

双膜分散法制备超细氧化锌颗粒

徐 帅¹ 魏 杰² 丁忠伟^{1*} 王之斌¹ 刘丽英¹

(北京化工大学 1. 化学工程学院; 2. 信息科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要: 以氯化锌和氢氧化钠为反应物, 中空纤维膜为分散介质, 采用双膜分散法制备氧化锌颗粒。研究了两膜组件间距、分散相流速及表面活性剂对颗粒尺寸和形貌的影响。所得产物的 SEM 和粒度分布分析结果表明: 两膜组件间距对颗粒平均尺寸无明显影响; 无表面活性剂时, 颗粒尺寸随着分散相流速的增大而增大, 当流速从 10 mL/min 增大到 40 mL/min 时, 平均粒径从 307 nm 增大到 476 nm; 表面活性剂的加入能有效抑制颗粒的生长, 且颗粒尺寸随着分散相流速的增大而减小, 当分散相流速由 20 mL/min 增至 70 mL/min 时, 颗粒平均粒径由 182 nm 减小到 45 nm。

关键词: 中空纤维膜组件; 双膜分散; 超细氧化锌

中图分类号: TQ028.8

引 言

膜分散技术以微孔膜或微滤膜为分散介质, 在压力差作用下, 将透过膜的液体分散成膜孔尺度水平的微小液滴, 达到强化相际传质过程的目的。通过控制分散相流速等条件, 可用相同的反应物制备出不同尺寸的颗粒^[1-3]。与传统直接沉淀法相比, 膜分散能够较好地解决沉淀反应体系饱和度控制问题, 有利于提高整个体系均匀度, 为爆炸性成核创造有利条件, 制备出性能优良的超细颗粒^[4]。已有研究人员采用平板膜组件、管壳式中空纤维膜组件和单浸没式中空纤维膜组件制备出了超细颗粒^[5-9]。但以上方法分别存在单位体积膜面积小、流体在壳程沟流效应严重、早期成核继续与母液反应等缺点, 导致透过膜的众多微小液滴不能被均匀、高效地分配到另一相中, 所得产物颗粒尺寸较大、分布较宽。

本文采用双膜分散法, 将两种反应物溶液分别通过浸没式中空纤维膜组件同时分散到反应器的溶剂中, 利用磁力搅拌使两种微小液滴在溶剂中接触, 发生微混合反应制备氧化锌超细颗粒。系统研究了两膜组件距离, 分散相流速, 表面活性剂等因素对颗粒尺寸和形貌的影响, 并将实验结果与单膜分散法所得颗粒进行了比较。

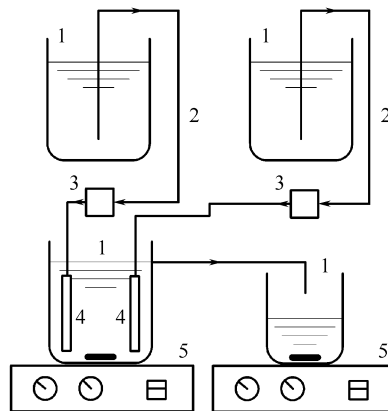
1 实验部分

1.1 原料

氯化锌 (ZnCl₂)、氢氧化钠 (NaOH)、十二烷基苯磺酸钠、无水乙醇, 分析纯, 北京化工厂。

1.2 装置

双膜分散法制备氧化锌颗粒的实验装置如图 1 所示。其中浸没式中空纤维膜组件的结构如图 2 所示, 膜组件由 8 根长 5 cm 的中空纤维膜丝组成, 膜截留分子量为 10000, 有效膜面积为 $2.52 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 。膜丝一端用自制密封胶密封, 另一端连通料液导管。



1—烧杯; 2—导管; 3—稳压泵; 4—膜组件; 5—磁力搅拌器

图 1 双膜分散实验装置流程图

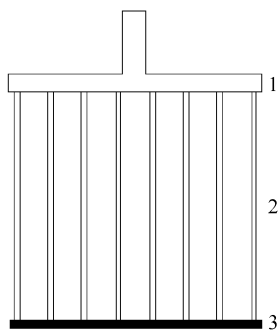
Fig. 1 Experimental setup for the double submerged hollow fiber membrane modes

收稿日期: 2009-11-03

第一作者: 男, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: dingzw@mail.buct.edu.cn



1—导管; 2—中空纤维膜丝; 3—胶封底片

图2 中空纤维膜组件图

Fig. 2 The hollow fiber membrane model

1.3 仪器

EC-101-50A 可调式 RO 稳压泵, 佛山市三角洲电器科技有限公司; 90-4 数显控温磁力搅拌器, 上海振荣科学仪器有限公司; DK-98-1 型电热恒温水浴锅, 天津市泰斯特仪器有限公司; TGL-16C 台式离心机, 上海安亭科学仪器厂; KQ-100DE 超声波清洗器, 昆山超声仪器有限公司; FE-SEM S4700 扫描电子显微镜, 日本日立公司; X-射线衍射仪, 日本理学公司。

1.4 氧化锌颗粒的制备

浓度分别为 0.14 mol/L 和 0.28 mol/L 的氯化锌和氢氧化钠溶液同时作为分散相通过稳压泵以相同流速输送到浸没式中空纤维膜组件管程。在膜两侧压力差作用下, 溶液透过膜分散到连续相水溶液中, 并在磁力搅拌作用下发生微混合反应。将反应得到的悬浊液转移到锥形瓶中, 在 85 °C 下恒温 2 h, 得到氧化锌颗粒。恒温结束后, 将混合液用离心机在 9000 r/min 下离心分离, 所得白色沉淀在超声作用下, 用去离子水洗涤 3 次, 无水乙醇洗涤 1 次。用无水乙醇将适量沉淀稀释, 放到超声波清洗器中分散 15 min, 滴到载玻片上常温自然干燥, 以待观察。

单膜分散法是将浓度为 0.14 mol/L 的氯化锌溶液通过两个中空纤维膜组件分散到 0.28 mol/L 的氢氧化钠溶液中, 得到氢氧化锌悬浊液, 将此悬浊液于 85 °C 恒温 2 h, 得到氧化锌沉淀。

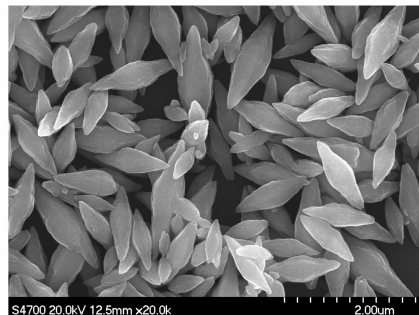
1.5 表征方法

采用扫描电子显微镜对不同条件下所制备的氧化锌颗粒的形貌和尺寸进行表征; 利用图像处理软件 Image-Pro Plus (release 6.0 Media Cybernetics, USA) 根据比例尺对尺寸分布进行测定; 用 X 射线粉末衍射仪分析晶体结构。

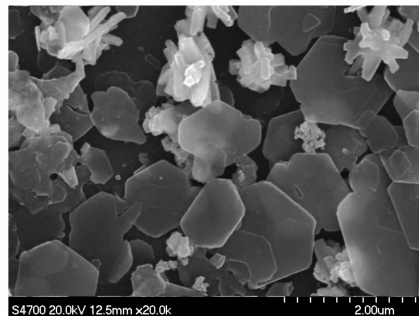
2 结果与讨论

2.1 氧化锌颗粒的形态特征

图 3 为双膜分散法和单膜分散法制得的氧化锌颗粒 SEM 照片。分散相流速均为 20 mL/min。从图 3 可以看出, 双膜分散法制得的氧化锌颗粒为纺锤形, 颗粒分散性好。单膜分散法得到的是片状颗粒和花状团簇的混合物, 颗粒的单分散性很差。这是由于采用双膜分散法, 两种反应物均被膜分散成微小液滴, 在搅拌作用下, 这些液滴发生碰撞接触, 在界面处瞬间产生大量细小晶核, 由于液滴极小, 含有的粒子数量有限, 在成核时消耗了大部分粒子, 故阻止了晶核的进一步长大, 同时也使晶核能够迅速分离出来, 得到的颗粒细小, 分布均匀。由于这种成核和长大过程是在溶剂环境的液滴内进行的, 生成的颗粒空间距离较大, 从而减少了团聚, 分散性更好。而单膜分散法是将一种反应物分散到另一种反应物溶液中, 它们的接触区域是整个溶液, 造成溶液浓度分布不均, 颗粒形貌较差, 且随着反应的进行, 早期形成的晶核会与溶液反应继续长大, 使粒径较大。



(a) 双膜分散法



(b) 单膜分散法

图3 不同分散方法制得的氧化锌颗粒 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of ZnO particles prepared using different membrane dispersion techniques

2.2 氧化锌颗粒的粒度分布

图 4 为分散相流速为 20 mL/min 时, 双膜分散

法制得的氧化锌颗粒的粒度分布图。从图 4 可以看出,氧化锌颗粒粒度分布较窄,颗粒平均粒径约为 368 nm。

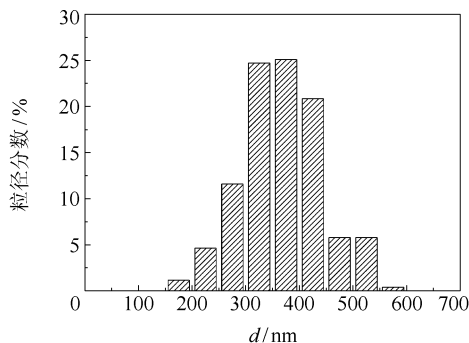


图 4 双膜分散法制得的氧化锌颗粒粒度分布图
Fig. 4 Size distribution of ZnO particles using double hollow fiber membrane dispersion technology

2.3 氧化锌颗粒的晶型特征

图 5 为分散相流速为 20 mL/min 时,双膜分散法制得的氧化锌颗粒的 XRD 图谱。由图 5 可见,得到的氧化锌 XRD 峰尖锐,表明其结晶性好,晶型完整。并且与标准氧化锌谱图 79-2205 完全吻合,为纤锌矿结构的氧化锌。

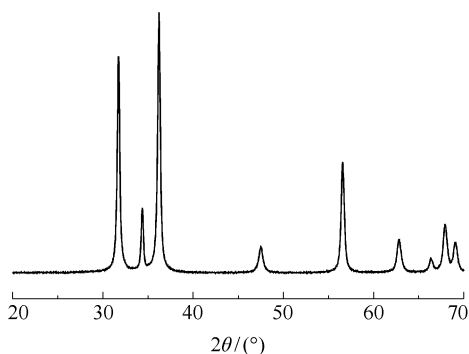


图 5 氧化锌颗粒的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD pattern of ZnO particles

2.4 操作条件对颗粒平均粒径的影响

2.4.1 两膜组件间距

实验过程研究了双膜组件间距对颗粒平均粒径的影响,结果如图 6 所示。可以看出,在 5 ~ 40 mm 范围内改变膜组件的距离,所得颗粒的平均粒径为 368 ~ 390 nm。考虑到实验过程中颗粒发生的团聚和分析过程中存在的误差,可以认为,两膜组件间距对颗粒无明显影响。因此,在实际操作中,可根据需要适当调整膜组件的距离,操作灵活。这一特点也有利于以后的过程放大。

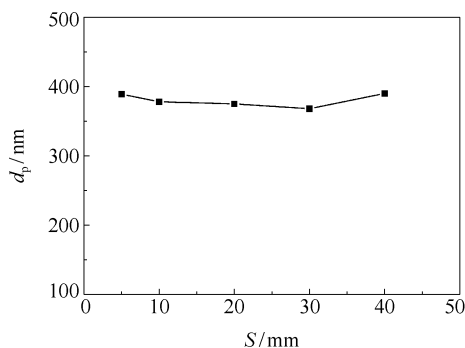


图 6 两膜组件距离 S 对颗粒平均粒径的影响
Fig. 6 Effect of the distance between two membrane modules on the mean particle diameter

2.4.2 分散相流速

图 7 为分散相流速对颗粒尺寸的影响。可以看出,颗粒平均粒径随流速的增加而增大。当流速从 10 mL/min 增大到 40 mL/min 时,平均粒径从 307 nm 增大到 476 nm。产生这种现象的原因,可能是低流速时分散相在压力差作用下,透过膜形成的液滴较少,液滴之间不易发生聚并,制得的颗粒粒径最小;随着分散相流速的升高,膜孔两侧的压力差增大,透过膜形成的液滴较多,液滴之间易发生聚并,使尺寸增大,不利于微观混合,此时形成的氧化锌颗粒粒径随分散相流速的升高而增大。

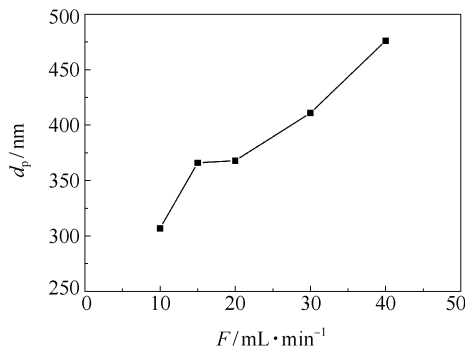


图 7 分散相流速对颗粒平均粒径的影响
Fig. 7 Effect of flow rate on the mean particle diameter

2.4.3 表面活性剂

王赛等^[10]研究了在均匀沉淀法中不同表面活性剂对制备超细氧化锌颗粒的影响,阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠的分散效果较好,最佳浓度为 3.2×10^{-3} mol/L。本实验采用此浓度研究了用双膜分散法制备超细氧化锌时表面活性剂对产品的影响。

图 8 为有表面活性剂时,分散相流速与颗粒平均粒径的关系。由图 8 可见,颗粒平均粒径随分散

相流速增大而减小,当分散相流速从 20 mL/min 增大到 70 mL/min 时,平均粒径由 182 nm 减小到 45 nm。其可能的原因是,分散相流速小时,表面活性剂相对过量,导致被分散的颗粒再次被表面活性剂包裹,形成更大的颗粒。由图 9 可见,在体系中加入表面活性剂可有效抑制颗粒的径向生长,减小颗粒的平均粒径及长径比。这是由于阴离子表面活性剂在溶液中解离后带负电,容易被吸引到晶核粒子的表面上,其亲水基朝内,疏水基朝向溶液中,形成一层致密的双电层保护膜,新生成的晶核粒子在溶液中因双电层保护膜的排斥作用而高度分散,颗粒间不易聚集。

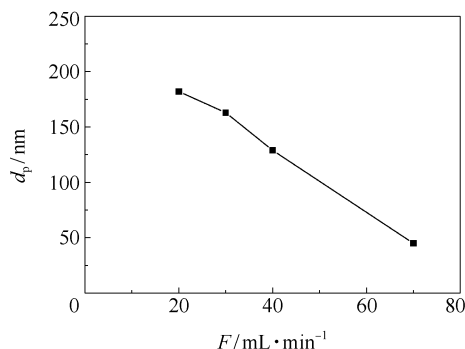


图 8 有表面活性剂时总体流速对颗粒平均粒径的影响

Fig. 8 Effect of flow rate on the mean particle diameter in the presence of a surfactant

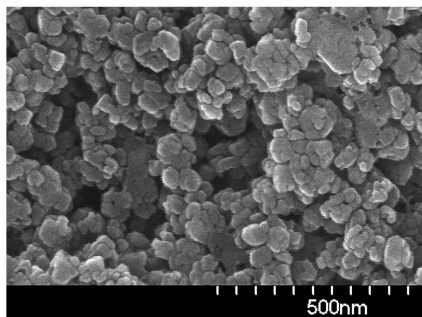


图 9 分散相流速为 70 mL/min 时氧化锌颗粒 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of ZnO particles prepared in a flow rate of 70 mL/min

3 结论

采用双膜分散法,在氯化锌和氢氧化钠浓度分别为 0.14 mol/L 和 0.28 mol/L,流速比为 1:1,分散相流速为 70 mL/L 且添加 3.2×10^{-3} mol/L 表面活性剂十二烷基苯磺酸钠的条件下,可制备平均粒径为 45 nm,单分散性良好的超细氧化锌颗粒。

颗粒平均粒径在无表面活性剂时随分散相流速的增大而增大,当分散相流速由 10 mL/min 增至 40 mL/min 时,颗粒平均粒径由 307 nm 增大到 476 nm;在有表面活性剂存在时,平均粒径随流速的增大而减小,当分散相流速由 20 mL/min 增至 70 mL/min 时,颗粒平均粒径由 182 nm 减小到 45 nm。

参考文献:

- [1] 徐建鸿, 骆广生, 陈桂光, 等. 液-液微尺度混合体系的传质模型[J]. 化工学报, 2005, 56(3): 435-440. Xu J H, Luo G S, Chen G G, et al. Mass transfer model for liquid-liquid micromixing systems [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2005, 56(3): 435-440. (in Chinese)
- [2] 骆广生, 徐建鸿, 李少伟, 等. 微结构设备内液-液两相流行为研究及其进展[J]. 现代化工, 2006, 26(3): 19-23. Luo G S, Xu J H, Li S W, et al. Research and development of two-liquid phase flow in micro-structured devices [J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26(3): 19-23. (in Chinese)
- [3] 叶明星, Mansur E H A, 王运东, 等. 微混合技术研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(6): 755-761. Ye M X, Maansur E H A, Wang Y D, et al. Recent advances in micromixing technologies [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(6): 755-761. (in Chinese)
- [4] 骆广生, 陈桂光, 徐建鸿, 等. 微混合技术: 颗粒材料制备的关键技术之一[J]. 现代化工, 2004, 24(7): 17-19. Luo G S, Chen G G, Xu J H. Micromixing technique: One of the key techniques for particle preparation [J]. Modern Chemical Industry, 2004, 24(7): 17-19. (in Chinese)
- [5] Chen G G, Luo G S, Xu J H, et al. Membrane dispersion precipitation method to prepare nanoparticles [J]. Powder Technology, 2004, 139(2): 180-185.
- [6] 李少伟, 陈桂光, 骆广生. 膜分散小型反应器制备 ZrO_2 纳米颗粒的实验研究[J]. 过程工程学报, 2004, 4(增刊): 408-412. Li S W, Chen G G, Luo G S. Preparation of ZrO_2 nanoparticles with a membrane dispersion mini-reactor [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2004, 4 (Suppl): 408-412. (in Chinese)
- [7] Jia Z Q, Liu Z Z, He F. Synthesis of nanosized $BaSO_4$ and $CaCO_3$ particles with a membrane reactor: effects of

- additives on particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 266(2): 322 - 327.
- [8] Jia Z Q, Liu Z Z. Synthesis of nanosized BaSO₄ particles with a membrane reactor: effects of operating parameters on particles [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 209(1): 153 - 161.
- [9] 马广亮, 丁忠伟, 刘丽英, 等. 用中空纤维膜分散技术制备纳米颗粒[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2009, 36(1): 18 - 22.
- Ma G L, Ding Z W, Liu L Y, et al. Preparation of nano-particles using hollow fiber membrane dispersion technology[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science*, 2009, 36(1): 18 - 22. (in Chinese)
- [10] 王赛, 石西昌. 表面活性剂对纳米氧化锌粒径和形貌的影响研究[J]. *化工新型材料*, 2007, 35(8): 43 - 47.
- Wang S, Shi X C. Influence of surfactants on the size of nanoparticle ZnO [J]. *New Chemical Materials*, 2007, 35(8): 43 - 47. (in Chinese)

Preparation of zinc oxide ultrafine particles using double hollow fiber membrane dispersion technology

XU Shuai¹ WEI Jie² DING ZhongWei¹ WANG ZhiBin¹ LIU LiYing¹

(1. College of Chemical Engineering; 2. College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Ultrafine zinc oxide particles have been obtained from a solution reaction between ZnCl₂ and NaOH using a double hollow fiber membrane as the dispersion medium. The effects of different factors such as mixing distance, flow rate and surfactant were investigated in detail. The results showed that the mixing distance had no significant effect on the mean particle diameter. When there was no surfactant, the mean particle diameter of zinc oxide increased from 307 nm to 476 nm on increasing the flow rate from 10 mL/min to 40 mL/min. With added surfactant, the growth of particles was effectively suppressed, and the mean particle diameter decreased from 182 nm to 45 nm when the flow rate was increased from 20 mL/min to 70 mL/min. The sizes and morphologies of the particles prepared using the double hollow fiber membrane dispersion technology were characterized by scanning electron microscopy and compared with those of particles prepared by single hollow fiber membrane dispersion technology.

Key words: hollow fiber membrane model; double hollow membrane dispersion; ultrafine zinc oxide