

铁酸锌的应用现状及制备工艺

郑天新, 梁精龙, 李慧, 杨宇, 王斌

(华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063299)

摘要: 评述了近些年铁酸锌的应用现状, 包括在处理工业废水、脱硫材料、高性能吸波材料、防腐涂料以及阻燃剂等方面。介绍了制备铁酸锌的机械化学合成工艺、溶胶-凝胶工艺、水热合成工艺、焙烧法工艺、共同沉淀工艺、金属有机盐热分解工艺等, 概括出了各种工艺的原理、条件、优缺点以及发展状况。并指明了未来发展方向。

关键词: 铁酸锌; 光催化; 脱硫; 吸波性; 制备工艺

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.04.002

中图分类号: TK02, TK512 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 04-0011-05

铁酸锌是一种化学性质相对稳定、无毒无害环保型材料、其在光照下不会被腐蚀, 还具有广泛的功能特性^[1]。例如软磁特性^[2]、电性^[3]、还是一种热气体脱硫吸收材料^[4-5]。具有很高的光催化特性, 纳米铁酸锌还是高性能的无机透明颜料。Xu等^[6]制备了铁酸锌掺杂二氧化钛光催化剂, 发现其对降解酸碱指示剂有着良好的光催化特性。牛玉等^[7]发现了铁酸锌在较高能量可见光的照射下能够表现出较好的光催化特性。Bangale等^[8]对纳米晶铁酸锌的润湿试验中通过测量其接触角, 得到由于铁酸锌的高表面能, 材料的接触角 $\theta = 0^\circ$ 。

1 铁酸锌的应用现状

1.1 纳米铁酸锌光催化工业废水处理

造纸废水中含有大量的木素等酚类有机物, 有学者提出采用纳米铁酸锌作为催化剂处理造纸废水。Wong等^[9]研究了纳米铁酸锌处理造纸废水利用光催化和超声降解连续系统在可见光照射下降解苯酚。其方法是利用铁酸锌负载在活性炭作为催化剂, 将苯酚置于连续系统中, 进行苯酚降

解反应, 通过蒸发测试, 光催化测试, 吸收测试等。最后得出其降解率与初始溶液的 pH 值有关, 而且随着光催化剂的回收重复利用次数的增加, 其降解率呈下降趋势。

沈栋等^[10]运用水热共沉淀法将铁酸锌负载在石墨烯纳米片表层, 制备出新复合型光催化剂, 并在复合工业染料废水中模拟光催化进行脱色处理中效果显著, 去除率可达 98%, 并且经过四次循环去除率应在百分之 80% 左右。曹锋等^[11]同样利用共沉淀法对工业燃料废水进行脱色处理脱色率同样也可达到 95% 左右, 循环使用后效果依然显著。

我国有 80% 的农药厂在生产有机磷农药。而国内每年排放的农药废水量惊人的高达 1.5 亿 t, 其中进行处理后排放的不超过 10%, 处理合格的仅达到 1%^[12], 所以寻求高效快捷的处理手段成为广大学者研究的焦点。吴慧芳等^[13]对采用铁酸锌对农药废水进行预处理后, 调节 pH 值后再进行电解, 发现其对综合农药废水中重铬酸盐指数去除率较高一般都在 50% 以上, 几乎完全去除农药中

收稿日期: 2018-03-25; 改回日期: 2018-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51474093) 资助

作者简介: 郑天新 (1993-), 男, 硕士, 主要从事资源综合利用方向研究。

通讯作者: 梁精龙 (1979-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为资源综合利用。电话: 13373150280; E-mail: ljl@ncst.edu.cn

的色度。

1.2 高温煤气脱硫剂

铁酸锌作为脱硫剂是将铁酸锌与适当的助剂混合挤压而制成的。铁酸锌具备氧化铁和氧化锌的共同的优异性能,即具有耐高温性又具有极高的脱硫效率,并且可以循环往复使用。因此,铁酸锌脱硫剂在热电联产,煤气联合发电、增压硫化床等领域有着较好的应用前景。目前,国外较多科研机构对铁酸锌作为高炉脱硫剂材料进行了研究,效果显著在我来很有可能实现工业化。冯庆吉等^[14]制备了 $\text{CuO-Zn-Fe}_2\text{O}_4$ 脱硫剂,采用固定床反应器对该脱硫剂性能进行测试,结果表明加入 CuO 的脱硫剂活性组分的分散性能增加,脱硫过程中含硫气体可以更好的与活性位接触,从而提高了脱硫剂脱硫性能。

1.3 纳米铁酸锌的高性能吸波应用

纳米吸波材料是能够吸收转化投射到其表面的能量波,并且将吸收的能量波转化为热能等形式储存或消耗掉^[15]。纳米级铁酸锌具有较强的吸波性能^[16],其可以有效地吸收、散射投射到其表层的红外光波、电磁波等。另外还何以把吸收的波段转化成其他形式的能量储存起来。有报道称美国的 B-2 轰炸机隐身涂层就采用氧化铁材质作为吸波材料,因此在其在隐身领域具有较好的应用前景。另一方面还可以利用其吸波特性,同样通过掺杂特定元素制备成具有吸附高辐射危害波源的防辐射服和防辐射隔离网,用来保护人们免受高危辐射的危害。

1.4 防锈涂料及阻燃剂

纳米级铁酸锌也是近些年也被广泛应用于铁酸盐材料方面,其是氧化铁的活性产物,高温下性能稳定,不溶于水以及酸碱性溶液,具有较强的分散性,对其进行多元素复合也可以用于耐高温涂料方面,周铭等^[17]通过制备纳米级复合铁酸锌涂料,并进行了耐海水性腐蚀试验,研究发现,添加铁酸锌的纳米材料相较于添加其他物质的防腐材料具有较强的耐腐蚀特性。

杨保俊等^[18]通过对软 PVC 试样进行添加纳米铁酸锌后对复合 PVC 材料进行了阻燃性能测试,发现添加少部分铁酸锌 PVC 材料阻燃性能明显,明显的改善了复合 PVC 材料的热稳定性,另外铁酸锌的添加量对 PVC 材料拉伸强度断裂伸长率有着明显的影响。

2 铁酸锌的制备工艺

传统的铁酸锌制备工艺有多种,如水热法、冲击波法、共同沉淀法、凝胶溶胶法、金属有机盐热分解法等,以上工艺虽各有可取之处,但都存在原料较贵、操作过程复杂、设备要求高等缺点。目前随着人们对铁酸锌利用价值的探索和开发,寻求一种工艺简单,成本低廉的铁酸锌制备工艺具有重要的现实意义。

2.1 机械化学合成工艺

机械化学合成工艺是制备纳米化合物的新工艺,其通过球磨使多种金属材料相互作用形成复合纳米材料。该工艺首次是由日本京都大学提出。其最初目的是利用高能球磨,使粉末间相互作用合成铁氧体。后来人们慢慢发现该工艺还可制备纳米复合材料^[19]。Kim 等^[20]以三氧化二铁和氧化锌粉末为原料,通过高能球磨进行机械化学合成,在室温条件下成功合成铁酸锌纳米材料。该工艺设备结构简单、产能高、合成元素容易控制等优点,但该工艺总反应时间较长、因此能耗较高、杂质不宜分离、粉末分散性不好。

2.2 溶胶 - 凝胶工艺

溶胶 - 凝胶工艺是将金属化合物溶解于有机溶剂中,在通过水解、聚合等手段,形成含有金属粒子的溶胶材料,再经过陈化形成三维网络的结构,然后在真空烘干箱中进行低温烘干处理,得到干凝胶,再对干凝胶进行煅烧处理,进而得到纳米粉末。石晓波等^[21]以氧化铁、氧化锌为原料,柠檬酸为配合剂,通过溶胶 - 凝胶工艺过程,从而制备出纳米晶铁酸锌。张嘉等^[22]采用溶剂热的方法,在温和的条件下制备出了结晶性好、分布均

匀的中空铁酸锌纳米微球。该工艺生成的产品有较强的均匀性、易于实现高纯化、工艺简单,生产周期短、反应能耗低、具有较好的磁学性能。但该工艺也存在一定的缺点,如对原料要求高,有机溶剂有毒,低温烘干时容易开裂等。未来溶胶-凝胶工艺发展的方向是寻找替代价格较高的金属醇盐的无机盐,另外寻求无毒无污染的有机溶剂也是研究的焦点。

2.3 水热合成工艺

水热合成工艺是在高温高压条件下,采用水为介质制备无机纳米复合材料的一种较为传统成熟的工艺。闫鑫等^[23]采用硝酸铁、硝酸锌、氢氧化钠的水溶液为原料进行水热合成法制备纳米铁酸锌。Zhang等^[24]以硫酸锌和三氯化铁为主要原料,氢氧化钠为沉淀剂,硫酸钠为分散剂,在403 K下水热反应15 h,制备出粒径均匀的纳米铁酸锌。采用该工艺制备出的纳米材料产物分散性好、粒径分布均匀且较窄、纯度高、形貌容易控制、不宜造成环境污染。但该工艺对原料纯度要求较高,因此成本也高,水热合成整个过程非可视不宜控制,只能通过检测反应产物来对试验过程进行调整,后期还需要进一步改进。

2.4 焙烧法工艺

焙烧法是将两种反应物料按一定摩尔比换算成质量比,称取合适质量简单混匀后倒入行星式球磨机的钢罐中。并配上合适的钢球进行研磨来制备铁酸锌。徐明等^[25]采用焙烧法进行了铁酸锌的制备研究,采用分析纯的氧化锌和三氧化二铁为原料,研究了时间、温度配比等条件对产物的影响。发现要获得结晶度好、粒径均匀、分散性好、纯度高的铁酸锌的最优条件为:反应物等摩尔配比时,球磨预处理0.5 h,焙烧温度993 K,焙烧时间1 h。采用焙烧法制备铁酸锌,焙烧温度较高时,反应速度较快,产物纯度极高,反应物结晶度较好,颗粒粒径大分布不均匀,结晶冷却过程固熔程度较高,难以磨细处理;焙烧温度较低时,反应过程缓慢,反应产物成分复杂。

2.5 共同沉淀工艺

共同沉淀工艺是纳米材料最为经典的制备工艺。其工艺流程是将加入沉淀剂反应后的盐溶液进行热加工处理得到纳米材料的工艺。徐国财等^[26]采用共同沉淀工艺对纳米铁酸锌的制备进行了研究,以乙酰丙酮锌和三乙酰丙酮铁为原料,采用该工艺制备出纳米铁酸锌晶体材料后,用聚甲基丙烯酸甲酯对纳米级铁酸锌进行包裹,制备出纳米铁酸锌与聚甲基丙烯酸甲酯的复合材料。水解纳米铁酸锌用于分散丙烯酸甲酯乳液聚合,聚合体系稳定,乳胶粒子呈明显的核壳球形分布。这说明一步水解可以得到的尖晶石结构纳米铁酸锌粉体,且具有良好的水基分散性,为进一步绿色化利用纳米铁酸锌提供了参考。何涛^[27]采用共同沉淀工艺和溶剂热工艺相结合的方法制备出铁酸锌纳米晶体,并对其结构和形貌进行了研究,最后,将纳米级铁酸锌材料复合到纺织衣物表层,并对纺织衣物进行防辐射性能测试,发现其相比于没有防辐射材料的衣物有较强的防辐射特性。采用共同沉淀工艺所制备的纳米级铁酸锌具有活性好、分散性好等优点,且过程工艺及设备结构简单、一般低温情况下就可以实现、工业化前景广阔。但该工艺所产生沉淀物一般为胶状物,在后期处理方面存在困难,其次是粉体的团聚难以有效克服,所造成的后果是粒径大小不均匀,这就直接影响后续的煅烧工序。

2.6 金属有机盐热分解工艺

金属有机盐热分解工艺^[28]采用其它易蒸发的溶剂(蒸馏水、乙醇等)与金属原料配制成溶液,再将配置好的混合溶液喷入特定的高温气氛中,混合溶液中在高温环境下金属进行热分解的同时溶剂也随之蒸发,进而直接得到纯度较高的金属氧化物粉末材料。Yu等^[29]通过该工艺以硝酸镍、硝酸铁为原料,蒸馏水和水为溶剂成功制备出粒径均匀的纳米铁酸镍粉末。该工艺在生产过程中容易根据试验需求通过控制反应温度、喷雾速度的工艺参数来达到目的。与其他工艺相比,采用该工艺

制备的纳米级材料比表面积大、分散性好、密度小、粉末烧结性优异。此外,该工艺过程结构简单,反应产物不需要进行再次除杂提纯处理,这就有效避免了不必要的污染,从而保证了产物的纯度。但该工艺所产生的气体具有较强腐蚀性,因此该工艺对设备的耐腐蚀性能要求较高。

3 结 语

随着科学技术的不断进步以及新技术的不断出现,再加之铁酸锌近年来的广泛应用,寻求一种节能高效的铁酸锌制备工艺成为广大学者的研究焦点。但纳米材料的制备过程中很容易发生团聚,使其粒径变大,所以在纳米铁酸锌的制备过程中如何防止纳米铁酸锌的团聚,以及后续的保存问题也值得我们去进一步研究。同时,上述铁酸锌的制备工艺目前仍处于初级阶段,要真正实现工业化生产铁酸锌还需要进行不断地研究。在未来的发展方向上,重点是开发新的铁酸锌制备工艺,完善较为成熟的工艺,加快其尽早实现产业化。

参考文献:

- [1] Hou Y, Li X Y, Zhao Q D, et al. Electrochemical method for synthesis of a $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composite nanotube array modified electrode with enhanced photoelectrochemical activity[J]. *Advanced functional materials*, 2010, 20(13): 2165-2174.
- [2] Li F, Wang H, Wang L, et al. Magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 309(2): 295-299.
- [3] Ponpandian N, Narayanasamy A. Influence of grain size and structural changes on the electrical properties of nanocrystalline zinc ferrite[J]. *Journal of Applied physics*, 2002, 92(5): 2770-2778.
- [4] Zhang R, Huang J, Zhao J, et al. Sol-gel auto-combustion synthesis of zinc ferrite for moderate temperature desulfurization[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(5): 2682-2687.
- [5] Kobayashi M, Shirai H, Nunokawa M. Estimation of multiple-cycle desulfurization performance for extremely low-concentration sulfur removal with sorbent containing zinc ferrite-silicon dioxide composite powder[J]. *Energy & fuels*, 2002, 16(6): 1378-1386.
- [6] Xu S, Feng D, Shangguan W. Preparations and photocatalytic properties of visible-light-active zinc ferrite-doped TiO_2 photocatalyst[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(6): 2463-2467.
- [7] 牛玉, 李福颖, 逯露, 等. 可见光下尖晶石型氧化物 ZnFe_2O_4 的制备及性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2010 (1): 95-98.
- [8] Bangale S V, Khetre S M, Bamane S R. Synthesis, characterization and hydrophilic properties of nanocrystalline ZnFe_2O_4 oxide[J]. *Archives of Applied Science Research*, 2011, 3(4): 471-479.
- [9] Wang R C, Yu C W. Phenol degradation under visible light irradiation in the continuous system of photocatalysis and sonolysis[J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2013, 20(1): 553-564.
- [10] 沈栋, 潘军辉, 蒋茹, 等. ZnFe_2O_4 /石墨烯纳米片复合材料光催化染料废水脱色研究[J]. *印染助剂*, 2015, 32(11): 29-32.
- [11] 曹锋, 李新勇, 曲振平, 等. 铁酸锌纳米晶的合成及其催化脱色性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2006, 28(12): 891-894.
- [12] 周梓杨, 颜幼平, 许仕岸, 等. 农药废水深度处理及回用研究进展[J]. *广东化工*, 2016, 43(18): 126-127.
- [13] 吴慧芳, 孔火良, 王世和, 等. 微电解与 Fenton 试剂预处理农药废水的试验研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(2): 18-21.
- [14] 冯庆吉, 王广建, 吴栋, 等. 高温焦炉气脱硫剂铁酸锌的制备及改性[J]. *化工科技*, 2015 (5): 16-20.
- [15] 李世涛, 乔学亮, 陈建国, 等. 纳米复合薄膜吸波材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2006 (z1): 469-472.
- [16] 徐生求, 段永法. 新型吸波材料的研究现状与展望[J]. *空军雷达学院学报*, 2001, 15(1): 45-48.
- [17] 周铭, 庄爱玉, 穆颖, 等. 塑料涂料的研究现状与展望[J]. *涂料工业*, 2009, 39(12): 5-8.
- [18] 杨保俊, 李辉, 王百年, 等. 纳米铁酸锌在软 PVC 中的阻燃性能研究[J]. *合肥工业大学学报: 自然科学版*, 2011, 34(1): 145-148.
- [19] Basset D, Miani F, Le Caër G. Mechanochemical synthesis of nanophase materials[J]. *Nanostructured Materials*, 1993, 2(3): 217-229.
- [20] Kim W, Saito F. Mechanochemical synthesis of zinc ferrite from zinc oxide and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Powder technology*, 2001, 114(1-3): 12-16.

- [21] 石晓波, 李春根, 汪德先. 铁酸锌纳米微粒的制备及其催化性能 [J]. 化学世界, 2002, 43(9): 451-453.
- [22] 张嘉, 张立新. 中空铁酸锌纳米材料的制备及其光催化性能 [J]. 现代化工, 2015, 35(2): 10-16.
- [23] 阎鑫, 胡小玲, 岳红, 等. 纳米铁酸锌的水热合成 [J]. 化学通报, 2002, 65(9): 623-626.
- [24] Zhang G Y, Sun Y Q, Gao D Z, et al. Quasi-cube ZnFe_2O_4 nanocrystals: hydrothermal synthesis and photocatalytic activity with TiO_2 (Degussa P25) as nanocomposite[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(7): 755-760.
- [25] 徐明, 杨金林, 马少健, 等. 焙烧法制备铁酸锌试验研究 [J]. 矿冶工程, 2016, 36(3): 74-77.
- [26] 徐国财, 戴明虎, 姚宝慧, 等. 纳米铁酸锌的制备与应用 [J]. 材料工程, 2009 (S2): 29-31.
- [27] 何涛. 铁酸锌纳米晶的制备及其防辐射性能的分析 [J]. 科技通报, 2017, 33(7): 9-12.
- [28] 田庆华, 黄凯, 郭学益. 纳米铁酸锌粉末制备的研究进展 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005 (4): 200-204.
- [29] Yu H F, Gadalla A M. Preparation of NiFe_2O_4 powder by spray pyrolysis of nitrate aerosols in NH_3 [J]. Journal of materials research, 1996, 11(3): 663-670.

Application Status and Preparation Process of Zinc Ferrite

Zheng Tianxin, Liang Jinglong, Li Hui, Yang Yu, Wang Bin

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The application status of zinc ferrite in recent years was reviewed, including treatment of industrial waste water, desulphurization materials, high-performance wave absorbing materials, anti-corrosion coatings, and flame retardants. The mechanochemical synthesis process, sol-gel process, hydrothermal synthesis process, roasting process, coprecipitation process, and metal organic salt thermal decomposition process of zinc ferrite were introduced. The principle and conditions of various processes were summarized. Advantages and disadvantages and development status. And pointed out the direction of future development.

Keywords: Zinc ferrite; Photocatalysis; Desulfurization; Absorptivity; Preparation process

////////////////////////////////////
(上接 41 页)

Experimental Study on the Aeration Performance of a New Type of Jet Flotation Column

Cheng Xiongwei, Wang Huaifa

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: A new type of jet flotation column and experimental system were designed. The change in trend of gas holdup was measured by pressure difference under the conditions of different circulation, air intake, dosage of secondary octanol and feeding flow rate. The study has demonstrated that gas holdup gradually increases with the increasing of circulation, while it firstly increases and then decreases with the circulation increasing when the volume of air intake is low. The gas holdup firstly increases and then decreases with the air intake increasing, and the maximum is reached when the volume of air intake is $1.1 \text{ m}^3/\text{h}$. The gas holdup increases with the increasing of the dosage of secondary octanol. In addition, the gas holdup varies from increasing to decreasing with feeding amount increasing, and the maximum is acquired when feeding amount is $0.7 \text{ m}^3/\text{h}$.

Keywords: Gas holdup; Jet flotation column; Pressure difference