

超细粉碎与分级技术进展

盖国胜

(清华大学材料系粉体工程研究室, 北京 100084)

摘要 结合作者的研究开发工作,从超细粉碎技术的应用、超细粉碎设备和超细分级技术的研究与开发3个方面综合评述了该技术的现状。对比国外同行的水平,分析了国内相关技术和研究的特点,对超细粉碎分级技术今后的发展提出自己的观点。

关键词 超细粉碎;分级;设备

超细粉碎分级被看作是粉体技术中最重要的基础技术之一。本文对其现状进行评述分析,与大家探讨其发展方向。超细粉碎分级工艺的特点是高能耗,随着各类超细粉体的需求量增大和细度、纯度的提高,国内外相关部门都在研究各种超细粉碎设备、方法和理论,以满足工业界的要求。以机械力化学为基础的粉体改性研究和超细粉碎技术在不同行业的应用受到各国学者和企业家的重视,大大拓宽了超细粉碎与分级技术研究内容和范围。

1 超细粉碎技术应用

宏观上,固体物料的粉碎似乎仅仅是颗粒粒度的变化,微观上伴随着一系列颗粒理化特性的质变,在超细研磨阶段更为突出。颗粒粉碎是一个到破坏为止的变形过程,与颗粒组成结构、温度以及外界介质的影响有关。机械力给颗粒输入了大量机械能,出现了晶格畸变、缺陷乃至纳米晶微单元出现等一系列物理化学变化。新生表面上有不饱和价键和高表面能的聚集,呈现较强的化学活性^[1]。

由于上述特点,超细粉碎分级技术在很多的领域中得到了应用。

1.1 机械力合金法(MA)合成新材料

固体颗粒在被粉碎的过程中新生的界面具有可逆的恢复能力,伴随这种恢复,界面上发生原子和分子量级的结合和转移。将两种以上的固体物料进行超细研磨,将促使物质间在界面上的相互固溶,形成亚微观复合材料。微观上各自保持原有的物化特性,宏观上呈现新复合功能。MA是利用高冲击能介

质粉碎机,将合金各组分粉体混合粉碎,在机械力作用下使其相互固溶。这是非平衡过程,可在原子水平上形成高浓度过饱和和非晶态固溶体,应用于制取各种新型功能材料^[2,3]。

1.2 活化原料粉体,增加颗粒接触面积,促进固相反应

在行星球磨中湿法粉磨氢氧化钙和硅胶,经3h的研磨之后,可以在液相中直接获得硅钙石的成分^[4]。在加热条件下研磨氢氧化钙和三水铝矿物,可以在较低的温度(600K)下获得水合铝酸钙^[5]。K Venkataraman在球磨机上系统地分析了冲击能量输入、介质接触半径和粉磨时间对粉碎物成分的物理化学变化、晶格相转变和固相反应条件的影响^[6]。

1.3 超细矿渣、河砂用作高强混凝土混合材

高炉矿渣是一种工业废料,经过高温烧结后具有较高的活性,目前多用作水泥混合材。随着高强混凝土(C80)用量的增多,已有用高炉矿渣微粉代替硅灰的应用。清华大学的研究结果表明,添加30%改性矿渣后的混凝土的28d强度均达到和超过无矿渣混凝土,但早期强度偏低^[7]。河砂是普通的硅质矿物原料,经过球磨细化到比表面积4000cm²/g以上,将具有较高的活性。与高炉矿渣相同,超细河砂在加入高强混凝土中后在提高混凝土强度的同时,降低了水化热,改善了泵送混凝土的流动性。

1.4 非金属矿物超细改性作为填料改善橡塑制品性能

方解石、滑石、水镁石、硅灰石等非金属矿物是用途广泛的塑料填料,它与高聚物之间的相容性决定了塑料制品的强度等力学性能指标。采用超细粉碎与添加外加剂改性的技术制备改性填料,是最近几年超细粉碎技术应用的主要领域之一。5μm以下的固体颗粒对塑料的增韧性能已经被大家所证实。因此,超细填料的生产技术将继续朝着更细的方向

发展。在这一方面,高能量消耗的气流粉碎技术将被非矿填料行业所淘汰,普通雷蒙磨的改造、改良球磨机与超细分级机组合粉碎同时进行表面改性的工艺将成为主流^[8,9]。

1.5 天然干态植物微观细胞粉碎破壁——超细中药保健食品

可食性和药用植物产品是人类赖以生存的重要资源,它的应用涉及到食品、医药及生物化工等行业。提高可食性和生物利用度是各种深加工技术的目的所在。通过超细粉碎来达到细胞破壁,改善口感和消化吸收是关键一步。超细粉碎技术在工业应用的基础上,扩展到食品、中草药及保健品,该技术的应用扩大了人类的食物源,使得有营养但因无法消化的植物变成高档的营养性保健食品。超细化的中草药大大提高了有效成分的溶出速度和利用率,缩短了中药现代化的进程^[10]。

干态植物与普通工业物料所不同的是这些物料含有较高的木质素、纤维、胶质、淀粉和糖分等组分,在脱水干燥后多呈坚韧特性,微观上是脱水后的细胞壁核及淀粉和果糖。粉碎过程中的过度脱水、团聚、高温劣变等现象极易出现,因此该类物料的超细粉碎难度较大。逐一克服了这些困难后,成功地实现了灵芝、灵芝孢子粉、花粉、山楂、红枣、黄芪、鱼腥草、决明子、谷壳等物料的超细粉碎。

1.6 固体废弃物的粉碎再生与综合利用

废旧线路板、电缆、汽车轮胎的存量日益剧增,已成公害。如何应用现代技术将这些废物回收处理、再生,已经成为各界关注的课题。将废物进行粉碎处理,然后分离出各类贵金属、聚合物等。针对环境与资源统一的综合利用课题,对复合材料粉碎机理进行研究的报告逐年增加。将轮胎和玻璃钢制品粉碎到一定的细度,并经过成分分离后,可直接回填到新制品中,并能达到改善性能,降低成本的目的^[11,12]。

2 超细粉碎技术进展

超细粉碎和分级工艺的完成必须借助于机械设备来实现。在先进的工业化国家,微米级超细粉碎分级设备已渡过了其发明时期,而进入成熟、配套、完善的阶段。超细粉碎分级设备的性能大大改善,设备研究在朝着亚微米级超细粉碎和微米级精密分级的方向发展。粉碎技术的发展主要表现在产品微细化、微粉功能化、设备自动化、节能新工艺和新设备及低

污染高硬度材料的应用等方面。国内研究开发超细粉碎分级的单位逐年增多,从仿制设备开始,逐渐过渡到开展工艺基础研究,开发适合国情的设备,以满足国内市场日益增长的需求。

2.1 粉碎机理的研究

在计算机日益普及的条件下,人们对粉碎过程数学模型的研究仍在不断深入。C. Mihalyko 等人对过去的球磨机轴向混合模型与粉碎选择函数和破裂分布函数进行了组合,建立多元高阶方程组,在测定球磨机稳态下的边界条件后可实现对模型进行精确求解^[13]。数学数值分析的进步使粉碎数学模型的研究有了新的进展。H. Berthiaux 等人对高阶的粉碎选择函数矩阵和破裂分布函数矩阵用 Levenberg 算法求解,获得了批次粉碎过程的完整参数^[14]。V. Zhukov 用最大熵原理,在 Rittinger 和 Kick 粉碎能量理论的基础上,建立了粉碎过程的连续化模型,并用实验验证了用该模型预报产品细度的准确性^[15]。

2.2 搅拌球磨机

搅拌球磨机是超细粉碎机中最有发展前途而且能量利用率最高的设备。搅拌装置使球介质和物料在整个筒体内不规则地翻滚,产生相互撞击和研磨的双重作用,致使产品磨得很细并达到均匀分散的效果。

同常规球磨机相比,搅拌式磨机采用高转速和高介质充填率及小介质尺寸,这使搅拌式磨内获得了极高的功率密度,使细物料研磨时间大大缩短,小介质提高了微细物料的研磨效率,适用于不同产品粒度和物料性质的各种搅拌式磨机都已商业化。特别是立式搅拌式磨机,以其构造简单、操作容易、维护方便等优点成为目前工业上应用最广泛细磨设备之一。高功率密度(高转速)搅拌磨机适用于最大粒度小于微米以下产品,在颜料、陶瓷、造纸填涂料、化工产品中已获得成功^[16]。目前高功率密度搅拌磨在工业上的大规模应用有处理量小和磨损成本高两大难题。随着高性能耐磨材料的出现,相信这些问题都能得到解决。

为了避免对湿式粉磨产品的干燥过程,干式搅拌磨成为搅拌超细粉碎的新热点。近年来,国外公司相继推出了立式连续干法搅拌磨。清华大学在国内调研考查的基础上确定连续式搅拌磨机为研究对象,经过两年多的试验工作,掌握了这类超细粉碎设

备和相关超细分级设备特性,并开发了 1000, 1500L 大型装置^[17]。针对不同行业的需求,近年来又开展了卧式搅拌磨的工业化设备。该设备由外部类似球磨机的滚筒转动,内部有搅拌轴的搅动使物料在介质的研磨作用下得到粉碎。产品的平均细度可达 1 μm 以下。

2.3 冲击式粉碎机

近年来,随着高硬度高韧性金属材料出现,以高速打击为原理的冲击式粉碎机的性能有了较大的提高和应用也得到了普及。

高速冲击式粉碎机按转子的布置方式和锤头的个数和形式分为多种,其特点是粉碎比大、运转稳定,适合于中软硬度物料的粉碎。冲击式粉碎机借助于转子上锤头对物料的以 50~100 m/s 的高速打击而将其粉碎,处于定子和转子间隙处的物料被剪切和反弹到粉碎室内与后续高速飞来的颗粒相撞,使粉碎过程反复进行。定子衬圈和转子端部锤刃之间形成强有力的高速湍流场,其中产生的强大压力变化可使物料受到交变应力而破碎和分散。粉碎成品颗粒细度和形态与转子上锤头的运转状态和定转子间间隙来决定,低速冲击可得细长的颗粒,而高速冲击则易得物料结晶状态相同的颗粒。我们在硅灰石针状粉的超细粉碎工艺中,选用冲击粉碎分级机取得了较好的效果^[18]。

2.4 气流式粉碎机

气流超微粉碎利用高压气体通过喷嘴产生的高速气流所具有的巨大动能,使物料颗粒发生互相冲击碰撞,达到粉碎目的。这类粉碎机已经得到了广泛的普及,国内外生产厂家较多,有多种机型:圆盘式、O 形环式、冲击靶式、对撞式、流化床对撞式等。由于这种粉碎原理中能量经过多次转换、微颗粒撞击能量小、内部晶格缺陷减少等原因,决定了气流粉碎机的能量消耗很大。最好是用于高附加值物料的超细粉碎和干燥团聚物的解散。因选型不当,用于建材和非金属矿加工的企业多处于停顿状态。

2.5 球磨超细加工系统

球磨机的问世已近 200 年,多年的研究与改进,使其成为粉磨行业主流。经球磨机粉碎的产品,其粒度多为双峰分布,细粉含量高、粗粒级分布较宽。闭路粉磨是一有效手段,但传统的选粉机无法控制小于 20 μm 的颗粒。工业界形成了一种误区,认为球磨机不能用于超细粉碎,人们曾一度对它失去信心而

试图寻找其他粉磨设备,诸如振动磨、搅拌磨、气流磨等。这些设备的加工细度虽有所提高,但是其处理量、运转率和能耗指标远不能适应工业化大规模生产的需求。大型超细分级机的出现,使管磨机生产超细粉提供了可能途径。

大型超细分级机与球磨机(特别是高细管磨机)的配合,将系统的控制粒径降低到 10 μm 以下,使用高细管磨机/超细分级机系统生产微米级超细粉体成为可能。高细管磨机是球磨机的一种,其特点是为了强化介质对物料的微细研磨作用能力和作用时间,而将磨机的结构、筒体长度、介质配比等方面作了一系列的改进。近年来,国内外大批量物料的超细化处理多采用这种系统。我们已经在国内外开发多条高细管磨/超细分级的加工系统用于非金属矿和超细建材原料的生产。

3 气力超细分级

气力超细分级是目前粉体工程上的关键技术,世界上的工业发达国家竞相开发这类设备,国内也有不少研究和生产单位。典型的机型有 MC 型微粉分级机、DS 型分级机、Mikroplex 分级机、SPC 型涡轮分级机、MS 型离心转子式分级机、N 型微粉分级机、MSS 超微粉分级机、ATP 型卧式转子分级机、EJ 附壁交叉射流式分级机、ACUCUT 型分级机等。由于篇幅所限,仅对几个关键的问题提出自己的看法。

3.1 超细分级的重要性

粉碎是一个概率过程,产物粒度具有分布。将合格细度的产品取出或将大颗粒去除是获得指定产品的重要步骤。对球磨机和其他介质粉碎的研究表明,最终粒度分布极限与粉碎工艺关系不大,主要与分级有关,即超细产品的特性不仅由粉碎决定。要想得到某一颗粒分布,必须与超细分级组成闭路。

在粉碎过程中,随着物料粒度逐渐变细,其表面积急剧增加。高表面能的微细颗粒很容易互相团聚,颗粒越细其团聚的趋势越大,当颗粒细化到一定粒度后,出现粉碎与团聚的动态平衡,甚至因颗粒团聚变大而使粉碎工艺恶化。解决这一问题的关键还是设置超细分级设备,与超细粉碎机配合成闭路,将合格细产品及时分离出来,粗粒返回再磨,以提高粉碎效率和降低能耗。加入分级机可明显地降低能耗^[19]。

随着所需粉体细度的提高和产量的增加,分级技术的难度也越来越高,在分级机这个过程所需要的技术和经济投入会越来越多,甚至会超过粉碎所需要的投入。粉体分级问题已成为制约机械法制备粉体技术发展的关键。为了达到将颗粒粗细分级的目的,在不同的物理原理下使大小颗粒呈现不同的表现而加以区别,在工业设备上衍生出各式各样的机型和工艺。

3.2 超细分级的研究与工业应用

在超细分级机的理论研究方面,清华大学和北京科技大学合作对分级机的流场分布和转子结构进行了计算机模拟和实验研究。根据流体力学的基本方程式(N-S方程),推导出适合于分级机内气-固两相流的流体力学方程式,根据分级机的结构和工艺条件确定合适的边界条件,对旋转叶轮式分级机叶片内部流场进行数值模拟。最后,利用商用软件PHOENICS进行计算、模拟,从而找出不同形式的转子以及分级机腔体对分级机内流场以及浓度场的影响,找到合适的叶轮形式和腔体结构^[20]。

在工业应用方面,市场对分级机的需求越来越多。但分级机的制造商和用户多数缺少对分级机性能的理解和评价。具体说有以下几点:

(1) 分级精度。希望分级过程能将颗粒的大小严格分开,但分级过程是一个概率过程,颗粒粒度分布也是概率分布,所以分级结果也只能是一个相对的概率结果。广义上来说分级精度就是指分级作业的精确度。将粉体分为粗细两个部分后,定量分析评价可以从两个方面来做:分析不同大小颗粒分级效果的部分分级效率和分析粗细粉整体分级结果的综合分级效率。

(2) 分级机处理能力与分级效果。评价分级设备的能力、处理量和能量消耗等指标,必须包含分级粒径这些具体的操作因素在内。关于分级机的能力,用处理量这一指标是不科学的。给料量与空气量决定了分级机内粉体的浓度,也是一个非常重要的因素。分级浓度对分级精度影响较大,随着机内粉体浓度的增加分级精度逐渐降低,当达到一定极限后急剧变坏。若要获得严格分布的产品必须将粉体浓度控制在一定范围之内。细粉回收率随着分级浓度提高逐渐降低,超过极限浓度后回收率急剧下降,产量随浓度呈抛物线变化,存在一极值条件下的最大粉体浓度。

(3) 分级机能量消耗与处理量。随着粉体细度和精度要求提高,分级机耗能在系统的比例急剧增加。分级机、除尘器和引风机等几部分的能量消耗总和与处理量的比值为比能量消耗,可全面反映分级过程的经济性。任何一种分级装置都有它经济有效的分级范围,在选择设备时需充分注意这一点。随着分级粒径减小,分级精度逐渐下降,当分级粒径超过一定范围,分级精度也会变坏。

(4) 分级机的分级极限。为了降低分级粒径,人们做了大量努力。比较有特色的是德国 Leschonski 教授设计的涡轮分级机,在线速度达到 100m/s 的条件下实现了切割粒径 0.34 μ m、处理量 5kg/h 的最高记录^[21]。对于任何一种工业化分级设备,在分级细度一定的条件下,其处理量是有限的。同样,分级机的分级细度也有其极限。在粉体达到一定细度后,如果浓度偏大、细粉的团聚将使假的大颗粒占主要成分,这时也将无法分级。即使有理想的分散剂来分散,其工业成本也是非常昂贵的。因为干式的粉碎分级过程省略了超细粉体的干燥过程,很多企业家试图通过超细分级的方式使获得最大粒径为几微米的超细粉体的生产工业化。事实上,目前的工业技术水平是很难做到的。

4 结 论

总之,高技术产业的发展和需求,使超细粉碎分级技术的研究内容丰富而广泛,推动新设备不断涌现。先进的工业控制技术的介入,使超细粉碎分级工艺锦上添花,保证了超细粉体品质的稳定。国内与国外的差距仍是不小,它不仅是在主机设备方面,物料的储存、给料、输送和捕集等辅助工艺也是需要努力的一个方向。稳定是对辅助设备的要求,这一点往往被国人所忽略。

该技术应用的热点主要集中在材料工业原料深加工、新种类食品和新剂型药物开发等方面。这一趋势是符合工业发展规律的,随着我国经济从仅需满足量需求的计划经济向必须满足质量的前提下尽可能降低成本。超细粉和普通产品之间的可观差价成为中国粉体加工业发展的原动力。

参 考 文 献

- 1 盖国胜¹⁸徐政¹⁹超细粉碎过程中物料的理化特性变化及应用¹⁹粉体技术¹⁸997¹⁸22¹⁴³1

- 2 段波¹⁹超微粉制备技术的现状与展望¹⁹材料工程¹⁸994¹⁸23¹⁴³

3 董远达¹⁹·高能球磨法制备纳米材料¹⁹·材料科学与工程¹⁸·993¹⁸·1214.

4 Mi G ·Mechanochemical synthesis of tobermorite by wet grinding in a planetary ball mill ·Powder Technology¹⁸·997¹⁸·321437

5 Kano J ·Effect of heat-assisted grinding of calcium hydroxide-gibbsite mixture on formation of hydrated calcium aluminate and its hydration behavior ·Powder Technology¹⁸·998¹⁸·8214379

6 Venkataraman K ·Energetics of collision between grinding media in ball mills and mechanochemical effects ·Powder Technology¹⁸·998¹⁸·962314390

7 冯乃谦¹⁹·高强混凝土技术¹⁹·北京(3)中国建材工业出版社¹⁸·992

8 盖国胜¹⁹·雷蒙磨改造生产细粉体¹⁹·非金属矿¹⁸·998¹⁸·18214321

9 盖国胜¹⁹·超细改性重质碳酸钙制备及在PVC塑料制品中的应用¹⁹·粉体技术¹⁸·997¹⁸·2214324

10 盖国胜¹⁹·粉体微细化技术在生物药学中的应用¹⁹·见(3)北京医科大学生物药学教研室编二十一世纪医药学术论坛¹⁸·998

11 Koyanaka S ·Particle shape of copper milled by swing-hammer-type impact mill ·Powder Technology¹⁸·997¹⁸·02214335

12 吕百龄¹⁹·废旧轮胎的粉碎加工及应用¹⁹·第五届全国颗粒制备与处理学术大会论文集¹⁸·成都¹⁸·997¹⁸·

13 Mihalyko C ·A Simulation model for analysis and design of continuous grinding mills ·Powder Technology¹⁸·998¹⁸·721431

14 Berthiaux H ·A new estimation technique for the determination of breakage and selection parameters in batch grinding ·Powder Technology¹⁸·997¹⁸·42214373

15 Zhukov V ·The modelling of grinding processes by means of the principle of maximum entropy ·Powder Technology¹⁸·998¹⁸·523143248

16 Gao M ·A comparison of tumbling mills and stirred ball mills for wet grinding¹⁸·Fifth Mill Operators ' Conference¹⁸·Roxby Downs¹⁸·1994¹⁸·1

17 盖国胜¹⁹·重质碳酸钙在立式搅拌磨中粉磨改性和机械力化学效应研究¹⁹·粉体技术¹⁸·997¹⁸·3221433

18 黄明利¹⁹·冲击式超细粉碎进展¹⁹·第五届全国粉体工程学术会议论文集¹⁹·苏州¹⁸·998¹⁹·10

19 盖国胜¹⁹·超细粉碎分级系统设计要点¹⁹·粉体技术¹⁸·996¹⁸·2214336

20 徐政¹⁹·气力分级机内部流场的数值模拟¹⁹·第五届全国颗粒制备与处理学术大会论文集¹⁹·成都¹⁸·997¹⁹·364

21 Leschonski K ·Classification of particles in the submicron range in an impeller wheel air classifier ·Kona¹⁸·996¹⁸·52

Recent Development in Superfine Comminution and Classification

Gai Guosheng

(Department of Material Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Based on the research of the author, the development of superfine comminution, classification and application are summarized in this paper. Compared with the developed countries, the author gives the comments and opinions about the domestic research and development in the future.

Key words superfine comminution; classification; equipment

粉体技术在资源利用方面的应用研讨会

地处边陲的云南省有丰富的矿产资源和植物资源,而资源的开发利用少不了粉体加工技术的支持。为了配合云南省政府省校省院科技合作工作的进行,云南省计委、科委、地矿局和云南非金属矿产应用研究所与中国颗粒学会颗粒制备与处理专业委员会和粉体工业信息网共同组织本次会议。

会议研讨内容:(1)粉体技术与矿物资源加工利用;(2)粉体技术与植物资源的加工利用。(3)资源加工利用与环境的协调。

会议时间:为了让会议代表目睹云南风情和加深对南疆的认识,会议选定在'99昆明世界博览会期间(8~9月)。欢迎大家积极投稿,为云南的资源利用出谋献策。

会议容量有限,请参会者早日将回执寄回。