

悬浮态煅烧技术在超细氧化锌生产中的应用

丁燕华, 陈川辉, 柏 杨, 叶旭初

(南京工业大学 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要:在室温下采用氨浸出锌烟灰制备碱式碳酸锌,再经高温悬浮态煅烧制得超细氧化锌;利用粒度分析、X 射线衍射、扫描电子显微镜等技术手段对比堆积态煅烧和悬浮态煅烧所得产物的粒径及形貌。结果表明:当温度为 500 ℃且气体体积流量为 2.5 L/min 时,氧化锌粒径 d_{90} 达到最小值 3.14 μm ;相对于堆积态煅烧,悬浮态煅烧使产物粒径更小,减少了团聚现象的产生,有利于大规模工业化生产。

关键词:碱式碳酸锌;超细氧化锌;悬浮煅烧;堆积态煅烧

中图分类号:TQ132.4

文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2015)04-0063-04

Application of Suspension Calcination Technology in Production of Ultrafine Zinc Oxide

DING Yanhua, CHEN Chuanhui,

BAI Yang, YE Xuchu

(State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering,
Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Zinc carbonate hydroxide was prepared from zinc dust via ammonia leaching at room temperature, which was calcinated to obtain ultrafine zinc oxide by suspension technology. Particle size and morphology of the products calcinated in accumulation state and suspension state were investigated by technique of particle size analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show that when the temperature is 500 ℃ and the gas volume flow is 2.5 L/min, the particle size d_{90} of zinc oxide reaches the minimum of 3.14 μm . Compared with accumulation state calcination, the suspension calcination decreases the particle size of products and reduces agglomeration, which benefits the industrial production.

Keywords: zinc carbonate hydroxide; ultrafine zinc oxide; suspension calcination; accumulation state calcination

超细氧化锌粉体是一种新型的精细无机材料,独特的性能^[1]使其在光催化剂、红外隐身、紫外线遮蔽材

收稿日期:2014-10-01,修回日期:2014-10-24。

基金项目:长江学者和创新团队发展项目,编号:IRT1146。

第一作者简介:丁燕华(1989—),女,硕士研究生,研究方向为材料学。E-mail: buerdianxia@njtech.edu.cn。

通信作者简介:叶旭初(1957—),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为粉体加工与计算机模拟。E-mail: yexuchu@njtech.edu.cn。

料、磁性材料和光电材料等重要领域都有广泛的应用前景^[2]。随着对合成新材料需求的日益增加,超细氧化锌粉体的开发及应用研究也受到越来越多的关注。目前,超细氧化锌粉体的制备工艺主要分为气相法、固相法和液相法^[3-7]。由于制备工艺不同,因此所得氧化锌颗粒的性能及形貌特征也有所差异。目前关于超细氧化锌粉体工业化生产技术的应用研究相对较少。纳米氧化锌的传统煅烧方式为回转窑^[8]、马弗炉^[9]、托盘隧道窑等,工作条件差,效率低,生产工艺陈旧、复杂,易造成过烧或低烧不彻底现象,产品质量不稳定。本文中采用悬浮床煅烧技术制备超细氧化锌,研究悬浮煅烧条件对产品粒径的影响。

1 实验

1.1 原料

主要原料包括:锌烟灰,江苏省扬州市根林锌业有限公司,主要化学成分如表 1 所示;碳酸氢铵、氨水、锌粉,均为分析纯。

表 1 锌烟灰的主要化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of zinc dust

成分	Zn	Cl	Pb	Si	Al
质量分数/%	64.540 0	10.400 0	2.220 0	1.030 0	1.090 0
成分	Fe	F	Ca	Mg	S _x
质量分数/%	0.728 0	0.528 0	0.362 0	0.080 3	0.050 3

注:S_x表示硫元素 S 的多种同素异构体,其中 x=1—10,12,18。

1.2 实验步骤

在室温下采用氨浸法^[10]浸出锌烟灰制备前驱体碱式碳酸锌,浸出剂中氨与碳酸氢铵的物质的量比为 2:1,浸出剂与锌灰的质量比为 4:1。在浸出 90 min 后,先后加入过硫酸铵和锌粉除去浸出液中的杂质,工艺流程如图 1 所示。

根据颗粒沉降速度计算模型^[11]确定碱式碳酸锌悬浮煅烧所需气体流量,然后在高温悬浮态反应炉中进行煅烧,装置如图 2 所示。实验时,用微量氮气将样品从上部加料口间歇喂入反应区,空气自 U 型炉管右

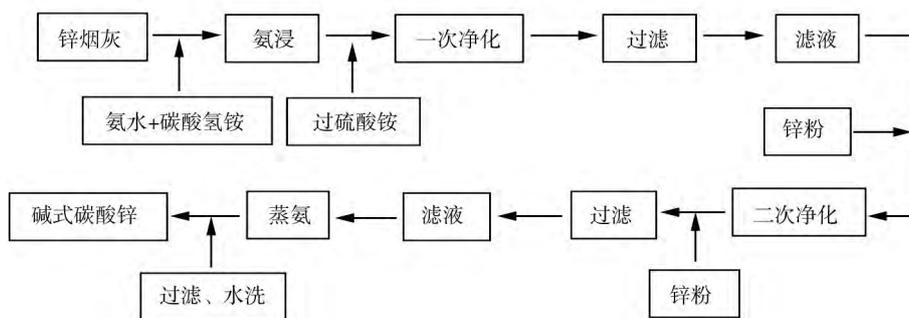


图 1 锌烟灰制备碱式碳酸锌的工艺流程

Fig. 1 Flow of preparation of zinc carbonate hydroxide from zinc dust

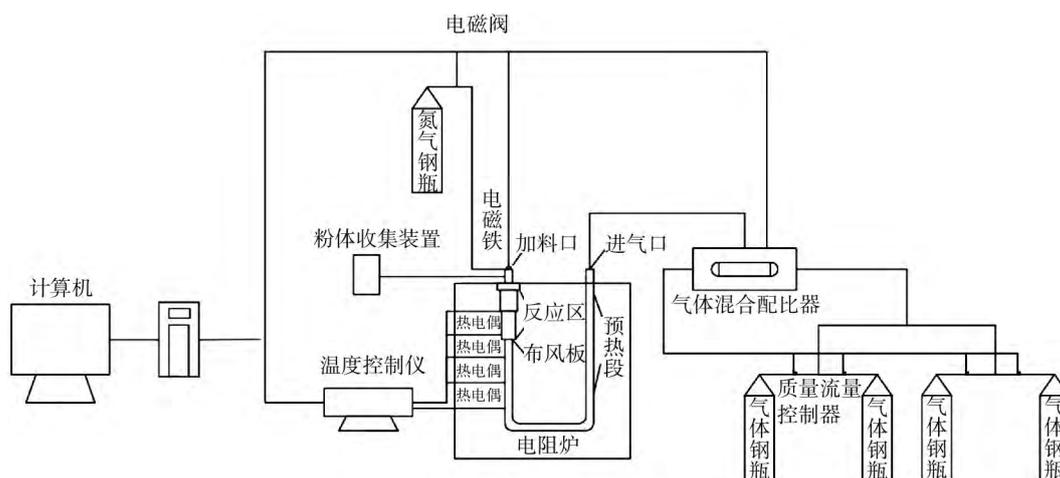


图 2 高温悬浮态反应炉示意图

Fig. 2 Scheme of high temperature suspending reactor

侧进气口进入预热区加热后,从左端的布风板进入反应区,使样品在布风板上方的反应区形成悬浮状态并进行煅烧,制得氧化锌。

1.3 粉体表征

采用综合热分析仪(STA449 型,德国耐驰公司)对碱式碳酸锌进行热分析测试,以 10 °C/min 的升温速率升温至 600 °C;采用 X 射线衍射仪(ARL X'TRA 型,美国热电公司)分析碱式碳酸锌和氧化锌的物相组成;采用扫描电子显微镜(JSM-7600F 型,日本电子株式会社)观测产物形貌;采用光透式粒度分析仪(NSKC-1 型,南京工业大学硅酸盐工程研究所)测试分析粉体粒度。

2 结果与讨论

2.1 热重-差热分析

图 3 所示为碱式碳酸锌的热重-差热(TG-DSC)曲线。由图可知,在温度低于 100 °C 时有微弱的失质量,应该是由样品表面吸附水分的蒸发造成的。TG-DSC 曲线仅在温度为 200~300 °C 时有一个明显的转变,表明前驱体中 OH⁻和 CO₃²⁻基本上是同步分解的。失质量分数为 24.39%,接近碱式碳酸锌 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 的理论失质量分数 25.96%。

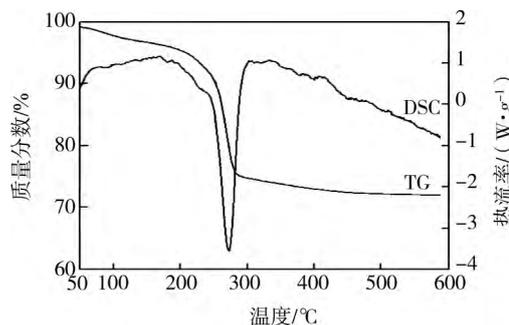


图 3 碱式碳酸锌的热重-差热曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of zinc hydroxide carbonate

2.2 物相分析

图 4 为前驱体碱式碳酸锌和不同温度时悬浮态煅烧产物的 X 射线衍射(XRD)谱图。可以看出,谱线 a 的衍射峰均为碱式碳酸锌的特征峰,与标准 JCPDF 卡片(72-1100)特征峰一致,表明该样品为碱式碳酸锌 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 晶体。由谱线 b、c、d 可知,悬浮煅烧后制得的氧化锌颗粒均为六方晶系结构。在氧化锌粉体的 X 射线衍射谱图中未见其他杂相衍射峰,说明产物纯度较高。还可以看出,随着温度的升高,衍射峰渐趋尖锐,表明氧化锌颗粒晶型生长更加完整。

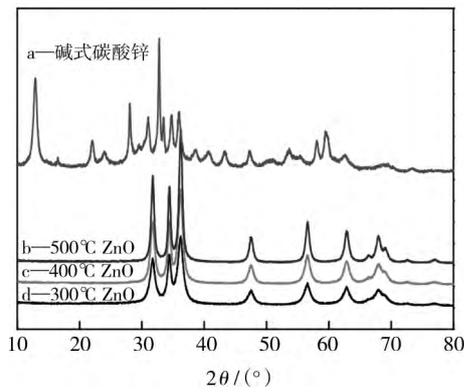
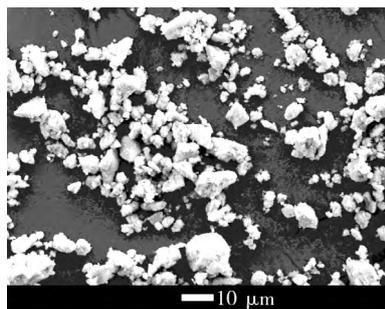


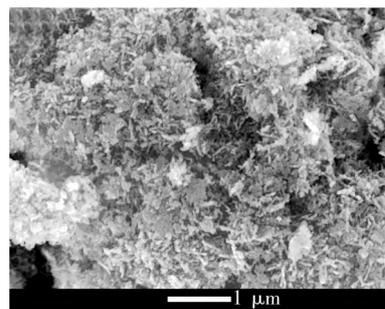
图 4 碱式碳酸锌和不同温度时悬浮煅烧产物的 X 射线衍射谱图
 Fig. 4 XRD patterns of zinc hydroxide carbonate and products at different temperatures in suspension state

2.3 形貌观察

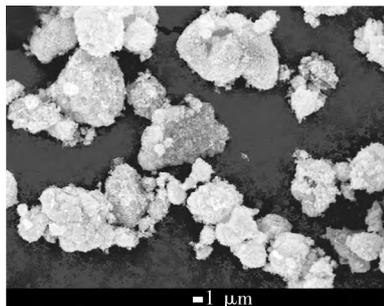
图 5(a)—(e)所示分别为前驱体碱式碳酸锌、500 °C 堆积态煅烧产物和悬浮态煅烧产物的扫描电镜 (SEM) 图像。可以看出,前驱体碱式碳酸锌为块状团聚体,颗粒粒径约为 10 μm (见图 5(a));500 °C 堆积态煅烧所得氧化锌颗粒表面形貌呈饭粒状 (见图 5(b)),颗粒粒径为 5~10 μm (见图 5(c));500 °C 悬浮态煅烧所得氧化锌颗粒表面形貌呈片状 (见图 5(d)),多数颗粒粒径小于 5 μm (见图 5(e))。综上所述,悬浮态煅烧过程中,气流的作用使颗粒间的碰撞接触概率减小,避免了颗粒因氢键或范德华力的作用而发生团聚,改善了颗粒的分散性。



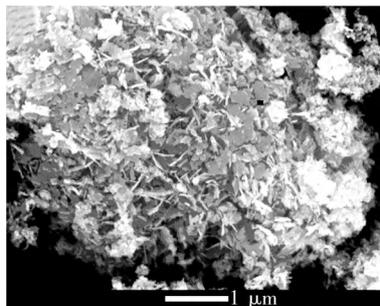
(a) 碱式碳酸锌



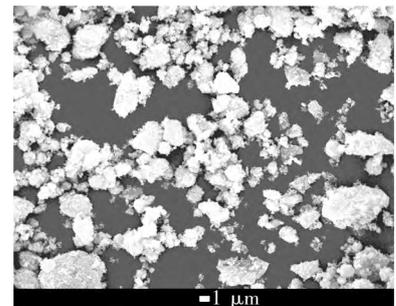
(b) 堆积态氧化锌(放大 20 000 倍)



(c) 堆积态氧化锌(放大 3 000 倍)



(d) 悬浮态氧化锌(放大 20 000 倍)



(e) 悬浮态氧化锌(放大 3 000 倍)

图 5 碱式碳酸锌和氧化锌的扫描电子显微镜图像

Fig. 5 SEM images of zinc hydroxide carbonate and zinc oxide

2.4 粒径分析

2.4.1 热分解温度对氧化锌粒径的影响

图 6 所示为在不同温度时粒径 d_{90} (累积体积分数为 90% 时对应的颗粒粒径) 为 18 μm 的碱式碳酸锌热分解 60 min 后制得氧化锌的粒径。由图可知,随着热分解温度的升高,氧化锌的粒径呈先减小后增大的趋势。温度为 300~400 °C 时,氧化锌粒径减小幅度较大;温度为 400~600 °C 时,氧化锌粒径出现一个极小值,且在该范围内温度对粒径影响不明显;当温度高于 600 °C 时,氧化锌粒径呈增大趋势。综上所述,碱式碳酸锌的热分解温度是影响氧化锌粒径的重要因素。如果热分解温度太低,前驱体则不能完全分解,导致产品不纯。如果热分解温度过高,则会导致晶粒生长过

大,出现严重的团聚现象。

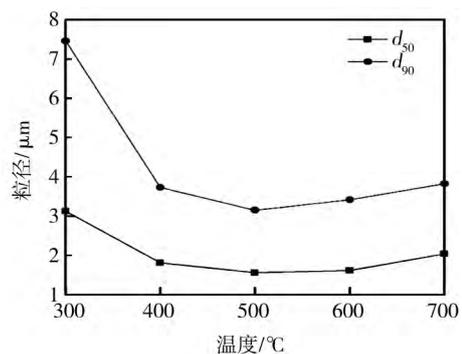


图 6 热分解温度对氧化锌的粒径影响
 Fig. 6 Effect of thermal decomposition temperature on particle size of zinc oxide

2.4.2 气体流量对氧化锌粒径的影响

根据表面原子扩散键合机理, 粒径较小的颗粒在高温分解过程中, 表面易形成稳固的化学键, 从而造成永久性的硬团聚^[12]。为了控制团聚体的生成, 在碱式碳酸锌煅烧过程中通入一定流量的气体, 使得颗粒处于悬浮状态, 分散程度提高, 减少颗粒间的

相互碰撞和吸引。粒径 d_{90} 为 18 μm 的碱式碳酸锌在不同气体流量时热分解得到的氧化锌的粒径如图 7 所示。由图可知, 当气体体积流量为 0 时, 即堆积态煅烧时, 氧化锌粒径最大, 随着气体流量的增大, 氧化锌粒径出现大幅度减小, 当气体流量增加到一定值后, 对粒径影响不明显。

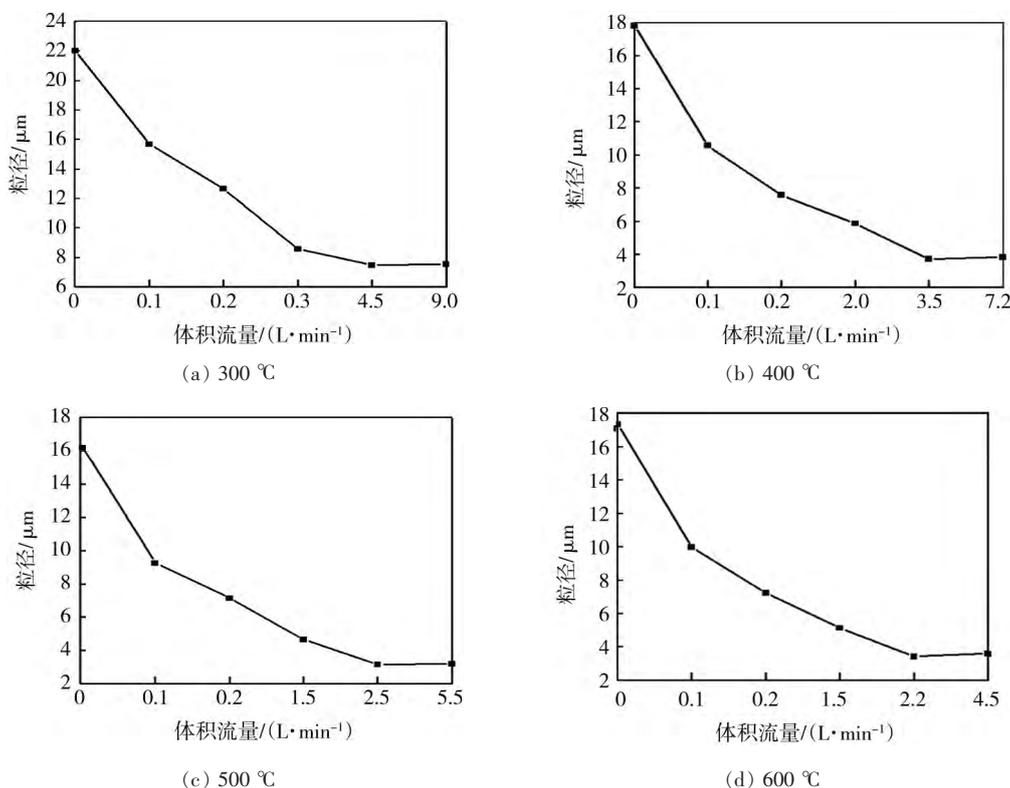


图 7 气体流量对氧化锌粒径的影响

Fig. 7 Effect of gas flow on particle size of zinc oxide

3 结论

1) 在悬浮态实验中, 当温度为 500 $^{\circ}\text{C}$, 气体体积流量为 2.5 L/min 时, 氧化锌粒径 d_{90} 达到最小值 3.14 μm , 明显小于该温度时堆积态煅烧得到的氧化锌粒径 d_{90} 的值 16.36 μm , 而悬浮态煅烧后的氧化锌粉末颗粒的分散性和均匀性均好于堆积态煅烧后氧化锌的。

2) 用悬浮态煅烧技术可以有效地减少碱式碳酸锌在热分解过程中的团聚现象, 得到分散均匀、粒径较小的氧化锌粉体, 同时也为碱式碳酸锌悬浮煅烧工业化生产超细氧化锌提供了依据。碱式碳酸锌粒径及表面改性对产物粒径和团聚现象的影响有待进一步探索和研究。

参考文献 (References):

[1] 马正先, 韩跃新, 郑龙熙, 等. 纳米氧化锌的应用研究[J]. 化工进展, 2002(1): 60-62, 69.
[2] 安崇伟, 郭艳丽, 王晶禹. 纳米氧化锌的制备和表面改性技术进展

[J]. 应用化工, 2005(3): 141-143, 146.
[3] LIU Y, ZHOU J E, LARBOR A, et al. Preparation and characterization of nanozinc oxide [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 189(1/2/3): 379-383.
[4] RISTIĆ M, MUSIĆ S, IVANDA M, et al. Sol-gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 397(1/2): L1-L4.
[5] 崔小明, 陈天舒. 纳米氧化锌的制备及表面改性技术进展[J]. 橡胶科技市场, 2010(13): 9-14.
[6] 朱卫兵, 陈剑松, 廖静, 等. 超声波直接沉淀法制备纳米氧化锌及改性研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(3): 20-22.
[7] 陈星建, 丁浩冉, 徐波, 等. 气-固反应法制备纳米结构及其生长机制[J]. 中国粉体技术, 2010, 16(2): 8-11.
[8] 商连弟, 武焕荣. 氧化锌生产方法及研究进展[J]. 无机盐工业, 2008, 40(3): 4-7.
[9] 刘超峰, 胡行方, 祖庸. 以尿素为沉淀剂制备纳米氧化锌粉体[J]. 无机材料学报, 1999, 14(3): 391-396.
[10] 陈利梅, 陈川辉, 张林进, 等. 锌灰制备碱式碳酸锌和超细氧化锌及表征[J]. 无机盐工业, 2012, 44(8): 46-48.
[11] 孙晋涛. 硅酸盐工业热工基础[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2005.
[12] 崔洪梅, 刘宏, 王继扬, 等. 纳米粉体的团聚与分散[J]. 机械材料, 2004, 28(8): 38-41.