

超微粉碎技术的应用现状与发展趋势

谢瑞红¹, 王顺喜¹, 谢建新², 孙旭清³

(1. 中国农业大学 工学院, 北京 100083; 2. 中国农业机械科学研究院 特种行走机械研究所, 北京 100083;

3. 江苏牧羊集团, 江苏 扬州 225127)

摘要:简要介绍了超微粉碎的定义、分类、理论,以及超微粉体的特性,阐述了超微粉碎技术的主要应用领域及其在各个领域的应用情况,并列出了国内外常用或新型的超微粉碎设备,最后提出了超微粉碎技术的发展趋势及需要着重解决的问题。

关键词:超微粉碎技术;应用;发展趋势

中图分类号:TB383 **文献标志码:**A

文章编号:1008-5548(2009)03-0064-04

Application and Development Trend of Superfine Comminution Technology

Xie Ruihong¹, Wang Shunxi¹,

Xie Jianxin², Sun Xuqing³

(1. School of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083;

2. Institute of Special Mechanical Walking, China Agricultural Machinery

Institute of Science and Technology, Beijing 100083; 3. Jiangsu Muyang

Group, Yangzhou 225127, China)

Abstract: The definition, classification and theory of superfine comminution were summarized. The capabilities of superfine powder were also introduced. Superfine pulverizers which were useful and new-style at home and abroad were introduced in short, while the main application domain of superfine comminution technology and each domain application situation was introduced too. The development trend of superfine comminution technology and the need to focus on solving the problem was brought forward.

Key words: superfine comminution technology; application; development trend

1 超微粉碎技术

1.1 超微粉碎的定义及分类

根据原料和成品颗粒的大小或粒度,粉碎可分为粗粉碎、细粉碎、微粉碎(超细粉碎)和超微粉碎 4 种类型^[1]。超微粉碎技术是一种将各种固体物质粉碎成

直径小于 10 μm 粉体的高科技含量的工业技术^[2]。该技术是近 20 年来迅速发展形成的一种新技术,在发达国家被广泛应用于冶金、食品、医药、化妆品、航空航天等国民经济部门及军事领域。

超微粉碎技术通常分为微米级粉碎(1~100 μm)、亚微米级粉碎(0.1~1 μm)、纳米级粉碎(0.001~0.1 μm , 即 1~100 nm)^[3]。普通超微粉碎方法按性质分为化学方法和物理方法(机械式粉碎法)。化学合成法产量低、加工成本高、应用范围窄。物理制备法使物料不发生化学反应,保持了物料原有的化学性质。根据粉碎过程中物料载体种类的不同又分为干法粉碎和湿法粉碎。干法粉碎有气流式、高频振动式、旋转球(棒)磨式、锤击式和自磨式等几种形式;湿法粉碎主要是胶体磨和均质机^[4]。针对韧性、黏性、热敏性和纤维类物料的超微粉碎,可采用深冷冻超微粉碎方法。该方法的原理是利用物料在不同温度下具有不同性质的特性,先将物料冷冻至脆化点或玻璃体温度之下,使其成为脆性状态,然后再用机械粉碎或气流粉碎方式,使物料超微化^[5]。

1.2 超微粉体的特性^[6-10]

当颗粒粒度变化到某一范围时,必将伴随有从量变到质变的过程,尤其在超微粉碎阶段表现得更为突出。因此经过超微粉碎后的超微粉体处于微观粒子和宏观物体之间的过渡状态,具有很多优良特性,如具有巨大的表面积和孔隙率,质量均匀,很好的溶解性,很强的吸附性、流动性,化学反应速度快,溶解度大,烧结温度低且烧结体强度高,填充补强性能好,又具有独特的光、电、磁性能等。微观角度上看,超微粉碎的过程是使机械能转化为过剩自由能和弹性应力,弹性应力发生迟滞,引起晶格畸变、晶格缺陷、无定形化、表面自由能增大、生成自由基等机械力化学效应。又因超微粉体具有量子体积效应、量子尺寸效应、表面效应、介电限域效应和宏观量子隧道效应,故被广泛应用于高档涂料、医药、高技术陶瓷、微电子及信息材料、高级耐火及保温材料、填料和新材料产业。由于超微粉体,尤其是纳米级粉体很容易发生团聚,形成二次粒子,导致超微粉体材料性能的严重劣化,故在特

收稿日期:2008-10-13, 修回日期:2008-12-26。

基金项目:国家科技支撑计划项目,编号:2006BAD12B0908。

第一作者简介:谢瑞红(1983-),女,硕士研究生,从事超微粉碎机的研究。E-mail:chrisdy_red@163.com。

通信作者:王顺喜(1959-),男,教授,硕士,主要研究方向为农业机械、农产品加工。

殊领域需对超微粉体进行改性,防止其团聚和结块,以提高其分散性、流变性以及光催化效果等。

1.3 超微粉碎技术的优点

在传统的机械粉碎过程中,很大一部分机械能克服摩擦转化为热能,既消耗了能量又达不到所需的物料粉碎粒度,对被粉碎的有机物料(如中药、人参、珍珠、花粉、灵芝孢子、水产饲料等)来说,还会因温升变质而失去使用价值。超微粉碎技术却能在很短的时间内将固体物料粉碎成粒径均匀的超微粉体。在有机物料的粉碎中,由于超微粉碎设备加工条件得到优化,所需的超微粉体可在短时(甚至是瞬时)、低温、干燥、密封的环境下获得,避免了有机物料营养成分的流失和组成变化,避免了污染的可能性,并可对物料进行最大限度的利用^[11]。随着测量技术和粉碎理论不断发展与完善,随着制备工程学的逐步建立以及粉粒稳定性与微粒最适度筛选确定等基础性问题的解决,超微粉碎技术必将进一步在食品、中药、农产品加工等行业得到广泛应用。总之,超微粉碎技术具有的特点是速度快、时间短,可低温粉碎,粒径细且分布均匀,节省原料、提高利用率,减少污染,提高发酵、酶解过程的化学反应速度,利于机体对营养成分的吸收。

2 超微粉碎技术的应用现状

2.1 超微粉碎技术在各领域应用现状

2.1.1 在中药制备领域的应用

如今,中药的粉碎已经不仅仅是传统意义上的粉碎。超微粉碎技术使中药粉碎产生了多种多样的新剂型,例如水针剂、片剂、贴剂、干粉喷雾剂等多种剂型。药物的溶出速度与药物的颗粒比表面积成正比,而比表面积与粒径成反比,因此,药物的粒径越小,比表面积越大,越有助于药物有效成分的溶出。经超微粉碎后的药粉细度极细,混合均匀,在人体内吸收过程就发生了改变,各组分会以均匀配比被人体吸收,使得有效成分的吸收速度加快,吸收时间延长,吸收率和吸收量均得到了充分的提高。

当前中药超微粉碎研究以单味药(如人参、珍珠、花粉、灵芝孢子等)较多,主要围绕是否提高溶出率、提高生物利用度、减少用药量、增强药理作用等方面进行。中药复方制剂的超微粉碎主要是围绕有效成分的溶出量、制剂的稳定性及能否提高药理作用等方面展开^[12]。而且,由于在超细粉碎过程中存在“固体乳化”作用,复方中药药粉中含有的油性及挥发性成分可以在进入胃中不久即分散均匀,在小肠中与其他水溶性成分可达到同步吸收。这与以常规粉碎方式进行的未破壁药材的吸收和疗效会大相径庭。

实验证明,经超微粉碎的中药制剂既保留了传统

制药的特色和优势,又避免了煎煮的麻烦,且节省药材、保证疗效、方便携带与服用^[13]。由于超微粉碎在封闭系统中进行,可避免对环境及产品的污染,同时可防止一些药材易挥发成分在加工过程中的损失。通过超微粉碎,能将原材料的中心粒径从传统工艺的150~200目提高到300目以上,对于一般药材,在该细度条件下的细胞破壁率大于95%^[14]。中药剂型中以汤药应用最早最广泛,但煎制麻烦,药材利用率低。若用粉碎至300目的细胞破壁中药微粉组成的复方散剂加水煎煮时则不出现糊底现象,还可直接用水冲服。

超微粉碎技术还可用于研究开发中药新剂型,如将某些中药材微粉化后直接与基质相混制备透皮吸收制剂(如超微中药粉体疗效型化妆品及日用品)。此外还可将药食同源的中药品种经微粉化后直接开发成各种保健滋补品、食品添加剂。

2.1.2 在食品加工领域的应用

食品行业采用超微粉碎技术的优势有^[4,15]:提高食品营养价值的利用率,制造新型功能食品或新型添加剂,开发新型软饮料,最大限度地保留食品中的生物活性成分,提高发酵、酶解过程的化学反应速度,有利于机体对食品营养成分的吸收等。例如超微粉碎可以优化香辛料、调味料的品质,提高巧克力的口感和质量,可以使小麦麸皮、燕麦皮、玉米皮、玉米胚芽渣、豆皮、米糠、甜菜渣和甘蔗渣等含有丰富维生素、微量元素的食品提高口感和吸收性。动物骨、壳、皮等通过超微粉碎后得到的微粉属有机钙,比无机钙容易被人体吸收、利用。植物蛋白饮料生产过程经过磨浆、均质工艺,可使蛋白质固体颗粒、脂肪颗粒变小,粒径达到1~2 μm,不仅赋予产品细腻的口感,还可防止蛋白质下沉和脂肪上浮,提高产品的稳定性^[16]。

2.1.3 在饲料加工领域的应用

水产动物消化道比较短,要求饲料粉碎得较细。水产饲料的二次粉碎要求粉碎粒度超过80目,需进行超微粉碎。经过超微粉碎的饲料主要用于虾、鳊鱼、鱼种、甲鱼、观赏鱼等的喂养。超微粉碎技术可提高饲料转化率、颗粒质量、环境管理,使得操作更方便,且能降低膨化和挤压机的磨损率^[17]。超微粉碎还有利于提高水产饲料的混合均匀度,利于调质和颗粒成形,使颗粒有良好的水中稳定性,同时延长饲料在水生动物体内的停留时间,吸收效果好,可提高饲料报酬,减少水质污染^[18-19]。

2.1.4 在农药生产中的应用

粉碎是农药加工中最重要的高新技术。加工农药可湿性粉剂、水分散粒(片)剂、泡腾粒(片)剂、悬浮剂、干悬浮剂、粉剂时,影响其生物活性的主要因素是原药的粒径。在胃毒药剂中,药粒愈小,越易被害虫所

吞食,食后亦较易被溶解而中毒。例如,药粒为 $1\ \mu\text{m}$ 的磷酸铅对蜜蜂所表现的毒性比药粒为 $22\ \mu\text{m}$ 的要高 10 倍以上^[20]。触杀性杀虫剂的粉粒愈小,则每单位质量的药剂与虫体接触面积愈大,则触杀效果愈强。如中国农业大学农学院试验表明:不同粒径的六六六粉粒对黏虫 2~3 龄幼虫的毒效差异甚大,药粒直径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的毒力最大,毒效比直径 $30\sim 40\ \mu\text{m}$ 的药粒约大 1 倍,要取得相同的防效,直径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的药粒可减少一半的用量。

2.1.5 在农林资源开发中的应用

超微粉碎技术在农产资源开发中的应用是该技术在有机物超微粉碎研究开发领域的一种新尝试,它对配方的改进、新产品的开发带来了巨大的推动力。发达国家超微粉碎技术的应用领域已相当广泛,如许多天然资源加工方法的改进或创新,日本、美国市售的果味凉茶、冻干水果粉、超低温速冻龟鳖粉等等都是应用超微粉碎技术加工而成的^[3]。

超微粉碎技术在农林产品加工中主要应用于植物花粉、孢子和螺旋藻的破壁,超微茶粉、果粉、花卉食品的制造,药用真菌、动物骨粉的制备,膳食纤维类食品的制备等等^[21-22]。如将天然花粉或孢子磨成粒径小于 $3\ \mu\text{m}$ 的超细粉时,其破壳率达到 99% 以上,则营养物质可得以充分释放和利用,被人体完全吸收;将茶叶进行超微粉碎,制成超微茶叶粉,且粉体的粒径小于 $5\ \mu\text{m}$,则用水冲服时全部成咖啡液状乳状液,营养成分可被肠胃直接吸收;360 目超微牡蛎壳粉在模拟胃酸环境的消化液中消化,其消化率可达 16.3%,而粗粉(40 目)的消化率仅为 12.3%。

对农林资源进行微粒超微化处理,可以使其比表面积成倍增长,提高某些成分的活性、吸收率等,这将扩大农林资源的综合利用,直接提高农林产品的附加值。

2.1.6 在制备生物粉体中的应用

近 20 年,生物粉体材料在医学、植物病理学上得到了广泛研究和应用。生物粉体材料具有良好的生物相容性、耐蚀性等优点,受到越来越多的重视。应用超微粉碎技术制备生物粉体,是超微粉碎技术的另一重要应用,也是今后的重要发展方向之一。如 β -磷酸三钙(β -TCP)和羟基磷灰石(HAp)具有良好的生物相容性,当其植入体内后,无全身或局部毒性反应、不致溶血或凝血、不致突变、无刺激等不良反应,可广泛应用于生物硬组织的填充、修复和替换,是人体骨骼最理想的修复替代材料之一。采用 SPS 技术并在 $875\ ^\circ\text{C}$ 下保温烧结制备得到透明的生物陶瓷超微粉体,具有较小的晶粒尺寸和致密的显微结构,有良好的细胞相容性,可作为一种新型的细胞培养载体材料和新型医

学窗口材料^[23]。HAp 超微粉体颗粒对癌细胞有一定的抑制作用,而对正常细胞无影响。利用超微粉碎技术制备的 5% 烯唑醇超微粉种衣剂是针对黑穗病菌研制的专用型玉米种衣剂,对该病有着极其良好的防效。

2.2 国内外常用及新型超微粉碎设备

市场上现有的超微粉碎生产设备主要有研磨式粉碎机、机械冲击式粉碎机、气流粉碎机。目前以气流粉碎机(主要包括 5 种基本类型^[24]:水平圆盘式气流粉碎机、循环管式气流粉碎机、对喷式逆向气流粉碎机、撞击板靶式气流粉碎机、流化床式气流粉碎机)、低温粉碎设备等现代加工设备的应用较为广泛。超微粉碎机中最有代表性的有高速旋转式磨机、球磨机、介质搅拌式研磨机、气流式粉碎机、塔式磨机及新近开发出的液流式粉碎机、射流粉碎机、超低温粉碎机、超临界粉碎机、超声粉碎机等^[25]。

2.2.1 研磨式粉碎机

振动磨的磨机通常分为圆柱形或活槽形。其特点是介质填充率高,单位时间内作用次数高,因而其振动能量大,能量利用率高。当前德国和日本对动植物类有机物的超微粉碎均采用振动磨,振动磨的效率比普通磨高 10~20 倍,其粉磨速度比常规磨机快得多,而且能耗低数倍。

离心磨的转速越高,物料被粉碎得越细。Lurgio 公司研制的 55 kW 试验用的离心磨机,转速为 500 r/min 时,物料所受离心加速度为重力加速度的 13.9 倍;1 400 kW 的离心磨机,转速为 200 r/min,离心加速度为重力加速度的 9 倍^[26]。离心磨机的最大特点是无临界转速,其运动状态介于振动磨和行星磨之间。

干湿两用偏心搅拌磨机的典型代表是 Maxx 磨机。该机能量分布好,单位能耗低,粉碎比大,单位体积处理能力强,即使磨球装得很密实也无堵塞的危险,没有粉磨死角,可靠性高,可用于干、湿研磨^[27]。

2.2.2 机械剪切式粉碎机

机械剪切式超微粉碎机粉碎效率高,粉碎比大,结构简单,运转稳定,具有冲击和摩擦两种粉碎作用,产品粒度在 $10\sim 40\ \mu\text{m}$,配以高性能的精细分级机后可产生 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 的超细粉体产品。适用于中等硬度和弱热敏性物料的超微粉碎。日本川崎重工业公司研制的阿斯卡姆超微粉碎机是一种带分级机的立式粉碎机,该机运转时振动小,粉碎效率高,采用闭路循环方式作业;机内还设热风炉,可烘干湿料。可通过调节气流量控制粉碎量,最终产品的平均粉碎粒度为 $0.7\ \mu\text{m}$ ^[28]。

机械剪切无网式超微粉碎机采用无筛网、锤片离心式粉碎结构,利用挤压、撞击、研磨、劈裂等作用达到粉碎所需的效果。这类粉碎机能自动分级和自动调整物料细度,配有消音机构和二次粉碎机构、自动轴

承润滑机构等;可自动控制进出料的流量,还可连接计算机和后道工序,产品的95%能通过60目网^[26]。

2.2.3 气流粉碎机

气流式超微粉碎机粉碎物料的粒径可达到5 μm左右,粒度均匀,粉碎温升很低。该技术尤其适用于热敏性物料的粉碎。美国Majac公司研制的对撞式气流粉碎机是流化床气流粉碎机的先导,德国Alpine公司也进行了成功的研制。其工作原理是:物料加入后,气流由喷嘴喷出,产生的冲击作用以及气流膨胀呈流化床悬浮态而产生的碰撞、摩擦作用同时对物料进行粉碎,交汇点周围向上的气流在负压气流带动下通过分级装置分级,细粉被排出,粗粉在重力作用下回落入粉碎区继续被粉碎^[29]。此类设备制备成本高、产量低、能量利用率低,因而加工成本大,使其在有机物料粉碎应用中受到一定限制。故应加强理论研究,寻求降低能耗、增加能量利用率的有效途径以改善设备的设计。

3 超微粉碎技术的发展趋势

国外超微粉碎技术开始于40年代,到了60年代得到了迅速发展,开始对粉体工程学进行系统的研究。目前,世界上对超微粉碎技术的研究正处于活跃期;国内对超微粉碎技术的研究晚于国外十几年,并且发展缓慢,到80年代才得以迅猛发展,80年代后期才开始对粉体工程学进行系统研究:随着国民经济的迅猛发展,全国各地涌现出来的各类粉体工程研究所、粉体技术开发公司、专业粉体产品和设备生产厂家近百余所,全国性的相关学术和信息机构也逐渐成立。

目前,由于对粉碎机理的论述难以解释清楚,因此我国的超微粉碎理论研究明显落后于设备开发,市场上现有的超微粉碎设备中许多品种是仿造派生的,自主研发不够,就是对超微粉碎理论研究不够深入和准确的表现。超微粉碎新理论的研究应通过深入分析物料的破碎过程和破碎机理,得出粉碎过程的能耗原理和功耗状态方程式,最大限度地降低破碎过程中的能量消耗是新理念研究的重点。

当前国内的现状是急需开发高性能、适用性广泛、简易而加工程度高的或者专业性特别强的特种超微粉碎设备,以适应市场对于不同性质物料的超微粉体的需要。超微粉碎设备应根据有机物料和无机物料,脆性物料和韧性物料的不同,有针对的进行破碎。

参考文献(References):

- [1] 刘树立,王华.超微粉碎技术的优势及应用进展[J].干燥技术与设备,2007,5(7):35-38.
- [2] 魏凤环,田景振,牛波.超微粉碎技术[J].山东中医杂志,1999,18(12):559-560.
- [3] 郝征红,张炳文,岳凤丽.超微粉碎加工技术在农产资源开发中的应

用[J].食品科技,2006(11):24-27.

- [4] 刘树立,王春艳,盛占武.超微粉碎技术在食品工业中的优势及应用研究现状[J].四川食品与发酵,2006(6):5-7.
- [5] 杨再,陈俊平,陈佳铭.超微粉碎技术的原理和应用[J].饲料博览,2007(19):36-38.
- [6] 张懋,王亮.超微粉碎在食品加工中的研究进展[J].无锡轻工大学学报,2003,22(4):106-110.
- [7] 李中华.现代高新技术在食品中的应用[J].海军医学杂志,2003(4):344-346.
- [8] 盖国胜,徐政.超细粉体过程中物料的理化特性变化及应用[J].中国粉体技术,1997,3(6):41-43.
- [9] REN Jun, LU Shouci. Research on the composite dispersion of ultra-fine powder in the air[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 69:204.
- [10] 徐羽展.超细粉体的制备方法[J].浙江教育学院学报,2005,9(5):53-59.
- [11] 郭辰生.超微粉碎技术[J].食品工业,1998(3):44.
- [12] 史冬霞,李奉勤,范文成.超微粉碎技术在中药生产中的研究概况[J].中国药业,2005,15(11):61-63.
- [13] 张莉,于燕莉.超微粉碎技术及设备国内中药领域应用概述[J].实用医药杂志,2006,23(6):752-753.
- [14] 李富文,金凤媚.超微粉碎技术在中药业中的应用[J].中国动物保健,2003(11):35-36.
- [15] 庄志发,冯紫慧.细胞级超微粉碎的研究应用[J].山东食品发酵,2000(3):37-39.
- [16] 武建新.乳品技术装备[M].北京:中国轻工业出版社,2000:180-187.
- [17] 程启分.水产饲料细粉和超微粉碎技术[J].饲料与畜牧,2001(6):33-34.
- [18] 宿昆根,况杰华.特种水产饲料的粉碎工艺和设备[J].中国饲料,2001(4):21-22.
- [19] 杨平.浅谈生产水产饲料关键设备的选型[J].渔业现代化,2003(1):30-31.
- [20] 凌世海.粉体工程技术在农药固体制剂加工中的应用[J].农药研究与应用,2008,2(12):10-14.
- [21] 张炳文,郝征红.超微粉碎与蒸煮挤压技术在豆渣产品开发中的应用研究[J].粮油与食品加工机械,2005(6):38-41.
- [22] 张炳文.农林资源加工超微粉碎技术[J].高科技与产业化,2006(8):109-110.
- [23] 林开利,秦超,倪似愚,等.采用超细粉体和放电等离子烧结技术制备透明磷酸三钙生物陶瓷的研究[J].无机材料学报,2006,5(21):645-650.
- [24] 李亚莎,翟晓华.超微粉碎设备的发展现状[J].矿山机械,2004(10):21-25.
- [25] MUHAMMAD E Fayed, LAMBERT Otten. Handbook of powder science and technology[M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 1997:517-525.
- [26] ALPINEAKTIENGESSELL Schaft. Handbook mechanical processing technology[M]. New York: Routledge, 1996.
- [27] 陈庭弟.日本的超微粉碎新动态[J].化工矿山技术,1994,4(23):56-59.
- [28] 蓝少群.无网式超微粉碎机的结构与原理[J].粮食与饲料工业,2001(8):20-21.
- [29] LAURENCE Gpdet-morand, ALAIN Chanayou, HON Dodds. Talc grinding in an opposed air jet mill: startup, product quality and production rate optimization [J]. Powder Technology, 2002, 128(2-3):306-313.