

# 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“资料来源”，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)

# 最近微粉体制造技术的动向

宗 富 重 行

## 1、前言

所谓“制造”按其本义来说只是记述工业化生产的方法。但本文在此想总括地叙述一下，研究室内的方法以及随着技术的发展，社会要求的变化而企业化的实例。

## 2、微粉体制造方法概略

陶瓷用粉体的制造方法一般有二种：一是粉碎方法；二是首先使物质生成“核”体再使其核成长的方法，本文分别叙述以上所述的粉碎法和化学制造法。

## 3、粉碎法

采用振动粉碎机、球磨机、介质粉碎机等进行物质的粉碎可以得到 $1\mu$ 左右的颗粒。通过机械粉碎机与分级设备的并用能得到大小相等均匀的颗粒，粉碎时间越长颗粒的形状就越接近于球形同时不纯物混入也越多。

因此，一般都使用与粉碎物质相同的内衬球等。最近已搞清楚，即使是混入相同物质的球的破片也会成为产生龟裂的原因。所以介质粉碎机逐渐地得到了人们的重视。

## 4、化学制造法：

在陶瓷制造方面一般需要高温和较长的时间。这是因为在进行固体扩散时需要充分的能量。因此，为了进行反应，需要物质之间具有充分的接触点。这样一来，在低温状态下能够得到原子、离子混合物的化学制造方法就发展起来了。

化学合成法制得的粉末的特点如下：

①反应性及烧结性大；②能够进行高纯度化和化学组成的精密

控制；⑤质量均匀不纯物造成的污染少；⑥可均匀的控制粒径及颗粒形状；⑦很容易添加其它成分而且添加范围广泛并可得到质量均匀的混合物；⑧反应温度低，节省能量。见于如此之多的优点，这种方法今后必将会越来越引人注目。

粉末的制备通常有如下方法：①固体反应；②从液相制备；③气相参与。现按一般习惯叙述各种合成方法。

#### 4.1 氧化法

在使 AL、Zn 金属粉末燃烧而得到  $AL_2O_3$ 、ZnO 等物质的方法中，水蒸汽的存在常常有好处。

#### 4.2 固体反应法

例如：将 MgO 和  $AL_2O_3$  粉末充分混合合成  $MgAL_2O_4$  或者充分混合并加热 BaO 和  $TiO_2$  而合成  $BaTiO_3$  等过程便属于固体反应。在这种方法中，粉碎、混合、成形、烧结过程均存在问题，下述的各种方法都有很大的发展。

#### 4.3 直接沉淀法：

这是仅仅通过沉淀操作即可得到所需的氧化物的方法。给 Ba(OH)<sub>2</sub> 水溶液滴入  $Ti(OR)_4$  (R：丙基) 的方法就属于此方法。该方法容易得到高纯度物质。

#### 4.4 均匀沉淀法：

这是通过溶液内部的化学反应生成沉淀剂而沉淀的方法。因为不是由外部添加沉淀剂所以不会产生局部不均匀现象。

在  $(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2NH_4OH + CO_2$  的反应过程中，生成氨水，并在该溶液中产生沉淀剂沉淀。沉淀剂的浓度通常很低，因此，沉淀物的纯度高并且体积小容易过滤、洗净，可以控制沉淀物的生成速度是该方法的特点之一。采用这种方法可以得到：水氧化物、磷酸盐、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐等的均匀沉淀。



#### 4.5 共沉法:

这是最早使用的方法。该方法分级完成首先在含有所需金属离子的水溶液中加入 $OH^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、硝酸离子等得到不溶性的氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐等。然后再将这些物质加热(300~1200℃)而得到混合物。该方法一般用在同类氧化物的制造上。

该方法的注意点:

①应充分除去来自 $OH^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 等添加溶液中的碱性离子。 $NH_4^+$ 。

②成分含量极少时,尽量防止其分离。

③燃烧温度过高会引起粒子生长使反应性劣化。在烧结中需要高温。

该方法的特点是能得到非常细的粒径和形状均匀的粉末。另外作为实验室规模简便容易。能合成 $AL_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $BaTiO_2$ 、 $ZnFe_2O_4$ 等钙钛矿型铁酸盐化合物。

#### 4.6 蒸发分解法:

将硝酸盐类的混合溶液装入石英烧杯、蒸发皿、白金皿使溶液蒸发干固后进行热分解,这样便可得煅烧氧化物粉末。这一过程便是蒸发分解法。该方法能够同时进行蒸汽和分解。比起共沉法的二级工艺过程要好。另外,不需要除去碱离子也是该方法的优点。为了在蒸发、热分解过程中不产生大块,不引起相的不均匀化应在充分搅拌的同时加热。该方法的蒸发过程需花费相当时间,因此适合于少量的实验室试料的合成。而不适应于大规模的工业化生产。 $AL_2O_3 - - Cr_2O_3$ 、 $- - Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3 - - Fe_2O_3$ 系列的实验就采用这种方法。采用这种方法得到的实验室规模的混合试料中没有不纯物混入,并且最为简便,只要选择适当的加热温度就可得非晶质试料。

化学制造方法通常都是将金属溶解在硝酸中而制得硝酸盐溶液。在进行这样的实验时应注意以下几点：

①金属的溶解反应通常在反应进行的同时会有明显的发热，以及急聚地产生水蒸汽， $\text{NO}_2$ 等现象，因此不使用三角烧杯而用广口烧杯，蒸发皿等。

②铁的溶解过程常发生钝态化，要注意这样的现象是否发生。

③干燥、蒸发、干固加热，要用带石棉的金属网，水浴等并且缓慢加热，特别是硝酸盐的粘稠液有时容易发生突沸现象而引起液体飞散，这会造成组成的变化。

④要想合成高纯度制品时，要注意实验室内灰尘，烟草的烟雾等。因为碱、 $\text{SiO}_2$ 等微量成分会带来差异，所以即使在通风的室内实验也最好加盖进行。

⑤所使用的器具以同种物质合成的铂器具、瓷制铂锅、蒸发器、石英烧杯为好。

#### 4.7 玻璃化法：

将所定的氧化物混合后，放入铂铂锅内融解，急冷便得到玻璃体，粉碎后就得到玻璃粉末。把玻璃粉末再次融解，如果反复进行三次融解操作，就能得到均质的玻璃体。这个方法的缺点是，融解过程要求高温，如果有易挥发成分组成就有变动。因多使用钢铁金刚石研钵（乳钵的一种）粉碎时容易混入铁粉。 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}$ 等成分在融解时，挥发、飞散使混合物的化学组成变化，所以要引起注意。

#### 4.8 有机金属化合物加水分解法：

给金属的同种有机化合物的混合物或该类混合物的乙醇溶液中添加氨水使其进行加水分解，然后再加热，可得到湿润而稳定的凝胶状物质。再缓慢地用低湿加热。该方法常用来进行多种氧化物混合物的合成，采用该方法时必须避免急速加热，因这会引

起组分变化。

在硅酸乙酯、铝—异丙氧基、四丁基钛等是初始物质的一例。通常采用上述方法来合成  $MgO - - Al_2O_3 - - SiO_2$  系列等多系列混合物。同时工业上也可合成  $BaTiO_3$  等，但因为初始原料价格高又找不到合适的有机金属盐等。该方法现多用于实验室规模。

#### 4.9 液胶 凝胶法：

有机金属化合物加水分解过程会生成炭元素。由于这些炭元素的存在会根据反应条件而发生还原现象，因此常生成中间相，并引起组分的变化，另外原料价格高等都是有机金属化合物加水分解法的不足之处。所以改用  $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$  等的溶液来代替以往的有机金属。不象玻璃化法那样，用低温即可得到非晶物质就是这种方法的改进。

在搅拌状态下给正硅酸四乙酯和用氢稳定化的  $SiO_2$  胶状液胶中添加  $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $BaO$ 、 $PbO$ 、 $CaO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  等硝酸盐，然后再添加  $HNO_3$  使  $PH$  值位于  $6 \sim 5.5$ 。由于溶液的温度和  $PH$  值的不同，通常在数分钟至 24 小时内液胶化。在  $70^\circ C$  条件下进行脱水，再加热至  $400 \sim 700^\circ C$  可制得混合微粉。这种方法常用于硅酸盐、钛酸盐、锆酸盐等的制备中，并对各种混合物进行了研究。用该方法制得的微粉在  $100 \sim 200^\circ C$  左右的低温下，用更短的时间还可得到透明的融解物。另外因为能得到均匀的填充密度高的粒子。所以能制得烧结均匀、迅速、密度高、误差小的烧结体。防止在挥发、蒸发时发生相分离是非常重要的。

#### 4.10 加热煤油干燥法、加热石油干燥法：

将沸点为  $180 \sim 210^\circ C$  的煤油和同量的盐类溶液（硫酸盐、醋酸盐）边搅拌边加入制成乳浊液。再将乳浊液滴入加热到  $170^\circ C$

的煤油液中，使水分分散，便可在煤油加热液中得到干燥的盐。滤去液体收集这种盐粒再经煅烧即可得到混合物。这种方法由于实验室既简单又容易能适应多种盐类。

实际上采用这种方法可制得以下物质的固溶体和其它种类的氧化物试料。 $MgSO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$  →  $MgAl_2O_4$ ； $Zr(SO_4)_2$ 、 $CuSO_4$  → 稳定化氧化； $Zr$ 、 $Ca$ ( $Zr$ 、 $Mg$ )的醋酸盐 → 稳定化氧化锆  $Al(NO_2)_3$ 、 $Ca$ 、 $Mg$ 的醋酸盐、乙基硅酸盐的加水分解 → 橄榄石；融解的  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  和  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、斑脱岩 → 莫来石、蓝青石  $ZnSO_4$ 、 $Fe(SO_4)_3$  →  $ZnFe_2O_4$ 、 $MgSO_4$ 、 $Fe(SO_4)_3$  →  $MgFe_2O_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $Cr_2O_3$  固液体。用石油代替煤油也可用同样的操作方法。

#### 4.11 冻结干燥法：

该方法也可以说成是低温化学法。将互相溶解的溶液盐，例如用硫酸盐进行混合，把这种溶液急速冷却，使其水分冻结。在  $N_2$  的压力下使硫酸盐溶液流入用于冰和丙酮的混合冷冻剂冷却了的水和象不混合的乙烷那样冰点低 ( $-94.3^\circ C$ ) 的流体中。硫酸盐类溶液在液滴状态下进入冷却了的乙烷中，成为球状盐。其直径由液体流出的喷嘴直径和速度、溶液的浓度而决定。这种方法使水、水蒸汽、冰三相在  $0.0075^\circ C$ ， $4.5mmHg$  的 3 相共存点共存，但水溶性的盐如果加入该系的话，其三相共存点将会向更低的压力和温度方向移动。这时，冰、无水盐、盐的饱和溶液及水蒸汽四相平衡共存，在比这个冰点的温度和压力更低的情况下，使球状盐中的水分升华，除去而形成无水盐，这种无水盐常以原子形式很好地混合，在化学上是极均匀的物质。把这种无水

盐加热后可得到煅烧混合物，在球状粒中，因为水分和其它气体在热分解时扩散，会产生无数的细孔，这此细孔对于吸收结合材料非常有利，煅烧后也保持着开始球状的原样。

从  $MgSO_4 - - Al_2(SO_4)_3$  溶液中，用以往的氧化物固体反应法在  $400^\circ C$  至  $600^\circ C$  合成  $MgAl_2O_4$  最近报道了用液体  $N_2$  ( $-196^\circ C$  的沸点) 代替被冷却的乙烷，采用更急速冷却，干燥的方法，可得到成分变动更小的混合物。

但是在该方法中，如果想用硝酸盐合成  $Ba_0.5Fe_{12}O_{19}$ ，也有在冻结中生成液相的不太成功的例子。

#### 4.12 喷雾干燥法：

把混合盐，例如硫酸盐溶液用喷雾器在干燥室内喷成  $10-20\mu$  左右的球状粒子，在干燥室内有用煤气燃烧加热了的热空气，成为喷雾粒后，接着，使这些粒子在  $800-1000^\circ C$  时热分解而得到混合物，用该法得到的球，因粒径小，所以反应性好，用硫酸盐溶液可制造出  $Ni-Fe$  铁氧体， $Mg-Al$  尖晶石。这种方法在实验室中是简便的方法，因为能适用于连续化工艺，所以也可以说是适用于工业化的好方法之一。

雾粒的大小为  $10-20\mu m$  左右，因为直接和热分接触，所以干燥快，并且干燥后尺寸不变，因为干燥快，所以能防止相分离，组成均一，容易调制管理。变形体具有  $45\%$  左右的理论密度，烧结后的制品大体接近理论密度，另外这种方法制得的烧结体制品的再现性很好。

#### 4.13 火焰喷雾法：

这是把含有金属离子的硫酸盐或硝酸盐、盐化物溶液雾化后，吹入高温火焰中，立即进行热分解和合成反应得到所需物质的球状粉末的方法。在多数情况下是利用乙醇等可燃性溶液，也利用它的燃烧热。

该方法被认为是能测得适合于热成型法所用粒子的方法，比起粒子的烧结性来它更着重于合成高纯度的原料。

将  $Mg$ 、 $Mn$ 、 $Fe$  的各种硝酸盐的乙醇混合液氧化燃烧，可得到粒径  $100\mu$  左右的形状比较均一的粉末。如果合成  $MgO \cdot 5MnO \cdot 5Fe_2O_4$  的话，从  $Ba$  的甲基醇盐、 $Ti$  的丁基醇盐和  $Zr$  的丁基醇盐中能得到  $ZrO_2$ ；从氯化物中能得到  $MnFe_2O_4$ 、 $ZnFe_2O_4$ 、 $COFe_2O_4$ 、 $BaFe_{12}O_{19}$ 、 $8-AL_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$  等。

#### 4.14 等离子体合成法：

1) 等离子体合成法是利用等离子体代替 4.13 所述的火焰。通过含有氯化物和氧的等离子体含有  $6-AL_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Cr_2O_3-AL_2O_3$  因溶体、氯化物和甲烷的氧等离子体合成  $TiC$ 、 $SiC$ 、 $TaC$ 。

#### 2) 离心力液炉法（回转炉法）：

用陶瓷做成中空壁厚圆筒，一边旋转该筒，一边向其空孔内通以等离子焰，陶瓷的内面融解，成为液体或气体，把这个液体或气体急冷得到微粉末。能得到  $AL_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO_2$ 、 $TiO_2$  等。对得到单一化合物的微粉有效。融解的耐火物成为稳定层，当作炉壁。

#### 4.15 水热法：

在高温高压下存在水，用其合成物质的方法称为水热法。用该法可制造工业上的水晶。关于高温高压下水的作用是（1）作为直接反应的一方参与反应。（2）作为矿化剂或催化剂促进反应。（3）压力传递介质。（4）促进原子、离子的再排列、再结晶化等。

除水晶外，还能合成  $AL_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、

$ZrO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CrO_2$  等单一氧化物。 $ZnFeO_3$ 、 $Fe_2O_3$  等尖晶石。 $Cd$ 、 $Ca$  的钨酸盐、石榴石、 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$  等磁性材料，水热合成材料装置（高压釜）是必需的。变形比用其它合成法制作的物品要少。其优点是易得到均质的混合物。形状清楚，易得到被自然面包围的微粒结晶等。水热条件下的粉末制造法，如细分的话，如下所示：

水热氧化法：金属与高温高压下的纯水、水溶液、有机溶媒反应，得到新的化合物的方法。

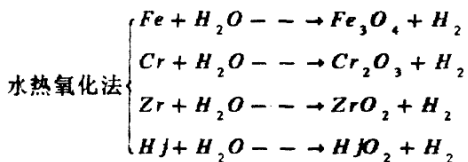
水热沉淀法：在水热条件下进行沉淀生成反应，得到新的化合物的方法。

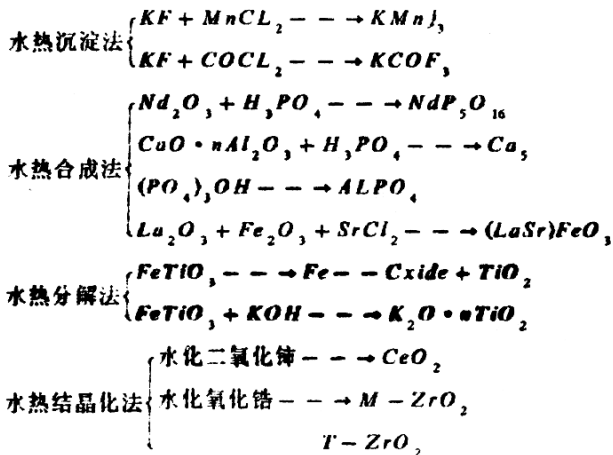
水热合成法：在水热条件下，使两种以上的原料反应，得到新的化合物的方法。

水热分解法：在水热条件下，使化合物分解，得到有用的化合物的方法。

水热结晶化法：在水热条件下，使液胶凝胶等非晶质物质结晶化，得到结晶质物质的方法。

水热条件下制作粉末方法的实例有如下几种：





用水热法制成的粉末如表 1 所示，其粒子的特性如表 2 所示：

表 1 在水热条件下制成的粉末

ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> --HfO <sub>2</sub>	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
HfO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> --ZrO <sub>2</sub>	CaSiO <sub>3</sub>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CrO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> --ThO <sub>2</sub>	BaZrO <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> --ZrO <sub>2</sub>	LaCrO <sub>3</sub>
MnO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> --TiO <sub>2</sub>	(La · Sr)CrO <sub>3</sub>
UO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> --HfO <sub>2</sub>	KMF <sub>3</sub>
			M = CO.Mn.Fe
			AlPO <sub>4</sub>
			NdP <sub>5</sub> O <sub>16</sub>
			NdPO <sub>4</sub>

: 研究室实验实例



表 2: 水热反应生成的微粒子的特性

- 1)多生成 20-30nm 的微粒
- 2)结晶好, 发达的结晶面
- 3)纯度高
- 4)形状整齐
- 5)粒度分布范围窄
- 6)无团聚粒
- 7)无变形歪曲
- 8)能在较低温度下制得
- 9)粒子的流动性好
- 10)能制得均一的混合粒子

#### 4.17 超高静压合成

一般也称为超高压合成法, 是用能产生 3 万气压以上的高压的装置, 在超高静压高温下合成物质的方法, 金刚石超石英等是代表例。

钙钛矿型化合物也用这种合成方法,  $PbO + NiO + H_2WO_4 \rightarrow Pb(Ni_{0.5}W_{0.5})O_3$ , 在  $800 - 1200^\circ C$ ,  $30 - 60 Kb$  (千帕) 下进行合成。因需要高价装置, 限制了能合成的数量, 除金刚石、石英外, 在工业上不采用该法。

#### 4.18 冲击压合成法

不是 4.17 所述的静压, 而是通过点燃炸药等, 产生动的冲击压, 通过其冲击波合成物质的方法, 用冲击波冲击石英等, 得到易烧结的切削工具用石英初始原料, 这也需要产生冲击压力的特殊装置, 需十分注意防止发生事故。