

粉石英细磨过程中的团聚现象

郝保红

郑水林 毛钜凡

(北京石油化工学院机械工程系, 北京 102600)

(武汉工业大学北京研究生部, 北京 100024)

摘要 以粉石英为例, 揭示了超细粉碎过程中特有的团聚现象。以大量实验数据和理论分析为基础, 描述和论证了团聚现象的种种表现, 具有普遍的意义。为在超细粉碎中合理选择工艺条件, 有效控制粉碎极限和延缓粉碎平衡, 推迟“逆粉碎”的出现提供了一定的参考依据, 对推进粉体技术的发展具有一定的理论意义和实用价值。

关键词 粉石英; 超细粉碎; 团聚

众所周知, 超细粉碎是现代化工、电子、轻工、陶瓷、冶金、复合材料等用粉体原料必须的加工技术。超细粉碎技术是粉碎工程技术的新发展, 它以一系列独特的性质, 区别于一般粉碎, 已成为一门新型的粉体工程技术。超细粉碎过程中出现的团聚现象作为其独特的性质之一, 已引起了人们的高度重视。

由微观机械化学基本理论可知: 粉碎特别是超细粉碎已并非一简单的粗粒变细粒的过程, 而是一个粉碎与团聚的复杂过程。一方面, 机械作用导致物料颗粒的粒度减小, 比表面积增大; 另一方面, 机械作用也促进物料颗粒的聚结, 从而增大表观粒度, 减小比表面积。因此, 如果从粒度或比表面积来考察, 可以认为超细粉碎过程是一个粉碎 $\rightleftharpoons$ 团聚的可逆过程, 当这种正反两个过程的速度相等时, 便达到粉碎平衡, 颗粒尺寸达到极限值。进一步延长粉碎时间时, 由于这时的机械力已不足以抗衡物料更高的断裂强度, 只能用于维持粉碎平衡, 并促进小颗粒的重聚, 于是, 团聚现象加剧, 所谓的“逆粉碎”现象出现^[1]。

团聚现象是超细粉碎过程中特有的, 也是必然的现象, 与之相应的粉碎极限是超细粉碎技术面临的一个重要问题。因此, 研究粉碎极限、探索团聚现象的机理, 已成为当今粉体技术上的一个重要课题。本文以作者在“粉石英超细粉碎过程中的机械化学变化”课题研究中的实验数据为依据, 对超细粉碎过程中所表现出来的团聚现象进行深入细致的分析和探讨。

1 实验条件及方法

1.1 实验设备及操作条件

实验设备: 实验室行星球磨机, 型号为 XPWL-D200 $\times$ 4 立式四筒型, 玛瑙衬里; 研磨介质为氧化铝瓷球及轴承钢球。

装球量: 氧化铝球 (以下简称瓷球) 为 115g, 直径为 D10~12mm, 其中: D12mm 球 60g, D10mm 球 55g, 填充率 40%; 轴承钢球 (以下简称钢球) 为 115g, 直径为 D10~14mm, 其中: D14mm 球 40g, D12mm 球 40g, D10mm 球 35g, 填充率 20%。

装料量: 每次装入干燥粉石英 30g, 给料粒度为 30 μ m (即 500 目)。

磨机转速: <400r/min。

1.2 实验方法

整个实验过程分为两大步骤：

首先是初始样品的制备：将-120 目的粉石英原料用振动球磨机（玛瑙衬里，研磨介质为玛瑙柱）直接进行研磨，研磨 20min 后，以 500 目网筛进行湿式筛分，将筛下产物（-500 目）除去上浮过细的粉末，经烘干后，即为制得的初始样品，以 S_0 示之。将筛上产物（+500 目）烘干后，返回振动磨再次研磨，如此反复多次，直到全部通过为止。

其次，是用行星球磨机对初始样品进行不同条件下的粉碎试验，制得试样，并对试验样品进行测试。

干磨时，每次从初始样品中取出 30g 物料置于研磨筒体内，直接进行粉碎。然后按时间顺序制得样品。钢球干磨也按同法进行。湿磨时，首先从初始样品中取 30g 物料置于研磨筒体内，再按物料：水=6：4 的比例，加 20mL 水于筒内物料中，然后上机研磨，按时间顺序获得所需的样品。

1.3 样品测试

采用日本岛田 SA-CP3 型光透沉降离心式粒度分析仪，结合上海光电技术研究所生产的 TSM-2 型扫描电子显微镜，观察粉碎产品的粒度组成变化以及颗粒形貌变化。测试前，试样先经超声波分析处理。

2 实验结果及分析

2.1 中位粒径分析

表 1 列出了粉石英粉碎样品的中位粒径和比表面积变化情况。由表 1 可见：在干磨至 60h 后，中位粒径反而增大（由 $1.28\mu\text{m}$ 增大到 $1.48\mu\text{m}$ ），比表面积反而减小（由 $2.924\text{m}^2/\text{g}$ 减小到 $2.334\text{m}^2/\text{g}$ ），即在干磨至 60h 时，出现了所谓的“逆粉碎”现象，亦即微细颗粒凝集，表面粒度增大。而在湿磨中，粉磨至 30h 时，粒度已达到 $1.01\mu\text{m}$ ，但并未出现“逆粉碎”。但是，从 12h 到 30h，粉碎时间长达 18h，粒度变化却只有 $0.07\mu\text{m}$ 。可见这时粉碎已基本进入平衡，颗粒已近乎达到极限。表 1 中数据表明：干磨的粉碎极限是 $1.28\mu\text{m}$ ，湿磨的粉碎极限是 $1.01\mu\text{m}$ 。然而，仅从中位粒径的变化，看待“逆粉碎”亦即团聚是远远不够的。但是，引起中位粒径的变化只是团聚的极端表现。事实上，团聚作为一个过程，在中位粒径发生变化之前就已经存在，也就是说，团聚不仅在中位粒径有明显增大的情况下存在，而且在中位粒径并无明显增大的情况下也会存在。这一点可结合累积粒度分布曲线加以分析。

表 1 中位粒径和比表面积随粉碎时间的变化

粉碎时间/h		0	6	12	18	30	* 60
中位粒径	干磨	10.35	2.56	1.75	1.72	1.28	* 1.48
	湿磨	10.35	2.34	1.08	1.08	1.01	
比表面积	干磨	0.354	1.527	2.142	2.041	2.924	2.334
	湿磨	0.354	1.374	3.007	2.921	2.827	

2.2 累积粒度分布曲线分析

图 1 是粉石英在细磨时累积粒度分布曲线。其中：a 图为干磨，b 图为湿磨。

由图 1 可见，粉石英的超细粉碎经历了一个细化与团聚的复杂过程。由图 1a 干磨粒度累积曲线可以看到：在 0~6h 区段，累积粒度分布曲线分离明显，颗粒以细化为主，细粒级所占比例明显增加，粗粒级所占比例明显减小，此时粉碎处于高效区。在 6~12h 区段内，累积

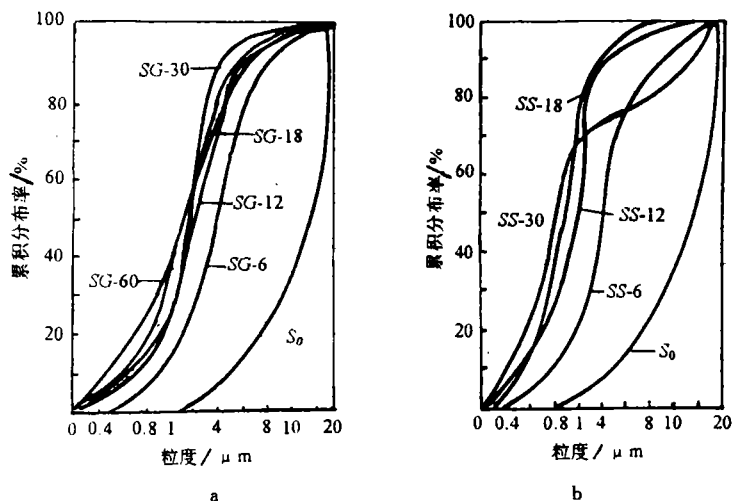


图1 粉石英在细磨时粒度累积曲线

粒度分布曲线间距变窄, 颗粒仍在细化, 但细粒级所占比例增加缓慢, 相应地粗粒级所占比例减少也不多, 此时粉碎处于低效区。这些都与中位粒径变化表所反映的规律一致。而在 12~18h 区段以及 18~30h 区段, 累积粒度分布曲线交错网络, 表明颗粒已进入粉碎—团聚的复杂过程。此时, 一方面, 细粒级所占比例仍有不太明显的增加趋势; 另一方面, 粗粒级所占比例也有一定的增加倾向, 亦即出现了“两极”的增加: 一极是细粒级的增加; 一极是粗粒级的增加。事实上, 此时粉碎已逐步达到粉碎极限并进入粉碎平衡, 这时团聚现象已经存在, 只是尚未影响到中位粒径的变化而已。关于湿磨的结果见图 1b, 也存在相类似的现象。只是出现粉碎平衡的时间以及粉碎极限值有所不同。湿磨时, 进入粉碎平衡的时间提前, 达到粉碎极限的粒径降低, 即湿磨至 12h 时, 就基本上处于平衡状态, 比干磨时的平衡点 18h 提前 6h, 粉碎极限也比干磨时的 $1.28\mu\text{m}$ 低, 为 $1.01\mu\text{m}$ 。以上现象恰好反映了团聚作为一个过程存在于超细粉碎中这一事实。这一事实还可结合粒度分布直方图进一步加以明确的印证。

2.3 粒度直方分布图分析

图 2 列出了干磨样品的粒度分布直方图。其中 a、b、c、d 分别为 6、12、18、30h。

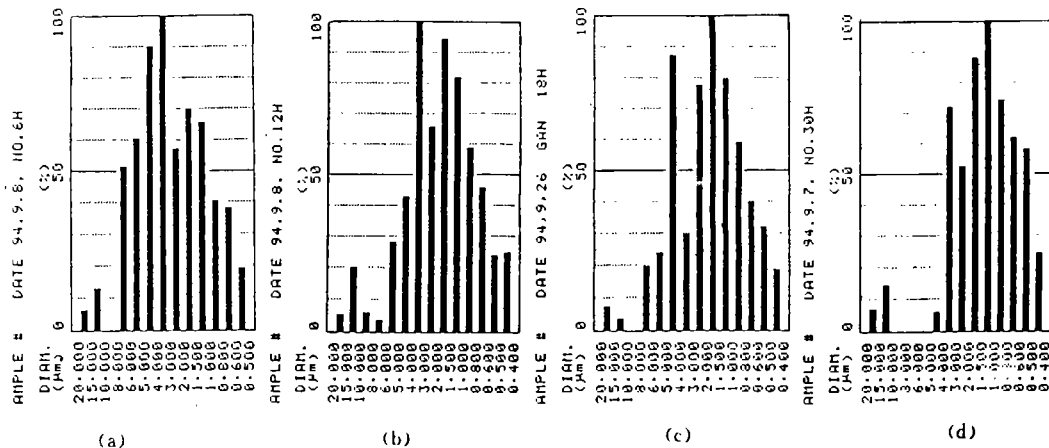


图2 干磨样品的粒度分布直方图

图 3 列出了湿磨样品的粒度分布直方图。其中 a、b、c、d 分别为 6、12、18、30h。

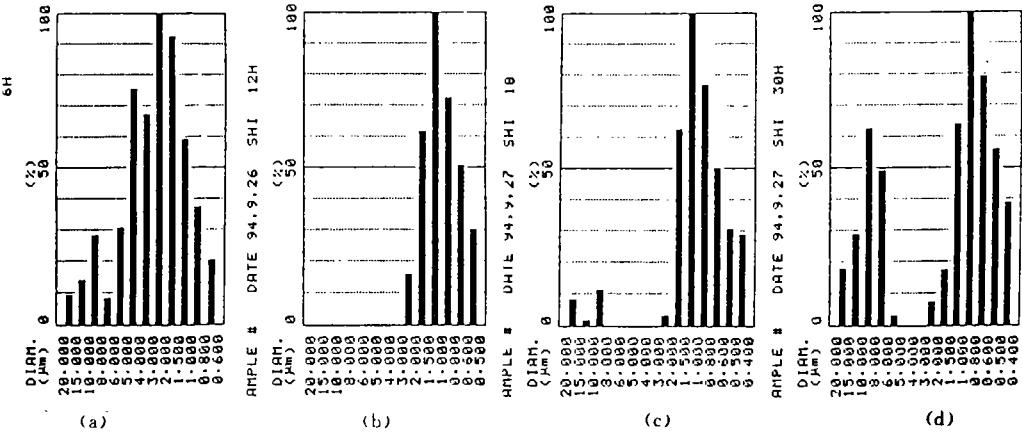


图 3 湿磨样品的粒度分布直方图

由图可知,干磨至 30h 时,出现了最大粒径增大的现象;湿磨至 18h 时出现了“双峰”,且 30h 的“双峰”峰值高于 18h 的峰值。这表明:一方面,整体粒度在细化(干磨时,由 1.72 μm 减小到 1.28 μm ;湿磨时,由 1.08 μm 减小到 1.01 μm);另一方面,团聚仍在进行,只是尚未影响到整体以致引起中位粒径的变化而已。也就是说,在中位粒径并未发生变化的时候(干磨 30h,湿磨 18h、湿磨 30h),最大粒径已经开始返粗,即团聚现象已经存在,也即所谓的“逆粉碎”即将发生。这些都充分反映了超细粉碎过程中,随着粉碎时间的延长,最大粒径有返粗的倾向。而这正是团聚现象的表现特征之一。

进一步分析可知:在干磨 12h 和 18h 时也存在类似的现象,即中位粒径在减小,由 1.75 μm 减小到 1.72 μm ,但其粗粒部分所占比例却在增大。参见图 4 粒度分布对比图。由图可见:干磨 18h 的粗粒部分明显高于 12h。这些都充分反映了团聚现象作为一个过程存在于超细粉碎中,即:随着粉碎的进行,团聚现象正在内部进行并发展,致使细粒更细,粗粒更粗,从而出现了双峰。从表观上看,中位粒径仍呈下降趋势,但其内部的团聚现象已逐渐严重起来,正将影响着中位粒径发生变化。团聚现象的存在还可以结合电镜加以证实。

2.4 电镜分析

图 5 为粉碎样品电镜显微图。其中:a、b 分别为干磨 30h、60h,c、d 分别为湿磨 18h、30h。

由图可见,团聚现象确实存在。与粒度分布结果很吻合。干磨至 60h 时,中位粒径才发生变化,但在 30h 时,团聚现象已相当严重;湿磨至 30h 时,也未发生中位粒径增大的情况,但是,早在 18h 时,团聚现象已相当严重。

由此可见:电镜分析与粒测试结果相一致,很好地印证了团聚现象。

2.5 钢球干磨试验

为了进一步探索粉石英极限值以及研究其平衡状态,本次实验中又专门以较大于瓷球的钢球介质,以较低于瓷球的填充率(20%),对粉石英进行了干磨试验。结果表明:由于球径与密度的增大,且介质填充率的降低,使团聚现象更趋严

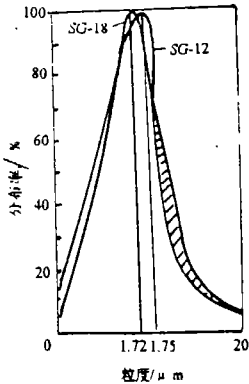


图 4 粒度分布对比图

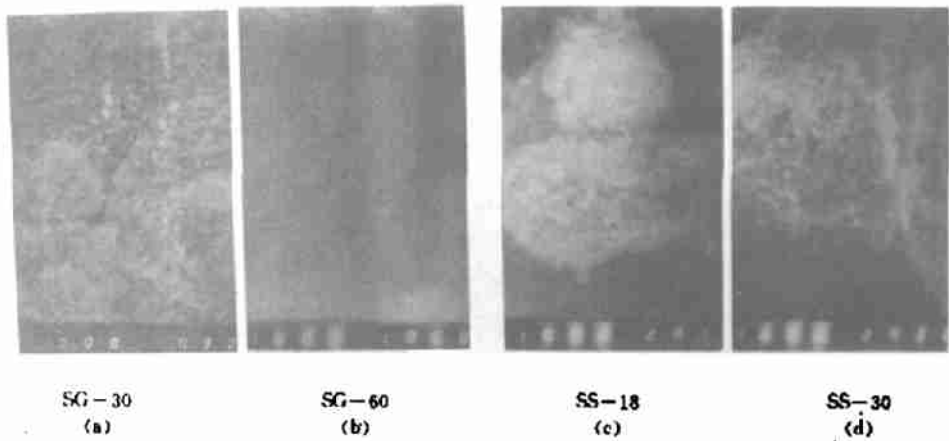


图5 粉碎样品电镜扫描图

重，并使粉碎极限提高（见表2）。由表2可见：粉碎至6h后，便很快出现所谓的“逆粉碎”。至12h时，中位粒径增大为 $6.44\mu\text{m}$ ，18h时，增大为 $7.74\mu\text{m}$ 。进一步延长粉碎时间时，中位粒径又开始下降。可见，这种在粉碎初始阶段建立起来的暂时平衡状态并不意味着粉碎细度的增加已停止，但必然伴随着能耗的增加。当能量逐渐积累到一定程度时，就可以打破这种暂时的粉碎平衡，而使粉碎继续进行^[2]。由表2可见，18h是一转折点。

这个试验结果还揭示：任何粉碎平衡，粉碎极限都是相对的。

2.6 团聚机理

团聚现象还可结合粉石英晶体结构加以解释。当粉石英颗粒被粉碎时，首先原有的二氧化硅单元被破坏，硅氧键被切断。

随着粉碎时间的延长和断裂面的生成，粉石英颗粒表面上出现不饱和共价键或带有正或负电荷的结构单元，使颗粒处于亚稳的高能状态。在条件合适时，断裂面重新贴合，或者颗粒与颗粒又再度聚结起来，结合成为大颗粒。这里的“条件合适”，是指机械力作用，如颗粒与介质之间的相互碰撞、冲击等作用。显而易见，随着粉碎时间的延长，提供的这种碰撞几率就增加，于是，团聚现象就加剧。另外，粉碎后的表面自由能加大，也是团聚现象加剧的主要原因。当团聚现象达到一定程度时，就达到粉碎平衡（如湿磨至30h时）。进一步加剧时，即出现所谓的“逆粉碎”现象（如干磨至60h时）。

综上所述^[3,4]，狭义的“逆粉碎”概念是指中位粒径增大的点，而广义的“逆粉碎”概念则是指超细粉碎过程中小颗粒的团聚倾向，它不是一个点而是一个过程概念。

3 结 论

通过上述粒度分析和电镜分析，探讨了超细粉碎过程中团聚的种种表现。研究结果表明：团聚是超细粉碎过程中特有的也是必然的现象。它作为一“过程”存在于超细粉碎中，它或者引起比表面积下降，或者引起最大粒径增大，引起中位粒径增大是其极端的表现。本次研究中得出了粉石英在干磨、湿磨以及钢球干磨条件下的粉碎极限分别为： $1.28\mu\text{m}$ ， $1.01\mu\text{m}$ ， $6.04\mu\text{m}$ 。研究结果还表明：“粉碎平衡”、“粉碎极限”以及“逆粉碎”不是绝对的，而是相对的、动态的。合理调整介质的球径与密度、选择合适的填充率以及选择适当的粉碎条件，就

表2 钢球干磨中位粒径变化结果

粉碎时间/h	0	6	12	18	30
中位粒径 $d/\mu\text{m}$	10.35	6.03	6.44	7.74	6.84

可以适当地控制粉碎极限,延缓粉碎平衡,推迟“逆粉碎”现象的出现。

参 考 文 献

- 1 张庆今. 陶瓷原料细磨过程的机械力化学效应. 中国陶瓷. 1990. 18 (5): 12~17
- 2 赵千秋等. 行星磨机的粉碎机理和极限粒度. 理论研究. 1988. (10): 5
- 3 郝保红. 粉石英在超细粉碎中的机械化学变化: [硕士学位论文]. 北京: 武汉工业大学北京研究生部矿物工程系. 1995
- 4 郑水林, 郝保红, 毛钊凡. 粉石英在细磨时的机械化学效应. CJP '96 中日颗粒技术会议论文集. 北京: 1996. 5

Discussion on Phenomenon of Granulation in Superfine-grinding Process

Hao Baohong^c

(Department of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petro-chemical Technology)

Zheng Shuilin Mao Jufan

(Beijing Graduate Branch, Wuhan University of Technology)

Abstract In this paper, the peculiar phenomenon of "counter-grinding" in the superfine-grinding process is revealed, based on studying the powdery quartz. This phenomenon is described and analyzed in detail on the basis of a lot of experimental data. It may provide the basis for selecting the rational process conditions, effective control of the grinding limit and delaying the grinding equilibrium in the superfine grinding process. It is of the theoretical significance and practical value for the development of powder technology.

Key words powdery quartz; superfine-grinding; granulation

第二届全国非金属矿加工利用技术交流会召开

第二届全国非金属矿加工利用技术交流会于1997年23~25日在湖南省新阳市召开,来自全国各地、各部门、各行业从事非金属矿加工(粉碎、分级、提纯、改性、复合、过滤、干燥)及利用技术的230多位专家、学者、企业家参加了会议。会议重点交流了非金属矿物填料/颜料的加工技术与设备的现状和发展趋势;非金属矿物填料/颜料的应用与市场发展动态并特邀有关专家作了非金属矿物填料/颜料在塑料、橡胶、涂料等中的国内外应用现状及发展趋势的专题报告。大会交流研究论文及新设备、新工艺技术100余篇,达到了促进非金属矿加工利用技术与市场结合,推动非金属矿加工利用技术发展的目的。

(郑水林)