

# 二氧化碳法制备纳米级氧化锌 工艺研究与生产实践

田伟军<sup>1</sup>, 陈宜政<sup>2</sup>

(1. 湖南化工职业技术学院, 湖南 株洲 412004; 2. 湖南中成化工有限公司, 湖南 株洲 412004)

**摘要:**以锌泥为原料, 采用二氧化碳法制备纳米级氧化锌, 考察了锌泥乳化、碱锌合成、干燥煅烧等工艺过程, 结果表明: 在锌浆固液质量比为 1/4, 反应温度 80℃, 反应压力 0.8 MPa, 搅拌速度 1 000 r/min, 碳化时间 90 min, 煅烧温度 400℃, 煅烧时间 120 min 条件下, 得到的纳米级氧化锌产品粒径小于 50 nm, 比表面积在 50 m<sup>2</sup>/g 以上, 应用该工艺建成了 1 套产能 3 000 t/a 的生产装置。

**关键词:** 纳米级氧化锌; 锌泥; 二氧化碳法; 生产

中图分类号: TQ062.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)07-0062-03

## Laboratory study and industrial production of nano-zinc oxide preparation process by carbon dioxide technique

TIAN Wei-jun<sup>1</sup>, CHEN Yi-zheng<sup>2</sup>

(1. Hunan Chemical Vocation Technical Institute, Zhuzhou 412004, China;

2. Hunan Zhongcheng Chemical Co., Ltd., Zhuzhou 412004, China)

**Abstract:** With zinc oxide mud as raw material, a novel preparation process of nano-zinc oxide by carbon dioxide technique is introduced. The main process is studied, which includes emulsifying of raw material, carbonizing reaction, preparation of the intermediate zinc hydroxyl carbonate, drying and calcining process. The result show that the product particle diameter of nano-zinc oxide is less than 50 nm, the main mass fraction is about 95%, and the specific surface area of the product is more than 50 m<sup>2</sup>/g, which is obtained under the optimum operating conditions; solid-liquid mass ratio of 1/4, reaction temperature of 80℃, reaction pressure of 0.8 MPa, reaction time of 90 minutes, stirring speed of 1 000 r/min, calcining temperature of 400℃ and calcining time of 120 minutes. An industrial production unit has been built with production capacity of 3 000 t/a.

**Key words:** nano-zinc oxide; zinc oxide mud; carbon dioxide technique; production

纳米级氧化锌是近年来蓬勃发展的一种新型功能无机精细化工材料, 由于其粒子尺寸小(1~100 nm)、比表面积大, 因而具有明显的表面与界面效应<sup>[1-3]</sup>、量子尺寸效应、体积效应和宏观量子轨道效应<sup>[4-8]</sup>, 纳米氧化锌高透明、高分散性的特点使其在化学、光学、生物学和电学等领域表现出许多独特的性能, 广泛应用于橡胶、燃料、油墨、涂料、精细陶瓷以及日用化学品等领域<sup>[9-11]</sup>, 具有广阔的开发利用前景。目前有关纳米氧化锌的制备方法很多, 主要有直接沉淀法、均匀沉淀法、溶胶-凝胶法、醇盐水解法、水热法、固相合成法<sup>[1-5]</sup>等, 这些方法普遍存在原料来源困难、工艺复杂生产成本低、环境污染严重等缺陷, 实现工业化存在一定难度。本文中研究了二氧化碳法制备纳米级氧化锌工艺, 采用次硫酸氢钠甲醛副产锌泥为原料, 以二氧化碳作沉淀剂制备前驱体碱式碳酸锌, 碱式碳酸锌经固液分离、低温干燥、中温煅烧后可获得纳米氧化锌粉体, 湖南中成化工有限公司应用该工艺建成了 1 套产能 3 000 t/a

的生产装置, 已产出合格产品。

## 1 实验方法

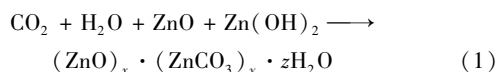
### 1.1 原料及实验仪器

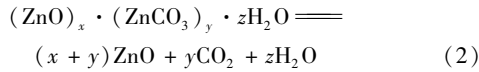
该实验的锌泥来自湖南中成化工股份有限公司, 是次硫酸氢钠甲醛(吊白块)的副产物, 主要成分有 ZnO 和 Zn(OH)<sub>2</sub> (质量分数 99.5% 以上, 无须除杂); 二氧化碳为钢瓶装, 体积分数为 98.5%; 去离子水自制。

实验仪器主要有: 高压反应釜 FCH 5 L (威海自控反应釜有限公司); 高剪切乳化机 FM200 (FLUKO 设备上海有限公司); 真空泵 WLA-6 (台湾维良泵业有限公司); 恒温烘箱 (杭州蓝天化验仪器厂) 和马弗炉 (长沙中南电气设备厂)。

### 1.2 合成路线

该实验的主要反应原理如下:





该实验的工艺流程如图 1 所示。

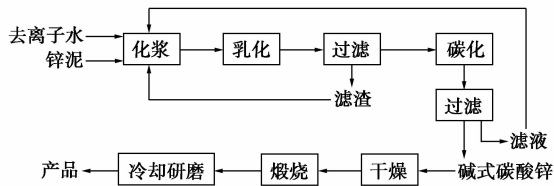


图 1 二氧化碳法制备纳米级氧化锌工艺流程图

### 1.3 实验过程及条件

(1) 原料配制与预处理。在 5 L 烧杯中先加入 2 L 去离子水, 然后称取 500 g 锌泥倒入烧杯中, 构成锌泥与水质量比为 1/4 的锌泥浆, 开启高剪切分散乳化机。氧化锌虽然难溶于水, 但在强烈的高剪切分散乳化作用下, 由于转子高速旋转所产生的高切线速度和高频机械效应带来的强劲动能, 使锌泥在定、转子狭窄的间隙中受到强烈的机械及液力剪切、离心挤压、液层摩擦和湍流等综合作用, 从而使得固体颗粒粒径减小, 使不相溶的固液两相分散乳化, 经过高频的循环往复, 将锌泥和水转化为锌浆。

(2) 锌浆碳化。将锌泥浆加入高压反应釜开始通入  $CO_2$  气体, 维持釜内压力在 0.8 MPa 反应 90 min, 即可取样分析  $ZnCO_3$  含量, 当  $ZnCO_3$  质量分数  $\geq 80\%$  时结束反应。在实验过程中, 碳化反应的温度维持在  $80^\circ C$  左右, 当温度超过  $80^\circ C$  时, 需开启反应釜的夹套冷却水控制温度。

(3) 过滤与洗涤。碳化反应结束后, 停止通入  $CO_2$ , 打开高压反应釜的放空阀泄压后放料, 料液经真空抽滤, 滤饼采用去离子水洗涤, 洗水回收用于配制锌泥浆。

(4) 干燥。将脱水后的滤饼在  $110^\circ C$  恒温干燥箱中干燥 4 h, 确保碱式碳酸锌中的水分质量分数  $\leq 1\%$ 。

(5) 煅烧。将碱式碳酸锌置马弗炉中在  $400^\circ C$  煅烧 120 min, 冷却后研磨, 即得到纳米级氧化锌产品。

(6) 废水处理。固液分离所得滤液和洗涤滤饼的洗涤水可部分回收用于配制锌泥浆, 多余的水可加纯碱中和处理至  $pH = 7 \sim 8$ , 经过处理的废水可以达到国家污水综合排放标准 GB 8978—1996, 实现达标排放。

### 1.4 结果与讨论

(1) 固液质量比的影响。实验中选取了固液质量比为 1/3、1/4、1/5、1/6 进行对比分析, 结果发现, 当固液质量比为 1/3 时, 因物料太稠, 传质效果差,

锌泥浆的碳化度低于 50%; 固液质量比为 1/4 时, 碳化度升高至 80%, 进一步降低固液质量比, 碳化度变化不大, 但料浆太稀将导致生产强度下降, 所以确定固液质量比为 1/4。

(2) 碳化反应影响因素。该实验分别考察了压力、温度与搅拌速度对碳化度的影响。

反应压力变化对碳化反应的影响如图 2 所示。

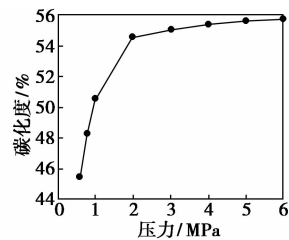


图 2 不同压力对碳化度的影响

由图 2 可知, 当压力为 0.6 MPa 时, 碳化度较低; 压力为 0.8 MPa 时, 碳化度上升至 88% 以上; 当压力升高到 2.0 MPa 以上时, 碳化度随压力的变化已不明显, 而过高的操作压力对实验设备的要求会提高, 因此确定该实验操作压力为 0.8 MPa。

锌泥浆的碳化反应是一个微放热反应, 从化学热力学的角度分析, 低温对碳化反应是有利的, 但溶液中还存在电解质  $Zn(OH)_2$  和  $H_2CO_3$  的电离平衡, 升高温度有利于增加溶液中的  $Zn^{2+}$  和  $CO_3^{2-}$ 。实验结果表明, 控制反应温度在  $80^\circ C$  左右时碳化度大于 80%。

实验中分别选取 500 ~ 1 500 r/min 的搅拌速度来考察其对碳化反应的影响, 见图 3。

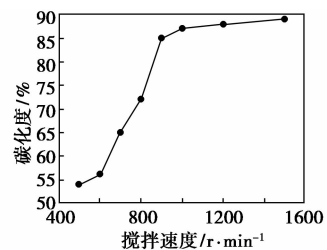


图 3 不同的搅拌速度对碳化度的影响

由图 3 可知, 料浆的碳化度是随着碳化反应釜搅拌速度的提高而增大的。当搅拌速度达到 1 000 r/min 时, 碳化度超过 85%, 继续增大搅拌速度, 碳化度上升不明显, 因此该实验确定搅拌速度为 1 000 r/min。

### 1.5 煅烧

煅烧条件的确定对纳米级氧化锌产品质量的影响很大<sup>[12]</sup>, 分别选取从 300 ~  $600^\circ C$  的温度段煅烧

120 min 进行实验,所得实验结果如表 1 所示。据表 1 可知,在 400℃ 的煅烧温度下,产品质量比较理想。

表 1 煅烧温度对产品质量的影响

煅烧温度/℃	ZnO 质量分数/%	产品外观	堆积密度/ g·mL <sup>-1</sup>	比表面积/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	粒径/ nm
300	92.12	白色,无团聚现象	0.28	31.75	20~100
350	94.25	白色,无团聚现象	0.28	33.66	20~100
400	95.68	白色,无团聚现象	0.48	52.56	约 50
450	96.56	白色,轻微团聚	0.30	48.36	约 80
500	96.87	白色,明显团聚	0.39	39.81	约 80
600	96.98	浅黄,严重团聚	0.59	36.79	约 100

### 1.6 分析测试

该实验所得纳米级氧化锌产品的透射电镜照片如图 4 所示。从图 4 可以看出,所得纳米氧化锌颗粒粒径分布均匀,平均粒径在 20~50 nm。

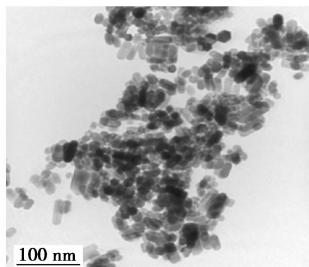


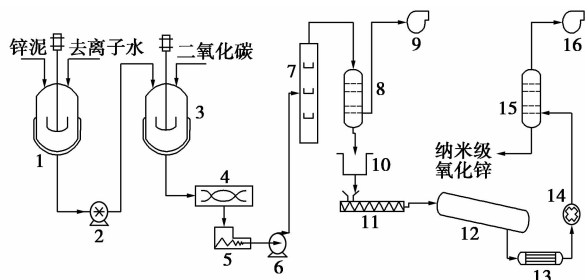
图 4 纳米级氧化锌的 TEM 图

## 2 生产实践

应用上述工艺在湖南中成化工有限公司建成了国内第 1 套产能 3 000 t/a 的纳米级氧化锌生产装置,其具体的生产工艺及相关技术经济指标如下。

### 2.1 工艺流程图

纳米级氧化锌生产工艺流程图见图 5。



- 1—打浆锅;2—高剪切乳化机;3—碳化釜;4—板框压滤机;
- 5—捏合机;6—软管泵;7—旋转闪蒸干燥机;8,15—布袋除尘器;9—引风机;10—中间槽;11—螺旋输送机;
- 12—回转煅烧窑;13—冷却筒;14—气流粉碎机;16—引风机

图 5 产能 3 000 t/a 纳米级氧化锌生产工艺流程图

### 2.2 主要生产设备

产能 3 000 t/a 纳米级氧化锌生产装置的主要设备见表 2。

表 2 主要生产设备一览表

设备名称	规格型号	材质	数量
打浆锅槽	Φ2000 mm × 2400 mm × 8 mm	SUS304	2
高剪切乳化机	GRW-415 DN50/40	SUS316L	2
碳化釜	Φ2200 mm/2000 mm × 2400 mm × 16 mm	SUS304	2
板框压滤机	XA(M)Y32-120/1000-UB(K)	PP	2
软管泵	JGB50-6-10		1
旋转闪蒸干燥机	XSG-8	SUS304	1
螺旋输送机	LSY-160	SUS304	1
回转煅烧窑	Φ1500 mm × 12000 mm × 20 mm	SUS304	1
气流粉碎机	FJJ-I 4 kW	SUS304	1

### 2.3 产品质量及主要技术经济指标

经检测,湖南中成化工有限公司生产的纳米级氧化锌产品比表面积在 80 m<sup>2</sup>/g 以上,粒径小于 50 nm。每吨纳米级氧化锌产品消耗锌泥 1 250 kg,二氧化碳气体为回收利用产品,其他辅助原材料成本为 400 元/t,而纳米级氧化锌的市场销售价格 20 000 元/t 以上,扣除原料成本及人工费用,每吨产品的纯利润在 4 000 元以上。

## 3 结语

以副产锌泥为原料,以二氧化碳为沉淀剂,控制固液质量比为 1/4,在反应温度 80℃,反应压力在 0.8 MPa,碳化时间 90 min,煅烧温度 400℃,煅烧时间 120 min 条件下得到的纳米氧化锌产品平均粒径小于 50 nm,比表面积在 50 m<sup>2</sup>/g 以上。应用该工艺建成了 1 套产能 3 000 t/a 纳米级氧化锌生产装置,回收利用了锌泥和 CO<sub>2</sub> 气体且“三废”排放少,原材料消耗低适宜于工业化生产,符合清洁生产要求。

### 参考文献

- [1] 刘春光,罗青松. 纳米氧化锌的制备技术与应用进展[J]. 纳米科技,2005(1):13-16.
- [2] 商连弟,李家琛,李亚军,等. 纳米级氧化锌的制备[J]. 中国粉体技术,2000(6):295-296.
- [3] 李晓娥,樊安,祖庸. 纳米级氧化锌的研究进展[J]. 现代化工,2000,20(7):23-26.
- [4] 王久亮. 纳米氧化锌晶体生长宏观动力学研究[J]. 硅酸盐通报,2007(2):268-272.

(下转第 66 页)

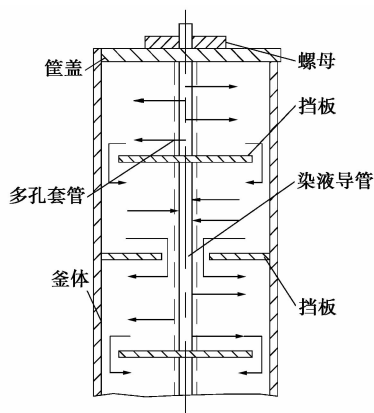


图2 纱线染整工艺中的染色釜

郑来久等<sup>[3]</sup>发明了一种超临界二氧化碳染色装置中的染色釜(见图3),该设备是在密闭的容器内放置1个内筒,筒壁上均匀布置许多渗透孔,待染物缠绕在内筒上,控制系统控制染液换向来实现正向、反向穿过待染物。这种染纱器实现了织物内染与外染工艺的结合,具有匀染性高的特点,但是增加了控制系统,导致了工艺的复杂,而且无论采用轴流泵或是离心泵都存在不可避免的缺点。

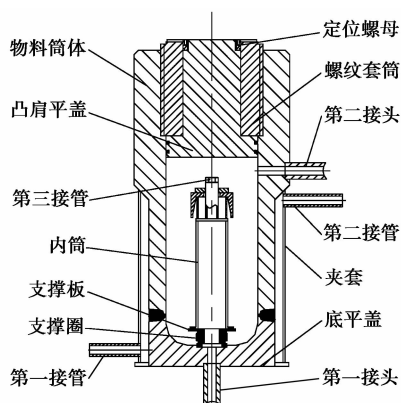


图3 超临界二氧化碳染色装置中的染色釜

郭晓洁等<sup>[4]</sup>也发明了一种超临界二氧化碳染色装置中的染色釜(见图4),该设备虽然将染料釜与染色釜集成于一体,简化了输送管道,降低了流体流动阻力,但在染色的实现上与郑来久发明的染色

釜结构相似,靠控制系统控制染液换向对待染物正反上染。

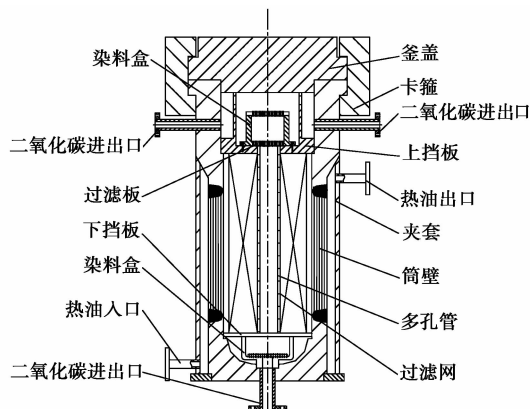


图4 一种超临界二氧化碳染色装置中的染色釜

以上所有染色釜都为间歇式,生产效率不高,虽然可以采用并联多个染色釜的方式实现连续化生产,但每染完一批纱后都要经过降压、取纱的过程,能量消耗大,生产效率不高。所以笔者致力于研制一种既可以实现正反上染,又可以连续化生产、工艺简单的染纱器。

## 2 新型超临界流体染纱器结构

### 2.1 结构简介

借助于王威强等<sup>[5]</sup>发明的高压超高压连续固体物料萃取和灭菌装置,笔者发明了一种新型的超临界流体染纱器并获中国发明专利授权(ZL 200710015992.5)。结构如图5所示。

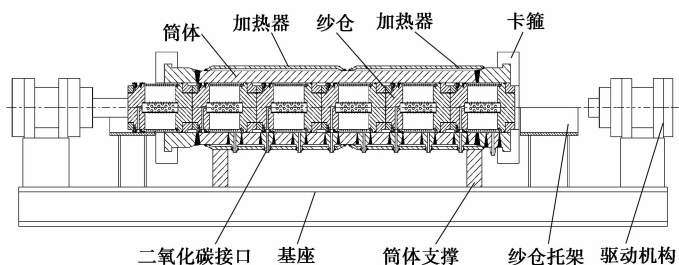


图5 连续式超临界流体染纱器结构图

(上接第64页)

[5] 王振希,郑典模,李建敏,等. 直接沉淀法制备纳米级氧化锌工艺研究[J]. 无机盐工业,2006(9):40-42.  
 [6] 石晓波,李春根,汪德先. 制备纳米氧化锌的新方法[J]. 合成化学,2002(10):183-185.  
 [7] 郭兴忠,张丙怀,杨辉,等. 从氧化锌矿直接制备纳米氧化锌粉研究[J]. 化学工程,2003(12):47-50.  
 [8] 刘家祥,丁德玲,王震,等. 均匀沉淀法制备纳米氧化锌[J]. 有色金属,2006(2):49-52.

[9] 刘琳,田静博,钱建华,等. 纳米氧化锌的均匀沉淀法制备工艺研究[J]. 粉末冶金工业,2008(12):10-13.  
 [10] 成庆堂,李峰,姚超,等. 纳米氧化锌的制备[J]. 化工新型材料,2008(2):44-46.  
 [11] 李斌,杜芳林. 纳米氧化锌的制备与应用[J]. 无机盐工业,2004(5):7-10.  
 [12] 张宪玺,王晓娟,瞿冠杰,等. 碱式碳酸锌煅烧制备纳米氧化锌[J]. 无机化学学报,2002(10):1037-1041. ■