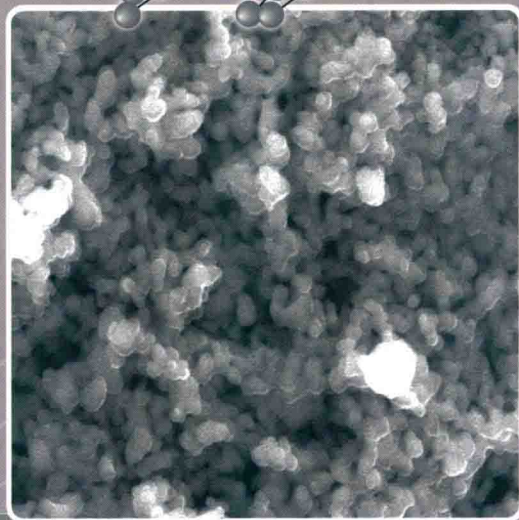
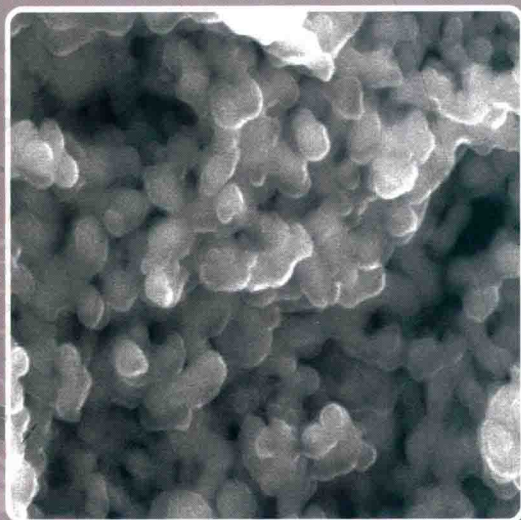
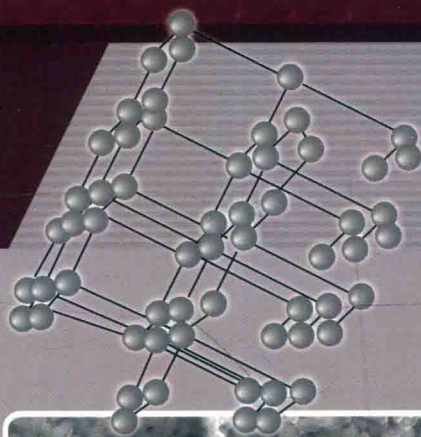


FENTI ZHIBEI YUANLI  
YU JISHU

# 粉体制备原理

## 与技术

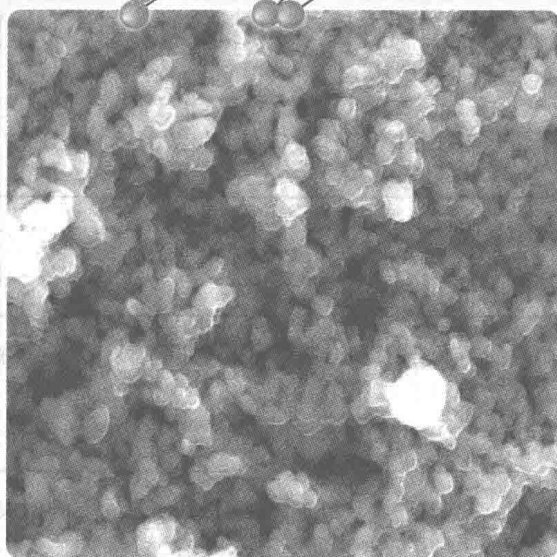
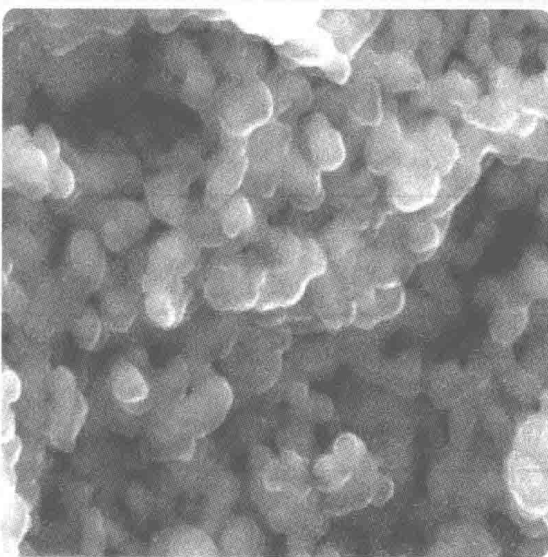
姜奉华 陶珍东 编著



FENTI ZHIBEI YUANLI  
YU JISHU

# 粉体制备原理 与技术

姜奉华 陶珍东 编著



化学工业出版社

· 北京 ·



随着新材料产业的迅速发展，对粉体制备技术提出了越来越高的要求。掌握好粉体制备原理与技术对开发和生产各种新型粉体材料具有非常重要的意义。

本书以粉体制备新原理、新技术为基础，全面、详细介绍了机械粉碎法制备粉体原理和技术，气流粉碎法制备超细粉体原理和技术，合成法制备超细粉体原理和技术，粉体分散原理和技术，粉体表面改性原理和技术等内容。本书还重点介绍了其他内容，包括粉体的基本概念；粉体制备技术发展简史；粉体的特性（粉体的几何性能、粉体的物理性能、粉体的机械力化学性能）等。

全书力求体现粉体制备新理论与新技术，强调内容的系统性、完整性、实用性。本书既可供粉体材料、粉体工程、无机非金属材料以及化工、建材等相关行业工程技术人员、科研人员阅读和参考，也可作为大专院校有关专业的教学参考书或教材。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

粉体制备原理与技术/姜奉华, 陶珍东编著. —北京:  
化学工业出版社, 2018. 4

ISBN 978-7-122-31551-9

I. ①粉… II. ①姜…②陶… III. ①粉末法  
IV. ①TB44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 037214 号

责任编辑: 朱 彤  
责任校对: 王 静

文字编辑: 李 玥  
装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 装: 河北鹏润印刷有限公司  
787mm×1092mm 1/16 印张 12 字数 304 千字 2019 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷



购书咨询: 010-64518888 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 59.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

## Preface

粉体材料广泛应用于建筑材料、陶瓷材料、制墨和印染、冶金工业、物理、化学、橡胶工业、造纸、生物制药、军事、电子工业等，给这些行业的发展带来了新的机遇，因此粉体材料的制备技术越来越受到人们的重视，显示了它的重要性。

粉体制备原理与技术作为一门跨学科、跨行业的综合性学科，与材料科学与工程的发展密切相关。随着材料工业的不断发展，对粉体制备技术提出了越来越高的要求。本书以粉体制备方法为基础，全面、详细介绍了机械粉碎法制备粉体原理和技术，气流粉碎法制备超细粉体原理和技术，合成法制备超细粉体原理和技术（包括液相合成法、气相合成法、固相合成法），粉体分散原理和技术（包括分散剂的种类及其作用，粉体的分散方法），粉体表面改性原理和技术（包括粉体的表面改性剂，粉体的表面改性方法、工艺、设备）等内容。本书还重点介绍了其他内容，包括粉体的基本概念；粉体制备技术发展简史；粉体的特性（粉体的几何性能、粉体的物理性能、粉体的机械力化学性能）等。全书力求体现粉体制备新理论与新技术，强调内容的系统性、完整性、实用性。本书可作为广大粉体技术人员和研究人员的参考用书，也可作为粉体材料科学与工程专业的教学参考书或教材。

本书在撰写过程中得到了笔者所在单位的大力支持，他们为本书的编写提出了很多很好的建议，付出了辛勤劳动。本书编写分工如下：第1~5章由姜奉华编写；第6~7章由陶珍东编写。本书由姜奉华负责统稿，由陶珍东和王介强负责审阅。在编写过程中，青岛大学的张军教授，济南大学的曹丙强教授、王介强教授、郑少华教授等提供了一些有益的资料和建议，在此一并表示衷心感谢。

由于水平有限，书中难免存在疏漏和不妥之处，恳请读者批评指正。

编著者  
2018年6月

# 目录

## Contents

## 第 1 章 概述

1

- 1.1 ▶ 粉体的基本概念 ..... 1
  - 1.1.1 粉体的尺寸 ..... 1
  - 1.1.2 粉体的形态 ..... 2
- 1.2 ▶ 粉体制备技术发展简史 ..... 2
  - 1.2.1 古代粉体制备工具 ..... 2
  - 1.2.2 古代粉体制备与应用技术 ..... 4
  - 1.2.3 现代粉体制备技术与设备 ..... 6
  - 1.2.4 现代粉体用途与应用领域 ..... 10
  - 1.2.5 纳米粉体用途与应用领域 ..... 10

## 第 2 章 粉体的特性

13

- 2.1 ▶ 粉体的几何性能 ..... 13
  - 2.1.1 单颗粒粒径大小的表示方法 ..... 13
  - 2.1.2 颗粒形状 ..... 15
  - 2.1.3 颗粒群的平均粒径 ..... 16
  - 2.1.4 颗粒群的粒度分布 ..... 17
- 2.2 ▶ 粉体的物理性能 ..... 21
  - 2.2.1 粉体的容积密度与填充率 ..... 21
  - 2.2.2 粉体的尺寸效应 ..... 21
  - 2.2.3 表面与界面效应 ..... 22
  - 2.2.4 宏观量子隧道效应 ..... 22
  - 2.2.5 介电限域效应 ..... 22
- 2.3 ▶ 粉体的机械力化学性能 ..... 23
  - 2.3.1 概述 ..... 23
  - 2.3.2 粉碎机械力化学作用机理 ..... 23

3.1	▶ 概述 .....	27
3.1.1	粉碎的基本概念 .....	27
3.1.2	材料的粉碎机理 .....	28
3.1.3	粉碎方式及粉碎模型 .....	29
3.1.4	破碎机械设备简介 .....	31
3.2	▶ 球磨法制备粉体的原理和技术 .....	32
3.2.1	概述 .....	32
3.2.2	球磨机 .....	33
3.2.3	自磨机 .....	39
3.2.4	附属机械设备——分级设备 .....	40
3.2.5	球磨法制备粉体的工艺流程 .....	41
3.2.6	工业中采用球磨法制备粉体的技术实例 .....	42
3.3	▶ 辊压法制备粉体的原理和技术 .....	46
3.3.1	主机设备——高压辊式磨机 .....	47
3.3.2	附属设备 .....	50
3.3.3	辊压法制备粉体的工艺流程 .....	52
3.4	▶ 立磨制备粉体的原理和技术 .....	55
3.4.1	立磨的历史及发展现状 .....	55
3.4.2	主机设备——立磨 .....	56
3.4.3	立磨制备粉体技术应用 .....	68
3.5	▶ 振动磨制备粉体的原理和技术 .....	72
3.5.1	概述 .....	72
3.5.2	主要设备介绍 .....	74
3.5.3	振动磨制粉操作方法 .....	76
3.6	▶ 搅拌磨法制备粉体技术 .....	77
3.6.1	主要设备介绍 .....	78
3.6.2	搅拌磨制备粉体工艺与技术 .....	81
3.7	▶ 行星磨法制备粉体技术 .....	82
3.7.1	概述 .....	82
3.7.2	行星式球磨机设备介绍 .....	82
3.7.3	行星式球磨机制备粉料的方法 .....	84

4.1	▶ 主机设备 .....	87
4.1.1	设备类型与工作原理 .....	87
4.1.2	对喷式气流磨 .....	87
4.1.3	扁平式气流磨 .....	89

4.1.4	循环管式气流磨	91
4.1.5	靶式气流磨	91
4.1.6	流化床式气流磨	92
4.2	▶ 气流磨制备粉体技术与应用	94

## 第5章 合成法制备超细粉体原理和技术 97

5.1	▶ 概述	97
5.2	▶ 液相合成法	97
5.2.1	沉淀法	98
5.2.2	水解法	101
5.2.3	水热法	106
5.2.4	溶胶-凝胶(sol-gel)法	109
5.2.5	微乳液法	111
5.2.6	冷冻干燥法	112
5.2.7	喷雾法	113
5.3	▶ 气相合成法	114
5.3.1	气相中蒸发法	114
5.3.2	化学气相法	120
5.4	▶ 固相合成法	123
5.4.1	草酸盐热分解法	123
5.4.2	固相反应法	124

## 第6章 粉体分散原理和技术 126

6.1	▶ 概述	126
6.2	▶ 粉体分散的定义	127
6.3	▶ 超细粉体分散性的评价	128
6.4	▶ 粉体的分散机理	128
6.4.1	粉体的团聚	128
6.4.2	分散机理	129
6.5	▶ 分散剂的种类及其作用	132
6.5.1	分散介质的选择原则	132
6.5.2	分散剂的选用原则	132
6.5.3	无机分散剂	133
6.5.4	有机小分子分散剂	133
6.5.5	超分散剂	134
6.6	▶ 粉体的分散方法	135
6.6.1	物理分散法	135
6.6.2	化学分散法	137

7.1	▶ 概述	141
7.1.1	粉体表面改性的目的	141
7.1.2	粉体表面改性的研究内容	143
7.1.3	粉体表面改性技术的发展趋势	143
7.2	▶ 粉体的表面改性剂	145
7.2.1	偶联剂	145
7.2.2	表面活性剂	152
7.2.3	有机硅	154
7.2.4	不饱和有机酸及有机低聚物	155
7.2.5	超分散剂	156
7.2.6	水溶性高分子	158
7.2.7	无机表面改性剂	162
7.3	▶ 粉体的表面改性方法	162
7.3.1	物理涂覆	162
7.3.2	化学包覆	163
7.3.3	沉积改性	166
7.3.4	机械力化学改性	167
7.3.5	微胶囊改性	168
7.3.6	高能表面改性	169
7.4	▶ 粉体表面改性工艺	169
7.4.1	干法工艺	169
7.4.2	湿法工艺	169
7.4.3	复合工艺	171
7.5	▶ 表面改性设备	171
7.5.1	干法表面改性设备	172
7.5.2	湿法表面改性设备	177



# 第 1 章

## 概 述

粉体是指在常态下以较细的粉粒状态存在的物料。具体来说，粉体是由大量的固体颗粒及其相互之间的空隙所构成的集合体，如食品中的面粉、豆浆粉、奶粉、咖啡、大米、小麦、大豆、食盐；自然界的河沙、土壤、尘埃、沙尘暴；工业产品的火药、水泥、颜料、药品、化肥等，这些物质按照该学科的分类都属于粉体。它们的共同特征是：比表面积比较大，由许多大小不同的颗粒状物质所组成，颗粒与颗粒之间存在空隙。

### 1.1 粉体的基本概念

#### 1.1.1 粉体的尺寸

根据颗粒尺寸的大小，常区分为一般颗粒（particle）、微米颗粒（microparticle）、亚微米颗粒（sub-microparticle）、超微颗粒（ultramicroparticle）、纳米颗粒（nanoparticle）等。这些术语之间有一定区别，目前正在建立相应的标准进行界定。通常作为粉体学研究的对象，颗粒的尺寸为  $10^{-6} \sim 10^{-3}$  m；而纳米材料研究的对象，颗粒的尺寸是  $10^{-9} \sim 10^{-7}$  m。

随着科学技术不断发展，颗粒的制备技术不断地从毫米走入微米，从微米走入纳米。即使还不知道颗粒微细化的终点到哪里，但确实在不断逼近分子水平。20 世纪 90 年代初，化学家关注的由 60 个碳原子组成的 32 面体的原子群等，一方面是分子簇，另一方面可以看到呈现具有粉体颗粒特性的状态。可以说人类的操作能力已进入分子和颗粒连续的时代。

广义上说，颗粒不仅限于固体颗粒，还有液体颗粒、气体颗粒。如空气中分散的水滴（雾、云），液体中分散的液滴（乳状液），液体中分散的气泡（泡沫），固体中分散的气孔等都可视为颗粒，它们都是“颗粒学”的研究对象。

从颗粒存在形式上来区分，颗粒有单颗粒和由单颗粒聚集而成的团聚颗粒，单颗粒的性质取决于构成颗粒的原子和分子种类及其结晶或结合状态，这种结合状态取决于物质生成的反应条件或生成过程。从化学组成来分，颗粒有同一物质组成的单质颗粒和多种物质组成的多质颗粒。多质颗粒又分为由多个多种单质微颗粒组成的非均质复合颗粒和多种物质固溶在一起的均质复合颗粒。从性能的关联度来考虑，原子、分子的相互作用决定了单颗粒与单颗粒之间的相互作用，决定了团聚颗粒或复合颗粒的特性；团聚与复合颗粒的集合决定了粉体

的宏观特性，粉体的宏观特性又会影其加工处理过程和产品的品质。

如上所述的物质既有像面粉那样的粉末，也有像大豆那样的颗粒物。那么，粉体的尺寸有没有一个尺寸界限呢？有人认为：小于  $1000\mu\text{m}$  的颗粒物为粉体，也有人以  $100\mu\text{m}$  为界，但到目前为止并没有形成共识。按照 Allen 和 Heywood 等人的观点：粉体没有确切的上限尺寸，但其尺寸相对于周围的空间而言应足够小。粉体是一个由多尺寸颗粒组成的集合体，只要这个集合体具备了粉体所具有的性质，其尺寸的界限并不重要。所以，尽管没有确切的上限尺寸，但并不影响人们对其性质的研究。

### 1.1.2 粉体的形态

粉体既具有固体的性质，也具有液体的性质，有时也具有气体的性质。对于它的固体性质，因为不管颗粒尺寸多么小，它终究是具有一定体积及一定形状的固体物质；至于其具有的液体性质，需要具备一定的条件，即粉体和某种流体形成一个两相体系，此时的两相流就具有了液体的性质，即这个两相流虽具有一定的体积，但其形状却取决于容器的形状，譬如自然界中的泥石流。如果这个两相流中的流体是气体的话，这个两相流中的粉体体积相对较小、粉体颗粒尺寸也比较小；或者说粉体弥散于气体介质中，此时的粉体就具有了气体性质，即这个两相流既没有一定的体积也没有一定的形状；而粉体随风飘荡，沙尘暴就是非常典型的一例。所以，有人把粉体说成是有别于气、液、固之外的第四态。由于粉体在形态上的特殊性，使之表现出一些与常规认识不同的奇异特性，如粮仓效应、巴西果效应、加压膨胀特性、崩塌现象、振动产生规则斑图现象、小尺寸效应等。

如果构成粉体的所有颗粒的尺寸和形状均相同，则称这种粉体为单分散粉体。在自然界中，单分散粉体尤其是超微单分散粉体极为罕见，目前只有用化学人工合成的方法可以制造出近似的单分散粉体。迄今为止，还没有利用机械的方法制造出单分散粉体的报道。大多数粉体都是由参差不齐的不同大小的颗粒所组成，而且形状也各异，这种粉体称为多分散粉体。

## 1.2 粉体制备技术发展简史

粉体一词最早出现于 20 世纪 50 年代初期，而粉体的应用历史则可追溯到新石器时代。史前人类已经懂得将植物的种子制成粉末食用。古代仕女用的化妆品也不乏脂粉一类的粉制品。粉体从古至今一直与人类的生产和生活有着十分紧密的关系，对粉体的认识、制备和应用已有几千年的历史。从食用的面粉到建筑材料、陶瓷原料、油墨、染料、涂料、医药等，粉体已广泛应用于人们的生产和生活中，其制备技术也随着科学技术的发展发生了巨大变化。

### 1.2.1 古代粉体制备工具

甘肃省大地湾遗址出土大量彩陶的同时，出土了沾有颜料的石斧，由此推测，先民们开始用石斧粉碎颜料矿物，还出土了上百件研磨石、研磨盘，可能是用于研磨彩陶颜料的成套工具。研磨石有圆形、圆锥形、椭圆柱形，均有一个光滑的研磨面，研磨盘形状多样，但都有一个凹陷的磨坑。古代逐步发展起来用于粉碎固体的石斧、石槲、石臼、石磨、石碾等石器，原材料易得，材质污染小，制造简单，使用方便，因而得以广泛应用，有些地方石臼、石磨、石碾等至今仍在使。但石器不能用于粉碎硬度大的物料。古代铜器和铁器的出现，有助于粉碎硬度较大的物料。但生产效率仍较低，粉体粒度的可控性还较差。

### 1.2.1.1 杵臼

《周易·系辞》记载：“断木为杵，掘地为臼”，其原理就是以木、土撞击，对谷物进行加工脱壳，当然这里的“掘地为臼”，不是随便“掘地”挖个坑，而是挑选坚硬的土质，经过加工处理，方能为“臼”。随着农业生产的进一步发展，粮食产量有所提高，生产力也随之不断进步，木杵土臼这种粮食加工工具，已经不适应人类生活发展的需要，因此，一种较为先进的粮食加工工具石杵臼应运而生。

在不断的生活实践和实际探索中，人们对杵臼的认识越来越深刻，在制作杵臼的选材上，已经从“掘地为臼”逐步发展到用石、铁、铜、玉等质料为臼，在加工方法上，已经由手持石杵撞击加工，改进为利用杠杆原理的脚踏石杵臼加工方法。

### 1.2.1.2 碓

碓是以木、石为材料做成的舂米器具。用于去掉稻壳的脚踏驱动的倾斜的锤子，落下时砸在石臼中，去掉稻谷的皮（“因延力借身重以践碓，而利十倍。”——《新论》）。

### 1.2.1.3 石碾

石碾是我国历史悠久的传统农业生产工具，用于使谷物等破碎、去皮或使场地、道路等变平，北方大部分地区麦黍等粮食脱壳、去皮时使用石碾子。碾子由碾台、碾盘、碾辊和碾架等组成。碾盘中心设竖轴，连接碾架，架中装碾辊，多由人推或畜拉、水力使石质碾盘进行圆周运动，依靠碾盘的重力对收获的颗粒状粮食进行破碎去壳等初步加工，通过碾辊在碾盘上的周转达到碾轧脱壳的目的。该生产工具是我国劳动人民在几千年的农业生产过程中逐步发展和完善的一种重要生产工具，至今在许多农村地区仍有使用。

### 1.2.1.4 石磨

石磨最初叫硃，汉代改称为磨。磨有人力的、畜力的和水力的。用水力作为动力的磨，大约发明于晋代。水磨的动力部分是一个卧式水轮，在轮的立轴上安装磨的上扇，流水冲动水轮带动磨转动，这种磨适合于安装在水的冲动力比较大的地方。假如水的冲动力比较小，但是水量比较大，可以安装另外一种形式的水磨。动力机械是一个立轮，在轮轴上安装一个齿轮，与磨轴下部平装的一个齿轮相衔接。水轮的转动是通过齿轮使磨转动的。这两种形式的水磨，构造比较简单，应用很广。

石磨是我国古代谷物加工中最重要的工具之一，它是社会生产力发展到一定阶段的产物。民间传说和文献记载石磨均为战国时期鲁班发明，但据考古发掘证明，早在新石器时代早期磨就已经存在。我们可将石磨的发展分为早、中、晚三个时期。

从战国到西汉为早期。这一时期的磨齿以洼坑为主流，坑的形状有长方形、圆形、三角形、枣核形等且形状多样极不规则。

从东汉到三国为中期。这一时期磨齿多样化，磨齿的形状为辐射分区斜线型，有四区型、六区型、八区型。

从西晋、隋唐至今为晚期。这一时期是石磨发展的成熟阶段，磨齿主流为八区斜线型，也有十区斜线型。石磨磨齿纯手工制作是一项专业性很强的复杂技术，其要具备合理、自然、科学的设计特征。

20世纪70年代，山西省平陆县利用当地的花岗岩资源，巧妙地将古老技术和现代化元素结合起来，创造出了用电动机驱动的石磨，具有固定和转动两部分，呈卧式结构，

固定部分是在一长方形石头的一个长侧面上开出一个与转动部分相吻合的二分之一圆柱槽，转动部分制成圆柱体，中间凿孔穿入传动轴，二分之一圆柱石槽和转动圆柱相互接触区表面刻有类似古老石磨的花纹，加上相应的遮挡传动部分形成了古新结合的产物，曾风行一时。

## 1.2.2 古代粉体制备与应用技术

### 1.2.2.1 粉体用作建筑材料

公元前 403~前 221 年的战国时代，出现用草拌黄泥浆筑墙，还用它在土墙上衬砌墙面砖。在我国建筑史上，“白灰面”很早就被淘汰，而黄泥浆和草拌黄泥浆作为胶凝材料则一直沿用到近代社会。

在公元 5 世纪的南北朝时期，出现了一种名叫“三合土”的建筑材料，它由石灰、黏土和细沙所组成。到明代，出现石灰、陶粉和碎石组成的“三合土”。在清代，除石灰、黏土和细沙组成的“三合土”外，还有石灰、炉渣和沙子组成的“三合土”。清代《宫式石桥做法》一书中对“三合土”的配备进行了说明，灰土即石灰与黄土的混合，所谓“三合土即灰土按四六掺合，石灰四成，黄土六成”。以现代人眼光看，“三合土”就是以石灰与黄土或其他火山灰质材料作为胶凝材料，以细沙、碎石和炉渣作为填料的混凝土。“三合土”与罗马的三组分砂浆，即“罗马砂浆”有许多类似之处。“三合土”自问世后一般用于地面、屋面、房基和地面垫层。“三合土”经夯实后不仅具有较高的强度，还有较好的防水性，在清代还将它用于夯筑水坝。

在欧洲大陆采用“罗马砂浆”的时候，遥远的东方古国——中国也在采用类似“罗马砂浆”的“三合土”，这是一个很有趣的历史巧合。

我国古代建筑胶凝材料发展中一个鲜明的特点是采用石灰掺有机物的胶凝材料，如“石灰-糯米”、“石灰-桐油”、“石灰-血料”、“石灰-白芨”以及“石灰-糯米-明矾”等。另外，在使用“三合土”时，掺入糯米和血料等有机物。秦代修筑长城中，采用糯米汁砌筑砖石。考古发现，南北朝时期的河南邓县的画像砖墙是用含有淀粉的胶凝材料衬砌的。

中国历史悠久，在人类文明创造过程中取得过辉煌成就，为人类进步做出了重要贡献。英国著名科学家、史学家李约瑟在《中国科学技术史》一书中写道：“在公元 3 世纪到 13 世纪之间，中国保持着西方国家所望尘莫及的科学知识水平”；“中国的那些发明和发现远远超过同时代的欧洲，特别是在 15 世纪之前更是如此”。不难看出，中国古代建筑胶凝材料发展的过程是从“白灰面”和黄泥浆起步，发展到石灰和“三合土”，进而发展到石灰掺有机物的胶凝材料。

然而，近几个世纪以来，中国的发展落后于西方，尤其是到清朝乾隆年间末期，即 18 世纪末期以后，科学技术与西方差距越来越大。中国古代建筑胶凝材料的发展，到达石灰掺有机物的胶凝材料阶段后就停滞不前。西方古代建筑胶凝材料则在“罗马砂浆”的基础上继续发展，朝着现代水泥的方向不断提高，最终发明了水泥。

### 1.2.2.2 粉体用于制造陶瓷

夹砂陶：新石器时代人们在制造陶器时，用陶土（一种黏土，含铁量一般在 3% 以上）作为原料，并掺入石英、长石等砂质粉体，以增强陶土的成型性能，降低陶坯在火烧过程中的收缩率，改善所烧出陶器的耐热急变性能，提高成品率和陶器耐用性。这种陶器称为夹砂陶。

彩绘陶：将陶器烧成后再行彩绘的陶器称为彩绘陶。所用的绘彩颜料为矿物粉体，并添

加胶质物，使颜料贴附到陶器表面。1978年，在甘肃省天水市秦安县大地湾遗址出土的大地湾文化时期的白色彩绘陶，先用淘洗过的陶土烧制成细泥，再把含有较多方解石的“料姜石”烧熟后研磨成白色颜料粉，绘在陶器表面上。在陕西省西安市的秦始皇陵出土的彩绘陶兵马俑，用朱砂、铅丹、赤铁矿、蓝铜矿、孔雀石、雌黄、白铅等矿物粉体作为颜料进行彩绘。其中，1975年发掘的秦始皇陵兵马俑一号坑中有陶俑、陶马6000余件，形同真人、真马，色彩以大红大绿为主，有朱红、枣红、玫瑰红、橘红、粉红、紫红、粉紫、深绿、粉绿、天蓝、深蓝、珠宝蓝、杏黄、土黄、粉白等10多种颜色。

**彩陶：**将陶坯先彩绘再行焙烧的陶器称为彩陶。陶坯制成后在上面彩绘，一般以赤铁矿作为红色颜料，以软锰矿作为黑色颜料。将颜料矿物砸碎，研磨成粉，加水调和成颜料浆，使用类似毛笔的工具，在陶坯表面绘制各种图案。坯体绘彩后，有的用卵石等工具反复滚压、打磨，使陶坯表面质地致密、光洁细腻并且颜料嵌入坯表，牢固地附着在坯体上，使之成为坯表的有机组成部分而不致脱落，然后装入窑，用氧化性火焰经900~1100℃焙烧，便在橙红的底色上呈现出红、褐、黑等颜色的图案，并且颜料由于发生化学变化而与陶坯融为一体。

**釉陶：**施以低温釉的陶器称为釉陶。将长石、石英、大理石、石灰等粉体掺入黏土并加水调配成釉料，涂覆于坯体表面，经一定温度焙烧而熔融，冷却后就形成一薄层玻璃态的釉。按颜色区分，有绿釉、褐釉、黄釉、黑釉等。釉提高了陶器的机械强度和热稳定性，并可防止液体渗透和气体侵蚀，釉还具有使陶器更为美观、便于洗拭、不被尘土黏染等作用。我国商代出现原始釉陶。春秋战国时期出现的铅釉陶器，以铅黄作为基本助熔剂，用Cu和Fe的化合物作为呈色剂，在氧化性气氛中焙烧，呈现出翠绿、黄褐和棕红色，釉层清澈透明，釉面光泽平滑。唐代烧制闻名于世的“唐三彩”以黄、褐、绿三色为主的绚丽多彩的彩色釉陶，先用白色黏土（经挑选、春捣、淘洗、沉淀、晾干等处理）作坯料，经1000~1100℃素烧，再用含有 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、CuO、CoO、 $\text{MnO}_2$ 等的矿物作为着色剂，用铅黄作为助熔剂配成釉料，涂覆后，经900℃釉烧而制成。在窑内釉烧时，各种金属氧化物熔融、扩散、任意流动，形成斑驳灿烂的多彩釉，有黄、绿、褐、蓝、紫、黑、白等颜色，造型有动物、器皿、人物。

**瓷器：**我国早在东汉时期就已成功烧制瓷器，是用高岭土作坯料，施釉后经1300℃高温焙烧而成，此技术比欧洲领先约1700年。所用的高岭土因最早出产于江西景德镇东乡高岭村而得名，又称瓷土、瓷石，其主要矿物为高岭石，含铁量一般在3%以下，粉体粒径小于 $2\mu\text{m}$ ，是长石类岩石经长期风化和地质作用而形成的。瓷器的釉料品种很多，其中以颜色釉为主，是在釉料中加入金属氧化物粉体颜料而成的。唐代盛行蓝釉，宋代有影青、粉青、定红、紫钧、黑釉等，明代宣德年间尤以青花瓷闻名，是以氧化钴粉作为呈色剂，在坯体上进行纹饰绘制后，再施以透明釉，入窑一次烧制成高温釉下彩瓷器，清代乾隆年间，景德镇已有各种颜色釉60多种。

### 1.2.2.3 粉体用于制墨和印染

出土于河南省安阳市殷墟的距今3300年的约15万片甲骨上，有黑色和红色的字迹4500个，经化验黑色是碳素单质，红色是朱砂。出土于湖北省云梦县睡虎地秦墓（战国末期至秦代的墓葬群）的墨丸，为最早出土的一块墨丸，是用碳素单质（煤、烟炱）与动物胶调和而成的。出土于河北省保定市望都汉墓的松塔形墨丸，黑腻如漆，烟细胶清，手感轻而致密，埋藏1800余年仍不龟裂。

在布料印染方面，我国古代最初用赤铁矿粉染红色，后来用朱砂；用石英和铅黄染黄



色；用铜矿石染青色；用白云母和白铅染白色；用炭黑染黑色。

### 1.2.3 现代粉体制备技术与设备

随着科学技术的发展，新设备、新工艺的出现，以及粉体不同的用途，对现代粉体制备技术提出了一系列严格要求：产品粒度细，而且产品的粒度分布范围要窄；产品纯度高，无污染；能耗低，产量高，产出率高，生产成本低；工艺简单连续，自动化程度高；生产安全可靠。

制备方法可为机械粉碎法、物理法和化学法。机械粉碎法是借用各种外力，如机械力、流动力、化学能、声能、热能等使现有的块状物料粉碎成超细粉体，简单地表述为由大至小的制备方法。物理法是通过物质的物理状态变化来生成粉体，简单地表述为由小至大的制备方法。化学法主要包括溶液反应法（沉淀法）、水解法、气相反应法及喷雾法等，其中溶液反应法（沉淀法）、气相反应法及喷雾法目前在工业上已大规模用于制备微米、亚微米及纳米材料。

目前，工业中用得最多的是通过粉碎法来制备粉体材料。对不同的粉体产品生产，每一道工序都必须配置具有相应功能的设备，从而形成了庞杂的粉体加工车间。

#### 1.2.3.1 传统的粉碎机械

粉体加工机械是应用机械力对固体物料进行粉碎作业，使之变为小块、细粒或粉末的机械。常见的机械粉碎方法有压碎、劈碎、折碎、磨碎、击碎等，而超细粉碎则要通过物料对物料的冲击、碰撞、剪切、研磨、分散等手段而实现。传统粉碎中的挤压粉碎方法不能用于超细粉碎，否则会产生造粒效果。由于粉碎方法的不同，也使得传统的粉碎设备和超细粉碎设备有所不同，下面介绍一些典型设备。破碎机械根据结构和工作原理的不同可分为下列几种类型。

(1) 颚式破碎机 由于活动颚板对固定颚板作周期性的往复运动，物料在两颚板之间被压碎，适用于粗、中碎硬质料或中硬质料。

(2) 圆锥式破碎机 外锥体固定，内锥体被安装在偏心轴套里的立轴带动进行偏心回转，物料在两锥体之间受到压力与弯曲力而被破碎，适用于粗、中、细碎硬质料或中硬质料。

(3) 锤式破碎机 物料被快速旋转的锤子所击碎，锤子悬挂在转子上，由转子带动，适用于中、细碎硬质料或中硬质料。

(4) 反击式破碎机 物料被快速旋转的转子上刚性固定的打击板打碎，并且撞击到反击板上进一步被破碎，适用于中、细碎硬质料或中硬质料。

(5) 辊式破碎机 物料在两个作相互旋转的辊筒之间被压碎，适用于中、细碎硬质料及软质料。

#### 1.2.3.2 传统的粉磨机械

由于粉碎方法的不同，而且被处理物料的性质也差异很大。为了满足需要，按结构和工作原理的不同，粉磨机械可分为下列类型。

(1) 笼式破碎机 它利用快速旋转的笼子对物料进行冲击粉碎，适用于细碎和粗磨脆性及软质材料，一般在玻璃工业中应用比较多。

(2) 球磨机 物料与研磨体在旋转的筒体中，由于研磨体被筒体带起，然后从一定的高度下落，能将物料击碎和磨碎，适用于粗、细磨硬质料和磨蚀性料。

(3) 立式磨 磨辊受到弹簧的作用紧压在旋转磨盘上, 物料即在磨盘及磨辊之间被压、研碎, 然后被空气带走。适用于细磨软、中硬质料。

(4) 辊压机 物料在一对相向转动的轧辊中被压碾碎, 平滑高压轧辊的直径是长度的3倍。一个轧辊具有固定可调底座, 粉碎所需的压力由液压系统施加于另一个轧辊上, 轧辊通过万向轴由安装在轴上的行星减速装置驱动, 物料从漏斗喂入两个轧辊的缝隙中, 被压出来的物料呈片状, 压片中含有粗粒和细粒, 所以必须通过二次粉磨把压片松散开。适用于粗磨和细磨脆性物料。

(5) 振动磨机 振动磨是利用圆筒的高频振动, 筒中的钢球或钢棒介质依靠惯性力冲击物料, 介质冲击物料时的加速度可达  $10g \sim 15g$ , 因此具有结构紧凑、体积小、重量轻、能耗低、产量高、粉磨粒度集中、流程简化、操作简单、维修方便、衬板介质更换容易等优点, 可广泛用于冶金、建材、矿山、耐火、化工、玻璃、陶瓷、石墨等行业制粉。

(6) 搅拌磨机 搅拌磨是超细粉碎机中最有发展前途而且是能量利用率最高的一种超细粉磨设备, 它与普通球磨机在机理上的不同点是: 搅拌磨的输入功率直接高速推动研磨介质来达到磨细物料的目的。搅拌磨内置搅拌器, 搅拌器的高速回转使研磨介质和物料在整个筒体内不规则地翻滚, 产生不规则运动, 使研磨介质之间产生相互撞击和研磨的双重作用, 致使物料磨得很细并得到均匀分散的良好效果。

(7) 行星磨机 行星式球磨机是针对粉碎、研磨、分散金属、非金属、有机类、中草药等粉体进行设计的, 特别适合实验室研究使用, 其工作原理是利用磨料与试料在研磨罐内高速翻滚, 对物料产生强力剪切、冲击、碾压达到粉碎、研磨、分散、乳化物料的目的。

(8) 锤击磨 物料被高速旋转的锤头击碎, 锤头自由地悬挂或固定在转盘上, 击碎后的物料被下面的空气带走。若使用热空气时, 还可以同时进行物料的干燥。适用于细碎和粗磨软、中硬质料。

(9) 自磨机 又称无介质磨机, 它基本上不用研磨体, 物料在旋转筒体中被带起, 然后从一定高度下落, 物料相互间产生连续不断的碰撞而被击碎和磨碎。适用于细碎、粗、细磨中硬质料和硬质料。

(10) 气流磨机 气流磨作为超细粉碎的一种重要设备, 广泛应用于非金属矿物及化工原料的超细粉碎, 产品粒度上限取决于混合气流中的固体含量, 与单位能耗成反比。气流粉碎产品除粒度细以外, 还具有粒度分布窄、颗粒表面光滑、颗粒形状规则及纯度高、活性大、分散性好等特点。

### 1.2.3.3 超细粉体制备设备

在物料细微状态下, 其物理及化学性质均会有明显的变化并出现许多优良性能。由于超细粉体粒度细、表面积大、分布均匀而且缺陷小, 大大加快化学反应的速度, 充分释放可燃性固体物料所含的能量, 使药品的生化作用更加有效, 使涂料、油墨的色彩更亮泽, 使涂料黏合更为牢固等等。为了利用这些特殊的性能, 现代化工、电子技术等对其所用物料的细度提出了更高要求, 因此, 超细粉碎技术应运而生。从20世纪40年代开始国外就开始注重以超细粉碎、分级及改性为基础的粉体深加工技术。目前, 国外的超细粉碎设备已经可以加工颗粒粒度为  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  任意窄级别的粉体。超细粉碎通过对物料的冲击、碰撞、剪切、研磨、分散等手段而实现。超细粉碎设备按不同的粉碎方式可分为: 机械冲击式粉碎机、振动磨、搅拌磨、气流粉碎机等。

#### (1) 机械超细粉碎机

① 搅拌球磨机。超细粉碎机中最有发展前途, 而且能量利用率最高的一种超细粉碎

设备。

② 高速冲击式粉碎机。按转子的布置方式和锤头的个数、形式分为多种，其特点是粉碎效率高、粉碎比大、结构简单、运转稳定，适合于中、软硬度物料的粉碎，广泛应用于矿业、化工、建材、食品、药物等行业。

### (2) 气流式超细粉碎机

① 圆盘式气流粉碎机。该气流粉碎机的腔体呈圆盘状而得名，圆周上的多个气流入口与固定的喷射环管成一定角度，使喷射气流所产生的旋转涡流既能使粒子得到良好的冲撞、摩擦，又能在离心力的作用下达达到分级的目的。喷嘴喷射出来的空气的膨胀作用能降低粉碎室的温度。

② O形环气流粉碎机。原料由文丘里喷嘴加入粉碎区，气流经一组喷嘴喷入不等径变曲率的O形循环管式粉碎室，并加速颗粒使之相互冲击、碰撞、摩擦而粉碎。同时旋流还带动被粉碎的颗粒沿上行管向上运动进入分级区，在分级区离心力场的作用下，使密集的料流分流，细粒在内层经百叶窗式惯性分级器分级后排出，即为产品；粗粒在外层沿下行管返回继续循环粉碎。

③ 冲击靶式气流粉碎机。压缩空气从下部空气管送入，为了达到强制给料的目的，右上方安装有螺旋加料器，空气和物料在混合室内混合并以超音速与冲击板相冲击，从而将颗粒粉碎。气流连续喷射，颗粒经过一次冲击之后进入上升管，并在湍流作用下相互间撞击摩擦，从而达到超微粉碎的目的。

④ 对撞式气流粉碎机。它利用两股相对运动的高速气流夹带着颗粒对撞在一起，从而达到粉碎的目的。颗粒之间在混合气流作用下无规则的碰撞中向低压区移动，大量的混合粉体经连通管向上移动。细粉从上部排出；粗粉向下落，并在二次空气的夹带下通过料管重新进入粉碎区。

### (3) 气力超细分级典型设备

① 离心转子式分级机。分级设备中的主导产品，现有多家公司生产，其关键部件略有不同。分级机工作部件主要是一高速旋转的转子，当气固两相流通过转子间隙由外向内运动时，颗粒在离心力场作高速旋转。较大的颗粒在强大离心力的作用下，被抛向器壁而失去动能，并在重力作用下，由排料口排出；较小的颗粒则在气体黏滞力的作用下，随气流向转子内部运动，成为产品而由出料口排出。

② 多次分散超微粉分级机。针对微细粉体的精密分级，在传统转子式分级机的基础上发展了带有多次分散风的分级机，这是一种切割粒径小至 $1\mu\text{m}$ 的精密分级机。原料在一次空气的夹带下切向进入转子分级区域，沿器壁流动的同时被径向三次风吹散，空气与合格的细粉经过叶轮和细颗粒出口作为产品而收集；粗颗粒和团聚颗粒在下落的过程中，通过一个导向叶片环被分级区底部切向导人的二次空气再次分散。其处理能力为 $50\sim 1500\text{kg/h}$ ，空气耗量为 $15\sim 150\text{m}^3/\text{min}$ ，转子转速为 $800\sim 2300\text{r/min}$ 。

③ 多转子微粉分级机。由上部多个转子构成的分级腔和底部分散装置组成的大处理量分级机，原料在分级机的底部被流化分散，然后被上升气流带入分级区。细粉通过转子叶片后在上部提出，进入收集器。粗粉及团聚颗粒在下落过程中，与切向导人的二次气流相遇再次分散后，通过底部的出口阀卸出。该机专门为高细度、大处理量的分级过程而设计。其能力为 $1\sim 6\text{t/h}$ ，空气耗量为 $15\sim 600\text{m}^3/\text{min}$ ，转子的转速为 $300\sim 2300\text{r/min}$ 。分级切割粒径为 $5\sim 15\mu\text{m}$ 。

④ DS型分级机。一种无转子的半自由涡式分级机，含有微细颗粒的两相流，在负压的作用下旋转进入分级机。经沿上部筒体壁旋转分离后，部分空气和微粉通过插入管离开分级

机；剩余部分需要进一步分级的物料，通过中心锥体进入到分级区。由于离心力的作用被分成粗粉和细粉。二次空气经过可调整角度的叶片进入分级室，以使颗粒充分分散，提高其分级效率。粗粉经过环形通道进入卸料仓，细粉从中心锥体下部排出机外。还有其他几种形式，如 SPC 型涡轮分级机等。

#### 1.2.3.4 粉体制备技术的发展方向

近 20 年来，为了满足“节能降耗”与“资源有效利用”的要求，粉体加工设备技术不断进步，主要体现在四个方面：从常规设计向优势设计的进化；粉体设备技术数字化；耐磨材料的多样化；设备功能组合的个性化。

(1) 粉体加工设备从常规设计向优化设计进化 所谓“常规设计”，就是按照已有的知识和规划，进行一般机器的设计。

(2) 粉体设备技术数字化 “数字化”是提高粉体加工设备技术水平的重要途径之一，它综合运用信息技术、计算机技术及控制技术的方法与成果，与粉体加工设备的设计、制造、模拟实验、运行相结合，更利于达到优化功能、提高性能和节省制造成本与运行费用的目的。

(3) 抗磨技术与耐磨材料的多样化 抗磨技术与耐磨材料是摩擦学与材料工程所研究的问题，也是粉体加工设备发展所必须面对的问题。

(4) 粉体加工设备功能的个性化 粉体加工设备的功能，不同于通常的制造业，其个性化要求高得多。特别是近 20 年来，功能个性化的趋势日益明显，除了受粉体加工原料与产品的多变性影响之外，还有一个市场争夺的因素。

#### 1.2.3.5 存在的问题及需要重视的方面

随着高新技术和新材料产业的发展，对超细粉体产品粒度、纯度及粒度分布等各项精度要求也相应提高，其技术发展和工业化应用将进一步促进经济发展，同时又面临着节约能源、保护自然环境等可持续发展战略的严峻挑战，超细粉碎技术面临的问题也越来越多。为了满足今后社会生产的需要，在今后超细粉碎技术研究中应注重以下方面：

- ① 加强粉碎与超细粉碎基础理论的研究。
- ② 在深入研究超细粉碎理论和技术的基础上，注重学科交叉，积极借鉴其他学科知识。
- ③ 加强超细粉碎过程中的机械化学研究。
- ④ 改进现有超细粉碎设备，发展新型设备。
- ⑤ 寻求解决超细粉碎过程中磨损的有效途径。
- ⑥ 加强专用设备的研究，特别是超细粉碎设备，如有形状（球形、片状等）等特殊要求的粉体加工设备等。
- ⑦ 注重粉碎与分级的有机结合。
- ⑧ 粉碎是一个概率过程，其产物具有一定的粒度分布。应加强超细粉碎粒子的在线测试、监控及其相应监测仪器设备的研究。
- ⑨ 超细粒子的分散是制备高性能复合材料的基础，研究超微细粉的团聚机理、探索消除硬团聚的有效途径，将有助于制备纳米相均匀的纳米复合材料，充分发挥其性能。
- ⑩ 粉体特别是纳米粉体的表面改性在粉体制备和性能优化方面也具有十分重要的意义。为此，应加强改性机理的研究，针对改性需要研究改性的方法、技术、测试手段及其相应仪器设备。