

# 熔体雾化-燃烧法制备高纯三氧化二铋超细粉<sup>①</sup>

尹志民 陈世柱 潘青林 张新明 李慧中 金头男 刘业翔

(中南工业大学, 长沙 410083)

## 摘 要

自行设计制造了一套熔体雾化-燃烧装置, 研究了熔体雾化-燃烧法制备高纯三氧化二铋超细粉的工艺, 以精铋为原料, 制备了粒度为1 $\mu\text{m}$ 以下的高纯三氧化二铋超细粉。

**关键词:** 熔体雾化-燃烧法 高纯度 三氧化二铋 超细粉

铋是我国的富产金属, 其储量和产量均在世界前列<sup>[1]</sup>。铋与氧可以形成多种氧化物, 其中的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  又有三种同素异体: 伪斜方或单斜晶系的  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ; 正方晶系的  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ; 立方晶系的  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  是一种淡黄色的粉末, 是轻工、化工、陶瓷、电子元件工业的重要原料, 粒度为1 $\mu\text{m}$ 以下的高纯超细粉在国际市场上有很好的销路。因此, 开展三氧化二铋超细粉制备的研究, 对铋的深加工和发挥我国资源优势, 有十分重要的意义。

## 1 国内外三氧化二铋粉制备概况

三氧化二铋粉的制备有好几种方法。国内外广泛采用的传统方法是以精铋为原料, 用火法、湿法和减压挥发法来制备三氧化二铋<sup>[2]</sup>。日本人发明了将精铋、液体介质与氧气装入到旋转球磨机中研磨成粉末并氧化成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的方法<sup>[3]</sup>, 以及将铋盐的水溶液超声雾化成微细的液珠, 然后采用等离子体加热分解技术来制备  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的方法<sup>[4]</sup>。

湖南省有色金属研究所近年来发明了一种新方法, 以铋精矿为原料, 用湿法先制备氯氧铋, 再从氯氧铋制备三氧化二铋<sup>[5]</sup>。这些方法各有其优缺点: 火法、湿法制备工艺流程长,

有污染; 减压挥发-氧化和等离子体加热分解法制备的成品纯度高, 但设备投资大, 成本高。针对上述方法的不足, 在多年从事快速冷凝制取金属粉的基础上, 自行研制了一套熔体雾化-燃烧装置, 采用精铋为原料, 整个雾化-燃烧过程是在可封闭的全不锈钢反应装置内进行, 其粉末是将雾化-燃烧后的烟尘用净化水强制冷却后收集得到的, 因而所制备的三氧化二铋纯度高, 粒度细。这种氧化物合成制备技术工艺流程短、设备投资小、成本低, 已申报国家发明专利<sup>[6]</sup>。实践表明, 这种制备工艺还可以推广到锡、锑、铟等高纯金属氧化物的制备, 可望有很好的应用前景。

## 2 实验设备、检测仪器和原材料

### 2.1 实验设备

- 熔化精铋用的电阻坩埚炉一台
- 自行研制的不锈钢雾化-燃烧装置一套
- 气源系统一套
- 净化水及不锈钢高压水泵一套
- 真空抽滤装置一套
- 干燥箱一台

### 2.2 检测仪器

纯度: 送株洲冶炼厂化验室化验

<sup>①</sup> 湖南省科委和株洲冶炼厂资助项目 收稿日期: 1994年7月5日

粒度粒形: 粉体粒度很细, 用 H-800 透射电镜在 50 000 倍以上的放大倍数下检测

物相结构: 用 D-500 全自动 X 射线衍射仪检测, 并与  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准衍射数据对照

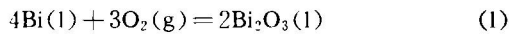
### 2.3 原材料

工业精铋: 购自株州冶炼厂

## 3 制备方法、实验结果及分析

### 3.1 制备方法

实验的基本工艺流程见图 1。先将精铋熔化, 并继续加热到使熔体过热到 800~950℃, 然后将此过热的液态金属铋通过截面积为 1~30 mm<sup>2</sup> 的导流管并借助于气体雾化装置雾化成微细的熔珠, 雾化气体的压力为 0.35~1.5 MPa, 熔珠在燃烧室内的富氧气氛下燃烧, 发生如下的反应:



燃烧产物在燃烧室内适当区段强制冷却即可得到超细  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉。

### 3.2 实验结果

反复多次试验的结果表明, 熔体的过热温度, 漏包底部漏管的直径, 气体的压力, 喷嘴的结构参数都会影响粉体的粒度以及物相结构, 选择最佳工艺参数制备的三氧化二铋粉体特性如下:

粉体纯度: 见表 1

粉体粒度: 0.02~0.8  $\mu\text{m}$  (图 2)

粉体粒形: 球形和小片状 (图 2)

粉体相结构: 单斜晶系的  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (见表 2)

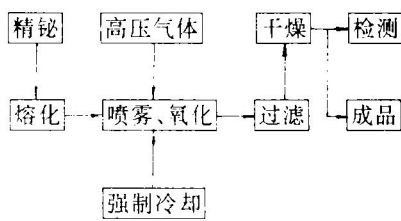


图 1 熔体雾化-燃烧法制备高纯三氧化二铋超细粉工艺流程

表 1 熔体雾化-燃烧法制备的  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的纯度

被检测元素	含量(wt.-%)	被检测元素	含量(wt.-%)
Cu	0.0003	Te	0.0002
Pb	0.0005	K	0.0005
Zn	0.0015	Na	0.0034
Fe	0.0017	Ca	0.0014
Sb	0.0002	Mg	0.0006
Ag	0.0005	Cl <sup>-</sup>	0.0015
As	0.0002	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0067

表 2 熔体雾化-燃烧法制备的三氧化二铋粉体 X 射线衍射数据及 ASTM 标准中的  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射数据

实验值		$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 标准值	
$d/\text{\AA}$	$I/I_0$	$d/\text{\AA}$	$I/I_0$
5.2716	2.0	5.276	2
4.4949	3.6	4.498	4
4.0792	2.8	4.083	3
3.6175	7.4	3.622	9
3.4501	20.5	3.456	23
3.3043	32.8	3.311	30
3.2493	100.0	3.254	100
3.1807	30.2	3.183	24
2.7467	6.4	2.710	31
2.6961	30.2	2.694	36
2.6332	4.6	2.638	5
2.5565	15.4	2.559	13
2.5266	6.1	2.533	7
2.4966	5.9	2.498	6
2.4277	4.8	2.430	4
2.3873	13.0	2.392	11
2.2450	6.0	2.249	4
2.1722	6.1	2.176	3
2.1304	5.4	2.133	6
2.0043	6.0	2.007	4
1.9560	21.6	1.9598	18
1.9096	3.2	1.9088	2
1.8722	11.1	1.8721	10

### 3.3 结果分析

#### (1) 雾化-燃烧过程

本研究的主要特点是将金属熔体雾化的物理过程和随后氧化燃烧的化学过程有机地结合在一起并在雾化-燃烧室内一次完成。雾化-燃烧是一个较复杂的物理化学过程: 其中雾化是将熔体分散为极细熔滴的物理过程, 熔体雾化的分散度与熔体的粘度、装置内气动力学条件有关; 燃烧是一个氧化反应过程, 反应的程度

的粉体特性才能达到要求。

### (3) 粉体的纯度

粉体的纯度取决于原材料精铋的纯度, 熔化精铋的坩锅和熔体漏包的材质以及强制冷却用水的纯净度, 当然还与制粉过程中环境的纯净度有关, 应当尽量避免空气中的尘埃污染。实验结果表明: 以工业精铋为原料, 采用刚玉坩锅和漏包以及不锈钢雾化-燃烧装置, 用于强制冷却的自来水经去离子化处理, 制得的三氧化二铋纯度可以达到外商提出的标准, 其中有害杂质如碱金属和碱土金属的含量比精铋中的含量还低。这是因为雾化-燃烧时, 精铋中的上述杂质亦将燃烧生成相应的氧化物, 与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  不同(不溶于水), 有害杂质的氧化物极易溶于水而与三氧化二铋粉体分离。

## 4 结 论

(1) 熔体雾化-燃烧法将金属熔体雾化的物理过程和随后氧化燃烧的化学过程有机地结合在一起并在雾化室内一次完成。这种氧化物合成制备新技术具有工艺流程短、纯度高、粒度细、无污染、成本低等特点。

(2) 粉体的粒度、粒形和物相结构与金属熔体的过热温度、雾化工艺参数及雾化-燃烧产物被强制冷却的条件密切相关。采用研究过程中的优化工艺参数, 所制得的三氧化二铋具有  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  的晶体结构, 粉体成亮黄色, 粒度为  $0.02\sim 0.8\mu\text{m}$ 。

### 参考文献

- 1 李章榜. 中国铋信息, 1993, 19: 10-14.
- 2 汪立果编著. 铋冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1986. 183-187.
- 3 菅原勇次郎. 日本专利. 昭 55-19659.
- 4 浅昭次郎. 日本专利. 平 2-233523.
- 5 谭湘庭. 中国铋信息, 1993, 20: 2-9.
- 6 尹志民, 陈世柱, 潘青林, 张新明, 黎文殿. CN92107155. 8, 1992.

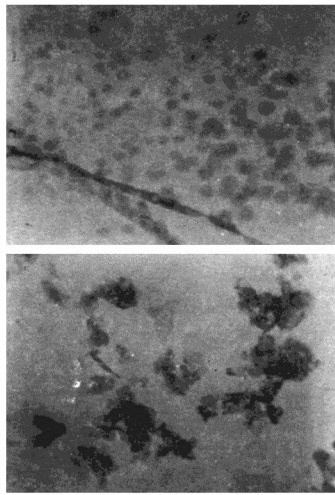


图2 熔体雾化-燃烧法制备的  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  粉体的粒度和粒形(TEM, 50 000  $\times$ )

又与熔体的温度、送氧量以及熔体的分散程度有关。从热力学上讲, 整个过程既有散热过程(雾化)、放热过程(燃烧放出生成热), 又有吸热过程(燃烧后的产物被介质强制冷却)。实验结果表明, 热平衡处理得不好, 持续制粉过程中过多的生成热积聚在一起会使喷嘴失效; 装置内气压平衡处理得不好, 喷嘴内环形气隙处不能形成负压, 熔体在喷嘴处易堵塞, 使得雾化-燃烧过程不能持续进行。采用两段式雾化燃烧装置, 同时更换喷嘴材料和优化喷嘴设计, 可以使雾化燃烧过程持续顺利进行。

### (2) 生成给定特性的氧化物的临界条件

粉体的特性, 即粉体的粒度、粒形和物相结构与金属熔体过热温度、雾化工艺参数以及雾化-燃烧产物被强制冷却的条件密切相关。同样是金属铋, 雾化-燃烧-冷却工艺参数不同, 可得到颜色不同、晶型不同的几种铋的氧化物。只有按优化的工艺参数来制备, 氧化物