



# 纳米氧化锌连续制备工艺优化及产业化研究

陈玉娴<sup>1</sup>, 张海刚<sup>2</sup>, 姜永强<sup>2</sup>, 李文卉<sup>2</sup>, 王旭生<sup>3</sup>

(1. 兰州兰石中科纳米科技有限公司, 兰州 730300; 2. 兰州助剂厂股份有限公司, 兰州 730300;

3. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 针对传统间歇式均匀沉淀法制备纳米氧化锌存在反应时间长、产物粒径大与分布不均等问题, 利用气泡液膜强化传质的连续式多相界面反应技术, 实现了纳米氧化锌的连续化高效制备, 并围绕该工艺开展了系统优化与产业化验证。以硫酸锌和碳酸钠为原料, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和比表面及孔径分析仪 (BET) 等分析手段, 系统考察了反应物浓度、表面活性剂组合及焙烧温度等关键工艺参数对纳米氧化锌粒径、比表面积、形貌等性能的影响, 确定了最佳工艺条件; 通过建立中试线验证该优化工艺的工业化可行性与稳定性。结果表明: 在 0.790000 mol/L 硫酸锌、1.440000 mol/L 碳酸钠、2.055% 复合表面活性剂 (油酸钠 2.000%、PVP 0.050%、PEG 0.005%, 以  $Zn^{2+}$  摩尔量为基准)、600 °C 焙烧 2 h 的优化条件下, 可制备出平均粒径  $(35.00 \pm 2.00)$  nm、粒径分布 5.00~50.00 nm、比表面积  $(54.01 \pm 1.23)$  m<sup>2</sup>/g、锌含量  $(97.64 \pm 0.52)$  % 的高性能纳米氧化锌。该制备工艺将反应时间大幅缩短至 67~100 s, 可显著提高生产效率, 并成功应用于 1000 t/年中试线, 制备的纳米氧化锌性能符合《纳米氧化锌》(GB/T 19589—2004) 国家标准, 具备良好的工业化应用前景与环境效益。

**关键词:** 纳米氧化锌; 连续式多相界面反应技术; 气泡液膜强化传质; 工艺参数; 产品性能

**中图分类号:** TQ132.41

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2026) 07-0421-10

**引文格式:** 陈玉娴, 张海刚, 姜永强, 等. 纳米氧化锌连续制备工艺优化及产业化研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2026, 55(4): 421-430.

**Reference Format:** CHEN Yuxian, ZHANG Haigang, JIANG Yongqiang, et al. Optimization and industrialization research on continuous preparation process of nano-zinc oxide[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(4): 421-430.

## Optimization and industrialization research on continuous preparation process of nano-zinc oxide

CHEN Yuxian<sup>1</sup>, ZHANG Haigang<sup>2</sup>, JIANG Yongqiang<sup>2</sup>, LI Wenhui<sup>2</sup>, WANG Xusheng<sup>3</sup>

(1. Lanzhou Lanshi Zhongke Nanotechnology Co., Ltd., Lanzhou 730300, China; 2. Lanzhou Auxiliary Agent Plant Co., Ltd., Lanzhou 730300, China; 3. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Aimed to address the issues of long reaction time, large particle size, and uneven distribution associated with conventional batch precipitation methods for preparing nano-zinc oxide, this study introduced a continuous multiphase interfacial reaction technology with bubble-liquid film interfacial enhanced mass transfer mechanism, achieving efficient and continuous production of nano-ZnO. Systematic optimization and industrialization validation were conducted. Using zinc sulfate and sodium carbonate as raw materials, the effects of key process parameters including reactant concentration, surfactant combination, and calcination temperature on the particle size, specific surface area, and

收稿日期: 2025-08-12 网络出版日期: 2026-01-26

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目(23ZYQA318)

作者简介: 陈玉娴(1993—), 女, 甘肃天水人, 中级工程师, 硕士, 主要从事纳米材料的连续化制备及产业化应用方面的研究。

通信作者: 王旭生, E-mail: xswang@zstu.edu.cn

morphology of nano-ZnO properties were systematically investigated by analytical methods including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) analyzer. The optimal process conditions were determined, and the industrial feasibility and stability of the optimized process were further verified by establishing a pilot production line. The results show that under the optimized conditions of 0.790000 mol/L  $\text{ZnSO}_4$ , 1.440000 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2.055% surfactants (relative to  $\text{Zn}^{2+}$  molar amount): sodium oleate 2.000%, PVP 0.050%, PEG 0.005%, and calcination at 600 °C for 2 h, high-performance nano-zinc oxide was obtained with an average particle size of  $(35.00 \pm 2.00)$  nm, a particle size distribution range of 5.00-50.00 nm, a specific surface area of  $(54.01 \pm 1.23)$   $\text{m}^2/\text{g}$ , and ZnO content of  $(97.64 \pm 0.52)\%$ . This technology significantly reduces the reaction time to 67-100 s, markedly enhancing production efficiency. It has been successfully applied in a 1000-ton/year pilot production line, with nano-ZnO quality meeting national standards *Nano-zinc oxide* (GB/T 19589—2004), demonstrating promising potential for industrial application alongside environmental benefits.

**Key words:** nano-zinc oxide; continuous multiphase interface reaction technology; bubble-liquid film interfacial enhanced mass transfer mechanism; process parameters; product performance

## 0 引言

纳米氧化锌(Nano-ZnO)作为典型的II-VI族宽禁带半导体材料(禁带宽度约为3.37 eV),因其独特的量子尺寸效应、表面效应及优异的光电性能,在催化、光电转换、生物医药 and 环境保护等战略性新兴产业领域展现出广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。研究表明,当纳米氧化锌粒径控制在100 nm以内时,可表现出卓越的紫外线屏蔽性能和抗菌活性;当比表面积大于50  $\text{m}^2/\text{g}$ 时,能显著增加催化反应的活性位点密度<sup>[4-6]</sup>。

目前,纳米氧化锌主流制备方法有均匀沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法和微乳液法等<sup>[7-10]</sup>。其中,均匀沉淀法因工艺简单、成本较低被广泛采用,但该方法属于间歇操作,存在传质效率低、反应时间长(通常为数小时)、产物易团聚与粒径分布宽等问题<sup>[11-12]</sup>。溶胶-凝胶法可制备高纯度、均匀性好的纳米颗粒,但流程复杂、周期长且原料成本高,其规模化应用受限。水热法能实现较好的晶型控制,但对设备要求高、能耗大,放大生产存在困难。微乳液法在颗粒形貌与尺寸的精准调控方面具有优势,但有机溶剂的大量使用不仅带来较高的成本投入,还存在潜在的环境风险。总体而言,传统制备工艺普遍面临3大技术瓶颈:a)传质效率低下,表现为产物粒径大、分布不均且易发生团聚现象;b)工艺调控过度依赖经验,缺乏系统性理论指导;c)工业化放大过程中存在显著的工程与技术瓶颈,使得中国高端纳米氧化锌产品的自给率长期处于较低水平,严重制约相关产业的发展。

近年来,连续流技术因其高效、可控且易于放大等特点,在纳米材料合成领域受到广泛关注<sup>[13-15]</sup>。

纳米氧化锌的连续制备方面的研究也取得一定进展。例如,Wang等<sup>[16]</sup>采用微反应器结合溶胶-凝胶法,成功制备出粒径分布较窄的ZnO纳米颗粒,但在高原料浓度( $>0.5$  mol/L)条件下,颗粒易沉积堵塞反应器,系统稳定性较差;Li等<sup>[17]</sup>利用连续搅拌槽反应器强化传质以抑制团聚,但反应时间仍超过10 min,且气含率低于60%,产物均匀性和批次稳定性仍不理想。当前纳米氧化锌连续流合成工艺主要面临以下挑战:气液传质过程强化机制尚不明确,制约了反应动力学效率的进一步提升;多相界面稳定性不足,高浓度原料易引发相分离或堵塞问题;表面活性剂与反应器结构之间缺乏有效协同,难以同步实现高效反应与良好分散性,进而制约了该工艺的产业化应用。

针对传统工艺反应效率低、现有连续流工艺易堵塞与产品均匀性差等问题,本文基于兰州兰石中科纳米科技有限公司(简称“兰石中科”)自主研发的连续式多相界面反应技术<sup>[18]</sup>,构建了基于微米级气泡液膜强化传质-复合表面活性剂协同稳定的新型反应体系。通过创新反应器结构生成50~200  $\mu\text{m}$ 微米级气泡构建薄液膜,缩短传质距离;结合“油酸钠-PVP-PEG”复合表面活性剂体系抑制气泡聚并与颗粒二次团聚,最终实现传质过程与反应过程的协同强化。系统考察反应物浓度、表面活性剂组合、焙烧温度等关键工艺参数对纳米氧化锌粒径、形貌、比表面积等性能的影响规律。该研究旨在缓解纳米氧化锌连续化制备的工程化障碍,提供兼具高效性、稳定性与绿色性的产业化技术方案,为金属氧化物纳米材料的连续化制备提供普适性理论与工程实践参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与设备

主要试剂:硫酸锌原液(2.420000 mol/L,工业级)和碳酸钠(96%,工业级)购于河南兰中纳米科技有限公司;油酸钠(分析纯)购于上海阿拉丁生物科技股份有限公司;聚乙二醇(PEG,分析纯,分子量6000)和聚乙烯吡咯烷酮 K-30(PVP,分析纯,分子量30000)购于天津市百世化工有限公司。

主要设备:CMIR-1 连续式多相界面反应器(兰州兰石中科纳米科技有限公司)、PS450 离心机(张家港市远华机械制造有限公司)、DF-101 S 鼓风干燥箱(郑州杜甫仪器厂)、STM-36-14 马弗炉(河南三特炉业科技有限公司)、Winner2009 激光粒度仪(济南微纳颗粒仪器股份有限公司)、JW-BK222 比表面及孔径分析仪(北京精微高博科学技术有限公司)、SU3900/SU3800 SE Series 扫描电子显微镜(日立科学仪器(北京)有限公司)、AA-6300C 原子吸收光谱仪(日本岛津公司)、PM4L 行星式球磨机(南京驰顺科技发展有限公司)和徕卡研究级倒置显微镜 DMi8(成贯仪器(上海)有限公司)。

### 1.2 转速对气液体系气泡尺寸与分布的影响研究

采用连续式多相界面反应器,以(300±5) mL/min 的流速加入 0.015800 mol/L 的油酸钠溶液,流速稳定后调节泡罩碟式搅拌盘转速(1500、2000 r/min 和 3000 r/min)以启动反应,观察不同转速下反应液的原位气泡形貌。

### 1.3 纳米氧化锌的制备

#### 1.3.1 配料

分别配制硫酸锌溶液、沉淀剂溶液及表面活性剂溶液。量取 4.9 L 2.420000 mol/L 的硫酸锌溶液,稀释、定容至 15 L,获得 0.790000 mol/L 的硫酸锌溶液;称取 2385 g 碳酸钠,溶解并定容至 15 L,获得 1.440000 mol/L 的碳酸钠溶液。表面活性剂溶液的配制分为单一与复合体系 2 种:配制油酸钠单一表面活性剂溶液时,称取 73.07 g 油酸钠,溶解并定容至 15 L,获得油酸钠 2.000% (0.015800 mol/L),以  $Zn^{2+}$  摩尔量为基准;配制复合表面活性剂溶液时,同时称取油酸钠 73.07 g、PVP 17.55 g 及 PEG 3.51 g,溶解并定容至 15 L,获得溶液中各组分(基于  $Zn^{2+}$  摩尔量)分别为:油酸钠 2.000% (0.015800 mol/L)、PVP 0.050% (0.000390 mol/L) 与 PEG 0.005% (0.000039 mol/L)。所有溶液均按上述要求独立配制,供后续使用。

#### 1.3.2 制备过程

合成前,用纯水对反应设备管线及泡罩碟式搅拌盘进行充分清洗,依次加入硫酸锌溶液、碳酸钠溶液与表面活性剂溶液,设定 3 种物料流速均为 300 mL/min,合成搅拌转速分别为 1500、2000 r/min 和 3000 r/min;待各物料流速稳定至(300±5) mL/min 后,启动电磁阀与搅拌装置,正式开始反应;反应结束后,先排出初始阶段浆料,再将后续合成的浆料收集至洁净的陈化容器中。

#### 1.3.3 后处理步骤

所得浆料于 60 °C 条件下陈化 2 h,随后经离心机离心分离并弃去上清液;重复加水分散并离心(转速 1900 r/min,时间 20 min)操作多次,直至采用硝酸银法在上清液中无法检测到硫酸根离子为止;洗涤后的滤饼经干燥后置于马弗炉中,以 5 °C/min 升温至 400~800 °C,焙烧 2 h;采用行星式球磨机,以玛瑙球为研磨介质,设定球料比 8:1、转速 300 r/min,对焙烧产物研磨 15 min,获得纳米氧化锌,封装备用。

#### 1.3.4 单变量实验

在开展单变量实验研究时,除目标考察变量外,其余工艺参数均严格控制在工程可行的稳定范围内,以确保实验结果的可靠性与可比性,具体控制标准为:物料流速波动控制在±5 mL/min,反应温度控制在设定值±2 °C,搅拌转速控制在设定值±50 r/min。

##### 1.3.4.1 硫酸锌浓度

a) 溶液配制:分别配制浓度为 0.200000、0.550000、0.790000、1.050000、1.200000、1.680000 mol/L 的硫酸锌溶液,固定碳酸钠与硫酸锌摩尔比为 1.82,油酸钠添加量为  $Zn^{2+}$  摩尔量的 2.000%;

b) 反应条件设置:设定硫酸锌溶液、沉淀剂溶液及表面活性剂溶液的进料流量均为 300 mL/min,反应体系转速为 3000 r/min;

c) 后处理与焙烧:反应产物经洗涤、干燥后,置于马弗炉中,以 5 °C/min 升温至 600 °C,并焙烧 2 h,最终制得纳米氧化锌。

##### 1.3.4.2 碳酸钠浓度

a) 溶液配制:配制浓度梯度为 1.190000、1.440000、1.740000、2.160000、2.370000 mol/L 的碳酸钠溶液,固定硫酸锌浓度为 0.790000 mol/L,油酸钠添加量为  $Zn^{2+}$  摩尔量的 2.000%;

b) 反应条件设置:同 1.3.4.1 b);

c) 后处理与焙烧:同 1.3.4.1 c)。

### 1.3.4.3 表面活性剂

a)溶液配制:配制 0.790000 mol/L 硫酸锌溶液、1.440000 mol/L 碳酸钠溶液、单一表面活性剂(油酸钠 2.000%,以  $Zn^{2+}$  摩尔量为基准)、复合表面活性剂(油酸钠 2.000%、PVP 0.050%、PEG 0.005%,以  $Zn^{2+}$  摩尔量为基准);

b)反应条件设置:同 1.3.4.1 b);

c)后处理与焙烧:同 1.3.4.1 c)。

### 1.3.4.4 焙烧温度

a)溶液配制:配制 0.790000 mol/L 硫酸锌溶液、1.440000 mol/L 碳酸钠溶液、复合表面活性剂(油酸钠 2.000%、PVP 0.050%、PEG 0.005%,以  $Zn^{2+}$  摩尔量为基准);

b)反应条件设置:同 1.3.4.1 b);

c)后处理与焙烧:反应产物经洗涤、干燥后,置于马弗炉中,以 5 °C/min 升温至设定温度(400、425、450、500、550、600、700 °C 和 800 °C),焙烧 2 h,最终制得纳米氧化锌。

## 1.4 测试与表征

### 1.4.1 反应液原位光学显微成像与形貌分析

采用配备徕卡研究级倒置显微镜 DMi8 的光学成像系统,对不同搅拌转速下反应液中的气液体系进行原位形貌表征。分别选用放大倍率为 2.5 倍与 5 倍的物镜,通过调节 LED 光源亮度与电动对焦距离,确保气泡轮廓清晰可辨,并利用 LAS X 图像采集软件实时记录不同搅拌条件下的原位图像数据。

### 1.4.2 气含率测定

采用 Waring-Blender 法测定泡沫的起泡能力,在多相界面反应器中加入 1 L 0.015800 mol/L 的油酸钠溶液,于不同转速(1500、2000 r/min 和 3000 r/min)下搅拌 5 min,停止后将反应液迅速转移至量筒中,记录气泡与液体总体积及静置分层后纯液体体积,依据式(1)计算气含率:

$$\epsilon_g / \% = \frac{V_{L+g} - V_L}{V_{L+g}} \times 100 \quad (1)$$

其中: $\epsilon_g$  为气含率; $V_{L+g}$  为气泡与液体总体积, mL; $V_L$  为纯液体液体体积, mL。

### 1.4.3 粒度分布测试

采用激光粒度仪测试纳米氧化锌粒度分布情况。取 1 g 待测纳米氧化锌分散于去离子水中,经超声分散仪处理(设置超声功率 100~300 W、超声时间 1~5 min),使颗粒均匀悬浮,同时控制遮光率在 10%~20%;设置测量时间为 60~120 s,按仪器操作流程进行测试,获取中位粒径,重复测试 3 次,取平均值。

### 1.4.4 比表面积测试

利用比表面及孔径分析仪测试纳米氧化锌比表面积参数。称取 0.2~0.5 g 纳米氧化锌,经 120 °C 真空干燥 4 h 预处理后装入样品管,并置于仪器样品分析位;设置氮气为吸附气体,脱气温度为 120 °C,脱气时间为 4 h,吸附-脱附平衡时间为 30~60 s,在相对压力  $P/P_0$  为 0.05~0.30 的测试范围内采集数据,由仪器内置分析系统基于 BET 模型<sup>[19]</sup>自动计算并输出比表面积结果,每个样品重复测试 3 次,取平均值。

### 1.4.5 微观形貌观察

使用扫描电子显微镜观察纳米氧化锌微观形貌。将纳米氧化锌均匀分散在导电胶带上,采用离子溅射仪进行喷金处理(金靶材,溅射电流 10~20 mA、溅射时间 30~60 s),增强样品导电性。置于样品台,设置加速电压 5 kV、工作距离 8~15 mm,在 10000~50000 倍放大倍数下,观察并拍摄纳米氧化锌颗粒形态、团聚状态及颗粒尺寸,测试过程中随机选取多个视场拍摄,对颗粒形貌特征进行统计分析。

### 1.4.6 元素含量分析

利用原子吸收光谱仪测定纳米氧化锌中锌含量。采用硝酸-氢氟酸体系对纳米氧化锌进行微波消解(消解程序:升温至 160~180 °C、保持 20~30 min),消解后经赶酸处理,定容至 50~100 mL,制成待测溶液;仪器工作参数设置如下:选择 Zn 元素特征波长 213.9 nm,灯电流 3~5 mA,狭缝宽度 0.2~0.5 nm;采用标准曲线法测定锌含量,以 0、1、2、5 mg/L 和 10 mg/L 系列标准溶液建立标准曲线,计算锌含量,并取 3 次平行测定结果的平均值作为最终测定值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气泡液膜传质强化机制

#### 2.1.1 气泡均一性对传质过程的影响

转速对气液体系中气泡的尺寸与分布特征具有显著影响。通过原位光学显微镜照片(图 1)和气泡尺寸统计结果(表 1)发现,1500 r/min 时气泡直径最大、分布稀疏;随转速提升至 3000 r/min,气泡密度增大、平均直径从 100.67  $\mu\text{m}$  降至 54.31  $\mu\text{m}$ ,减小了近一半;同时气泡分布均匀性明显改善,相对标准偏差从 48.46% 降至 16.26%。此外,5 倍放大图像(图 1(d)~(f))表明,动态界面稳定作用下,气泡形态规则且不易破裂或融合。通过停留时间理论模型( $T/s = V/Q \times 60$ ,其中: $T$  为停留时间; $V=1$  L 为持液体积; $Q=600\sim 900$  mL/min 为总流量)计算可知,系统反

应时间可缩短至 67~100 s,显著低于传统间歇工艺,体现了该技术在传质效率方面的显著优势。这一现象归因于 CMIR-1 独特的气泡液膜传质强化机制:通过剪切生成 50~200  $\mu\text{m}$  微米级气泡,构建薄液膜以缩短传质距离;同时,表面活性剂(如油酸钠、PVP、PEG 等)稳定气液界面并抑制气泡聚并。二者协同作用突破传统反应器传质限制,显著增大传质面积<sup>[20]</sup>。

气泡尺寸减小和分布均一化的现象主要源于高

转速下增强的流体动力剪切作用。高湍流耗散有效抑制了气泡聚并现象以及由 Ostwald 熟化造成的晶粒长大过程;而泡罩结构的持续动态剪切进一步避免了气泡合并与尺寸分化,最终形成单分散性优良的气液体系。此外,气泡规则形态与稳定特性对传质强化起到了重要作用。动态界面的稳定作用不仅维持了气液接触面积,还降低了界面阻力并加速了界面更新,为理解微气泡行为及高效传质机制提供了直接依据。

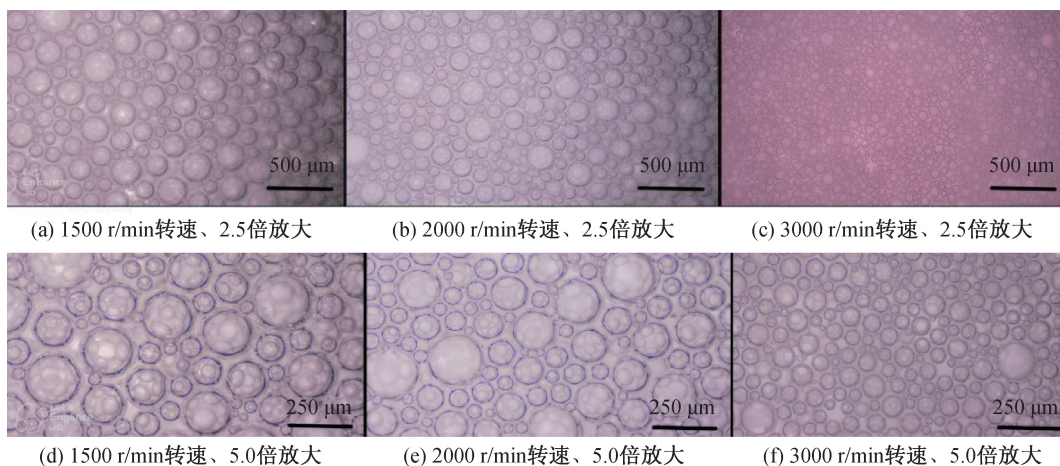


图1 反应液的原位光学显微镜照片

表1 不同转速下气泡的平均粒度和标准差

转速/( $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ )	平均粒度/ $\mu\text{m}$	标准差/%
1500	100.67	48.46
2000	99.92	46.86
3000	54.31	16.26

### 2.1.2 传质强化对纳米氧化锌均匀性的影响

气含率是评价气液分散体系稳定性和传质性能的关键指标。如图2所示:随着转速从 1500 r/min 提高至 3000 r/min,气含率从 66% 逐步上升至 78%。这一上升趋势主要归因于:微气泡上浮速率的降低:根据 Stokes 定律,气泡尺寸减小会直接降低终端上浮速度,延长其在液相中的停留时间;同时,高剪切流场有效抑制了气泡聚并,促进了气泡群动态稳定分布。上述因素共同作用显著增大了有效气液界面面积并延长传质时间,从而提高了整体传质效率,有效改善传统反应器因传质限制所造成的反应效率低下问题。从机理来看,连续式多相界面反应体系遵循“微气泡发生-多参数协同调控”的强化传质机制。通过流体剪切与界面稳定性的协同调控,实现了对气泡行为和传质过程的主动优化。这一效果通过产物性能数据得到了验证:纳米氧化锌粒径分布相对标准偏差从传统工艺的 28.00%<sup>[21]</sup> 降至 16.26%,充分证明了传质强化对提升纳米氧化

锌均匀性的关键作用。该研究为纳米材料的连续化、精准化生产提供了可靠途径。

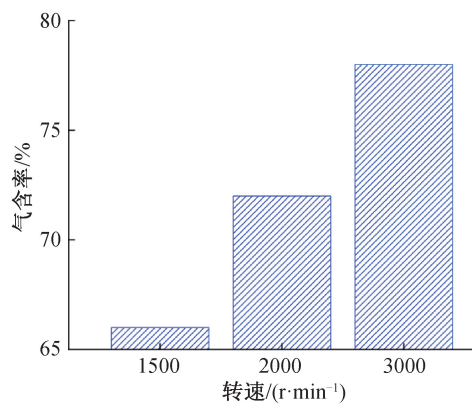


图2 不同转速下气含率的变化图

## 2.2 制备工艺参数对纳米氧化锌性能的影响

### 2.2.1 硫酸锌浓度对纳米氧化锌粒径和比表面积的调控作用

硫酸锌浓度(0.200000~1.680000 mol/L)对纳米氧化锌粒径和比表面积的影响如图3所示。图3表明,硫酸锌浓度对纳米氧化锌性能影响显著。在 0.200000~0.790000 mol/L 区间,随着硫酸锌浓度的升高,纳米氧化锌比表面积从  $(16.45 \pm 0.37) \text{m}^2/\text{g}$  增至  $(20.91 \pm 0.47) \text{m}^2/\text{g}$ ;当硫酸锌浓度大于 0.790000 mol/L 后,纳米氧化锌比表面积最低下降

至 $(10.21 \pm 0.23) \text{ m}^2/\text{g}$ ,之后略有回升;当硫酸锌浓度超过 $1.050000 \text{ mol/L}$ 后,纳米氧化锌粒径呈下降趋势。上述现象可通过晶体成核与生长动力学机理进行阐释,成核速率按式(2)计算:

$$N = A \times e^{(-B/\Delta G^2)} \quad (2)$$

其中: $N$ 为成核速率,个/ $(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ;  $A$ 为指前因子,个/ $(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ;  $B$ 为与界面能相关常数, $(\text{mol}/\text{m}^3)^2$ ;  $\Delta G$ 为体系过饱和度, $\text{mol}/\text{m}^3$ 。

由式(2)可知,硫酸锌浓度升高会直接增大 $\Delta G$ ,从而提升成核速率 $N$ 。在 $0.200000 \sim 0.790000 \text{ mol/L}$ 的低浓度区间, $\Delta G$ 随浓度增加而增大,成核速率增速明显,生成的晶核数量增多,纳米氧化锌比表面积随之上升。晶体生长速率可通过式(3)描述:

$$G = k_G \times \Delta G^n \quad (3)$$

其中: $G$ 为晶体生长速率, $\text{m/s}$ ;  $k_G$ 为速率常数, $\text{m}/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^n$ ;  $\Delta G$ 为体系过饱和度, $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  $n$ 为反应级数,无量纲。

当硫酸锌浓度大于 $0.790000 \text{ mol/L}$ 后,进一步增大 $\Delta G$ 将促使晶体生长速率 $G$ 的增速超过成核速率 $N$ 的增速。从热力学角度分析,溶质分子更倾向于在已有晶核表面沉积生长(以降低界面能),而非形成新的晶核,最终表现为纳米颗粒发生团聚粗化,比表面积显著下降。值得注意的是,当硫酸锌浓度超过 $1.050000 \text{ mol/L}$ 后,体系过饱和度的持续升高会引发二次成核效应,使得粒径呈现下降趋势,与比表面积的略升趋势形成呼应。这一现象与Li等<sup>[17]</sup>报道的浓度对ZnO晶体生长行为的影响一致,进一步证实反应物浓度是调控晶体成核与生长动力学的关键因素。综上所述,维持硫酸锌浓度 $0.790000 \text{ mol/L}$ 左右有利于获得高比表面积纳米氧化锌,而调整浓度是调控纳米氧化锌粒径的有效途径。

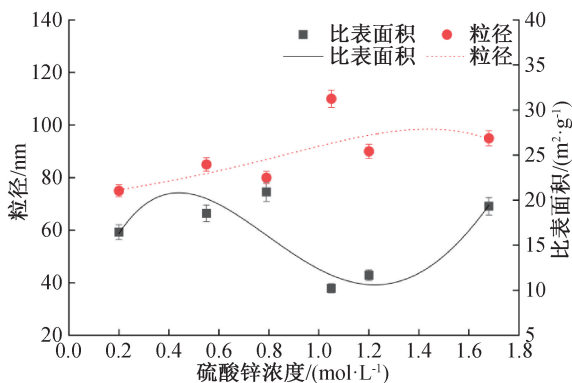


图3 纳米氧化锌粒径/比表面积随硫酸锌浓度变化趋势图

## 2.2.2 碳酸钠浓度对纳米氧化锌粒径和比表面积的影响

碳酸钠浓度( $1.190000 \sim 2.370000 \text{ mol/L}$ )对纳米氧化锌粒径和比表面积的影响如图4所示。

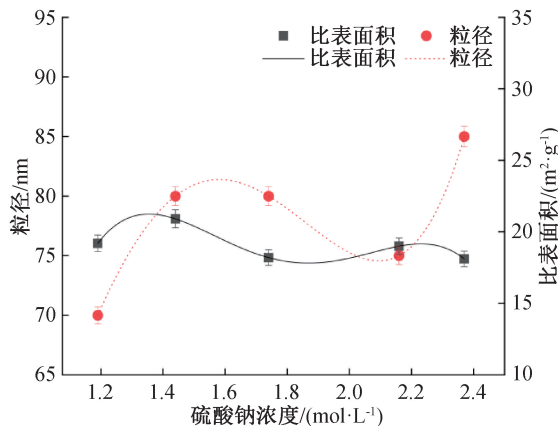


图4 纳米氧化锌粒径/比表面积随碳酸钠浓度变化趋势图

图4显示:碳酸钠浓度对纳米氧化锌比表面积影响显著,但对粒径调控作用较弱。具体表现为:比表面积随浓度变化呈现单峰分布特征,在 $1.440000 \text{ mol/L}$ 时达到峰值 $(20.91 \pm 0.47) \text{ m}^2/\text{g}$ ;而粒径则保持相对稳定。该现象可结合Debye-Hückel理论解释:随碳酸钠浓度升高溶液离子强度( $I$ )增大, $\text{Zn}^{2+}$ 的活度因子( $\gamma$ )相应降低。这一效应对成核过程产生双重影响:低浓度区间离子强度小、 $\text{Zn}^{2+}$ 活度因子高,提供了充足的成核驱动力,促进晶核大量生成,使比表面积持续上升;超过特定阈值后离子强度增大, $\text{Zn}^{2+}$ 活度因子相应降低,成核速率减缓并伴随颗粒轻微团聚,比表面积也随之回落。本文条件下碳酸钠浓度并非纳米氧化锌粒径的主控因素,这与Wang等<sup>[16]</sup>提出的“沉淀剂浓度适度区间内对粒径影响较小”结论一致。其原因在于:碳酸钠主要作为碱性沉淀剂提供成核所需的pH值环境,不直接参与氧化锌晶格的构建过程。综上所述,实际应用中可根据纳米氧化锌比表面积需求选择碳酸钠浓度,而粒径则在该浓度范围内保持相对稳定。本文从成核环境调控的角度,为纳米氧化锌合成中沉淀剂浓度的影响机制提供了实验依据。

## 2.2.3 表面活性剂类型对纳米氧化锌分散性及形貌的影响

表面活性剂对纳米氧化锌分散性的影响如图5和图6所示。从图5和图6可以看出:单一使用油酸钠时,所制备的纳米氧化锌为球形形貌(图5(a)),平均粒径约为 $83 \text{ nm}$ ,且存在明显团聚和粒径

分布不均匀(图 6(a))现象;而采用油酸钠、PVP 与 PEG 复合表面活性剂时(图 5(b)),产物仍保持球形形貌,且粒径大幅降至约 35 nm,粒径分布范围收窄至 5~50 nm,分散性得到显著改善(图 6(b))。以上现象归因于:油酸钠作为阴离子表面活性剂,仅能通过降低溶液表面张力促进颗粒分散,无法有效阻

止颗粒二次团聚;而非离子型表面活性剂 PVP 和 PEG 可在颗粒表面形成空间位阻保护层,与油酸钠的电性斥力产生协同效应,有效抑制团聚。这与 Berton 等<sup>[22]</sup>提出的复合表面活性剂协同稳定机制一致,表明表面活性剂的复配使用可实现对纳米颗粒形貌和分散性的精确调控。

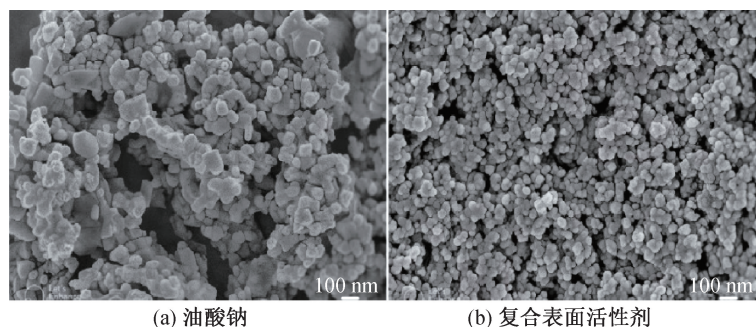


图 5 不同表面活性剂制备的纳米氧化锌的 SEM 图谱

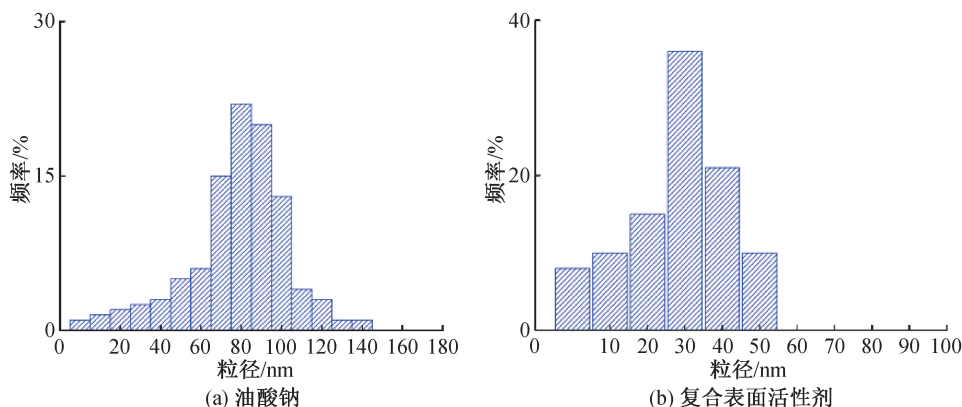


图 6 不同表面活性剂制备的纳米氧化锌的粒径分布曲线

#### 2.2.4 焙烧温度对纳米氧化锌锌含量和比表面积的影响

焙烧温度(400~800 °C)对纳米氧化锌锌含量和比表面积的影响如图 7 所示。从图 7 可以看出:焙烧温度对纳米氧化锌锌含量与比表面积影响显著。具体表现为:a)在锌含量方面,随着温度从 400 °C 升至 600 °C,纳米氧化锌锌含量由(81.34 ± 0.43)%提升至(97.64 ± 0.52)%,当温度超过 600 °C 后锌含量出现下降。该现象出现原因如下:温度从 400 °C 升至 600 °C 时,前驱体碳酸锌中残留的有机组分(如未完全分解的碳酸盐、表面活性剂)进一步热分解并挥发,推动锌含量提升;温度超过 600 °C 后,氧化锌发生部分升华且晶格形成氧空位等缺陷,使得实际化学组成偏离理论计量比,进而降低了锌含量。b)在比表面积方面,随着温度从 400 °C 升至 600 °C,纳米氧化锌的比表面积从(60.83 ±

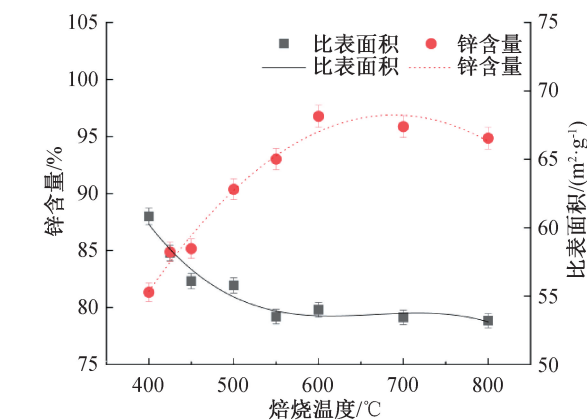


图 7 纳米氧化锌锌含量/比表面积随焙烧温度变化趋势图 1.36) $\text{m}^2/\text{g}$  降至(54.01 ± 1.23) $\text{m}^2/\text{g}$ 。这一变化归因于高温条件下原子迁移能力的增强,加速了晶界移动和颗粒烧结,从而引发颗粒粗化与孔隙率下降,最终表现为比表面积的减小。该结果与苏小莉等<sup>[23]</sup>关于焙烧温度对纳米氧化锌锌含量影响规律

的研究一致。此外,研究表明,焙烧温度对纳米氧化锌含量与比表面积的影响存在相互制约关系。在实际应用中,需结合具体需求平衡二者关系,选择适宜的焙烧温度以获得最佳性能。

## 2.3 产业化验证

### 2.3.1 产业化工艺路线

兰石中科已建成产能为 1000 t/年的纳米氧化锌中试生产线(简称“中试线”),其工艺流程如图 8 所示。

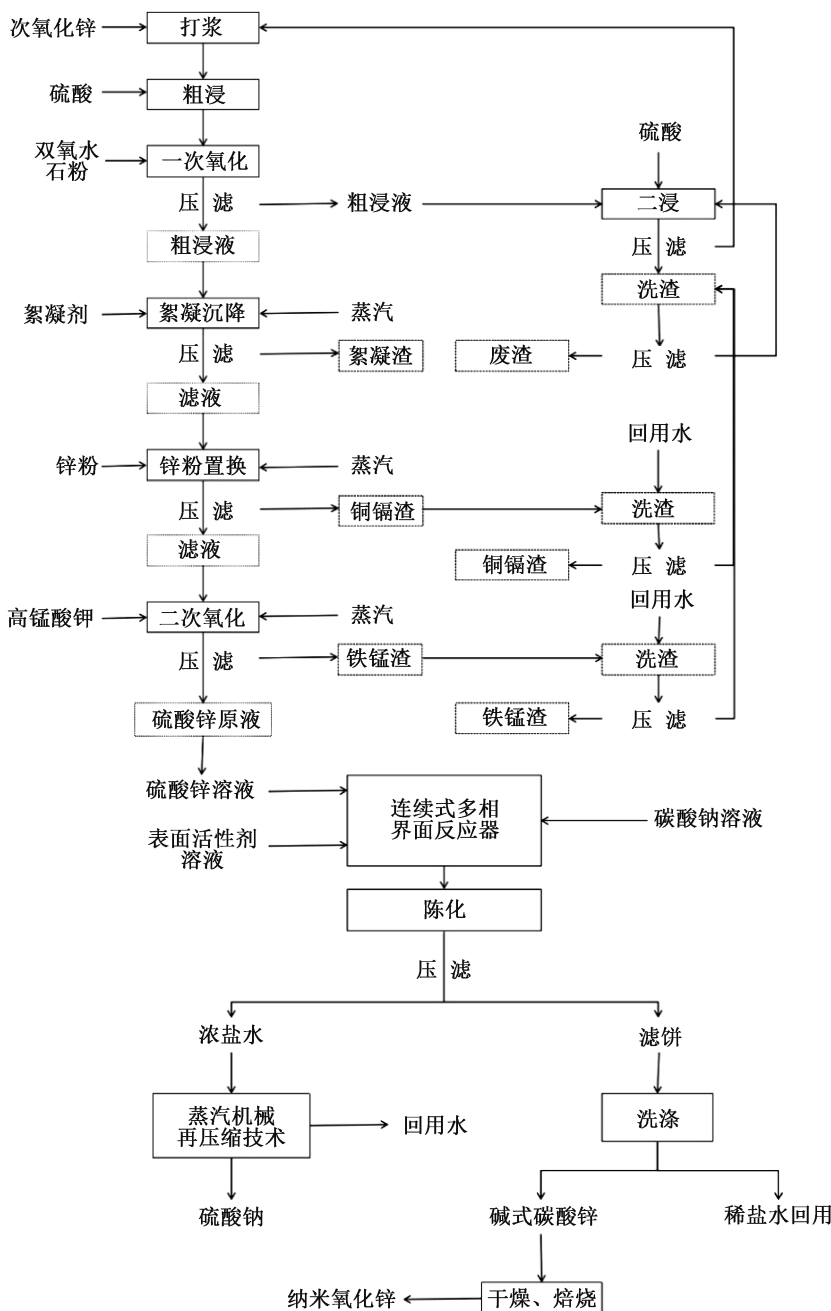


图 8 连续式多相界面反应器制备纳米氧化锌工艺流程图

以次氧化锌和硫酸为原料,经粗浸后,依次进行一次氧化(加入双氧水、石粉并调节 pH 值)、絮凝沉降及压滤,实现固液分离;滤液再经锌粉置换和二次氧化及深度净化,得到纯净硫酸锌原液。在合成工序中将硫酸锌溶液、表面活性剂溶液和碳酸钠溶液通过并流方式进入多相界面反应器进行沉淀反应;所得浆

料经陈化、压滤得前驱体滤饼,再经洗涤、干燥、焙烧后获得纳米氧化锌产品。该工艺集成了烟气回收系统,能集中处理焙烧废气,整体实现副产物资源化与清洁生产。该工艺通过高效的流程设计,实现了副产物的资源化利用与废气治理,保障了生产过程的高效性与环境友好性。

### 2.3.2 产业化产品关键质量参数

基于大量实验室研究及多轮重复性验证实验,兰石中科中试线实现了合格产品的稳定制备。纳米氧化锌 XRD 图谱(图 9)显示,其衍射峰与标准卡片 JCPDS No. 36-1451 (ZnO, 六方纤锌矿结构)完全匹配,无杂质峰(如  $Zn(OH)_2$ 、 $Na_2SO_4$ ),证明纳米氧化锌为高锌含量、单一物相 ZnO。进一步依据《纳米氧化锌》(GB/T 19589—2004)国家标准,对中试线产品进行系统性抽样检测,严格按照标准规定的检测方法与操作流程进行测试,结果见表 2。由表 2 数据可知,纳米氧化锌各项指标均符合国家标准要求。以上结果不仅验证了连续式多相界面反应器在纳米氧化锌合成中的可靠性与稳定性,也说明所生产的纳米氧化锌在锌含量与晶体结构方面均达到预期,且具备了产业化应用的基本条件。

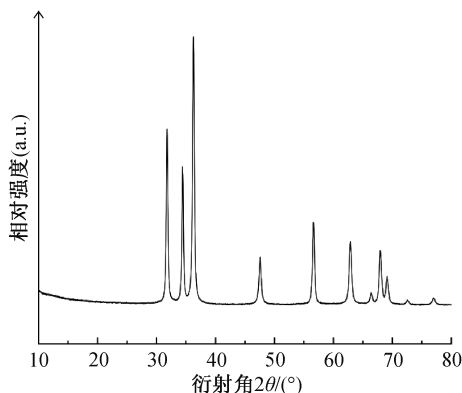


图 9 纳米氧化锌 XRD 图

### 2.3.3 “三废”减量化处理

中试生产线建立了完善的三废综合治理体系(见表 3)。该体系年运行成本 150 万元,通过资源回收创效 200 万元,年减排 COD 50 t、重金属 0.5 t,兼具环境与经济效益,为纳米材料绿色生产提供了示范方案。

表 3 兰石中科环境治理及效益情况表

治理类别	核心工艺/处置方式	关键指标	效益表现
废水处理	化学沉淀-物理过滤-离子交换(含 pH 值调控、絮凝剂优化)	锌离子去除率 >99%,出水 COD <50 mg/L (达到国家一级排放标准)	年减排 COD 50 t、重金属 0.5 t;实现废水达标排放
废气治理	布袋除尘-活性炭吸附-催化燃烧	颗粒物去除效率 99.5%; $SO_2 < 50 \text{ mg/m}^3$ , $NO_x < 100 \text{ mg/m}^3$ ;余热回收率 30%	废气污染物高效去除,同步回收余热;降低能源损耗
固废处置	含锌废渣浸出提纯+危废规范化处置	锌回收率 85%,危废处置率 100%	锌回收创效 200 万元;固废无害化处置,避免二次污染

表 4 中试连续生产锌源利用率统计

时间	总投锌量/kg	产品含锌总量/kg	锌源利用率/%
第一个月	6850	6678	97.5
第二个月	7120	6962	97.8
第三个月	7350	7226	98.3

表 2 中试线纳米氧化锌检测数据

序号	检验项目	检测结果	参考指标
1	氧化锌(ZnO)质量分数/%	97.64	≥95.0
2	电镜平均粒径/nm	35.00	≤100
3	XRD 线宽比法平均晶粒/nm	17.00	≤100
4	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	40.90	≥35
5	团聚指数	13	≤100
6	铅(Pb)质量分数/%	<0.001	≤0.03
7	锰(Mn)质量分数/%	<0.001	≤0.005
8	铜(Cu)质量分数/%	<0.0005	≤0.003
9	镉(Cd)质量分数/%	<0.001	
10	105 °C 挥发物/%	0.34	≤0.7
11	水溶物/%	0.62	≤0.7
12	盐酸不溶物/%	0.047	≤0.05
13	灼烧减量/%	2.63	≤4

注:检测标准为《纳米氧化锌》(GB/T 19589—2004)。

为进一步量化工艺对锌资源的利用效率,对 1000 t/年中试线的锌源实际利用率进行了系统核算,以工业级硫酸锌原液为原料(Zn 含量为 35%),年投入量为 2285 t,最终产出纳米氧化锌产品 1000 t/年,以氧化锌计锌含量 97.64%,对应 Zn 含量为 78.45%。根据式(4)计算锌源利用率:

$$\eta/\% = \frac{m_p \times \omega_p}{m_f \times \omega_f} \times 100 \quad (4)$$

其中: $\eta$  为锌源利用率; $m_p$  为纳米氧化锌年产量,1000 t; $\omega_p$  为纳米氧化锌中锌元素的质量分数,78.45%; $m_f$  为硫酸锌原料年投入量,2285 t; $\omega_f$  为原料中锌元素的质量分数,35%。锌源实际利用率=(总锌回收量/原料总含锌量)×100%=784.5/(2285×35%)×100%=98.1%。

为验证锌源利用率的长期稳定性,对中试线进行了为期 3 个月的连续生产跟踪。各月数据如表 4 所示。

结果显示,锌源利用率波动范围控制在 97.5%~98.3%,未因设备运行或原料批次变化出现大幅下降,证明该工艺可实现对锌源的高效、稳定利用,有效降低了资源浪费与固废产生量,符合绿色制造发展需求。

### 3 结论

本文通过连续式多相界面反应技术,系统优化了纳米氧化锌的制备工艺,为传统制备方法中反应效率低、产品均匀性差等问题提供了有效的工艺优化方案。主要结论如下:

a) 与传统间歇式工艺相比,该工艺将反应时间从数小时缩短至 67~100 s;同时,所得纳米氧化锌的粒径分布均匀性得到改善,其标准偏差由 28.00%降至 16.26%。

b) 1000 t/年中试线纳米氧化锌锌含量(97.64±0.52)%、重金属含量远低于国标,“三废”处理实现了锌回收率 85%、COD 减排 50 t/年,兼具经济效益与环保效益。

本文提出了一种兼具高效性、稳定性与绿色特征的产业化技术方案,为金属氧化物纳米材料的连续化制备提供了普适性理论与工程实践参考。

#### 参考文献:

- [1] 吕康乐,宋俊密. 纳米 ZnO 的温和液相法制备及其光催化性能[J]. 兰州理工大学学报, 2022, 48(4): 25-29.
- [2] 李红英,姚成立,刘竹文,等. 合成方法对氧化锌形貌及光催化性能影响的研究[J]. 黑龙江工业学院学报(综合版), 2022, 22(5): 82-86.
- [3] 郭又晟,陈延明,王立岩,等. 不同尺寸纳米氧化锌的制备及其抗菌性能研究[J]. 化学研究与应用, 2024, 36(1): 118-127.
- [4] 付新,何金芳. 表面活性剂对 ZnO 形貌及光催化性能的影响[J]. 化工新型材料, 2020, 48(2): 208-210,214.
- [5] Qi K Z, Cheng B, Yu J G, et al. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 727: 792-820.
- [6] 曹刘奇,王黎明,徐丽慧,等. 球形纳米氧化锌的制备及应用研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(4): 47-51.
- [7] 来辉斌,宫源,杨卓,等. 两步化学沉淀法制备纳米氧化锌[J]. 当代化工研究, 2025(3): 191-193.

- [8] 江梓键,刘雨昂,宗毅健,等. 微乳液法制备纳米氧化锌及其光催化性能探究[J]. 大学化学, 2024, 39(5): 266-273.
- [9] 杜庆波,方迎春,谢小雪,等. 溶剂热法制备氧化锌微纳米材料及性能研究[J]. 黑龙江工业学院学报(综合版), 2023, 23(5): 101-106.
- [10] 张伊晗,李坤,王璐,等. 纳米氧化锌的应用研究进展[J]. 当代化工研究, 2018(6): 97-98.
- [11] 程振宇,孟浩楠,朱亚楠,等. 氧化锌纳米材料制备方法研究进展[J]. 化工新型材料, 2026, 54(1): 219-222,227.
- [12] 徐素鹏. 国内液相均匀沉淀法制备纳米氧化锌研究进展[J]. 山东化工, 2020, 49(19): 42-45.
- [13] 关东石,司徒. 微纳尺度流动与界面流动专题序[J]. 力学学报, 2024, 56(5): 1211-1213.
- [14] 张家康,张月成,赵继全. 微通道反应器中精细化学品合成危险工艺研究进展[J]. 精细化工, 2023, 40(4): 728-740.
- [15] Suryawanshi P L, Gumfekar S P, Bhanvase B A, et al. A review on microreactors: reactor fabrication, design, and cutting-edge applications[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 189: 431-448.
- [16] Wang L, Chen R, Yang S, et al. Sol-gel synthesis of ZnO nanoparticles: process optimization and particle size distribution analysis[J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 11245-11251.
- [17] Li H, Smith D J, Zhou W, et al. Agglomeration control in wet-chemical synthesis of ZnO nanocrystals[J]. Advanced Powder Technology, 2019, 30(2): 328-337.
- [18] 杨卓,李春雷,张鑫,等. 纳米氧化锌液相法制备技术进展[J]. 无机盐工业, 2024, 56(3): 1-11.
- [19] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积: GB/T 19587—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [20] 胡恬睿,郑亮,廖海龙,等. 微纳尺度气液界面的传质行为研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2025, 41(1): 1-13.
- [21] 张家彬,邵伟平,赵国阳,等. 纳米 ZnO 的制备及应用研究[J]. 光学与光电技术, 2025, 23(3): 127-135.
- [22] Berton M, Sheehan K, Adamo A, et al. Disposable cartridge concept for the on-demand synthesis of turbo Grignards, Knochel-Hauser amides, and magnesium alkoxides[J]. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2020, 16: 1343-1356.
- [23] 苏小莉,徐素鹏,蔡天聪,等. 焙烧温度对纳米氧化锌纯度的影响及其机理探讨[J]. 无机盐工业, 2018, 50(7): 44-47.

### 团队介绍

王旭生学术团队聚焦面向新能源的纳米材料开发与应用研究,包括电/光分解水制氢、光催化氧气还原、光催化二氧化碳还原、光催化环境重整等。王旭生,浙江理工大学特聘教授,硕士生导师。2019年6月于中国科学院福建物质结构研究所博士毕业(日本国立物质材料研究所联合培养)。2019年7月至2021年6月在暨南大学和日本国立物质材料研究所开展博士后研究。2021年7月加入浙江理工大学材料科学与工程学院,从事教学与科研工作。已主持国家自然科学基金、省自然科学基金、中国博士后科学基金等多项基金,在国内外期刊如 *Chem. Soc. Rev.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Adv. Func. Mater.*, *Appl. Catal.*, *B Environ.* 等发表论文 100 余篇,总被引 6000 余次, H 因子 34。入选斯坦福全球前 2% 顶尖科学家“年度影响力榜单”(2023—2025),担任 *Chinese Journal of Structural Chemistry*、*Carbon Neutralization*、*EcoEnergy* 等期刊青年编委, *Advanced Powder Materials*、*Nanomaterials* 等期刊客座编辑,获浙江理工大学先进工作者(2023)、浙江理工大学科技贡献奖(2023)、浙江理工大学材料学院“我心目中的好老师”(2022)、广东省百名博士博士后创新人物(2020)、*Catalysis Science & Technology* 杂志杰出审稿人(2020)、广东省青年优秀科研人才国际培养计划博士后项目奖学金(2019)等。

(责任编辑:张会巍)