

国外超细粉碎 及工业矿物深加工技术

上

国家建材局咸阳非金属矿研究所
国外非金属矿深加工信息编译组

A

前 言

随着国家经济的迅速发展，人们对矿物利用的需求也随之提高，因此就需要了解和掌握超细粉碎设备及工艺。工业矿物原料种类繁多，而目前能为人类使用的只有 100 多种，许多矿物还没有完全为人们所认识，其应用前景非常广泛。工业矿物资源主要应用于当前的多种工业中，是橡胶、油漆、塑料的重要填料，也是纺织、造纸、化妆品的重要填料和载体材料。总之在冶金、化工、电子、光学、宇航等多种工业中，工业矿物原料都是不可少的重要角色，而矿物原料只有在经过细粉碎或超细粉碎之后才能更有效地为人类造福。80 年代以来粉碎工程技术进展的中心议题是：降低粉碎过程的能耗与钢耗，降低粉碎工艺过程的生产成本，提高生产经营效益；进行工业用矿物原料的超细深加工，提高使用价值，使粉碎产品增值。为此，我们根据目前国内矿物研究、生产、利用等部门的需求，通过国际联机检索系统收集到了 80 年代以来国外发达国家在这一领域的最新成果，经筛选、整理、现编译成册，奉献给国内同行，希望能对国内矿业的开发起到一定的推动作用。

另外，本书中的某些文献是国外某机构直接向我们提供的，故在文献的结尾处未加“参考文献来源”，敬

请读者谅解。

本资料对从事矿物研究、设计、教学、生产的单位及个人均有重要参考价值。

参加本资料的翻译人员有宗培新、陈世兴等。

本资料由国家建材局咸阳非金属矿研究所宗培新同志主编并负责全部资料的统一审定。

由于编者水平有限，错误之处在所难免，敬请读者不吝指正。

编 者

1992年3月

目 录

| | |
|-----------------------------------|-------|
| 前言 | () |
| 最近微粉体制造技术的动向 | (1) |
| 最近微粉碎机械、微粉碎工艺的展望 | (13) |
| 超细磨矿 | (37) |
| MICOP: 陶土超细微粉碎系统 | (60) |
| 最近调色剂的微粉碎工艺 | (65) |
| 连续干式超细粉碎机 | (75) |
| 冲击式超细粉碎机 | (85) |
| 振动式超细粉碎机 | (95) |
| 湿式超细粉碎机 | (106) |
| 细分散二氧化硅的制法 | (115) |
| 超细二氧化硅的制法 | (119) |
| 粉碎装置 | (124) |
| 粉体的超细粉碎和物化测定技术问答 | (129) |
| 粉体工程学的精细化与微粉体技术 | (136) |
| 超细粒子的特性 | (141) |
| 新型离心沉降式粒度分布 测定装置及测定实例 | (148) |
| 关于在矿物粉碎中加助磨剂后的 研磨效率的测试实验 | (158) |
| 超细粉的生产方法 | (170) |
| 采用搅拌式粉碎方法制造微粉体 | (179) |
| 矿物质粉碎添加剂 | (190) |
| SiC 超细粉末的制造方法 | (195) |

| | |
|---------------------------------|-------|
| 矿石等用的干法塔式粉碎装置 | (201) |
| 塔式粉碎机 | (207) |
| 装有机械抽吸装置的塔式粉碎机 | (211) |
| 超细二氧化硅粉制法 | (215) |
| 超细碳化硅粉末制法 | (220) |
| 超细金红石型氧化钛粉末制法 | (225) |
| 氧化锆微粉和部分稳定氧化锆 烧结体的制造方法 | (232) |
| 塔式粉碎机的操作控制方法 | (239) |
| 含氧化铁超细粉末的物质及其制造方法 | (244) |
| 超细粉体的测定技术及有关知识 | (257) |
| 干式粉碎与湿式粉碎 | (270) |

超细粒子的特性

超细粒子的极限

根据粒子的大小、形态的不同，粉体粒子的特性也有各种变化，但作为物质的各种特性如比热、传导度、带磁率、居里温度、结晶结构等，与大的固体情况一样，可以认为是没有变化的。如果粒子尺寸极小，那么，作为物质的性质不能与大的固体同样来考虑，将这样的粒子称为超细粒子。一般，根据作为对象的物性不同，超细粒子的极限尺寸也不同，但大体上以 $1\mu\text{m}$ 以下作为其标准。

1、表面效果

物质的表面原子与内部原子所处的环境不同，内部原子的周围，有许多原子围绕，而表面原子的周围，只有一团存在着该物质的原子。所谓表面原子的配位数比物质固有的值要小，因而表面的性质与物质固有的性质不同。因为配位数少，所以表面原子容易移动，容易降低热振动成份，电子的活动情况也不同，光的反射和吸收也各异，容易受附着在表面的异分子影响，物质就是由这样的表面围绕起来的。因而，主要与表面有关的现象如光、电磁波的反射、吸收、热、电子的出入和化学反应等，即使是同样的物质，也因其所处状况而各有所不同，但比热、磁性、介电性、熔点和相转变等物性值，可以不管所处环境如何，测定其物质固有值。这不外是因为表面原子的比例占整个物质的比例，即比表面积很小，对测定值的影响可以忽视。物体的比表面积可以根据物体的形状来决定，即使相同的形状，也随全部的大小而变化。在同体物中，球形比表面积最小的要算是球形。如果将其半径设为 r ，比表面积与半径是反比，大体为 $1/r$ 。直径为

1cm 的球与直径为 $1\mu\text{m}$ 的球相比，相比表面积相差一万倍。如果从比表面原子个数来考虑这种情况，则在直径为 d 的原子情况下，其值大体以 d/r 为标准。由直径 1\AA 的原子构成的直径 1cm 的球，其表面存在的原子为 $1 \times 10^{-8} / 0.5$ ，即 $2 \times 10^{-6}\%$ ；直径为 $1\mu\text{m}$ 的球，其表面存在的原子为 $1 + 10^{-8} / 0.5 \times 10^{-4}$ ，即 $2 \times 10^{-2}\%$ 。通常情况下，存在这么多表面原子不会影响物质的性质。但是，如果成为超细粒子，其直径变得更小，表面原子的比例可以忽视不计。直径 100\AA 的粒子为 2%；直径为 10\AA 的粒子为 20%，非球状，对称性低的形状，比例更大。这种比例也有时呈逆转状态，表面的性质可以忽视的程度要视超细粒子的极限尺寸而定，这是条件之一。在 $1\mu\text{m}$ 的球形粒子时和不可忽视的 $2 \times 10^{-2}\%$ 时，可以称为超细粒子的极限。

由于粒子变小，所以表面原子所占的比例增大，出现与物质原来的性质不同的特性，这就是表面效果。

考虑了表面效果的超细粒子所特有的性质如下。

熔点降低

作为超细粒子的明显的特征是熔点降低，这一点在理论上尚未定论。但随着比表面积的增在，表面能没有受到影响，说明实验的理论没有最后的确定，其重要原因就是因为在表面的性质尚不能被清楚说明（图 1）

要尽可能使粒子的表面能变小，最好使粒子呈水滴那样的球状。在固体粒子的情况下，因为原子不能自由移动，所以不能呈球状。粒子内部形成能量最低状态的固体结晶。超细粒子，其表面能比内部能大时，作为整体的能降低，所以能够得到球形的液滴。

烧结温度降低

两个以上的粒子要熔合在一起，需要很高的温度，但超细粒子情况下，温度要求则明显降低。100 \AA 左右的银粒子即使放置在

30℃下也能成长为 500Å 左右的粒子。高熔点的金属和陶瓷，可以期待其用低温烧结，粒子之间的熔合是通过表面原子的扩散（表面扩散）和粒子内原子的扩散（体积扩散）而进行的。但是，表面的原子比内部的原子容易移动，也就是说，表面扩散的活化能比体积扩散的活化能更小。比表面积大的超细粒子的熔合，因为是通过比活化能小的表面扩散能占比例较大的部分实现的，所以作为整体可以降低烧结温度。进而，两个粒子合二为一，成为更大的粒子时，比表面积降低，作为整体的能变小，超细粒子的熔合容易进行。

比热不同

表面原子容易移动，由热振动引起的晶格移动也大，在低温下的热振动成分多。比表面积大的超细粒子的晶格振动情况明显地表示出了上述的表面性质。即产生晶格振动的软化，在低温下的超细粒子的比热和导热率的上升，可以认为是与这种晶格振动的软化有关。在低温下将超细粒子应用热交换器就是利用的以上特性。

另外，表面特有的电磁异常性，随着比表面积的增大而加强。作为超细粒子的特性而被观察到的机会很多。

2、体积效果

体积效果的考察方法有两种。一种是以原物质的体积为对象，其特性为固有，只考察体积由大变小；另一种是以变小了的体积为对象，与其相应，考察其物性由最初到后来的变化情况。

原封不同应用原来物性的方法，是通过与原来电子平均自由行程，强磁性体的磁场的磁壁大小、超导电子偶的寿命长短等有关的物性基础量相比，而推论粒子变小以后的情况。电子的平均自由行程在变小了的粒子中超不过原来大粒子的值。其结果是电传导性对温度的依存性可以在温度范围内消失。比强磁性体的磁场小的磁性粒子成为单磁场，呈现磁气各向异性大的磁气特性。

在磁石和磁性记录材料中利用的就是这种特性。关于比超导电子偶的平均寿命短的小粒子不能采用这种方法，但超细粒子的超导温度上升这一事实也可说明这一问题。超导电现象本身属于所谓量子效果，这些现象因为具有不同的特殊性，所以用这种单纯的模式或许不太恰当。

另外，不仅比较长度，而且还要通过体积的比较。所以有超常磁性的极限体积，强磁性体粒子没有外部磁场时，在粒子中有某个方向的定向磁化，但是如果加上该方向的两向异性能量（因为要向磁化方向以外的方向扩展，需要一定的能量）以上的热振动能量，则粒子中的磁化方向便没有一定的方向了，各个方向都发生作用，成为常磁性体。将单位体积的两向异性能用 K 表示，则体积为 V 的粒子的磁气两向异性能为 KV ，热振动能为 KT (K 为波尔兹曼常数， T 为温度)，在 $KV < KT$ 时，变成超常磁性。 KV/K 称为中断温度，这是说明体积效果的典型事例。在磁性记录中这种磁性粒子的存在，就能够使重叠的纸上都产生记录效果，即能够复印。

表面效果中的比热异常，也存在于体积效果中，因为作为整体变小了，所以不能励起长波长的晶格振动成分，但由于在表面效果中强调的相同领域成分消失，所以实际上观测不到这种现象。

在与所谓原来体积的物性基础量的比较中而考察超细粒子特性的方法，因其物性基础量不同，所以不属于另外一种方法。

介电率、透磁率、传导度、比热等物质的基础值是由构成该物质的分子性质所决定的，而分子的性质是不同的，至少有一些分子的性质不同。但是如果构成了可以称为物质的物质时，就有了与分子数大小无关的固定特性。其分子数大体为 $\sim 10^{23}$ 以致更多。分子数不同而有几种时，则呈现依赖于分子数的特性。这就是出现 $10^{-23} \sim 10$ 个之间依赖于分子数的特性的原因。如果从经

验来看，分子数若为 10^{12} 个，则可确认分子尺寸为 $1\mu\text{m}$ 以下，在 $\sim 10^9$ 个时，为 $1.1\mu\text{m}$ ， $\sim 10^6$ 个时为 100\AA ，这是超细粒子的上限，是上述表面效果和体积效果不可忽视的领域。在该领域，要区别分子数的依懒性是困难的，但是一种靠得住的考察方法。

久保效果对于推測物质特性与分子数的依懒关系的理论具有重要意义。金属中所谓的自由电子，作为金属中自由运动的电子气体存在。普通分子中的电子被束缚于其原子核上，沿着原子核周围一定的轨道运动，在一定轨道中运动着的电子称为能级，具有一定的能量，而且其值不连续，表现为各种值。金属中的自由电子没有一定的能量，在某一能量范围内，呈现连续性的各种值。所谓的能带虽然是这种能的范围，但在一个金属原子中并不存在。在一个金属原子中存在的能而变为许多原子中反而存在这一情况，兹不赘述。电子在大量集中时，由于原子间的电子相互作用，这时产生的电子的能级值相互作用，其宽度相当于 ϵ ，这是由单纯力学结果所造成的。两个原子相互作用， ϵ 只分为大、小两种，如果是两个以上的原子，则在这两个级之间，以相等间隔置 ϵ ，只出现原子数（准确地说是电子）的级，如果原子数有 n 个之多，则级之间的间隙 δ ，与 n 成反比，变小，即 $\delta = \epsilon / n$ 。用原来的物性时， n 值从接近于无限到 δ 值几乎为零，存在着级的连续性，也就是说，存在着能带。与此相反用这种方法向小的方向考察，则可推測与原来的物性不同的级限，然后将 δ 值不等于零的有限值作为极限。因为电子不论何时都在进行热振动，所以能级必然具有某种宽度。在温度为 T 时，能的宽度大体为 KT ，比该宽度小的能的间隔是无意义的，所以有极限值的极限为 $\delta > KT$ ，结果，决定物性值的分子数依懒性极限的关系式便成为 $\epsilon / n > KT$ 。如果 $n \sim 10^4$ ， ϵ 为 nev ，则成为 $\delta \sim 10^4 ev$ ，温度在 $\sim 1\text{K}$ 以下是出现这种现象的前提条件，一般在极低的温度下是不出现这种现象的。在常温下出现这种现象时是在 $n \sim 10^2$ 个分子数，

$\sim 7\text{\AA}$ ，其值很小，也许将这种小的微粒子称为聚集体(Cluster)的，原子数成为这种情况时，恰好与高分子一样，由于原子数的不同，因而在正常温度下出现是不可思议的。

可以认为由于制造方法而形成超细粒的集中，超细粉中渗入了称为聚集体的微粒子，在多数情况下，它们经熔合而变成大的粒子，但有时也有不熔合为大粒子的情况，这种小的微粒虽用肉眼观察不到，在电子显微镜下如果不仔细观察也不容易发现，但作为整体的性能，它是产生影响的，有哪些影响，目前在理论上还属探讨阶段，是很有趣的问题，其中之一是金属超细粒子的带磁率异常，粒子变小，传导电子的能带与不连续的能级分离，电子在一个能级上旋转，而相互转的电子各有二个，由低的能级开始填充，电子数奇数时，在最后的能级上只有一个方向旋转的电子填入，也有观测这种旋转产生的常磁性的方法，混入产生这种现象的微小粒子粉体，是产生常磁性的原因，另外，这种旋转与周围的反应有什么关系，是有待探讨的问题。

3、制造方法

必须将以上各种因素综合起来考察超细粒子的特性，只从实际的测定中列出上述各种特性并不容易。

即使是相同的超细粒子，由于制造方法不同，也有许多场合其特性各异，特别是表面状态极为复杂，在比表面积大的超细粒子情况下，往往影响到难以弄清超微粒子的特性，表面上混入和异分子往往作为杂质而影响超细粒整体的特性，同时，根据情况，还存在着改变超细粒子本身的可能性，另外，表面上混入的异分子并不是很容易地能够去掉的，不能加热的异分子在除掉它之前，已经熔合，即使用化学方法处理，新的反应生成物仍然附着在表面上。

由于超细粒子形成后在后来的工序中不能进行纯化，所以必须注意从一开始就要制造表面纯净的高纯制品，若能如此，则不

管液相、气相，利用化学反应的方法都不一定是好方法了。但是，所谓 $A+B=C$ 的反应，例如，使金属与氧发生反应，制得氧化物粒子的情况是个别的。这也仅是理想，实际上在微粒子表面附着的反应生成物不一定全都无法除掉，所以这种方法就根本不可应用。

到底哪种制造方法好？答：汽体蒸发法较好。在惰性气体中，如果将作为目的的物质加热蒸发，该物质的微粒子形成烟雾状态，将这种烟雾导至冷板上使之析出微粒子，或者将烟雾导至各种液体中，使之直接分散到液体中，再进行其微粒的回收。回收的超细粒子如果能暴露在空气中，则将其以原样封闭在真空中也是可能的。加热方法有：电热法、等离子体法、电弧法和电子束法等。其粒度的控制、产量的控制都是可能的。关于微粒子的生成过程还是一个未知领域，有待今后研究。用这种汽体蒸发法制造的试料的表面，人为地混入异分子而试验异分子的影响情况也是可能的。

用这种方法在金属、合金和化合物的广阔领域中，研究超细粒子的高纯化、结晶性状态，或者在实际生产中应用，都是大有希望的方法。

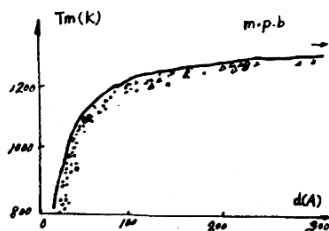


图1 金的微粒子熔点降低

横坐标：粒径 (A)；竖坐标：熔点 (K)

△：不同试验者的数据；实践：理论值

新型离心沉降式粒度分布

测定装置及测定实例

荒川正夫 下村寅 今村晃

矢野尚彦 渡谷完美 北井宏規

一、前言

在进行粒度分布测定时最常用的方法是液相沉降法。利用这种液相沉降法进行超微粒度分布测定时需要通过离心力来进行。特别是利用光照射沉降的悬浮粒子溶液。根据光的透过率计算出粒度分布很容易进行。所以成为利用最多的一种方法。

但是这种方法的缺点是由于物料和粒径不同。其光的透过系数也不同。对测定结果有影响。

这里所介绍的新的离心式粒度分布测定方法是将封存于粒子悬浮液的容器安放在一个转动体上，然后再将由于粒子离心沉降而产生的悬浮液重心偏移作为不平衡量检测出来。最后求出粒度的分布。

最近已经试制出一种利用计算机的迅速检测这种不平衡量的装置，并已有测定二三种物料的实例报告。

另外为缩短测定时间和扩大测定范围，使转数从零开始直线增加，在达到所定转数后，使其按一定时间和转数回转，再加上直线加速时间，在一定的回转期间内测定，求出粒度分布。

此外，将上述的方法与以前的一定转数下的测定结果及其它粒度分布测定方法进行了比较，研究其可能性。

二 测定原理

在角速度 ω 离心场，半径 r 粒子的运动方程式如下：

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \left(\frac{\rho_p - \rho_t}{\rho_l} \right) r \omega^2 x \quad (1)$$

式中:

ρ : 粒子密度 [Kg/m³]

ρ_1 : 媒液密度 [Kg/m³]

μ : 媒液粘度 [Pa·S]

r : 半径方向距离 [m]

从式(1)中 $t=0, x=x_i$ 的条件得出下式:

$$L_0 \left(\frac{x}{x_i} \right) = k r^2 \omega^2 t \quad (2)$$

式中的 k 用下式表示.

$$k = \frac{2}{9} \left(\frac{\rho\rho - \rho_1^2}{\mu l} \right) \quad (3)$$

如 $k r^2 \omega^2 = T$, 那么从式(2)中导出下式

$$x = x_i^T$$

由于容器内的粒子沉降而产生的重心偏移如图1所示, 可分为因完全沉降而落在容器底部粒子产生的重心偏移和伴随着沉降过程中的粒子移动而产生的重心偏移.

在 $x_i \sim x_m$ 间最初不存在的粒子, 如果把它看作在时间 t 内完全沉降的话, 由此而引起的重心偏移 ε_x 可用下式表示:

$$\varepsilon_x = \frac{m}{M} \left(\frac{(1-e^{-T})^2 x_m^2}{2(x_m - x_0)} \right) \left(\frac{\rho\rho - \rho_1^2}{\rho\rho} \right) \quad (5)$$

式中:

m : 容器内存在的粒子量 [Kg]

M : 回转系统的总质量 [Kg]

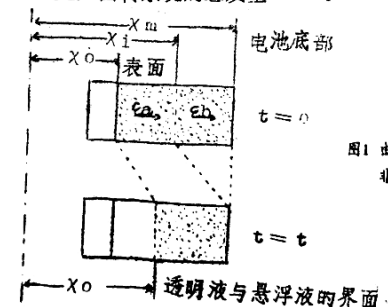


图1 由离心沉降所致的非平衡状态示意图

另外，如果假定在测定前 $X_0 \sim X_i$ 间的粒子在时间 t 内为沉降过程中的话，这部分粒子产的重心偏移量 如下式所示：

$$ab = \frac{m}{M} \frac{(er-1) (xm^{2a} - x_0^2 - Y^2)}{2(xm-x_0)} \left(\frac{pp-pl}{pp} \right) \quad (6)$$

根据 (5) (6) 式，总的重心偏移量为

$$e = e_a + e_b \quad e_b$$

$$e = \frac{m}{M} \left(\frac{pp-pl}{pp} \right) \frac{(e^T-1) (xm^{2a} - x_0^2 - Y^2)}{2(xm-x_0)} \quad (7)$$

不平衡量 U 为：

$$u = e M$$

$$u(T) = m \left(\frac{pp-pl}{pp} \right) \frac{(e^T-1) (xm^{2a} - x_0^2 - Y^2)}{2(xm-x_0)} \quad (8)$$

如回转体如图 2 所示，角速度 w 如下式所示：

$$w = w_0 + at \quad (9)$$

代入第 (1) 式，根据最初条件

$$L \frac{x}{xi} = : \quad (10)$$

式中 t 如下式所示为无因次时间。

$$t = kr^2 \left(\frac{a^2}{g} t^2 + aw_0 t + w_0^2 \right) \quad (11)$$

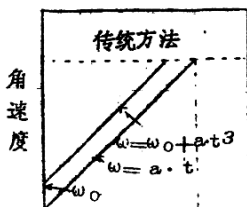
式 (10) 相当于式 (2) 用乙置换 $3T$

因此在此条件下不平衡 $U(t)$ 可由式 (8) 得出下式：

$$u(t) = m \left(\frac{pp-pl}{pp} \right) \frac{(er-1) (xm^{2a} - x_0^2 - Y^2)}{2(xm-x_0)} \quad (12)$$

根据 $w=at$ ，无因次时间可定义为如下公式：

$$t_n = kr^2 \frac{2a^2}{g} t^2 \quad (13)$$



ω : 角速度

χ : 振幅

图2: 转子整定条件

$$u(t) = m \left(\frac{pp-p1}{pp} \right) \frac{(e^{pa}-1)(x^{pa}-x_0^a-x_0^2)}{2(xm-x_0)} \quad (14)$$

根据(8)、(12)、(14)式, 由半径 r 的单一径粒子群组成的悬浮液, 如将粒子量假定为 m , 如下式所示:

$$u(t) = A(r \cdot t) m \quad (15)$$

据直线加速的 $w=at$ 的条件, 系数 A 如1式所示:

$$A(r \cdot t) = \left(\frac{pp-p1}{pp} \right) \frac{(e^{ra}-1)(xm^{pa}-x_0^a-x_0^2)}{2(xm-x_0)} \quad (16)$$

粒径不同的多组分粒子群时如下式:

$$u(t) = \sum_1^m m_i \cdot A(r_i \cdot t) \quad (17)$$

由测定时间 $t=t_1$ 至 t_m 为止选定测点时, 或(17)可用下式表示:

$$\begin{bmatrix} A(r_1 \cdot t_1) & A(r_2 \cdot t_1) & \cdots & A(r_n \cdot t_1) \\ A(r_1 \cdot t_2) & A(r_2 \cdot t_2) & \cdots & A(r_n \cdot t_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A(r_1 \cdot t_m) & A(r_2 \cdot t_m) & \cdots & A(r_n \cdot t_m) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \\ \cdots \\ m_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u(t_1) \\ u(t_2) \\ \cdots \\ u(t_m) \end{bmatrix} \quad (18)$$