

II

Preparation of ultrafine particles

超细粉体的制备

问题

■ 粉体技术的发展趋势

■ 超细化粉体研究包含范畴

- ✓ 研究新机械设备及相关技术
- ✓ 研究通过物理、化学和物理化学相结合的技术来制备粉体

■ 目前常用超细化设备局限性及工业领域对粉体的要求

1. 粉碎方法存在粉碎极限

- ✓ 机械粉碎下限：微米、亚微米
- ✓ 气流粉碎：微米
- ✓ 湿法研磨：亚微米

2. 工业对超细粉体的要求

- ✓ 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
- ✓ 耗能低、产量高、产出率高、生产成本低
- ✓ 制备工艺简单连续、自动化程度高
- ✓ 生产安全可靠

1.1 超细粉体制备方法

➤按产品粒径大小

■ 微米粉体制备法、亚微米粉体制备法、纳米粉体制备法。工艺条件控制不同容易引起混论

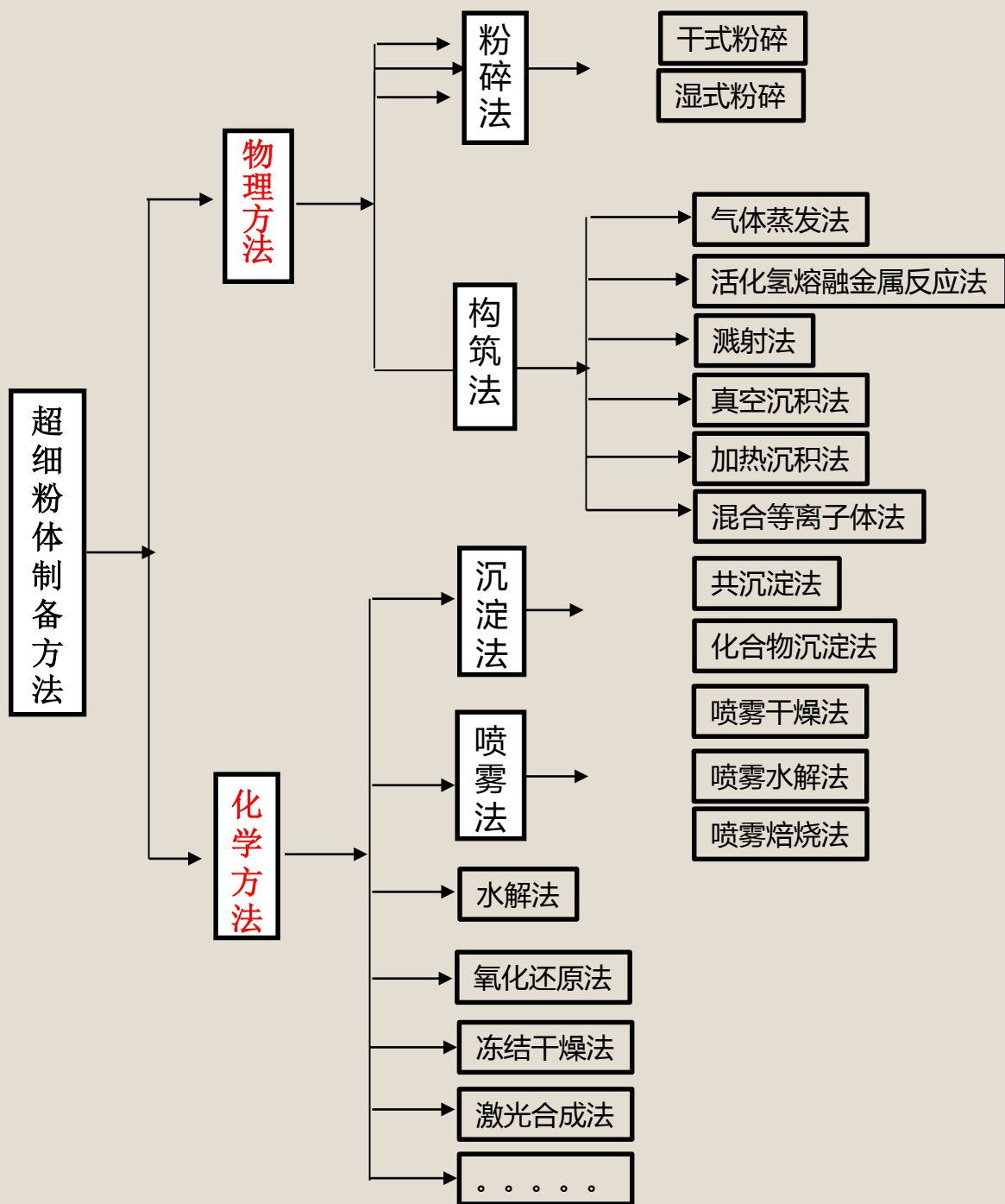
➤按制备方法的性质

■ 物理方法和化学方法

✓ 物理法又分为粉碎法和构筑法。粉碎法是借用各种外力，如机械力、化学能、声能、热能等使现有块状物料粉碎成超细粉体（由大到小，微米级）；构筑法是通过物质的物理状态变化来生成粉体（由小至大，纳米级）

✓ 化学法包括溶液反应法（沉淀法）、水解法、气相反应法及喷雾法等，其中，溶液反应法、气相反应法和喷雾法目前在工业中已大规模用来制备微米、亚微米及纳米材料。

✓ 目前，工业中用得最多的是通过粉碎法，应用最多的粉体是通过粉碎法、化学法产生的微米级和亚微米级粉体，纳米粉体的生产及使用量相对较少



1.1.1 物理法之机械制粉（粉碎法）

●粉碎法

超细粉体制备中最常用的方法之一，在金属、非金属、有机、无机、药品、食品、日化、农药、电子、军工、航天航空等领域具有广泛应用

●设备

■ 常用型：辊压式、辊碾式、高速旋转式、球磨式、介质搅拌式、气流式粉碎机

■ 新近开发的：液流式、射流粉碎机、超低温、超临界、超声粉碎机等

介绍：各种具体粉碎方式及设备的粉碎原理、功能、特性、结构及适用范围。

● 粉碎法相关理论

■ 理论基础:

(1) 在给定的应力条件下，研究颗粒的断裂、颗粒的破碎状态、颗粒的碰撞以及新增表面积的特性等问题。

颗粒的断裂学是材料科学的一个分支，它研究了材料变形的力学性能、脆性断裂与强度以及材料的热学、光学、电导、介质、压电和磁学等性能。

物料的物理机械性质对破碎有直接影响，它对破碎机的选择起决定因素。

物料的机械性质主要是指物料的机械强度。破碎时遇到的阻力主要是指物料的机械强度所引起的。机械强度大的物料破碎时需要的力也大，反之亦然

(2) 微裂纹理论—脆性断裂的主要理论基础。

Griffith理论：实际材料总是存在许多细小的裂纹和缺陷，在外力作用下，这些裂纹和缺陷附近产生应力集中现象。当应力达到一定程度时，裂纹开始扩展多少断裂；

Orowan理论：对于延性材料，在断裂前要发生塑性形变，因此在材料断裂过程中应考虑塑性功的贡献

■ 粉碎与能耗三种学说：

(1) 面积学说

物料粉碎时，外力做的功用于产生新表面，即破碎的功耗 A_1 与新生表面积 ΔS 成正比，它们存在以下关系

$$A_1 = K_1 \Delta S \quad (\text{其中 } K_1 \text{ 为比例系数})$$

(2) 体积学说

破碎时，外力对物料做的功用于使物料发生变形，变形达到极限时物料即破碎。而物料蓄有的变形能与体积成正比，故认为破碎的功耗与物体的体积成正比，即

$$A_2 = K_2 \Delta V$$

(3) 裂缝学说

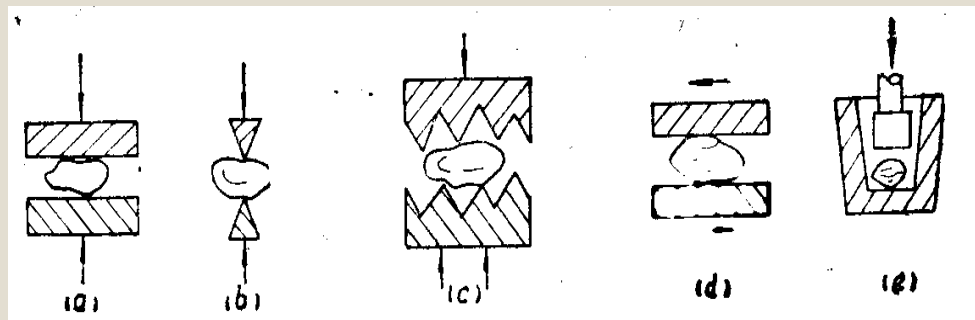
物料破碎经过以下过程：物体变形—生成裂缝—裂缝扩展—形成断面。因此破碎时应考虑变形能和表面能，前者与体积成正比，后者与表面积成正比

面积学说忽视了物料破碎前的变形以及物料的非均质特性，体积学说则没有考虑到新生表面积的增加，裂缝学说介于这两种学说之间，但无充分的理论根据。

根据实验研究证实，(1) 粗碎时新生表面积不多，体积学说更准确，裂缝学说不可靠；(2) 细碎时(10微米以下)，新生表面积增多，表面能是主要的，面积学说更准确；(3) 粗碎与细碎之间的广泛范围内，裂缝学说比较适用

■ 静载下物料强度指标

- ✓ 抗压强度
- ✓ 抗拉强度
- ✓ 抗剪强度
- ✓ 抗弯强度
- ✓ 其它强度（影响较小）



破碎与磨碎方式

一般而言：抗压强度 > 抗剪强度 > 抗弯强度 > 抗拉强度

■ 抗压强度与抗破碎阻力是指物料的机械强度

$$f = R / 10$$

其中 f 为普氏硬度， R 为抗压强度极限值（单位MPa）。根据 f 值可将矿石分为10级， f 值范围为0.3 - 20。

普氏硬度岩石 分级表

等 级	坚 固 性 程 度	f	岩
I	最坚固的岩石	20	最坚固的石英岩，玄武岩
II	很坚固的岩石	15	很坚固的花岗质岩石，石英斑岩
III	坚固的岩石	10	致密的花岗岩，很坚固的砂岩
III _a	坚固的岩石	8	坚固的石灰岩，不坚固的花岗岩，硫铁矿
IV	颇坚固的岩石	6	一般的砂岩、铁矿石
IV _a	颇坚固的岩石	5	砂质页岩，页岩质砂岩
V	中等坚固的岩石	4	坚固的粘土质岩石，不坚固的石灰岩
V _a	中等坚固的岩石	3	不坚固的各种页岩，致密的泥灰岩
VI	颇软弱的岩石	2	白垩，岩盐，石膏，无烟煤
VI _a	颇软弱的岩石	1.5	碎石质土壤，硬化的粘土
VII	软弱的岩石	1.0	致密的粘土，软弱的烟煤
VII _a	软弱的岩石	0.8	黄土，轻砂质粘土
VIII	土质岩石	0.6	腐植土，泥煤、湿砂
IX	松散性岩石	0.5	砂，松土，采下的煤
X	流砂性岩石	0.3	流砂，沼泽土壤，含水黄土

机械制粉相关设备

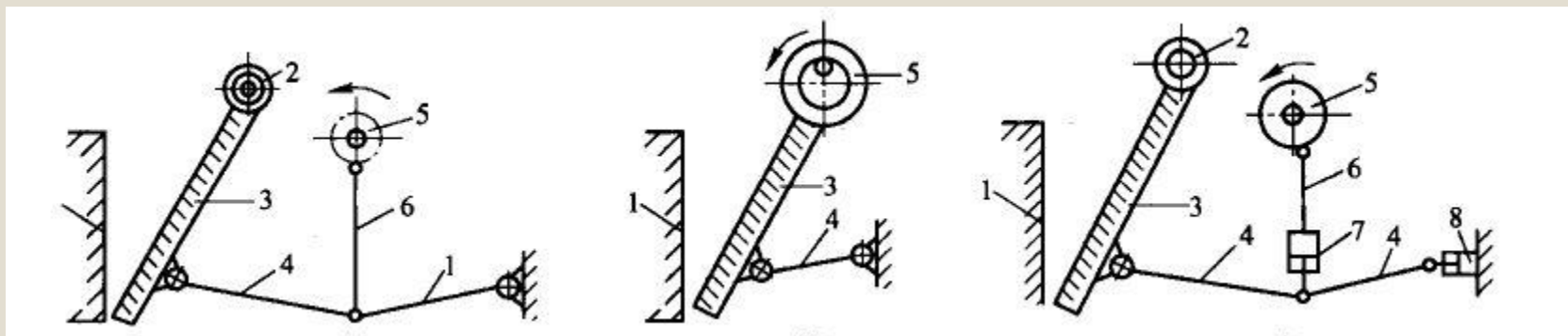
➤ 颚式破碎机

■ 原理

动颚在传动机构带动下相对于定颚进行往复运动，当动颚靠向定颚时，落在颚腔中的物料受到颚板挤压作用而粉碎；动颚离开定颚时，粉碎物料在重力作用下经出料口泻出。

■ 分类

✓ 简单摆动型、复杂摆动和综合摆动型颚式破碎机



简单型

复杂型

综合型

1-定颚；2-动颚；3-推力板；4-连杆；5-偏心轴；6-悬挂轴
7,8-液压油缸与活塞组成的液压连杆

■ 特点

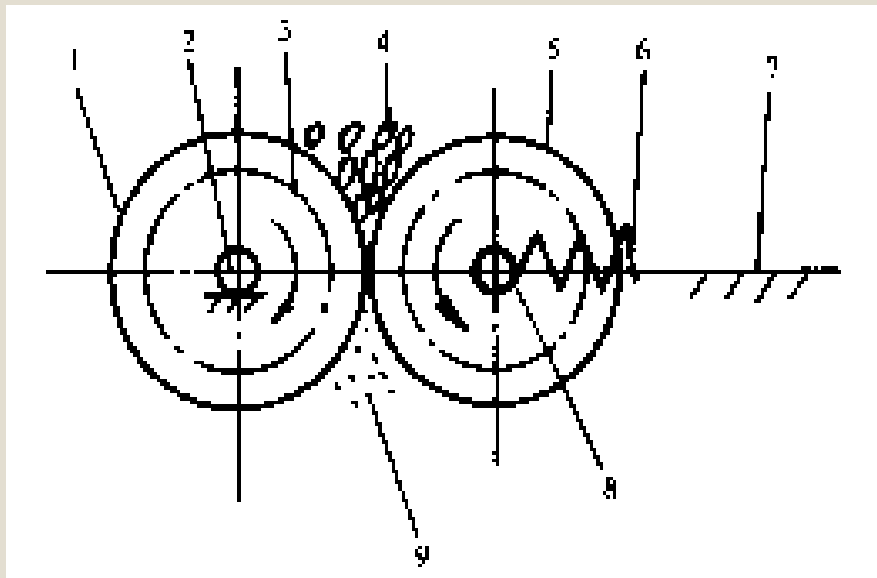
- ✓ 简单摆动型：可做成大中型、主要用于坚硬物料的粗、中碎
- ✓ 复杂摆动；生产能力较简单型高20-30%，适合制成中小型
- ✓ 综合型：结构复杂，无特殊优点，应用较少。

■ 优缺点

- ✓ 颚式破碎机的优点是构造简单、管理与维修方便、工作安全可靠、适用范围广；
- ✓ 缺点是**工作是间歇的**，所以存在空行程，因而增加了非生产性功率消耗；
- ✓ 由于动鄂和连杆作往复运动，工作时产生很大的惯性力，使零件承受很大的承载，因而对进程的质量要求很高；
- ✓ 在破碎粘湿物料时会使生产能力下降，甚至发生堵塞现象。
- ✓ **破碎比较小**

➤ 辊压粉碎机

■ 原理



双辊辊压粉碎机工作原理示意图

1-固定辊筒；2-固定滚动轴承；3-滚动夹套；4-粉碎前物料；5-移动辊筒；6-止推螺杆（或液压制推系统）；7-机架；8-滚动轴承；9-粉碎后物料。

优点：结构简单、机体不高、紧凑轻便、造价低廉、工作可靠、调整破碎比方便、能粉碎粘湿物料

缺点：生产能力低、要求将物料均匀、连续喂到辊子全长上，否则物料分布不均匀；经常需要修理

■ 特点

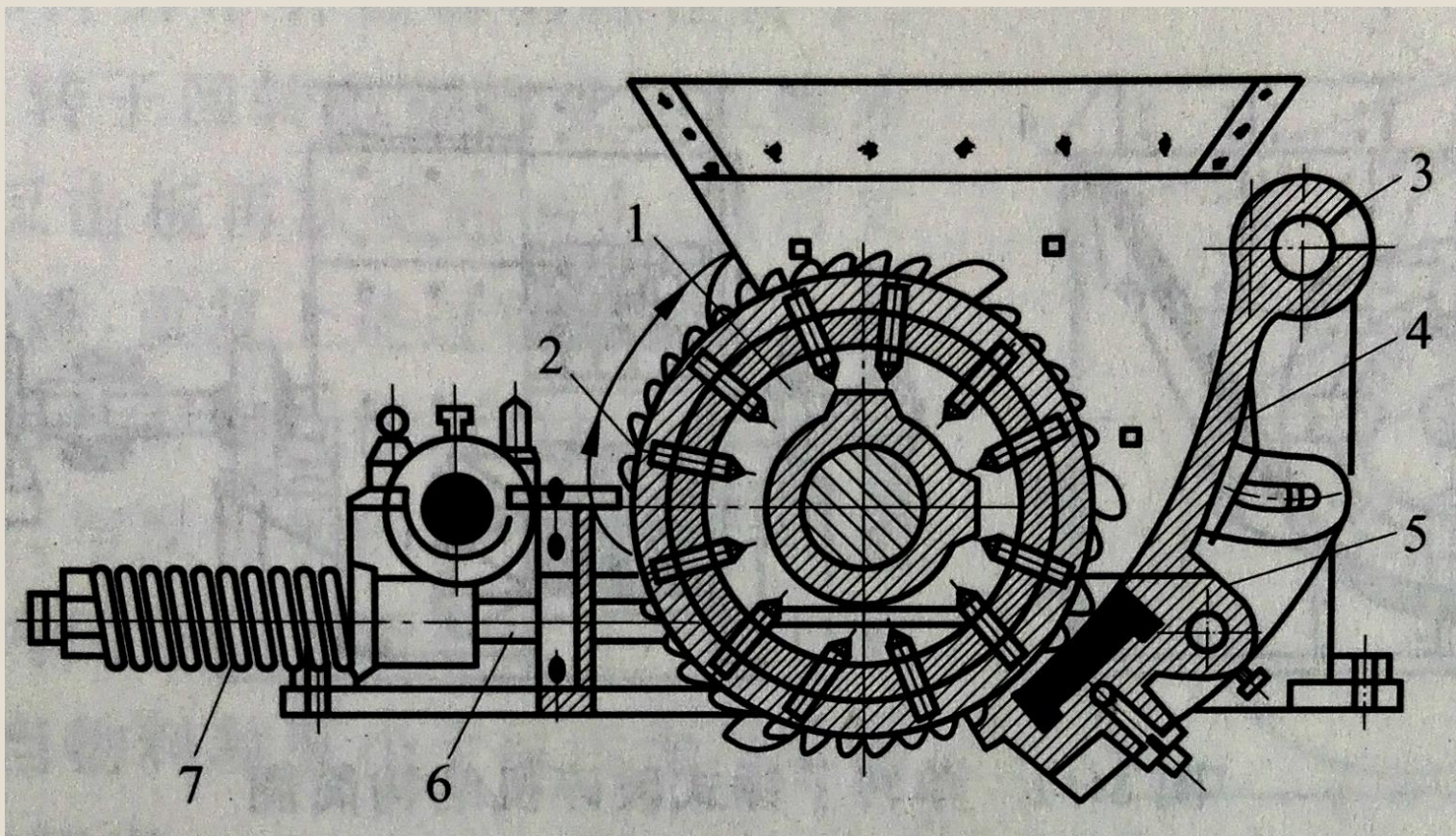
- ✓ 辊筒表面根据材料进行合理设定：光面—挤压；沟纹槽型—挤压、剪切；齿面—挤压，劈裂
- ✓ 辊筒间平行度高、部件装配精密、辊间间隙小
- ✓ 辊间转速存在差异、物料受到强烈剪切力而被粉碎
- ✓ 可获得小于 $10\mu\text{m}$ 粉体，但很难获得亚微米级产品

■ 分类

- ✓ 带夹套，其目的是：可向夹套内注入冷却水，及时冷却辊套表面，防止粉碎过程中由于物料剧裂摩擦而升温的现象，也可向夹套内通入蒸汽或热水加热辊面和物料
- ✓ 不带夹套

■ 影响因素

- ✓ 辊筒直径(160-400 mm)：直径增大，颗粒受挤压和摩擦剪切力的作用时间更长，产品粒度更细，粉碎比增大，产量增加
- ✓ 辊子转速
- ✓ 辊筒表面性质光滑程度及两辊表面间缝隙的影响
- ✓ 辊筒个数的影响
- ✓ 被粉碎物料性质的影响



单辊破碎机结构简图

1-转动辊；2-衬板；3-心轴；4-鄂板；
5-耐磨衬板；6-拉杆；7-弹簧

大齿与小齿交错结构，对物料进行一次与二次破碎。具备颚式破碎以及辊压破碎的双重优势，用较小直径辊子可处理较大的物料，**破碎比大**，当物料较粘湿时，粉碎效果比颚式破碎机和圆锥式破碎机都好。

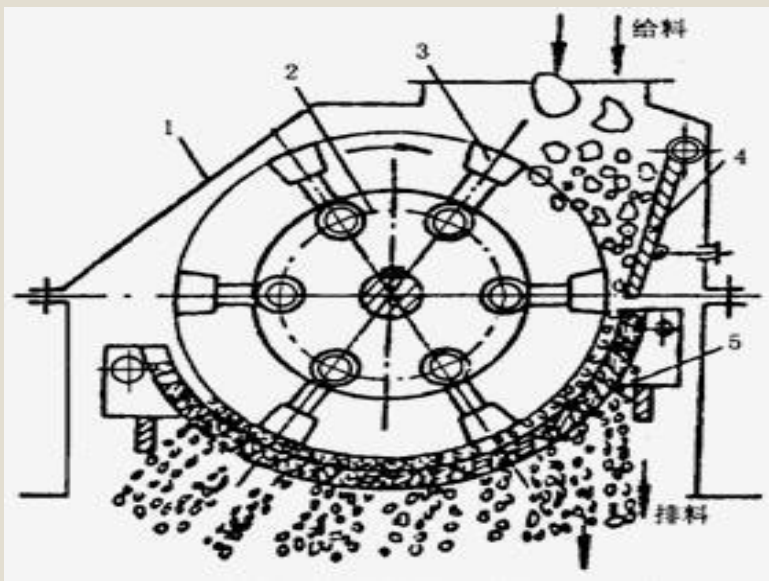
➤ 锤式破碎机

■ 原理

通过高速转动的锤子对物料的冲击作用进行粉碎。

■ 分类

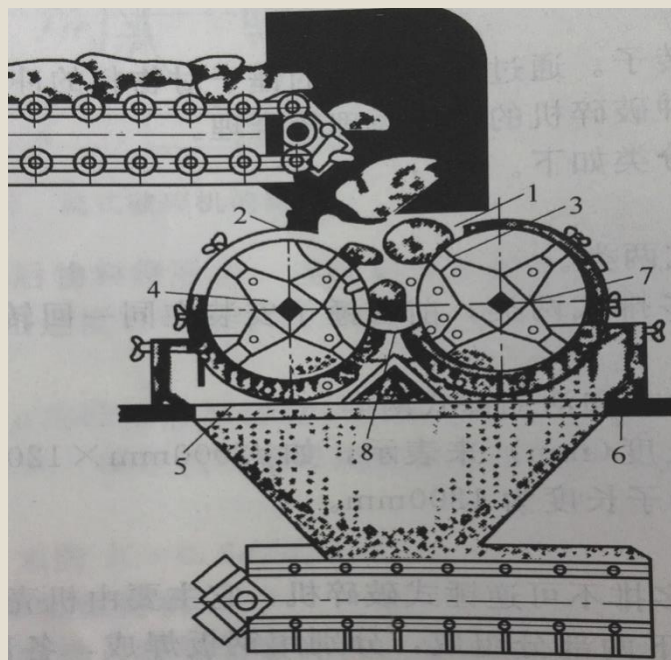
- ✓ 按转子数目：单转子和双转子
- ✓ 按转子回转方向：不可逆式和可逆式
- ✓ 按锤子排列方式：单排式（锤子排布在同一回转平面）和多排式（锤子排布在几个平面）
- ✓ 按锤子在转子上的连接方式：固定锤式和活动锤式



锤式破碎机工作原理示意图

1-机架；2-转子；3-锤头；

4-破碎板；5-筛条



双转子锤式破碎机

1-弓形筛篮；2-弓形筛条；3-锤子；

4-挂锤体；5-筛条筛；6-机壳

特点

- ✓ 生产能力高、破碎比大、电耗低、机械结构简单、紧凑、轻便、投资费用少、管理方便；
- ✓ 粉碎坚硬物料时锤子和算条磨损较大，金属消耗较大，检修时间较长，需均匀喂料，粉碎粘湿物料时生产能力明显降低、甚至会造成堵塞停机
- ✓ 为避免堵塞，被粉碎物料的含水量应不超过10 -15%。

影响因素

- ✓ **转子转速**：增大转速破碎比增大，产物粒度细，但转速过高，能耗大，设备磨损大。一般转子圆周速率为30-50 m/s
- ✓ **物料性质**
- ✓ **功率**
- ✓ **生产能力**

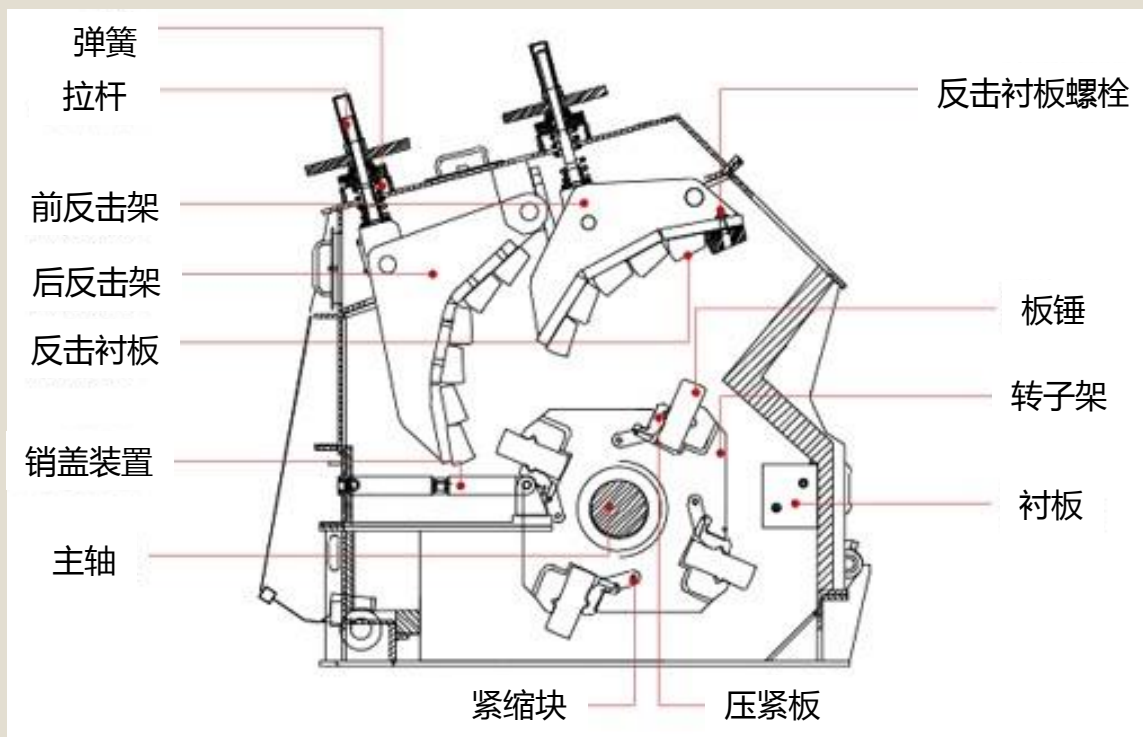
➤ 反击式破碎机

■ 原理

由锤式破碎机发展而来，喂入机内物料在转子回转范围内受板锤冲击，并被高速抛向反击板再次受到冲击，之后从反击板回到板锤，重复上述过程。

■ 分类

✓ 单转子式和双转子式，双转子反击式又可细分为同向旋转、反向旋转和相向旋转三种



反击式破碎机工作原理示意图

破碎作用

自由破碎：板锤冲击，物料相互撞击，物料间及其与板锤的摩擦；

反弹破碎：物料撞击反击板

铣削破碎：出口处物料被锤体铣削

■ 反击式破碎与锤式破碎的区别

虽然两者均以冲击方式粉碎物料，但其结构与工作过程不同，主要表现为：

- (a) 前者板锤自上而下迎击喂入物料，并将其抛向反击板；后者锤头顺着物料下落方向打击物料；
- (b) 前者比后者更能有效利用冲击作用和转子能量，单位产量的动力消耗与金属消耗比锤式少；
- (c) 主要利用物料获得的动能进行撞击粉碎，工作适应性强，产品粒度均匀，可作为物料的粗、中和细碎机械。
- (d) 前者无算条筛，产品粒度一般在5-10mm以上，后者有算条，产品粒度较小且均匀

■ 特点

- ✓ 结构简单，制造维修方便，工作时无显著不平衡振动，无需笨重基础；
- ✓ 粉碎效率高，生产能力大，电耗低，磨损小，产品粒度均匀且多呈方块状；
- ✓ 破碎比大，一般为40左右，最大可达150；
- ✓ 粗碎用机型喂料尺寸可达2m³，细碎机型产品粒度小于3mm
- ✓ 不设算条的反击式破碎机难以控制产品粒度，产品中有少量大块，防堵塞性能差，不适宜破碎塑性和粘性物料，在破碎硬质物料时，板锤与反击板磨损较大，运转时噪声大，产生的粉尘也大。

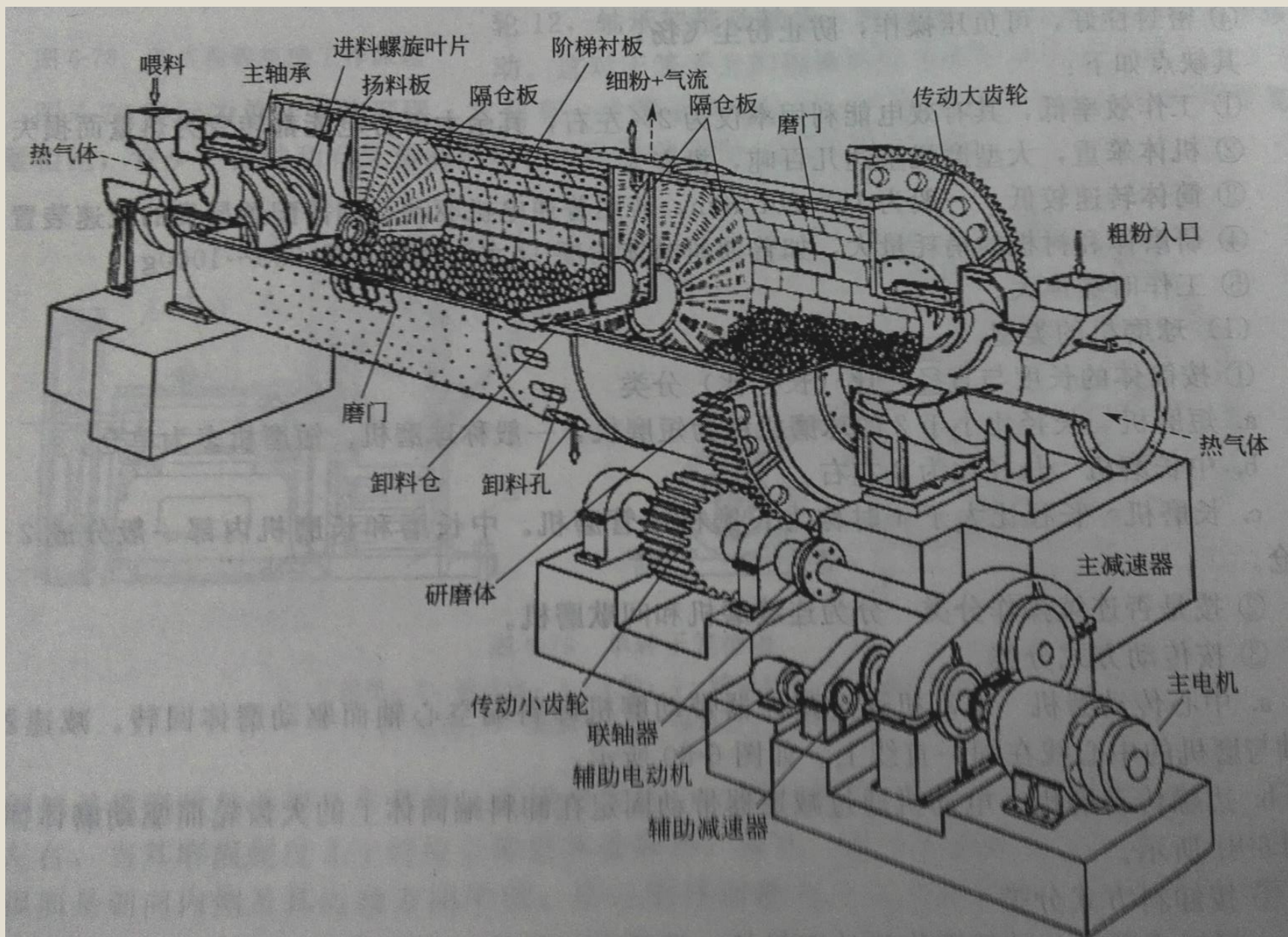
➤ 球磨法

■ 特点

- ✓ 对物料适应性强，能连续生产，生产能力大，满足大规模工业生产需求
- ✓ 粉碎比大（ ~ 300 ），并易于调整产品细度
- ✓ 结构简单、坚固、操作可靠、维护管理简单、能长期连续运转
- ✓ 密封性好、可负压操作、防止粉尘飞扬
- ✓ 工作效率低，有效电利用率仅为2%，其余大部分电能均转变成热量
- ✓ 基体笨重、大型磨机重达几百吨、投资大
- ✓ 筒体转速低、研磨体与衬板消耗量大，操作时噪声大

■ 分类

- ✓ 按筒体长径比：短磨、中场磨和长磨机
- ✓ 按是否连续操作：连续、间歇磨机
- ✓ 按传动方式：中心、边缘传动磨机
- ✓ 按卸料方式：尾卸式、中卸式磨机
- ✓ 按研磨介质：球磨、棒球磨以及砾石磨
- ✓ 按操作工艺：干法、湿法磨机
- ✓ 按工作方式分类：普通卧式、振动式、行星式球磨机



边缘传动中卸烘干磨机

构造

筒体

材料：钢结构，具有良好的耐磨性、耐疲劳性以及切削加工性、可焊性

轴向热变形：工作过程中筒体热胀冷缩，为保证齿轮咬合，卸料端不允许有任何轴向窜动，因此会在进料端设置适应轴向热变形的结构。

磨门：筒体上每个仓都开设一个磨门，便于镶换衬板、装填或倒出研磨体、停磨检查磨机等情况。

衬板

作用：保护筒体，使筒体免受研磨体和物料的直接冲击和摩擦，同时，不同形式衬板可调整磨内各仓研磨体的运动状态。

材料：粉碎仓通常采用高锰钢（抗冲击），而细磨仓多采用耐磨冷硬铸铁，合金钢。

类型：平衬板、压条衬板、凸棱衬板、波形衬板、阶梯衬板、半球形衬板、小波纹衬板、分级衬板等。

隔仓板

作用：分隔研磨体，使研磨体尺寸从头至尾由大到小呈梯度分布。

类型：单层与双层，其中双层细分为过渡、提升和分级式几种

蓖孔：物料粉碎至一定程度，通过蓖孔进入下一级粉碎，在保证蓖板机械强度条件下，尽可能增大通孔率（孔面积/整体面积），利于物料通过与通风

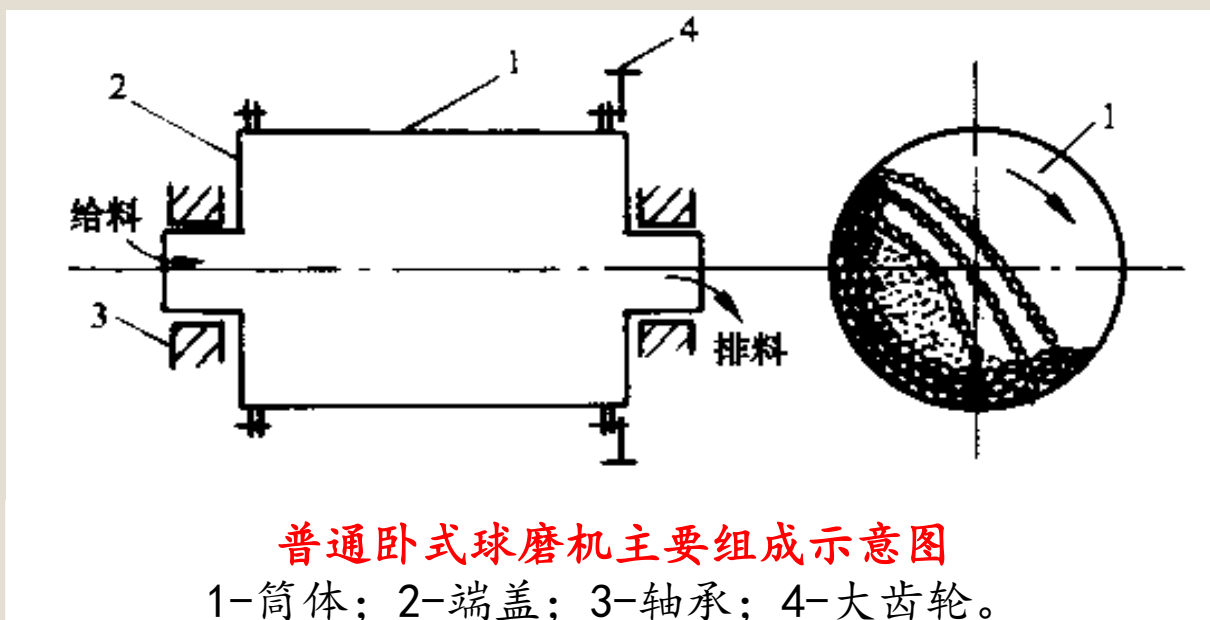
主轴承，进料、卸料装置，传动装置

■ 影响球磨机产量主要因素

- ✓ 物料种类、物理性质、入磨物料粒度及要求的產品細度
- ✓ 磨機規格和形式，倉的數量、長度，隔倉板形狀及其有效面積、襯板形狀和筒體轉速
- ✓ 研磨體種類、裝載量及其級配
- ✓ 加料均勻程度及在磨內的球料比
- ✓ 磨機的操作方法（濕法或干法）；濕法磨中水量、流速，干磨中的通風情況，閉路磨中選粉機的選粉效率和循環負荷率等
- ✓ 是否加助磨劑等

普通卧式球磨机

■ 结构及原理



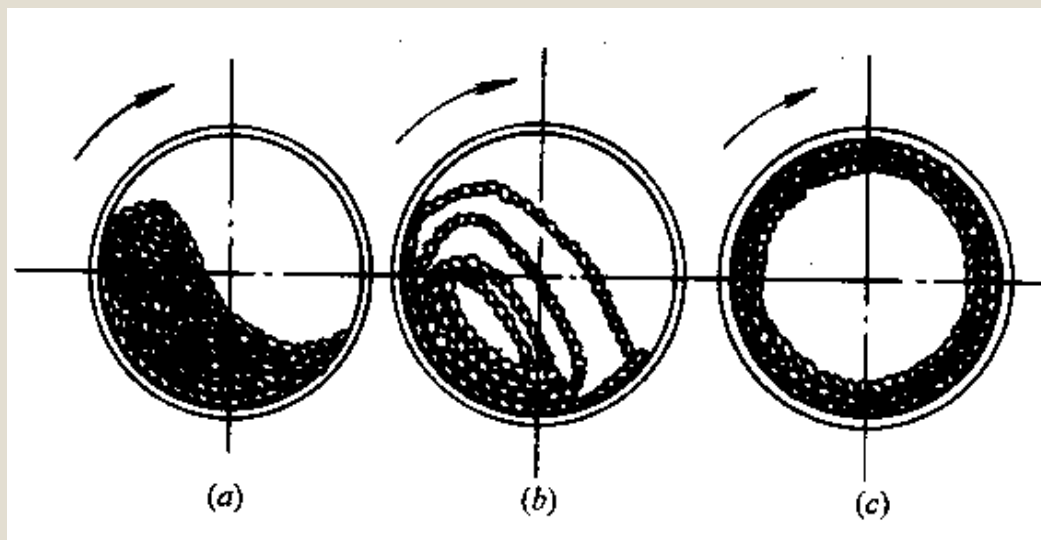
物料从左端进入筒体内，逐渐向右方扩散移动，在自左至右的运动过程中，物料受到球体的冲击、研磨而被逐渐粉碎，最终从右端排出仓外

■ 受力

泄落：以研磨为主

抛落：研磨和冲击作用并存，对较粗物料粉碎较合适

离心：无任何研磨作用



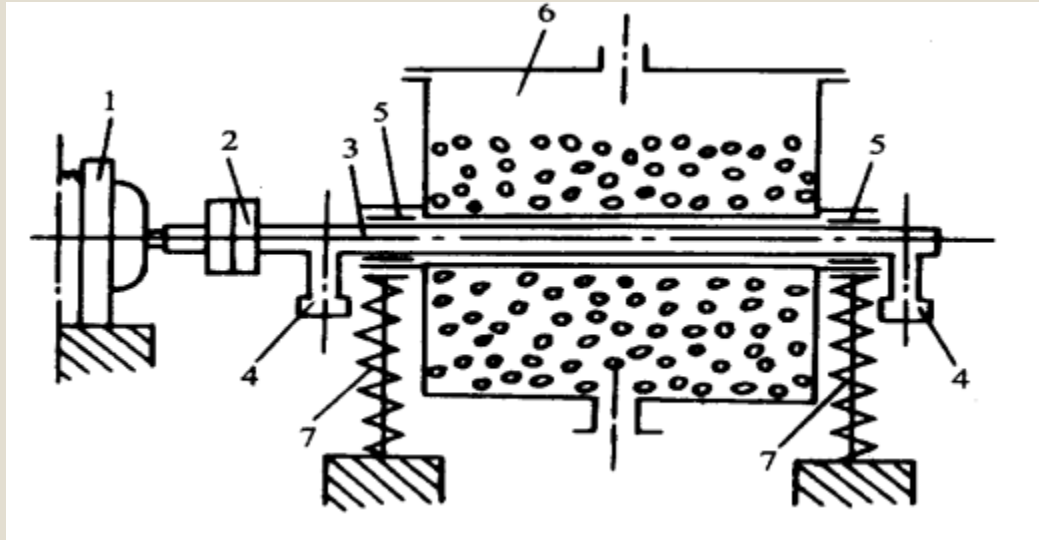
球磨机内磨介质的三种运动状态

(a) 泻落状态；(b) 抛落状态；(c) 离心状态

球磨效率提高途径：减少磨球直径、增加磨球个数及相互间的粉碎区域，使磨球间产生较强的研磨作用力；增加一套反旋转装置，降低磨球在筒体转动时发生离心式运动和单抛落式运动，增加磨球间有效粉碎区，提高剪切力

振动式球磨机

■ 结构及原理



振动球磨机结构示意图

1电动机；2-挠性轴套；3-主轴；4-偏心重块；
5-轴承；6-筒体；7-弹簧

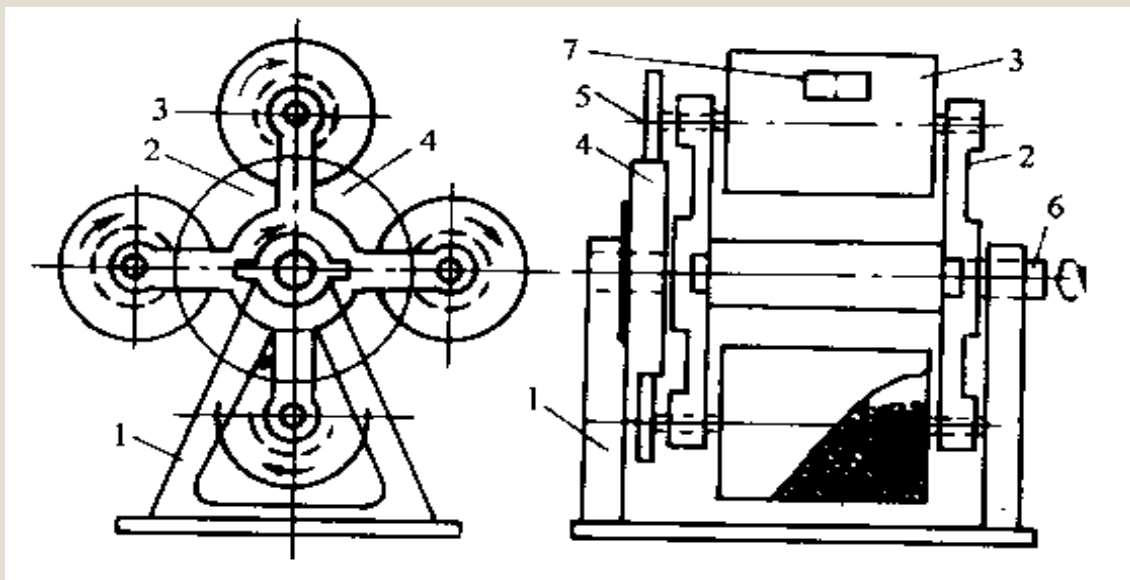
- ✓ 装有物料和研磨介质的筒体支撑在弹性支座上；
- ✓ 电机驱动平衡块回转，筒体高频连续振动，导致研磨体产生抛射、冲击和旋转运动
- ✓ 物料经过强烈冲击和剥蚀，得到均匀粉碎

■ 特点（与球磨机相比）

- ✓ 入磨物料粒度不宜过大，一般在2mm以下；
- ✓ 高速工作，可与电机相连接，无减速设备，机器重量轻，占地面积小
- ✓ 桶内研磨介质通过振动、旋转与物料发生冲击、摩擦及剪切而将其粉碎及磨细
- ✓ 介质填充率高、振动频率高，单位筒体积生产能力大，比同体积球磨机处理量大10倍以上；
- ✓ 单位能耗低
- ✓ 通过调节振幅、频率、研磨介质配比等可进行微细和超细粉磨，产物粒度均匀
- ✓ 结构简单、制造成本低
- ✓ 大规模振动磨机对机械零部件（弹簧、轴承等）的力学强度要求高

行星式球磨机

■ 结构及原理

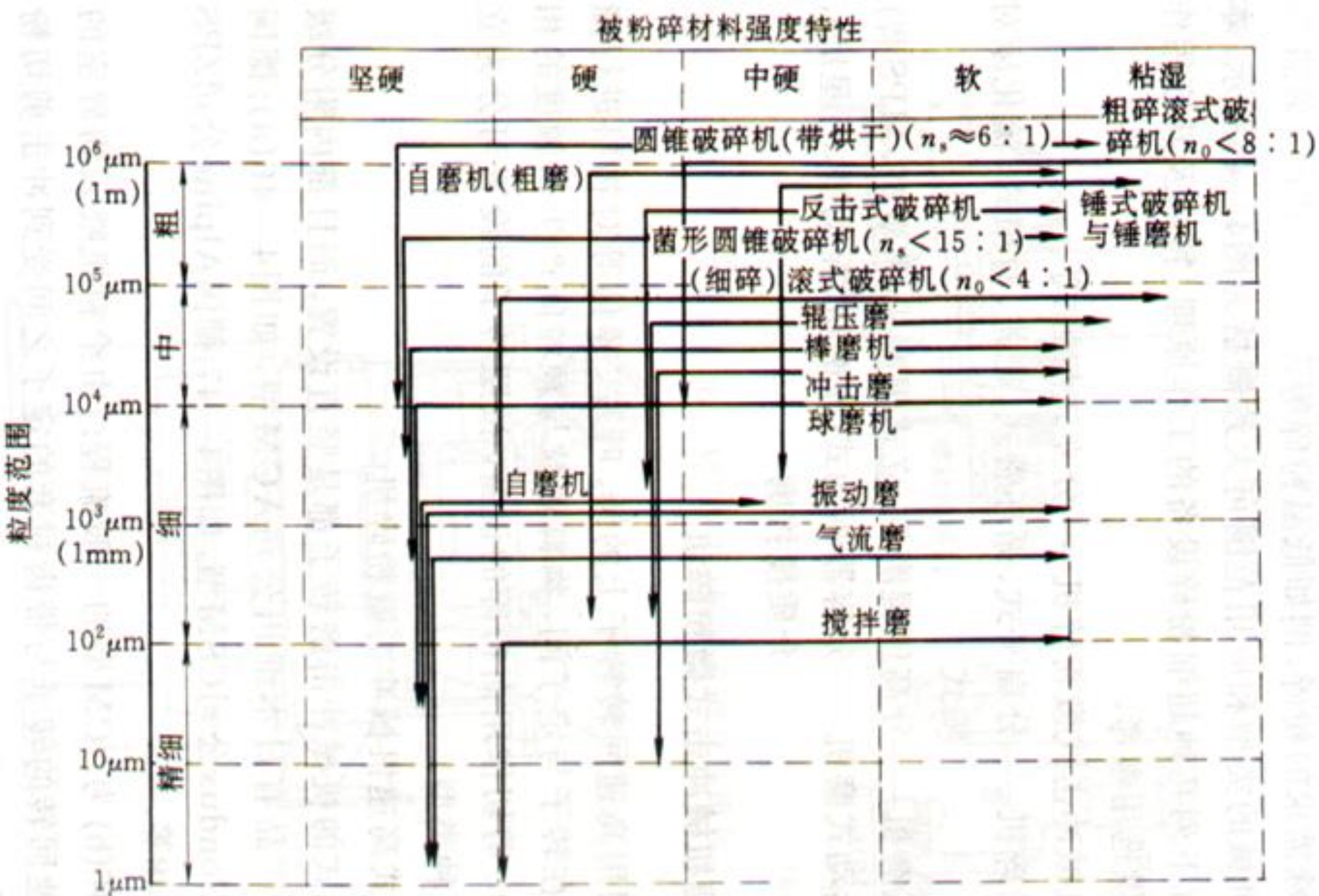


行星球磨机结构示意图

1-机架；2-连接杆；3-筒体；4-固定齿轮；5-传动齿轮；6-料孔。

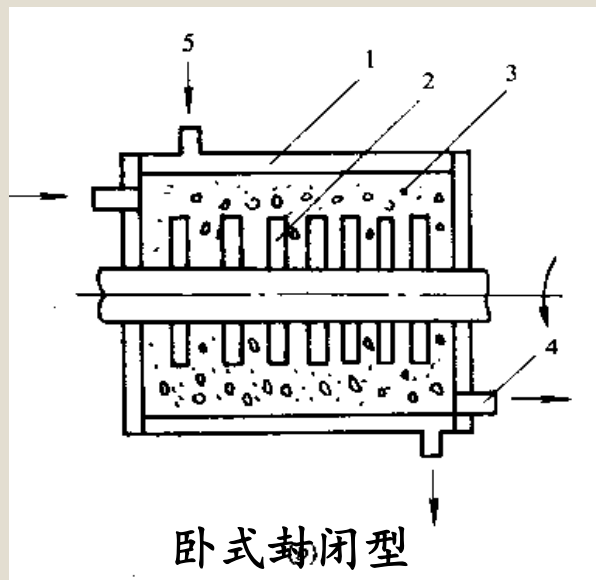
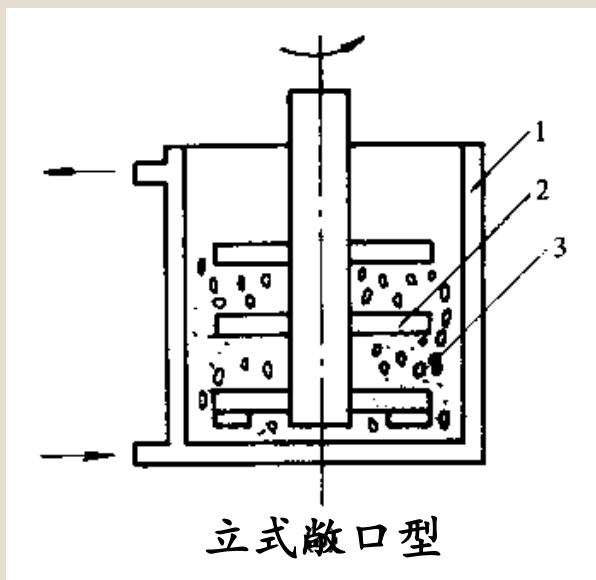
借助特殊装置，使球磨筒体既产生公转，又产生自转来带动磨腔内的球磨介质，产生强烈的冲击、研磨作用，使介质之间的物料被粉碎和超细化

粉碎机械应用范围汇总



➤ 超细粉碎之搅拌磨

■ 结构及原理



早期典型的搅拌磨结构示意图

1-冷却夹套；2-搅拌器；3-介质球；4-出料口；5-进料口。

- ✓ 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末设备
- ✓ 输入功率直接传输到搅拌器（而不需要由筒体带动球磨体，提高能量利用率）
- ✓ 内置高速回转搅拌器驱动研磨介质与物料在桶内发生无规则翻转、冲击和研磨
- ✓ 研磨介质间的挤压力和剪切力使物料粉碎。它实际上是一种内部有动件的球磨机。

■ 研磨介质特点

- ✓ 直径一般小于6mm，超细粉碎时应小于1mm；
- ✓ 为降低产物粒度，减少球磨时间，应采用硬度大、分布均匀的小粒径研磨介质
- ✓ 填充系数：敞开立式搅拌磨→50-60%（占有效装填容积的比值）；密闭立式或卧式搅拌磨→70-90%，一般在85%左右

■ 特点（与球磨机相比）

- ✓ 物料填充率：一般而言，搅拌磨磨腔内物料填充率较大，通常可达75%-80%；
- ✓ 磨矿速度：搅拌磨中物料粉碎时滞留时间短，磨碎速度快
- ✓ 磨腔体积：磨腔较普通卧式球磨机小得多（搅拌磨磨腔容积一般为0.5-500L），而普通球磨机可达10m³
- ✓ 普通球磨机的致命弱点是研磨介质间的研磨效果较差，而且腔体中心易形成空洞，被研磨的物料易从中心空洞处逃逸形成“短路”而未受到介质的冲击及研磨作用，因而产品粒度粗，粒度分散大；

● 超细粉碎之气流粉碎机（气流磨）

■ 原理

- ✓ 利用高速气流(300-500 m/s)或过热蒸汽(300-400℃)的能量使颗粒产生相互冲击、碰撞、摩擦剪切而实现超细粉碎的设备。

■ 分类

- 扁平式气流磨
- 循环管式气流磨
- 对撞式气流磨
- 流化床气流磨
- 靶式气流磨

■ 应用

- ✓ 化工、材料、冶金、农药、电子、食品、生物工程、医药、军工、航天、航空等领域。

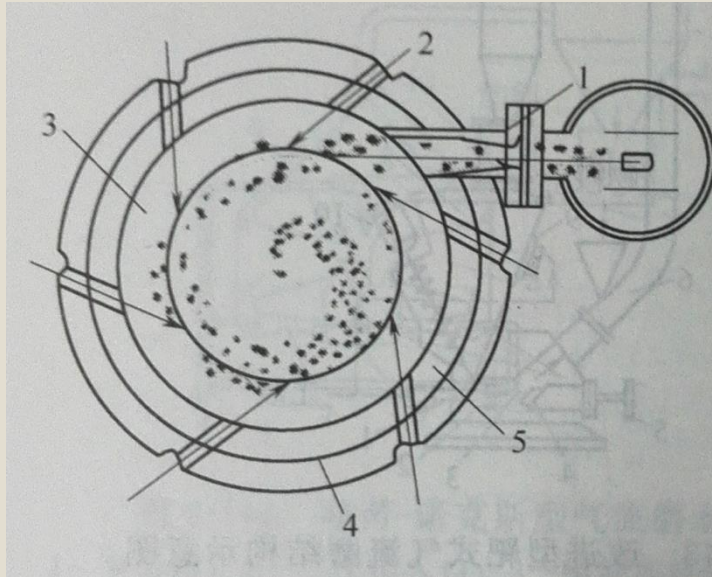
机械粉碎，如球磨机以及振动磨在物料粉碎时会产生大量热，致使热敏性物料变质，同时设备的磨损会增加物料污染的可能，另外，机械粉碎生产周期长，生产效率也很低

■ 特点

- ✓ 粉碎后物料粒度细，一般小于 $5\mu\text{m}$ ；
- ✓ 粒度分布集中、颗粒表面光滑、形状规则、纯度高、分散性好。
- ✓ 气流粉碎过程中可同时进行分级，产物粒度分布均匀
- ✓ 产品污染少：气流粉碎机是根据物料的自磨原理而对物料进行粉碎，粉碎腔体对产品污染少，因此，特别适合药品等不允许金属和其它杂质污染的物料粉碎
- ✓ 可粉碎低熔点和热敏性材料和生物活性制品，这是因为气流粉碎机以压缩空气为动力，压缩气体在喷嘴处的绝热膨胀会使系统温度降低
- ✓ 可实现粉碎与外表包覆及表面改性的联合操作
- ✓ 可在无菌状态下操作
- ✓ 生产过程连续，生产能力大，自控、自动化程度高。

扁平式气流磨

■ 结构及原理



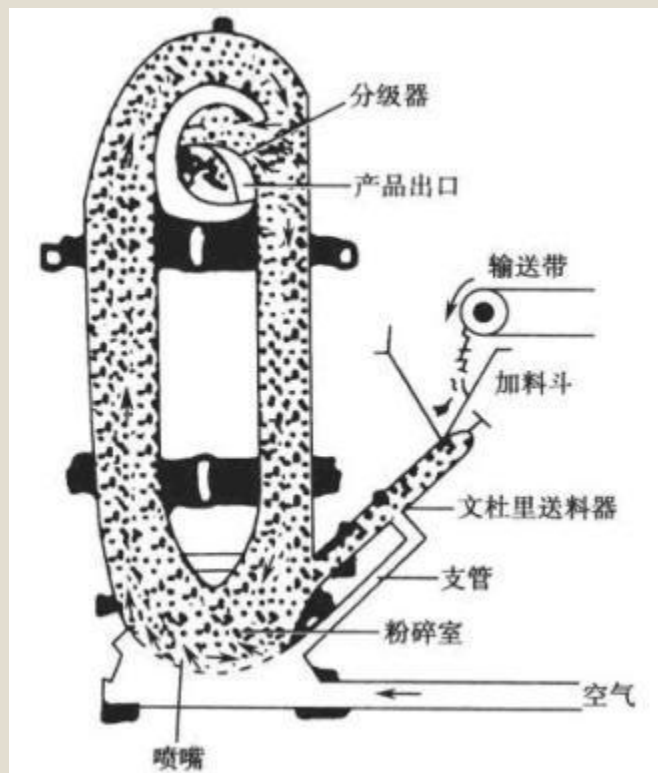
扁平式气流磨结构示意图

1-文丘里喷嘴；2-喷嘴；3-粉碎室；4-外壳；5-内衬。

- ✓ **优点：**结构简单、操作方便、易拆卸、清洗、维修，自身具备自动分级功能
- ✓ **缺点：**粉碎物料硬度较高时，粉体对腔体的冲击、摩擦等作用可能导致腔体损伤，增加产品污染的可能（高硬材料情况尤为严重），因此磨腔内衬必须采用超硬、高耐磨材料来制造，如刚玉、氧化锆、超硬合金等

JOM型循环管式气流磨

■ 结构及原理



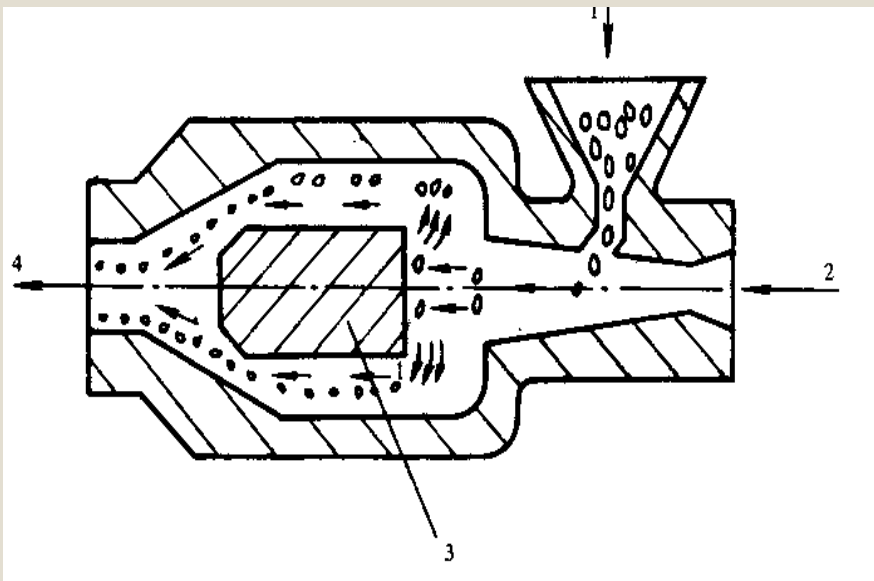
JOM型循环管式气流磨结构示意图

- ✓ 优点：主机结构简单、设备小、生产能力大、操作方便，具有自动分级功能
- ✓ 缺点：气流及物料对管道内壁的冲刷、磨损太严重，因此不适合高硬度材料的细化

靶式气流磨

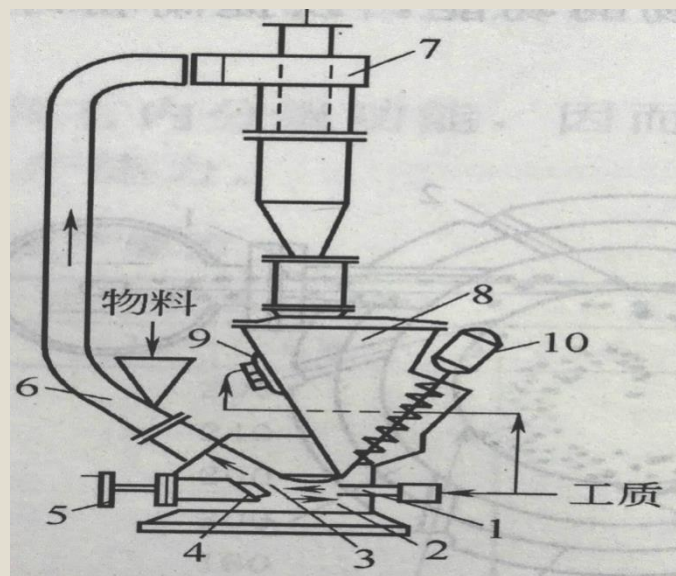
■ 结构及原理

靶式气流磨的靶子结构具有固定和活动两种形式。在固定靶式气流磨中，被粉碎物料被高压气流2吸入，与气流相混合并得到加速。然后高速冲击到靶上使物料粉碎



早期靶式气流磨

1-加料斗；2-高压气体；3-靶板；
4-被粉碎物料与气流出口。



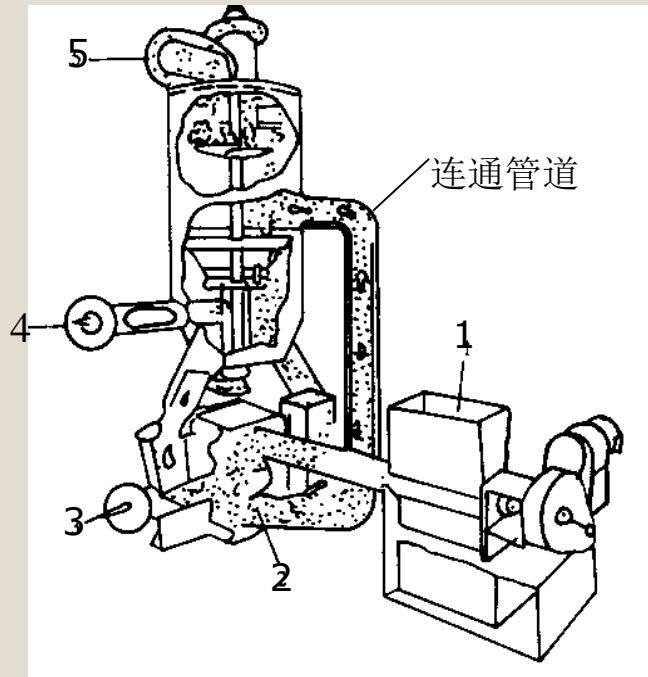
改进型靶式气流磨

1-气流磨；2-混合管；3-粉碎室；4-靶板，5-
调节装置；6-上升管；7-分级器；8-粗颗粒收
集器；9-风动 振动器；10-螺旋加料器。

✓ **缺点：** 靶的冲蚀非常严重，对产品有一定的污染。需特殊的超硬材料制成靶板。因此，其工业应用受到了一定的限制

对喷式气流磨

结构及原理



对撞式气流粉碎机

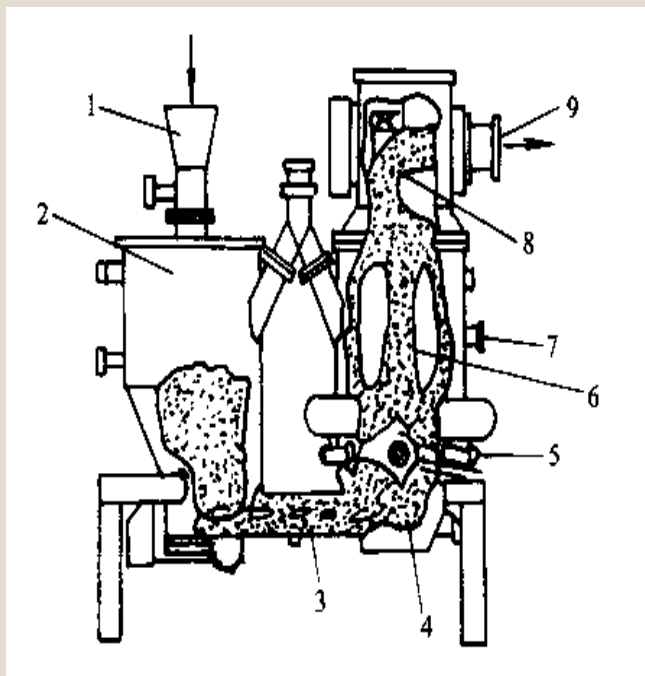
1-物料入口；2-粉碎区；3-高压气体进口；
4-风机气体进口；5-产品出口。

以上气流粉碎机的共同特点：气流要借助于管壁或板实现第一次撞击，然后是粒子相互进行第二次碰撞……，以达到粒子被粉碎的目的。容易引起冲击环、板、靶等的磨损，及对产品的污染

✓ **原理：** 物料通过螺旋输送机进入粉碎区，两股同等压力和同等流量的压缩空气从两侧成一直线进入粉碎区，两股高速气流在对撞时对混合气流中的粒子进行冲出粉碎。气流连续进入，粒子之间在混合气体作用下进行无规则的碰撞运动并向低压区移动，从而大量的混合粉体连通管向上移动，细粉随气流通过上部排出，粗粉向下滑落，并在二次空气作用下通过下料管重新进入粉碎区。成功解决了冲击板磨损和产品污染问题

流化床对喷式气流磨

结构及原理



螺杆加料式流化床对撞式气流粉碎机

1-翻板阀；2-料仓；3-螺旋杆输送加料器；4-粉碎室；5-喷嘴；6-流化床；7-监视窗；8-分级机；9-细产品出口。

流化床，是指在一个超微气流粉碎设备中，将颗粒物料堆放好，当气体由设备下部通入床层，随着气流速度加大到某种程度，固体颗粒在床层内就会产生沸腾状态，此时这种床层就称为流化床，简单来说，就是使固体物质流态化，具有流体的性质。

✓ **原理：**由对喷式气流磨发展而来。物料通过翻板阀进入料仓，由螺杆输送器或通过重力将物料送入粉碎室。气流通过喷嘴进入流化床，粒子在高速喷射气流交点碰撞，该点位于流化床中心，是靠气流对粒子的高速冲击及粒子间的相互碰撞而使粒子粉碎，对腔壁影响不大。所以磨损大大减少

■ 优点

- ✓ 能耗低。与圆盘式气流粉碎机相比，平均能耗减少30-40%。主要是由于以下原因：
(A)：喷射动能得到最佳利用；(B)：多向同时碰撞气流的合力大；(C)：与超细分级机紧密配合使用，使合格细粒产品能及时排出，只有不合格的粗粒才返回到粉碎腔内进行二次粉碎，因此，能够防止粒子的过度粉碎，从而减少能量的损失。
- ✓ 磨损与沾粘小，通过喷嘴的介质只有空气而不与物料同路进入粉碎室，从而避免了粒子在途中产生的撞击、摩擦以及沾粘沉积，也避免了粒子对管道及喷嘴的磨损。
- ✓ 产品粒度可以通过分级机进行调整，因此，粒径分布比较窄，而且分级机的调整完全是独立的。

■ 缺点

- ✓ 物料在流化床对撞式气流粉碎机内只有被流态化以后才能被破碎。因此，要求被粉碎的原料具有足够的细度，对密度大的材料要求更加突出。若粒度、密度较大，在粉碎腔内不能形成流化态，则无法粉碎。此乃一重大缺陷。
- ✓ 分级机叶片与固体颗粒长期高速碰撞接触，磨损相当严重

对气流粉碎机的综合评价

优点

- ✓ 粉碎环境温度低，适用于热敏性、低熔点物料的粉碎。
- ✓ 对设备磨损少，产品污染小，纯度较高，产品粒度细且均匀，易进行封闭式操作。
- ✓ 生产能力大，连续、自控程度高，设备结构简单，内部无动件也无介质。
- ✓ 因此，操作、维修、拆卸、清理、装配都较方便。

缺点

- ✓ 能源利用率低，因而使生产成本较高，对于电费较高、且附加值较低的物料，不宜采用气流粉碎机生产；
- ✓ 在产品细度控制方面仍有很大的进步空间。

1.1.3 物理制粉技术之构筑法

● 分类

◆ 雾化法

➤ 离心雾化法：其中包括旋转电极法、旋转锭模法、旋转盘法和其它方法

◆ 物理蒸发冷凝法

➤ 加热法：其中包括电阻加热、等离子体加热和电弧放电

注意：一般只有少数制粉方法中才表现出单纯的物理或化学变化，在大部分制粉方法中，物理和化学作用是交叉起作用的

◆ 雾化法

■ 原理

✓ 一般是借助空气、惰性气体、蒸汽、水等的冲击作用而使金属（合金等）液体直接破碎成细小的液滴，经冷却凝固成为固态颗粒（颗粒大小一般小于 $150\mu\text{m}$ ）。

■ 分类

✓ 工业上，雾化法可根据冷却介质和雾化装置进行分类：借助高压水流或气流的冲击来破碎液流——水雾化、气雾化；与之对应的有离心雾化、真空雾化和超声波雾化等。

■ 特点

- ✓ 制粉效率高，容易制取合金粉体。通过改变喷射条件可以调控粉体的粒度和形状。
- ✓ 增加喷雾介质压力是最有效的调控粉体粒度的方法
- ✓ 缺点是对金属有一定的限制，由于受耐火材料稳定性和液态金属过热度的限制，金属或合金的最高熔点不能超过 $1500-1600^{\circ}\text{C}$ （常用温度是 1400°C ），有时得到的粉体纯度并不理想，甚至可能熔化设备

➤ 离心雾化法

■ 原理

- ✓ 它是一种单流雾化，特点是借助离心力的作用，将液态金属破碎为小液滴，然后凝固成固态粉体颗粒

■ 分类

✓ 旋转电极法

将雾化金属制成自耗阳极，阴极则采用钨电极。制粉时，两极之间产生电弧，阳极高速转动，产生很强的离心力，被电弧熔化的阳极金属被甩出成小液滴，然后凝固成粉体，这种方法对低熔点和高熔点金属均适用

✓ 旋转锭模

一根竖立的电极和下端坩埚中的金属锭之间产生电弧，坩埚高速旋转，金属熔体在坩埚出口或锭模变口处靠离心力破碎排出

✓ 旋转圆盘离心雾化

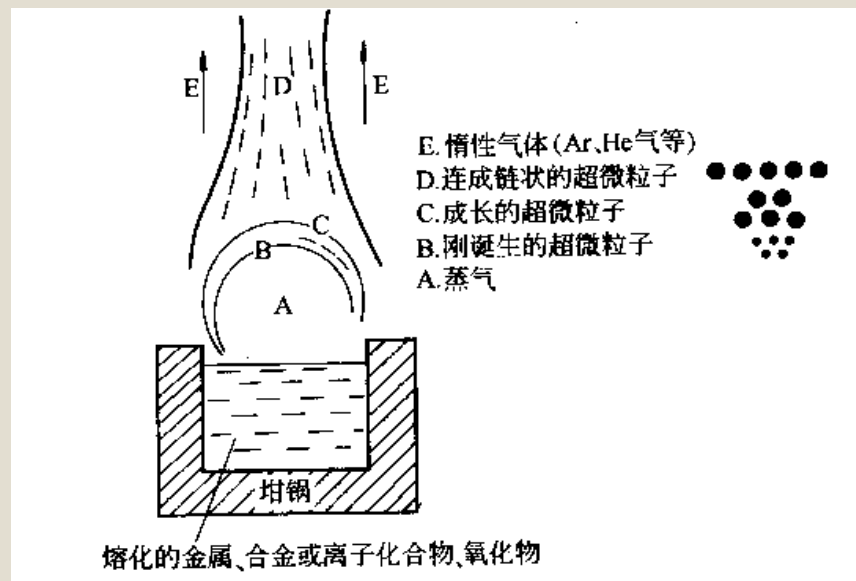
粉体平均粒度与圆盘转速有关，转速越高，平均粒度越小，产量越高

✓ 其它方法

如旋转轮法、旋转杯法、旋转网法

➤ 物理蒸发冷凝法

■ 原理



气体冷凝法制备纳米微粒的模型图

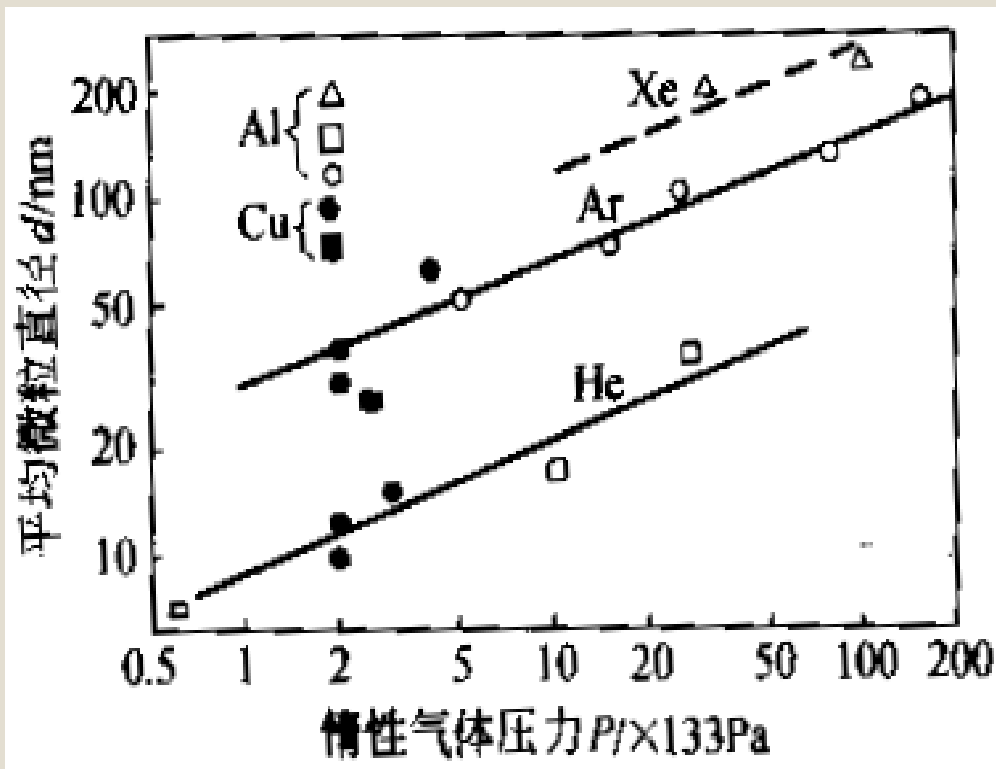
✓ 主要是将待蒸发物质（金属、合金或陶瓷）装入一密封容器中，并通过泵将该容器抽至100Pa高真空（真空蒸发室），充入低压（约为2KPa）惰性气体（He, Ne, Ar。注：纯度约为99.9996%），加热（电阻、等离子体、高频感应等加热源）蒸发源，使物质蒸发成雾状原子（气化或形成等离子体），与惰性原子碰撞而失去能量，然后骤冷，随惰性气流冷凝到冷凝器上。将聚集的纳米尺度粒子刮下、收集，即得到纳米粉体。用此粉体最后在较高压力下（1Gpa-10GPa）压实，即得到纳米材料。

✓ 欲蒸发的物质受热蒸发，产生原物质烟雾，由于惰性气体的对流，烟雾向上移动，并接近充液氮的冷却棒（冷阱77K）。在接近冷却棒的过程中，原物质蒸气首先形成原子簇，然后形成单个纳米微粒，在接近冷却棒表面的区域内，由于单个纳米微粒的聚合而长大，最后在冷却棒表面上积聚起来。用聚四氟乙烯刮刀刮下并收集起来获得纳米粉

■ 基本要素

- ✓ 热源：提供热量
- ✓ 气源：气态或固态及液态的蒸发
- ✓ 气氛：可为真空或低压惰性气体
- ✓ 工艺参数监控
- ✓ 粉体的收集系统

实践证明：随蒸发速率的增加，粒子变大，且粒子粒径与 $\ln P_v$ (P_v :金属蒸汽压)近似成正比；随惰性气体压力增大，粒子尺寸近似成比例增大；相对原子质量大的惰性气体将导致大尺寸粒子的生成



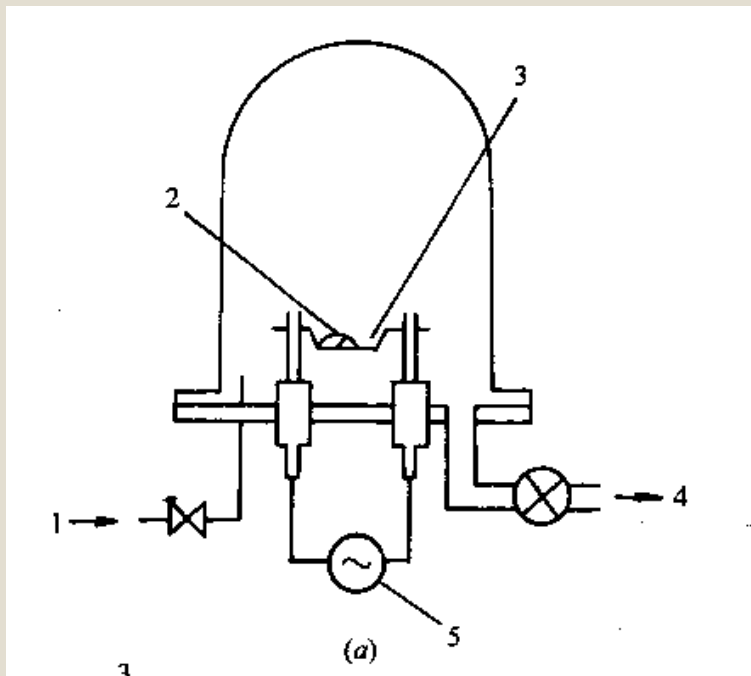
Al、Cu的超微粒平均直径与
He、Ar、Xe惰性气体压力的关系

用气体蒸发法制备纳米微粒主要具有如下特点：

- ✓ (1) 表面清洁；
- ✓ (2) 粒度分布窄；
- ✓ (3) 粒度容易控制；

➤ 加热法

■ 电阻加热法



电阻加热源

1-惰性气体；2-蒸发材料；3-舟形加热器；4-抽真空泵；5-加热用电源

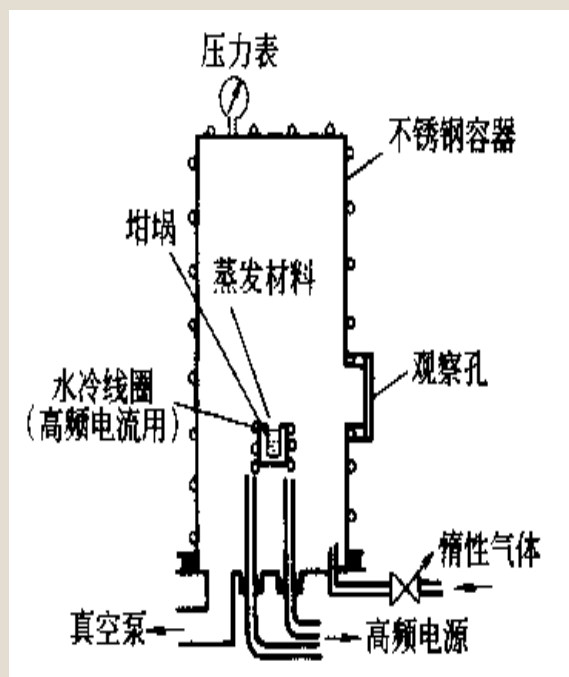
目前，采用该方法主要是Ag(960°C)、Cu(1183°C)、Al(660°C)、Au(1064°C)等低熔点金属的蒸发

- ✓ 蒸发源是电阻发热体（螺旋纤维和舟状）。蒸发源一般为W、Mo、Ta等。
- ✓ 钨的烧结温度一般为3000°C；钽的熔度为2996°C。

以下两种情况不能使用这种方法进行加热和蒸发

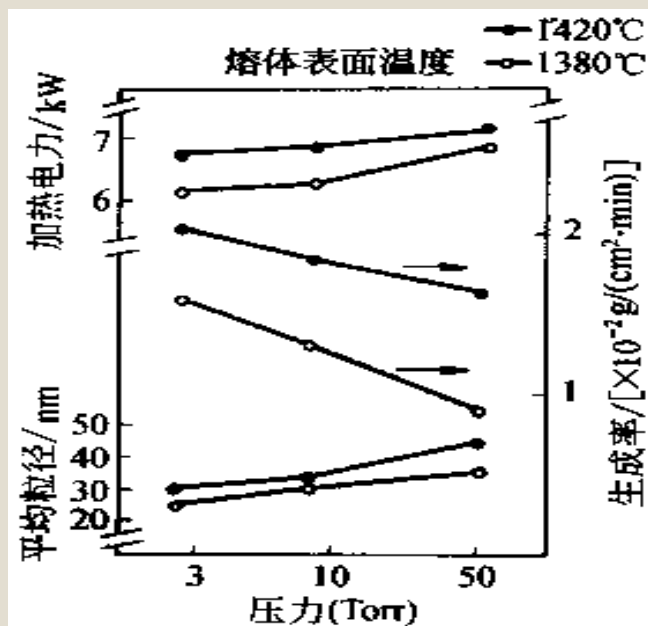
- ✓ 蒸发原料的蒸发温度高于发热体的软化温度
- ✓ 两种材料（发热体和蒸发原料）在高温熔融后形成合金

高频感应加热法 (电弧放电加热)



高频感应加热

将耐火坩埚内的蒸发原料进行高频感应加热蒸发而制得纳米微粒的一种方法

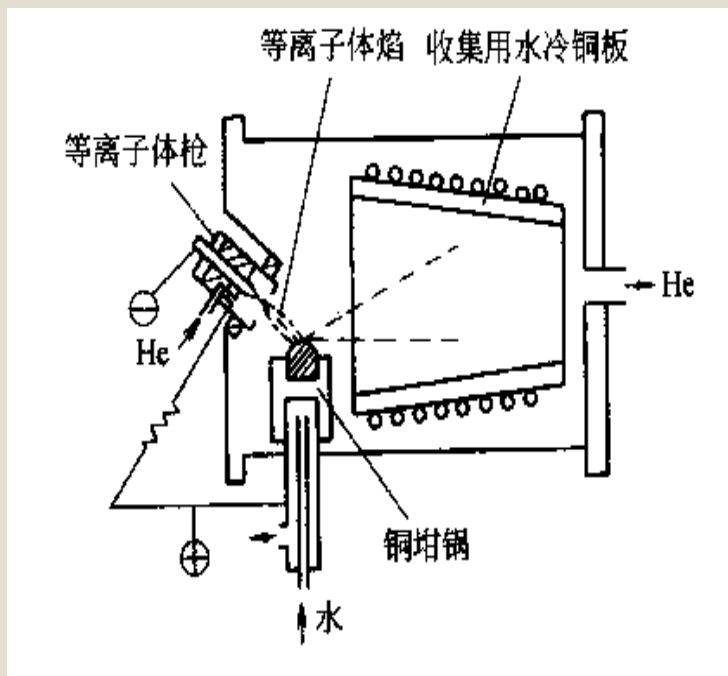


高频感应加热制备铜纳米微粒

1 Torr = 133.322 Pa

此法的缺点是W、Ta、Mo等高熔点低蒸气压物质的纳米微粒制备非常困难。

■ 等离子体加热



等离子体喷雾加热装置

等离子体是物质存在的第四种状态。它由电离的导电气体组成，其中包括六种典型的粒子，即电子、正离子、负离子、激发态的原子或分子、基态的原子或分子以及光子。事实上等离子体就是由上述大量正负带电粒子和中性粒子组成的，并表现为一种准中性气体。

等离子体高温焰流中的活性原子、分子、离子或电子以高速射到各种金属或化合物原料表面时，就会有大量溶入原料中，使原料瞬间熔融，并伴随有原料蒸发。蒸发的原料与等离子体或反应性气体发生相应的化学反应，生成各类化合物的核粒子，核离子脱离等离子体反应区后，就会形成相应化合物的纳米微粒

- ✓ 将蒸发材料放置在铜坩埚（水冷）的上部，在它的斜方向上安装等离子体枪，在蒸发材料和等离子枪之间加上高频直流电压，则等离子枪内的He以及Ar等惰性气体被电离，形成等离子体，将等离子体集束于水冷铜坩埚内的原料，进行加热蒸发。

1.1.4 化学制粉技术

● 分类

◆ 液相法

➤ 沉淀法

- 络合沉淀法
- 水热法
- 水解法
- 溶剂热法
- 溶胶凝胶法
- 微乳液法
- 喷雾热分解法
- 还原法

◆ 固相法

- 热分解反应法
- 固相化学反应法
- 自蔓延高温燃烧合成法
- 固态置换方法

◆ 气相法

- 化学气相沉积法
- 激光诱导气相沉积法

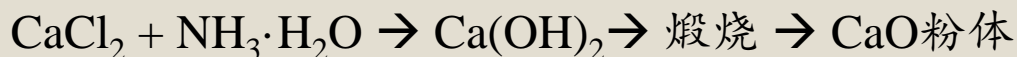
➤ 液相法

■ 沉淀法

- ✓ 利用各种在水中溶解的物质经反应生成不溶性的氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、醋酸盐等，再将沉淀物分离或加热分解，得到最终的化合物产品

■ 分类

- ✓ 直接沉淀法：直接加入沉淀剂



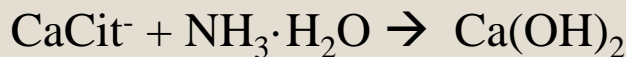
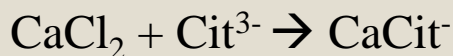
- ✓ 均匀沉淀法：沉淀剂不立即与沉淀组分发生反应，而是在溶液内部缓慢均匀生成沉淀



- ✓ 共沉淀法：两种或两种以上的金属离子同时沉淀下来

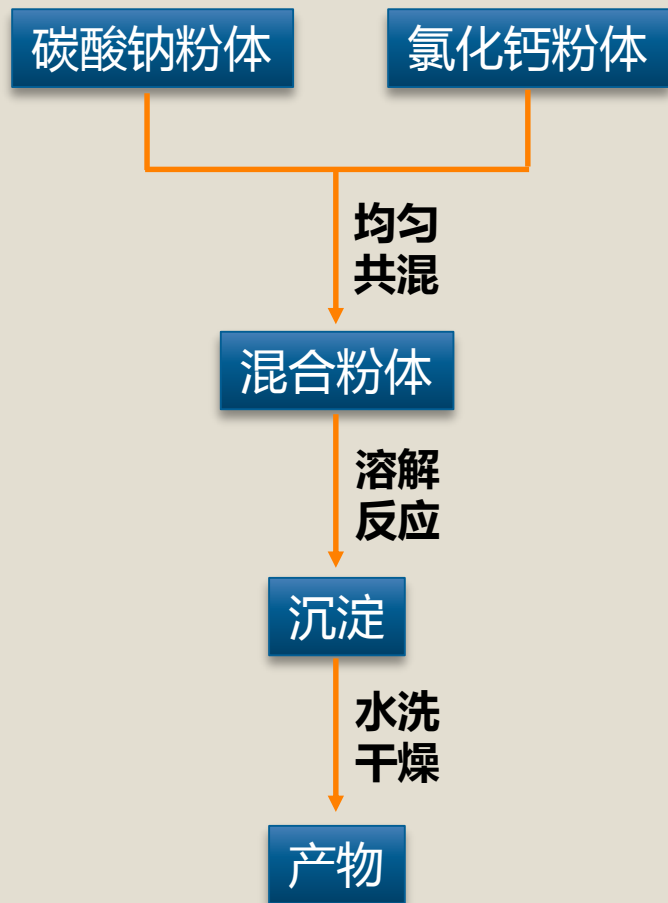


- ✓ 络合沉淀法：金属盐不是和沉淀剂反应，而是先和络合剂反应生成络合物，然后络合物越稳定，最后形成的金属氧化物粉体的粒径越大

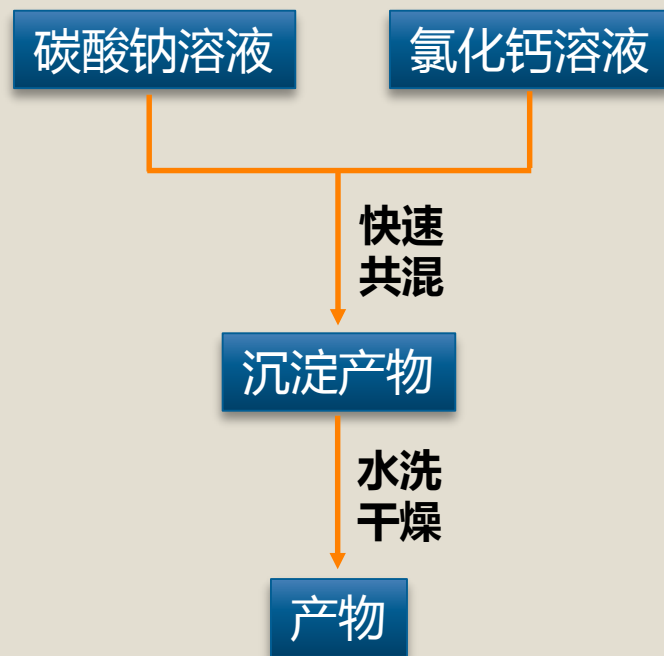


沉淀法制备碳酸钙粉体

方法一

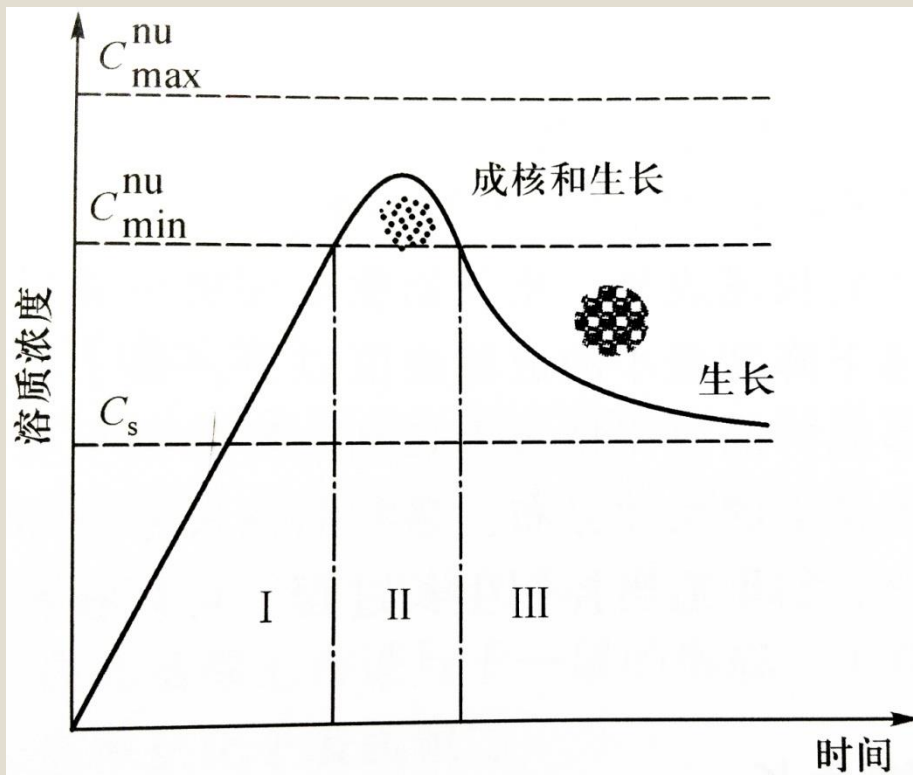


方法二



沉淀法制备碳酸钙超细粉体





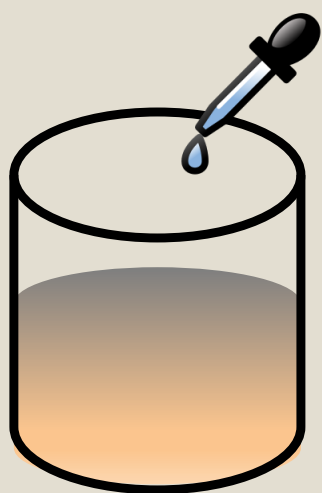
成核和后续长大过程示意图

➤ 溶液体系成核的前提：溶质过饱和度大于其临界成核势垒；

颗粒成核与生长过程



—般情况，局部区域反应速率快



碳酸钙晶核

碳酸钙晶体

产物

高扩散速率条件下，局部区域反应速率慢

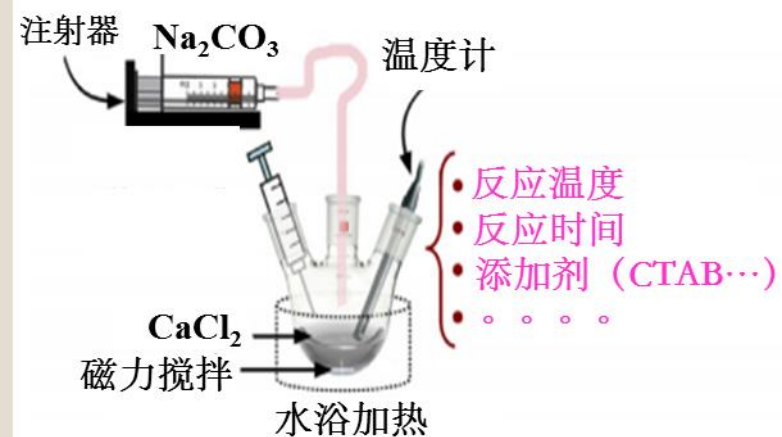
碳酸钙晶核

碳酸钙晶体

产物

沉淀法制备碳酸钙超细粉体

过程一



过程二



过程三



问题

- (1) 为什么需要陈化？
- (2) 陈化温度对产物有何影响
- (3) 陈化时间延长对产物粒径有何影响

奥斯瓦尔德熟化

✓ **定义**：它是一种可在**固溶体**或**液溶胶**中观察到的现象，其描述了一种非均匀结构随时间流逝所发生的变化：**溶质**中的较小型的晶体或溶胶颗粒溶解并再次沉积到较大型的晶体或溶胶颗粒上。

✓ **驱动力**：这个以热力学为基础的过程是由于大型颗粒能量低于小型颗粒而产生的

大颗粒表面能 < 小颗粒表面能

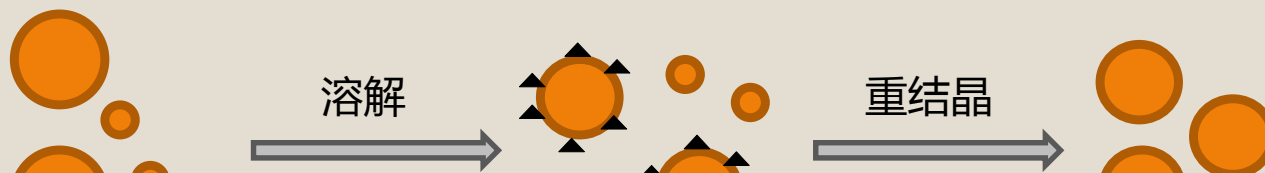
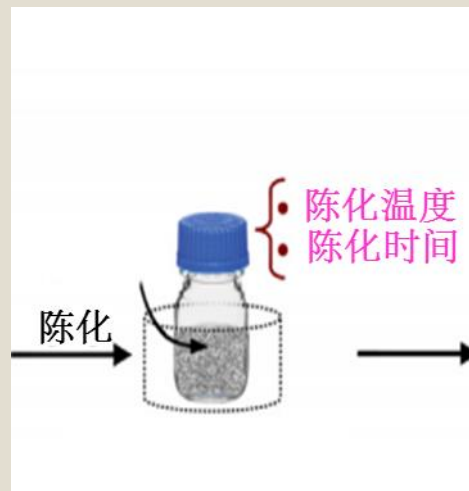
大颗粒表面缺陷（相对量）< 小颗粒表面缺陷

小颗粒溶解速率 > 大颗粒溶解速率

原子或离子在小颗粒表面的贴附速率 << 原子、离子或团簇在大颗粒表面贴附速率

沉淀法制备碳酸钙超细粉体

过程二

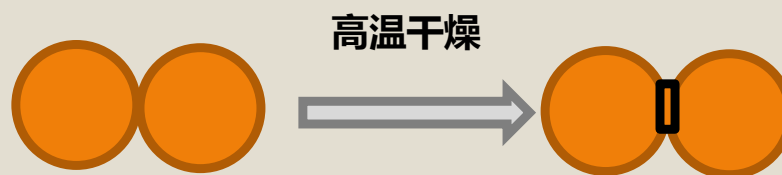
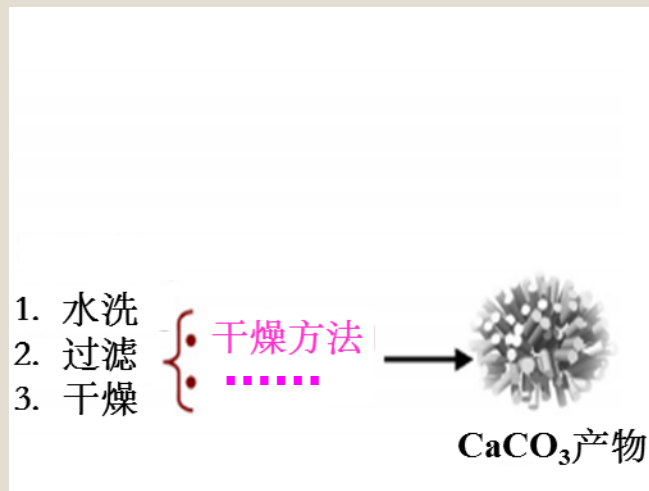


■ 陈化过程的目的是使得终产物颗粒的尺寸更为均匀；



沉淀法制备碳酸钙超细粉体

过程三



- 干燥过程应尽量避免颗粒间表层无定型态物质进一步发生反应，可采用先低温后高温处理，或者选用喷雾干燥或者冷冻干燥方法

➤ 液相法

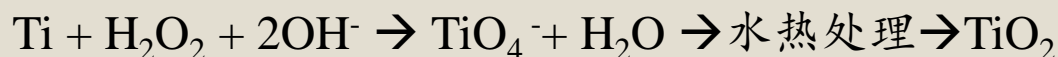
■ 水热法

✓ 在密闭体系中，以水为溶剂，在一定温度和水的自身压强下，原始混合物进行反应制备微粉的方法

■ 特点

✓ 粉体晶粒发育完整，晶粒小且分布均匀，无团聚或低团聚倾向，易得到合适的化学计量物和晶体形态，可以使用较便宜的原料，不必高温煅烧和球磨，避免了杂质和结构缺陷等。

典型化学反应

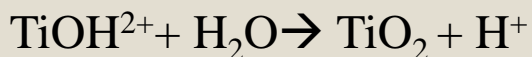


➤ 液相法

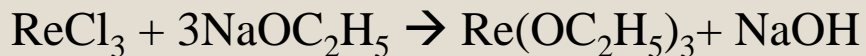
■ 水解法

✓ 利用金属盐（醇盐）水解产生均匀分散的颗粒，一般常用的有金属盐水解法和醇盐水解法

✓ **金属盐水解法**: 将金属的明矾盐、硫酸盐、氯化物盐、硝酸盐等溶液在高温下进行较长时间的水解，可以得到氧化物超细粉。



✓ **醇盐水解法**: 水解过程不需要添加碱，因此不存在有害的负离子和碱金属离子，特点是反应温度温和，操作简单，可以获得高纯度，组分单一，均匀，粒度细而分布范围窄的粉体。



➤ 液相法

■ 微乳液法

✓ 微乳液是由油、水、表面活性剂组成的透明、各向同性、低粘度的热力学稳定体系。

微乳液法是利用在微乳液的液滴中的化学反应生成固体来得到所需要的粉体。

✓ 影响因素

(1) 微乳液组成的影响：影响胶束自组装形态以及水核的大小，最终影响晶体成核、生长及终产物颗粒大小

(2) 反应物浓度的影响：调节反应物浓度可控制产物颗粒大小

(3) 微乳液滴界面膜的影响：合适的表面活性剂是超细颗粒合成的关键

➤ 液相法

■ 喷雾热分解法

✓ 先以水-乙醇或其它溶剂将原料配制成溶液，通过喷雾装置将反应液雾化并导入反应器内，在其中溶液迅速挥发，反应物发生热分解，或者同时发生燃烧和其它化学反应，生成与初始反应物完全不同的具有新化学组成的无机纳米颗粒。

✓ 优点

(1) 干燥需时短

(2) 精确控制所合成化合物的组成

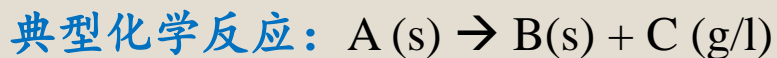
(3) 纳米颗粒表观密度小，比表面积大，烧结性能好

(4) 操作简单，反应一次完成，可连续进行，适于产业化生产

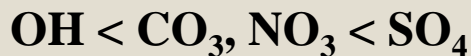
(5) **缺点是**超细颗粒中存在大量中空颗粒，且尺寸分布不均匀

➤ 固相法

■ 热分解反应法



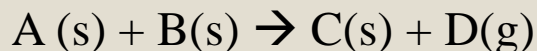
- ✓ 典型的局部化学反应法，固体原料发生分解，经化学反应形成新物相的晶核，从而生长成新的晶相颗粒
- ✓ 新晶相颗粒大小因成核数量不同而异，核的生长速率受分解温度与分解气体压力的影响
- ✓ 为获得粒径细小的颗粒，必须在最大成核速率的温度下进行热分解
- ✓ 不同盐类的热分解温度通常由阴离子的种类决定，一般符合以下规律：



- ✓ 盐类的热分解方法对制备一些高纯度的单组份氧化物粉体比较适用

■ 固相化学反应法

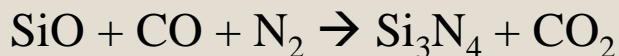
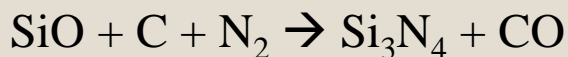
典型化学反应： $A(s) + B(s) \rightarrow C(s)$



- ✓ 通过固相反应制备粉体，最好是让反应在尽可能低的温度和尽可能短的时间内完成，因为高温易使反应物或产物颗粒长大并逐渐烧结。
- ✓ 可以通过减少反应颗粒尺寸、加压成型来促进反应的进行

氮化硅的热还原过程： $3SiO_2 + 2N_2 + 6C \rightarrow Si_3N_4 + 6CO$

具体反应如下： $SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO$



■ 自蔓延高温燃烧合成法

✓ **原理**：利用物质反应热的自传导作用，使不同的物质之间发生化学反应，在极短的瞬间形成化合物的一种高温合成方法，反应物一旦引燃，反应则以燃烧波的方式向尚未反应的区域迅速推进，放出大量热，直至反应物耗尽。

✓ **优点**

(1) 节能省时：反应物一旦引燃就不需外界再提供能量，反应速度快，一般持续几秒或几分钟，设备也比较简单；

(2) 反应过程中燃烧波前沿的温度极高，可蒸发掉挥发性的杂质，因而产物通常是高纯度的；

(3) 升温 and 冷却速度很快，易于形成高浓度缺陷和非平衡结构，生成高活性的亚稳态产物。

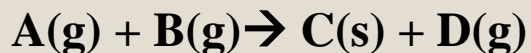
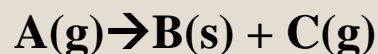
➤ 气相法

■ 原理

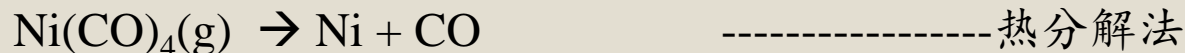
✓ 直接利用气体或者通过各种手段将物质（固相或液相）变成气体，使之在气体状态下发生化学变化，最后在冷却过程中凝聚长大形成纳米微粒的方法。应用最广泛的方法是化学气相沉积法（CVD）和激光诱导气相沉积法。

■ 化学气相沉积法

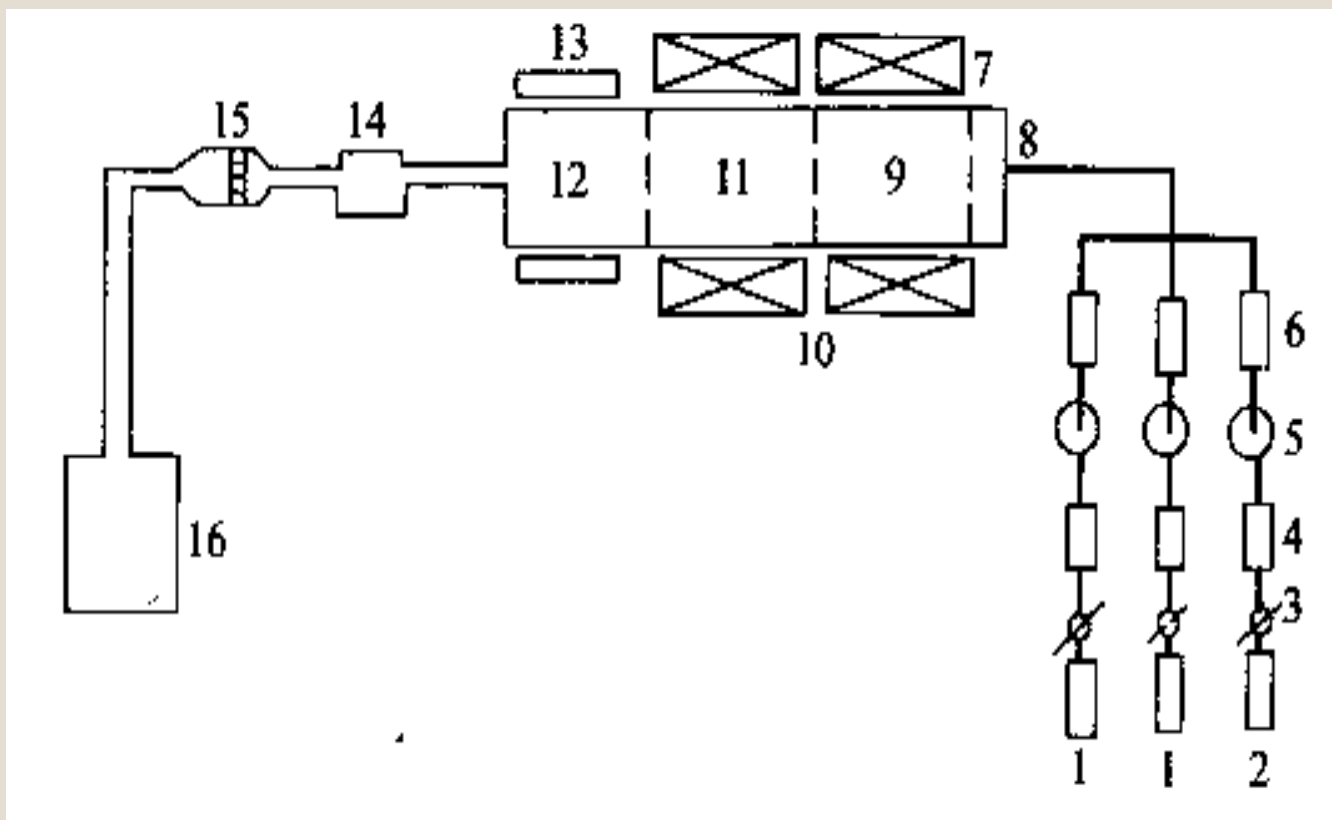
✓ 原理：利用金属化合物的蒸汽，通过化学反应生成所需要的化合物，在保护气体环境下快速冷凝，从而制备各类物质的纳米微粒。



分类：热分解法、气相还原法、复合反应法



✓ 构造实例



热管炉加热化学反应气相反应合成纳米微粒实验系统

1-反应气；2-保护气与载气；3-气体阀；4-稳流稳压器；5-压力表；
6-质量流量计；7-管式炉；8-反应器；9-预热区；10-热电偶；11-
混气区；12-成核生长区；13-冷凝器；14-抽集器；15-绝对捕集区；
16-尾气处理器

✓ 特点

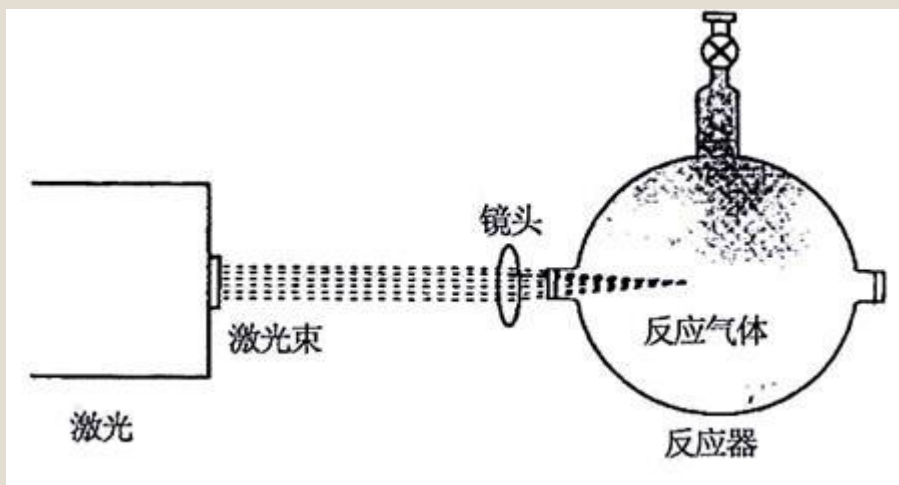
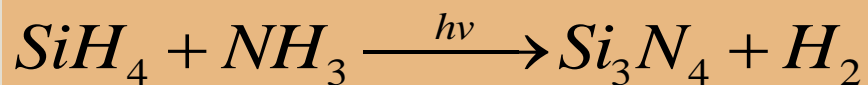
- (1) 金属化合物具有挥发性、易精制
- (2) 生成物不需要粉碎、纯化，超细粉体纯度高
- (3) 产物颗粒分散性好
- (4) 通过反应参数调节可获得粒径分布窄的纳米颗粒
- (5) 有利于合成高熔点的无机化合物超细粉体
- (6) 除制备氧化物外，只要改变介质气体，还可以适用于直接合成有困难的金属、氮化物、硼化物等非氧化物

➤ 气相法

■ 激光诱导气相沉积法 (LICVD)

- ✓ **原理**：利用反应气体分子对特定波长激光束的吸收而产生热解或化学反应，经成核生长形成超细粉料的方法，整个过程基本是一个热化学反应和成核生长的过程。
- ✓ **合成特点**：反应器壁为冷壁、反应区体积小而形状规则、可控；反应区流场和温场可在同一平面，比较均匀，梯度小、可控，使得几乎所有反应物气体分子经历相似的时间-温度的加热过程；颗粒从成核、长大到终止都能同步进行，且反应时间短（1-3s内），易于控制；气相反应是一个快凝过程，冷却速率可达 $10^5 \sim 10^6$ °C/s,有可能获得新结构纳米颗粒。

反应示例



LICVD法制备氮化硼粉末

■ 激光诱导气相沉积法 (LICVD)

✓ 问题:

入射激光能否引发化学反应是激光合成纳米微粒的一个关键性问题。气体分子对光的吸收系数一般与入射光的频率有关。为保证化学反应所需要的能量, 需要选择对入射激光具有强吸收的反应气体。如 SiH_4 分子对 CO_2 激光光子具有较强的吸收。而某些有机硅化合物和羰基铁一类的物质, 它们对 CO_2 激光无明显的吸收, 需要在反应体系中加入光敏剂。

光敏剂的作用是: 当入射激光照射在体系中时, 首先是光敏剂中的分子或原子吸收激光光子能量, 再通过碰撞将激光光子能量转移给反应气体分子使反应气体分子被活化、加热, 从而相应的化学反应。

✓ 应用:

(1) 制备纳米的硅、碳化硅和氮化硅粉末;

(2) 合成粒径为10-30nm的铁、镍、铝、锆、铬、钛、钼、钽等金属粉末和氧化铁(Fe_2O_3)、氧化镍(NiO)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化锆(ZrO_2)、氧化铬(Cr_2O_3)、氧化钛(TiO_2)、氧化钽(Ta_2O_5)、氧化钨(WO_3)、氧化钼(MoO_3)、氮化钛(TiN)、氮化锆(ZrN)、氮化铬(Cr_2N)、氮化钽(Ta_2N)和(AlN)。

思考题

1. 简述颚式破碎机分类、工作方式特点及其应用形式
2. 简述辊压式破碎机的工作原理及其影响因素
3. 简述反击式破碎与锤式破碎的区别
4. 简述球磨效率提高途径
5. 球磨机内磨介质有哪三种运动状态，分别对其受力进行说明
6. 简述气流粉碎机的综合评价
7. 化学制粉技术主要包括哪几种？试对其中一种进行举例说明