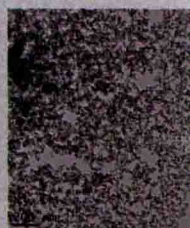
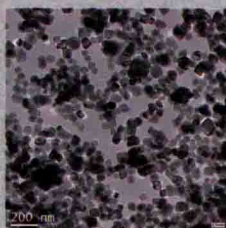
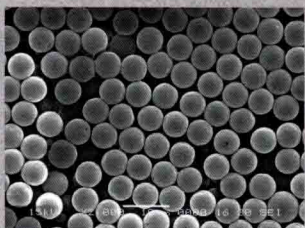
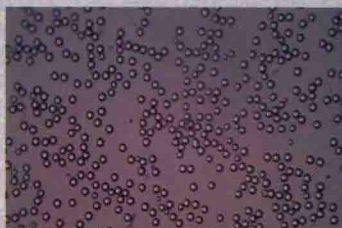


# 超细粉末工程基础

吴秋芳 编著



中国建材工业出版社

# 超细粉末工程基础

吴秋芳 编著

中国建材工业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

超细粉末工程基础/吴秋芳编著. —北京: 中国  
建材工业出版社, 2016. 9

ISBN 978-7-5160-1648-0

I. ①超… II. ①吴… III. ①微细粉末-粉末法  
IV. ①TB44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 219709 号

### 内 容 简 介

本书以颗粒基本特性为主线, 重点介绍了平均粒度在  $10\mu\text{m}$  以下 (包括纳米材料) 的超细粉末的制备和应用过程中涉及的工程基础知识, 还介绍了超细颗粒的过滤、干燥、解聚、分级、储存包装以及悬浮液流变性能与颗粒特性的关系。

本书适合于超细粉末制造行业, 包括工业陶瓷、涂料、油墨、胶粘剂、塑料加工、日用化学品等行业的研究开发人员和粉体设备设计人员参考使用。

超细粉末工程基础

吴秋芳 编著

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市海淀区三里河路 1 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京雁林吉兆印刷有限公司

开 本:  $710\text{mm}\times 1000\text{mm}$  1/16

印 张: 5.5 彩插: 0.5 印张

字 数: 60 千字

版 次: 2016 年 9 月第 1 版

印 次: 2016 年 9 月第 1 次

定 价: 48.00 元

---

本社网址: [www.jcbs.com](http://www.jcbs.com) 本社微信公众号: zjcgycbs

广告经营许可证号: 京海工商广字第 8293 号

本书如出现印装质量问题, 由我社市场营销部负责调换。联系电话: (010)88386906

## 作者简介



吴秋芳，华东理工大学教授级高级工程师，现任超细粉末国家工程研究中心总工程师、中国稀土行业协会专家组成员、粉体圈技术专家委员会主任；出生于上海市松江区，1982年元月于华东理工大学（原华东化工学院）无机化工专业毕业后留校任教，研究生学习师从王承明教授；长期从事纳米材料、化学工程的研究和教学，拥有职务发明专利60多项，专著有《信息用化学品》；先后在磁性材料、涂料、纳米碳酸钙、岩棉等不同企业兼任技术负责人，为我国纳米碳酸钙技术赶超世界先进水平作出了突出贡献。

2005年入选上海市优秀学科带头人和徐汇区科技领军人才；

2006年获第六届徐光启科技奖章金奖；

2007年和2009年分别获上海市技术发明奖和上海市科技进步奖；

2012年被国家发展与改革委员会授予“国家工程研究中心先进工作者”称号。

# 前 言

华东理工大学超细粉末国家工程研究中心成立已经二十周年，本人见证其发展的历程并参与了多项成果的工程化。超细粉末国家工程研究中心在纳米材料制备和应用方面取得了一批产业化成果，其中值得数说的产业化成果有：磁记录用磁粉（主要的贡献者为古宏晨、郑柏存、李春忠、魏群）、羟基磷灰石骨水泥（主要贡献者为刘昌胜、沈卫）、纳米碳酸钙（主要贡献者为顾燕芳、姚成、顾达）、气相法二氧化硅（主要贡献者为丛德滋、李春忠）、化纤用钛白粉（主要贡献者方图南）、石墨乳（主要贡献者干路平）、稀土抛光粉（主要贡献者高玮）、亚微米碳酸钙（主要贡献者为吴秋芳、陈雪梅）等。上述主要贡献者后面均有一个团队，他们为成果的工程化和产业化作出了默默无闻的奉献，借此书向工程中心的奠基者和创业者致敬。

超细粉末是指平均颗粒度在  $10\mu\text{m}$  以下的粉末状物质，包括纳米材料。超细粉末的共性是具有较大的表面积，易于团聚成较大的颗粒。粉体工程学已有经典教材，例如陆厚根先生的《粉体工程导论》。巴顿的《涂料流动和颜料分散—流变学方法探讨涂料和油墨工艺学》则是颜料级粉体（属于超细粉末）在涂料和油墨中应用的最佳教材。

本书以上述两个教材为蓝本，从中抽提出与超细粉末特性相关的部分，以颗粒基本特性为主线，重点介绍超细粉末制备和应用过程中涉及的工程基础知识，还介绍了超细颗粒的过滤、干

燥、解聚、分级、储存包装以及悬浮液流变性能与颗粒特性的关系。

为了赶在工程中心成立二十周年之际出书，原计划的第十一章超细颗粒烧结，由于时间问题没有来得及成稿，留下些许遗憾。本书是在山西兰花华明纳米材料股份有限公司的培训讲座基础上整理而成的。原本不想出版，但该公司董事长马建民再三鼓励，这才匆匆成稿，其中谬误希望得到读者指正。

编者出版初衷是，以此书作为超细粉末行业从业者和初学者的辅导读物和辅助教材。

吴秋芳

2016年8月

# 目 录

第一章 超细粉末工程研究范围 .....	1
第一节 超细粉末的定义 .....	1
第二节 超细粉末涉及行业及其主要应用 .....	1
第三节 超细粉末工程研究的内容 .....	4
第二章 超细粉末的颗粒特征 .....	6
第一节 颗粒平均尺寸表示方法——等球模型 .....	6
第二节 颗粒度分布 .....	8
第三节 颗粒形貌 .....	10
第四节 超细颗粒的表面性质与表面改性 .....	11
参考文献 .....	13
第三章 超细颗粒之间的作用力 .....	14
第一节 颗粒间范德瓦尔斯力 .....	14
第二节 毛细管力 .....	16
第三节 磁性作用力 .....	19
第四节 超细颗粒的团聚状态 .....	19
第五节 干燥类型与产品团聚的关系 .....	21
参考文献 .....	23
第四章 超细颗粒的堆积 .....	24
第一节 视密度和振实密度 .....	24
第二节 均一颗粒的堆积 .....	26
第三节 多元颗粒的堆积 .....	29
第四节 超细粉末堆积因素调节方法 .....	31
参考文献 .....	33
第五章 超细粉末吸油值 .....	34
第一节 吸油值定义 .....	34
第二节 吸油值与超细颗粒特性的关系 .....	34

第三节	吸油值试验的误差因素 .....	36
	参考文献 .....	38
<b>第六章</b>	<b>超细颗粒表面张力 .....</b>	<b>39</b>
第一节	表面张力 .....	39
第二节	微小曲率表面的性质 .....	40
第三节	固体和液体接触界面 .....	41
第四节	超细颗粒表面吸附性质 .....	43
	参考文献 .....	46
<b>第七章</b>	<b>超细颗粒分散体及其稳定性 .....</b>	<b>47</b>
第一节	分散体中颗粒的布朗运动 .....	47
第二节	布朗运动的后果——粒子凝集 .....	48
第三节	分散体中颗粒表面电荷 .....	49
第四节	分散体中颗粒间排斥力的结果——分散体稳定性 .....	51
	参考文献 .....	53
<b>第八章</b>	<b>超细颗粒床层中的流体阻力 .....</b>	<b>54</b>
第一节	床层的水力当量直径 .....	54
第二节	床层压降 .....	55
第三节	滤饼床层的压缩性质 .....	57
	参考文献 .....	59
<b>第九章</b>	<b>超细颗粒沉降 .....</b>	<b>60</b>
第一节	高度分散体系的沉降平衡 .....	60
第二节	球形颗粒相对于流体的沉降运动阻力 .....	61
第三节	球形颗粒的自由沉降 .....	63
第四节	非球形颗粒的自由沉降 .....	64
	参考文献 .....	67
<b>第十章</b>	<b>超细颗粒悬浮液的流变性 .....</b>	<b>68</b>
第一节	硬球悬浮液 .....	69
第二节	剪切速率对硬球悬浮液黏度的影响 .....	72
第三节	胶体悬浮液流变行为 .....	73
	参考文献 .....	77



# 第一章 超细粉末工程研究范围

## 第一节 超细粉末的定义

超细粉末泛指颗粒度在  $10\mu\text{m}$  以下的粉末状物质，是处于宏观物体和微观分子之间的介观颗粒。从表面能观点看， $10\mu\text{m}$  以上的颗粒，其表面自由能作用已经并不显著；从颗粒的布朗运动动能而言，大于  $1\mu\text{m}$  的颗粒，其动能与其他势能相比较可以忽略不计。因此，从表面能角度看，用等比表面积衡量的等球尺度的针状颗粒以及二维纳米材料等也属于超细粉末研究的范畴。以尺度来区分，超细粉末工程是粉体工程的一个分支，超细粉末工程主要的理论基础是粉体工程学、物理化学和流变学。

## 第二节 超细粉末涉及行业及其主要应用

超细粉末涉及诸多行业，非金属矿物物理加工行业在超细粉末的产量和品种上占有重要的地位。随着研磨设备和研磨技术的发展，大多数矿物粉末产品在朝超细化方向发展，表面改性或表面处理技术是超细化发展的核心技术，例如超细滑石粉已经大量地用于聚丙烯抗冲材料和油漆。

非金属矿物化学加工中，超细活性碳酸钙已经大量地用于密封胶、橡胶、汽车底漆和塑料软质制品起补强作用。沉淀法白炭黑和气相法二氧化硅作为橡胶的功能性填料主要用于橡胶轮胎和橡胶制品，表面改性的白炭黑也用于密封胶或用作消光剂。水泥

熟料的生产过程以及研磨、水化等研究为超细粉末工程奠定了基础。

陶瓷工业有别于其他无机非金属材料加工业，绝大部分陶瓷原料涉及超细颗粒。建筑陶瓷近年来已经大量使用的喷墨颜料也属于超细颗粒分散体。工业陶瓷领域，业已大量使用超细的氧化铝、氧化锆和硅酸锆作为结构陶瓷材料的原料粉，相对而言，由于原料粉价格等因素，氮化物、碳化物等非氧化物高温结构陶瓷的使用尚未达到氧化铝和氧化锆类似的工业普及程度。尽管工业陶瓷的烧结理论迄今还未形成一致性的观点，但工业陶瓷尤其是工程结构陶瓷、电子陶瓷、耐热涂层陶瓷等功能性陶瓷，将是超细粉末的重点市场。国内在超细粉末原料的生产供应方面还存在诸多瓶颈问题，因此，工业陶瓷是超细粉末发展的重点方向之一。

金属矿物的细磨及其浸出对于低品位和难以浸出的矿物的加工也出现超细化研磨的动向。粉末冶金是冶金工业中超细粉末应用较为成功和活跃的分支，出现了大量超过同类合金性能的粉末冶金新材料。新兴的3D打印材料制造行业，将需要大量的金属和钛合金等超细粉末原料，是超细粉末新的应用方向。

绝大多数颜料属于典型的超细粉末类直接产品，颜料颗粒度与其对光的散射性质直接相关。因此，颜料颗粒度大多集中在 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 之间，例如市售的大多数钛白粉的平均粒径处于 $0.3\mu\text{m}$ 左右。颜料对反射强度大，其颜色的亮度值也高，因此，绝大多数颜料的颗粒度分布是较窄的，宽的颗粒度分布其颜色的亮度值就会下降。故到目前为止，颜料生产工艺绝大多数采用化学合成路线。颜料中的炭黑则比较特殊，一次颗粒粒径属于纳米级，炭黑除了用作黑色颜料之外，还大量用于轮胎补强填料。与炭黑类似的还有酞青蓝等有机颜料，酞青蓝是有机颜料中用量最

多的，也是较难分散的一种，油漆、油墨制造中经常遇到酞青蓝颜料返粗等不稳定现象。

医药、化工行业许多产品涉及超细粉末，例如催化剂与催化剂载体、吸附剂、抛光剂、研磨剂、显影剂、塑料加工中的晶核剂、药物造粒产品、药物和农药的包衣和缓释产品、靶向治疗药物和诊断试剂等。日化制品也涉及为数众多的超细粉末，例如滑石粉、氧化铁颜料、珠光粉、钛白粉、碳酸钙、煅烧高岭土、PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）微球、二氧化硅等。

塑料、橡胶制品加工和造纸行业是超细粉末主要的应用行业。橡胶加工涉及大量的纳米级填充材料，主要有纳米二氧化硅、炭黑和氧化锌。硬质塑料制品中用量最大的当属重质碳酸钙和滑石粉。软质塑料制品中则大量使用超细活性碳酸钙和滑石粉。造纸行业中大量使用普通轻质碳酸钙和重质碳酸钙作为填料，煅烧高岭土、钛白粉、超细碳酸钙则主要用作纸张涂布的颜料。

高分子乳液中的聚合物也是较为典型的超细颗粒材料，已经大量用于粉末涂料、胶粘剂、压敏胶等。高分子与颜料等的混合粉末也有许多产品，例如静电显影剂、墨粉等。高分子微球也有用作隔离剂、色谱柱载体。聚乙烯蜡作为润滑剂已经大量地用于塑料加工行业。用量最多的高分子类超细粉末当属聚氯乙烯，大多采用悬浮法合成，以粉末形态销售。石油钻井泥浆是超细颗粒触变性悬浮液的重要应用例子。

随着电子和新能源行业的快速发展，超细粉末的应用层出不穷，也是未来新的增长点。例如，二次电池电极原料所用的超细石墨粉、磷酸铁锂、钴酸锂、碳纳米管等，光伏电池中的电子和空穴隔离层纳米二氧化钛材料，晶硅制造过程中使用的超细氮化硅隔离剂，磁芯用四氧化三锰和氧化铁等，集成电路中的金属导

电粉体和印刷电路用石墨烯等导电浆，磁记录磁粉，微电子芯片和太阳能硅晶片制造中大量使用超细抛光材料，例如纳米二氧化硅化学抛光液等。

农林食品制造业也涉及超细粉末产品，例如传统的可可粉、灵芝孢子粉、超细茶粉、花粉、花椒等天然调味粉。羟基磷酸超细粉末（骨水泥）已经用作骨修复和再生“种植”。高等动植物细胞由许多不同尺度的超细颗粒单体构成，利用仿生学原理制造新材料和生物材料是当今研究的一个新热点。

机械制造行业中应用的超细粉末产品主要有真空用密封磁流体，探伤用磁流体，润滑油用纳米氧化铜。随着3D打印技术日趋成熟，机械制造行业对超细金属粉末的需求将出现快速增长趋势。

航天工业中固体燃料较早应用了超细粉末类金属粉，例如铝粉。在民用工业方向，铝粉和淀粉类等易燃易爆类超细粉末的安全问题值得关注和研究。

超细粉末是国民经济的基础原材料，我国现代制造业的进步亟须基础材料行业的产业技术提升。随着纳米概念的普及，超细粉末的研究和应用已经涵盖整个制造业，PM<sub>2.5</sub>概念使得环境保护的重要性也日益凸显，因此超细粉末也越来越多地渗透到日常生活中。

### 第三节 超细粉末工程研究的内容

超细粉末物质种类繁多，应用各异，超细粉末工程研究的主要任务是从中抽提共性的原理，从工程学角度通过数学模型方法，分析和解决生产和应用过程各种单元操作的共性技术问题，在理性基础上，使这些操作过程得以有效控制和顺利进行。本书

将围绕这个主题展开，重点讨论超细粉末或超细颗粒的基本特征，以厘清哪些性质是超细粉末的共同特性，生产与应用中粉体基本特性如何衡量和控制，过程设备类型与粉体特性之间的关系；超细粉末基本特性与相关的单元操作规律，主要涉及过滤、干燥、解聚、沉降、分级、混合、分散、包装等操作过程中颗粒特性和颗粒分散体的行为，粉体制备和应用中超细颗粒悬浮液的流变学性能与颗粒特性的关系。讨论中尽量采用超细粉末生产实际和应用的实例。

超细粉末比表面积较大，与粗颗粒粉体的特性在微观上具有本质的区别，在宏观上表现出与粗颗粒不同的堆积行为和流变学形态，颗粒之间的烧结随着颗粒度的减小也更加易于进行，类似于仿生的表面双亲的纳米结构材料与颗粒的表面特性和介观结构相关。从这个角度看，颗粒表面性质在超细粉末范畴内显得十分重要。因此，与表面性质相关的电荷、表面张力、表面吸附等基础概念是超细粉末工程的共性基础知识，也将在相关章节中进行讨论。

## 第二章 超细粉末的颗粒特征

超细粉末颗粒群的基本单元是一次颗粒，一次颗粒通常呈现为单晶、多晶或无定形的，或者是多种晶态的组合，可能构成硬的聚集体或者烧结连体。一次颗粒附着在聚集体上形成附聚体，附聚体在分散介质中易于再次分散为一次颗粒，而聚集体破碎为一次颗粒需要较大的能量。

超细颗粒的基本特征可以归纳为四点：颗粒尺寸、尺寸分布、形貌和表面性质。此外，超细颗粒的光学性质、电性质、动力性质和磁性等其他性质将分别叙述。

### 第一节 颗粒平均尺寸的代表方法——等球模型

迄今为止，表示颗粒尺寸的方法以及对应的测试方法有数百种，那么如何描述颗粒群的特征尺寸？颗粒尺寸的代表是当今热门的一项科学技术，在如何用一个参数表示颗粒群平均尺寸的方法中，等球模型是其中最为实用的模型方法，等球模型已经足够用于描述颗粒群的平均尺寸。以笔者愚见，颗粒群的特征尺寸，从实用观点看，在微观和宏观上均可以代表颗粒群的平均尺寸的特性了。

所谓等球模型，是指用唯一的一个颗粒群的可测变量，将单位质量或者单位体积的粉体等价于由当量直径  $D_x$  的有限个数的球形颗粒。 $D_x$  称为颗粒群的等球当量直径，是表示颗粒群基本特征的重要参数之一，用于表示该颗粒群的平均尺寸。换句话说，这种可测变量实际上也是该颗粒群的平均尺寸的一种度量方

式，只不过用等球当量直径更为形象和简便。当然，对于化学法合成的大多数超细粉末产品，其颗粒群尺寸的分布相对较窄，且颗粒的外形趋向于球、类球形或者立方形。对于非球形颗粒及其颗粒群的平均尺寸的表述，工程上主要采用以下几个等当量直径。

### (1) 体积当量直径

使当量球形颗粒的体积 ( $\pi D_V^3/6$ ) 等于实际颗粒体积  $V_P$  ( $m^3$ )，故体积当量直径定义式<sup>[1]</sup>见式 (2-1)：

$$D_V = \sqrt[3]{\frac{6V_P}{\pi}} \quad (2-1)$$

### (2) 比表面积当量直径

使当量球形颗粒的比表面积 ( $\pi D_S^2 / (\pi D_S^3/6) = 6/D_S$ ) 等于实际颗粒的比表面积  $S$  ( $m^2/m^3$ )，则表面积当量直径定义式见式 (2-2)：

$$D_S = \frac{6}{S} \quad (2-2)$$

大多数仪器测试提供的比表面积数据是单位质量比表面积，例如， $m^2/g$ 。在应用式 (2-2) 时需要用粉体的真密度进行换算。

### (3) 表面积当量直径

使当量球形颗粒的表面积 ( $\pi D_A^2$ ) 等于实际颗粒的表面积  $A$  ( $m^2$ )，则表面积当量直径定义式见式 (2-3)：

$$D_A = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (2-3)$$

测量的精度和偏差是可测变量选择的主要原则，从实用角度出发，还应该快速和经济。对于超细粉末而言，笔者推荐采用比表面积作为可测变量，主要的原由是超细粉末的大多数特性表现为较大的表面积，其他理由将在后续的讨论中补充。

对于大多数涉及干燥操作获得的超细粉末产品, 实际测量得到的表面积或比表面积代表了颗粒之间的硬团聚状态下的数值, 不难想象, 团聚会导致粉体产品的比表面积下降。对于类似球形的颗粒, 下降的程度轻微, 而对于立方体或者面接触团聚的颗粒, 硬团聚对比表面积下降的影响是最为显著的。例如用氮吸附法测得立方体超细活性碳酸钙 (密度  $\rho_p = 2500 \text{ kg/m}^3$ ) 比表面积为  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , 由此计算其比表面积当量直径为  $0.08 \mu\text{m}$  或  $80 \text{ nm}$ , 这个等价计算结果, 通常大于电子显微镜照片测量的颗粒度平均值 (约  $50 \text{ nm}$ )。这个结果说明, 颗粒中存在一定的硬团聚结构。有关硬团聚结构表征方法和颗粒群其他可测变量的等价模型将在相关章节中介绍。

## 第二节 颗粒度分布

已经有很多数学模型用以表述颗粒度分布, 尚没有一个模型是万全的。也就是说, 没有一个完整的理论模型可以完全表述颗粒群的颗粒尺度分布特性。

对于气相合成法和液相合成方法制备的超细粉末, 颗粒度分布相对较窄, 通常可以采用正态分布模型较好地拟合颗粒度分布, 该模型的主要参数是平均粒度  $D$  和标准偏差  $\sigma$  ( $\sigma =$

$$\sqrt{\sum_{i=1}^n f_i (D_i - D)^2}$$

。标准偏差  $\sigma$  与平均粒度  $D$  的除数 (无量纲) 称为相对标准偏差, 表示相对于平均颗粒  $D$  的分布宽度。相对标准偏差越小, 分布越窄。相对标准偏差为 0 时为均一颗粒体系, 均一颗粒体系可以作为颗粒标准样品, 市场上提供的产品绝大多数为非均一颗粒。其中  $f_i$  与颗粒度测量方法有关, 可以是  $D_i$  粒度的个数频率或其体积分数 (或其质量分数)。



正态分布密度函数表达式见式 (2-4):

$$f(D_i) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(D_i - D)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2-4)$$

其物理意义是颗粒度为  $D_i$  的颗粒在颗粒群中占有的密度或者概率。正态分布曲线在均值两边对称分布, 如图 2-1 所示。显然, 颗粒群全分布的累积值具有归一性, 即曲线下的面积之和为 1, 其表达式见式 (2-5):

$$\int_0^{\infty} f(D_i) dD = 1 \quad (2-5)$$

相应地, 颗粒度介于  $D_1 \sim D_2$  之间的份数见式 (2-6):

$$\int_{D_1}^{D_2} f(D_i) dD \quad (2-6)$$

物理粉碎方法获得的超细粉末则大多数更符合对数正态分布, 见式 (2-7):

$$f(D_i) = \frac{1}{\log\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\log D_i - \log D)^2}{2\log^2\sigma}\right] \quad (2-7)$$

式中, 标准偏差的对数  $\log\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n f_i (\log D_i - \log D)^2}$ 。

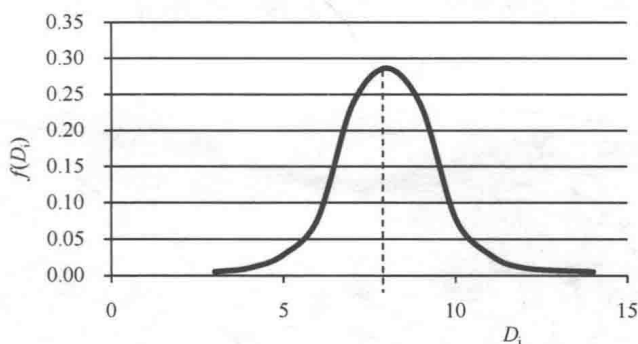


图 2-1 正态分布曲线

超细颗粒的粒度分布可以采用电子显微镜照片、激光粒度分布、移液管粒度分布分析等方法得到粒度分布数据或者粒度分布曲线。对于电子显微镜照片, 颗粒尺寸通常选取其长度方向和宽