同 Sb^{3+} 浓度和 H^+ 浓度的反应液(表 3). 在固定搅拌速度 48 s^{-1} 和反应时间 18 h 的条件下, 当反应液中 $[\text{Sb}^{3+}] \geq 290 \text{ g/L}$ 时, 产物中的 Cl/Sb 原子比约为 1.0, XRD 分析证实为 SbOCl . 在 Sb^{3+} 浓度为 $248\sim 290 \text{ g/L}$ 时, 产物中的 Cl/Sb 原子比提高很快. 这个现象同表 1 结果类似. 这表明该反应属扩散控制型, 反应物浓度的大小是影响反应速度的关键因素, 其反应动力学上的特殊性有待进一步研究.

在合成反应前后反应液中 $[\text{H}^+]$ 变化不大(表 3). 实验表明 $[\text{H}^+]$ 在反应过程中有明显的催化作用. 在 $[\text{H}^+]$ 高的反应液中, 合成反应进行得快; 随着反应液中 $[\text{H}^+]$ 的降低, 反应速度显著变慢, 反应时间显著延长, 直至反应不能发生. 由于酸度低, 反应过程中几乎不发生反应物和产物的溶解作用, 固体 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 的转化率最高可达 100%.

表 3 反应液中的 Sb^{3+} 浓度和 $[\text{H}^+]$ 及其对产物中 Cl/Sb 原子比的影响

Table 3 $C_{\text{Sb}^{3+}}$ and $[\text{H}^+]$ in reacting solution and their effects on Cl/Sb mole ratio

$C_{\text{Sb}^{3+}}$ in the reacting liquid (g/L)	220	248	279	290	310.3	336.2	387
$[\text{H}^+]$ in the reacting liquid (mol/L)	-	-	2.70	2.88	2.93	3.01	3.04
$[\text{H}^+]$ in the reacted liquid (mol/L)	-	-	2.70	2.85	2.90	3.02	3.02
Cl/Sb mole ratio	0.529	0.650	0.880	0.980	1.000	1.010	1.010

3.4 产品检测及表征

经测试, 合成的 SbOCl 纯度为 99.8%, 白度为 96.6; 较原料 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 的纯度(98.45%)和白度(89.0)都有较大的提高. 产品平均粒径为 $5.90 \mu\text{m}$, 与原料相比, 粒径反而有所细化, 这与通 HCl 气体的高温合成体系不同^[6]. 产品经 XRD 分析, 证实为 SbOCl 单斜晶体, 扫描电镜(SEM)分析证明为规则的立方晶形, 粒度均匀(图 1).

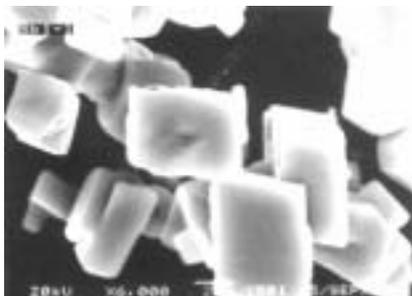
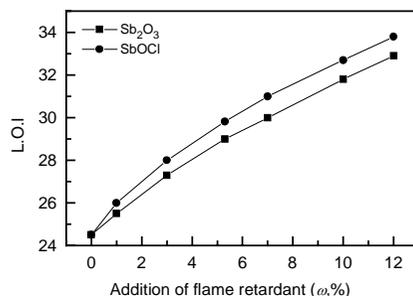
图 1 产品 SbOCl 的 SEM 图Fig.1 SEM micrograph of SbOCl product

图 2 阻燃剂的添加量与限氧指数(L.O.I)的关系

Fig.2 Correlation of addition of the flame retardants and their limited oxygen index (L.O.I)

3.4 阻燃性能测试

把制备的 SbOCl 阻燃剂等量替代超细 Sb_2O_3 , 添加到 70°C 的绝缘 PVC 阻燃电缆料中, 按照 GB/T-2406-93 标准测试氧指数. 结果表明, SbOCl 的阻燃性能明显优于传统的超细 Sb_2O_3 (图 2); 电缆料所用的色料量较超细 Sb_2O_3 约减少 60%, 不加色料时, 样条的透明度有明显提高.

4 结论

(1) 湿法锑白工艺中的中间产物 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 在浓盐酸中的饱和溶液与 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 反应, 在常温 (25°C 左右)、低酸 ($[\text{H}^+] < 3.1 \text{ mol/L}$) 的温和条件下, 可制备出高纯度、高白度的微细 SbOCl 阻燃剂, 工艺简单, 成本低廉, 具有广泛的工业应用前景.

(2) 搅拌速度、反应时间、反应液中 Sb^{3+} 和 H^+ 浓度等因素对产物的生成有重大影响. 当搅拌速度大于 40 s^{-1} 、反应时间大于 16 h、 $C_{\text{Sb}^{3+}} \geq 290 \text{ g/L}$ 时, 合成反应可生成微细目标产物 SbOCl . 产物平均粒径 $5.90 \mu\text{m}$, 颗粒形貌为立方晶体, 纯度 99.8%, 白度 96.6.

(3) 应用于 70°C 绝缘 PVC 阻燃电缆料中时, 微细 SbOCl 阻燃剂的阻燃协效性能优于超细 Sb_2O_3 , 且能降低其中的色料用量; 不加色料时, 较少影响电缆料的透明度.

参考文献:

- [1] Jaubert R. Fire-retardant Treatment of Thermosetting Resins, Textiles and Other Combustible Materials with Antimony Oxides [P]. EP. Patent: 46890, 1982-03-10.
- [2] Pitts J. Antimony-halogen Synergistic in Fire Retardants [J]. Journal of Fire and Flammability, 1972, 3: 51-84.
- [3] Leebrick J R, Cassidy J J. Flame Retardant Composition [P]. Belg. Patent: 627 622, 1963-01-25.
- [4] 皮银安, 陈立. 氯化锑及其阻燃应用 [J]. 湖南化工, 1993, (1): 18-21.
- [5] 唐谟堂, 阳卫军. 氯化锑阻燃剂研究进展 [J]. 现代化工, 2000, 20(6): 15-19.
- [6] 阳卫军, 唐谟堂. SbOCl 阻燃剂的酸法合成 [J]. 中南工业大学学报, 2000, 31(6): 38-41.

Direct Synthesis of SbOCl Flame Retardant from Industrial $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$

YANG Wei-jun¹, JIN Sheng-ming², TANG Mo-tang²

(1. Col. Chem. & Chem. Eng., Central South Univ., Changsha, Hunan 410083, China;

2. Dept. Metall. Sci. & Eng., Central South Univ., Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: SbOCl was synthesized from industrial product $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ and concentrated hydrochloric acid solution with low $[\text{H}^+]$ ($< 3.1 \text{ mol/L}$) at room temperature (about 25°C). SbOCl with high purity and whiteness can be obtained from the reacting solution when the reaction time was greater than 16 h, agitation speed greater than 40 s^{-1} , $C_{\text{Sb}^{3+}} \geq 290 \text{ g/L}$ and $[\text{H}^+] < 3.1 \text{ mol/L}$. The conversion of the solid $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ is 100%. The mean particle size is $5.90 \mu\text{m}$ with cubic-shape.

Key words: flame retardant; SbOCl ; $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$; synthesis