

## 高能纳米球磨机的应用研究

曲源<sup>1,2</sup>, 李青山<sup>1</sup>, 朱润芝<sup>3</sup>

(1.燕山大学亚稳材料实验室)

(2.秦皇岛市太极环纳米制品有限公司)

(3.秦皇岛市产品质量监督检验所)

在物理粉碎技术当中,球磨技术以其高效率、低成本而受人青睐。但在纳米粉体制备中,尤其是纳米植物粉体制备方面遇到了新的挑战,如颗粒不均匀、污染严重、高温炭化、加工时间过长等,都曾严重制约了球磨技术在纳米粉体制备方面的应用。经过几年的徘徊和技术(如冷却技术与氧化锆球、衬的应用等)的发展,回头来看球磨技术仍不失为纳米粉体制备的可行方法。

由吕庆等设计发明的多维摆动式纳米球磨机,可加工多种材料,试用范围广,最低粒径可加工到平均 10nm 左右。每次可以制备 10-25g 物料,配合分子筛使用,则可得到所需粒径的纳米材料,非常适合实验室和科研机构使用,但是,该设备放大较难,不能用于中试及大规模生产。

在此基础上,由曲源设计发明的吊簧式双筒或多筒液冷微纳米球磨机较好地解决了这一难题。该产品单筒容积可从 10L、20L、50L 达到 100L,运转稳定,球抛距大幅提高,冲击力更强,通过软管连接的水循环夹套可使筒内保持常温,致冷液循环可达到 -5℃--40℃,可加工出 10nm 以上纳米级或亚微米颗粒。特殊物料粉碎时还可通过加气塞注入惰性气体保护。

根据这一甩鞭冲击的原理,曲源又设计发明了生产型机型——多层次分级纳米球磨机,也已经投入生产和应用;并获得了 2005 年河北省科技型中小企业科技创新项目规划基金与河北省高新技术产品称号;加工的产品富硒纳米茶也已经进入市场。

### 一、多维纳米球磨机原理

多维摆动式高能纳米球磨机通过罐体快速的多维摆动式运动,使磨介在罐内不规则运动,从而产生巨大的冲击力,延长磨介的运动轨迹,提高冲击能,减少撞击盲点,其工作效率是传统球磨机的几十倍,可显著提高罐内磨介的冲击能量和运动次数,使被粉碎的物质颗粒达到纳米级,同时大大提高了粉体

颗粒的均匀度,粉碎粒径最小为 10nm,属封闭式高能球磨。秦皇岛市太极环纳米制品有限公司用该设备已成功研制纳米食品(纳米茶、纳米咖啡)显示出突出的特点<sup>[1]</sup>,其中,纳米中药已推广应用。该设备应用范围广泛,除植物以外,对金属、非金属,多元合金、机械化合物、动物、矿物、药材等有机、无机材料均可进行纳米级粉碎的实验(易燃、易爆物品需加保护剂如氩气、氮气、二氧化碳等)。

经改进,该机也可采用夹套与软联接进行水冷却、制冷剂冷却,可在常温或低温下进行高能球磨,是微型试验中较佳的工具之一。

### 二、吊簧式双筒(多筒)液冷微纳米球磨机原理与结构

单筒磨罐在多维摆动中产生巨大偏心力,全靠弹簧底座消减;而双筒式或多筒运转时,可平衡稳定运行,吊簧通过万向节可控制筒体沿固定轨迹运行,由于筒体加大,运转范围加大,使磨球抛距加大,冲击力增强,进而使物料颗粒达到纳米级。其结构如图 1 所示。

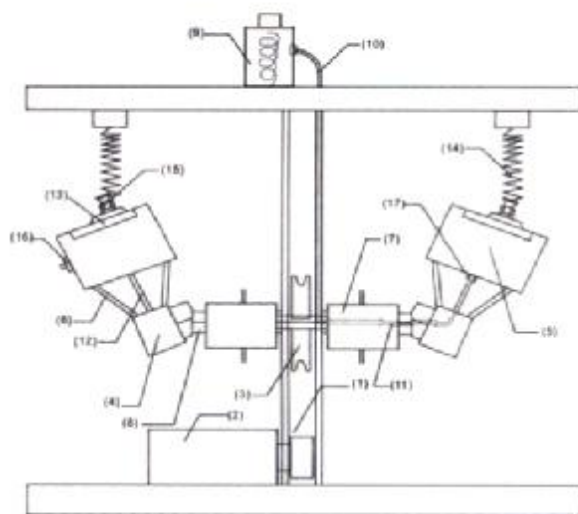


图 1

图1中,由支架(1)电动机(2)带动传动轮(3)中轴(8),通过中轴承总成(7)的支撑、润滑,完成带动偏心总成(4)的偏心转动,再由悬臂(6)带动磨罐(5)椭圆转动,使磨罐中磨球双向撞击,完成高能球磨动作。为了降低由球磨撞击产生的高温,由冷却水(液)箱(9)泵出冷却水(液)经冷却管(10)、弹性胶管(11)、金属管(12)注入冷却夹套(13)中,实现常温球磨。采用防冻液加强冷却水箱的制冷与循环,即可实现-5--40℃低温球磨。在吊簧控制方面,罐体由吊簧(14)通过机架上的方向节和罐体上方向节(15)联接控制罐体椭圆运动,通过罐体的椭圆运动,产生双向抛球动作,使磨球往返抛击,通过球与壁、球与球的撞击在冷却环境中实现高能球磨。对易燃易爆物料通过气塞(16)加入惰性气体进行高能球磨。阀门(17)为调换弹性胶管时使用。

### 三、多层次分级纳米球磨原理与结构

多层次分级纳米球磨机采用调酒师手臂动作原理,双向反复快速运转,加强了磨介轨迹变换的机率,产生高能冲击,使物料在运动中撞击球磨,微米级粉体经多机腔、多层次、多直径磨介(由大逐渐变小)研磨,在上一组至下一组流送中不断地撞击粉碎,产生分级粉碎效果,最后粉碎成10nm以上的粉体。该设备为开放式球磨,可连续地进料出料,干磨、湿磨皆可,可广泛地应用于动、植物、矿物、金属、陶瓷及非易燃易爆的有机、无机材料。该机器可作为大生产使用,虽然其颗粒粒径的分布较宽,平均粒度仍可达到纳米级,但因可以大批生产,比起其它方法成本仍可大大降低。其结构如图2所示。

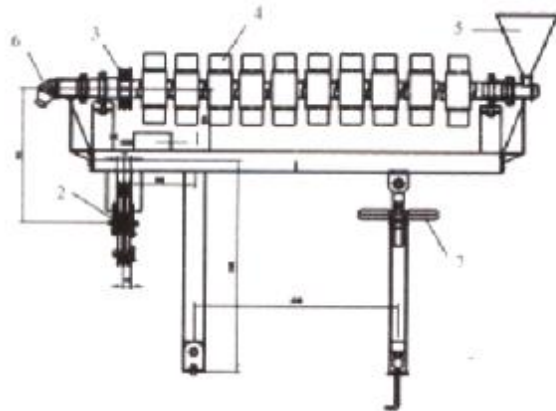


图2

图2中,由减速机(1)涡轮总成(2),经驱动轮(3)带动20个罐体(4)转动,罐体为上下两层,每层十个或更多,由加料口(5)入料经第一组磨罐180°往返甩砸球磨,物料流入第2组磨罐,再由第二组依次向出料口(6)流动。流动快慢通过升降轮(7)升降变化改变主机的倾斜角度完成。流动速度越慢,粒度越细。

### 四、球磨纳米材料的检测

现在国家纳米检测标准是由北京钢铁学院发起制定的,其检测方法是x线小脚散射法。该法可以测定出一份纳米试样的整体粒度分部。和电镜的直观图像相比,对纳米加工产品的整体细度和精度有了进一步的要求。

球磨纳米材料x射线小脚散射法举例(图3、图4):

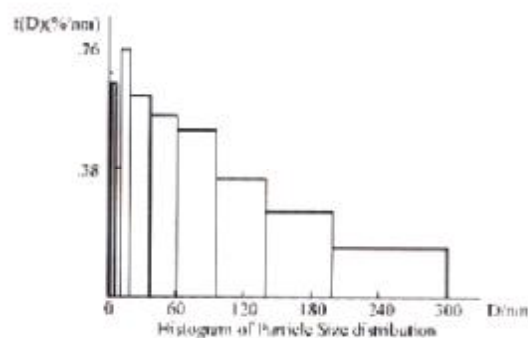


图3 纳米硅粉x射线小脚散射法测量结果

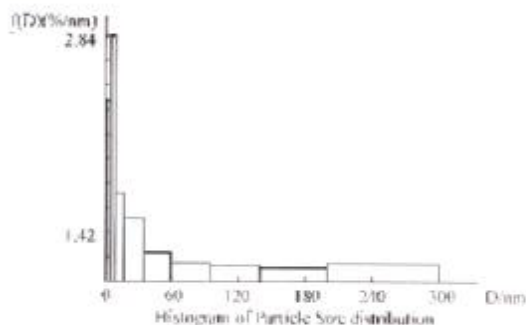


图4 纳米银粉x射线小脚散射法测量结果

扫描电镜(SEM)法举例(图5、图6):

从上面的检测结果来看,对于试验来说,高能纳米球磨机已经可以制备出符合其需要的纳米尺寸材料,对于纳米材料的研究,可以摆脱现阶段原料成本高昂的问题,加快纳米材料方面的研究,并使之向更广阔的领域扩展。



图5 碳粉 SEM 图像

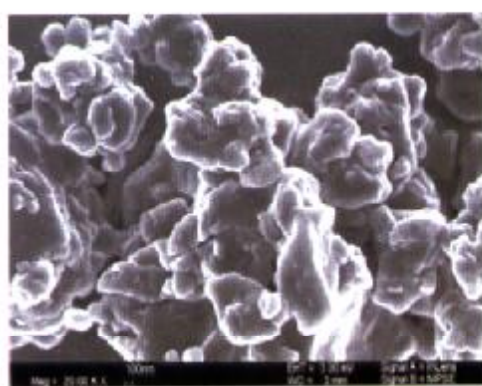


图6 茶叶 SEM 图像

### 五、粉碎过程保护和助磨

当物料由大颗粒变为超微细小颗粒时,物料在受机械力作用而被粉碎至一定的粒度( $<1\mu\text{m}$ )的同时,自身的结构、化学组成、物理化学性质都要发生重大变化<sup>[4]</sup>。

当颗粒小到一定程度时因表面积增大造成氧化加剧,会发生自燃爆炸等现象,如石墨达到40nm时,在室温(25℃)下就会自燃。所以当物料在粉碎过程中应加入相应的保护气<sup>[4]</sup>(如氩气、氮气、二氧化碳等)防止氧化、自燃等现象发生。

在超微细粉碎过程中,当颗粒的粒度小至微米级后,颗粒的质量趋于均匀,缺陷减少,强度和硬度增大,粉碎难度大大增加;同时,因比表面积及表面能显著增大,颗粒相互团聚(形成二次颗粒)明显增加,如不采取一定的技术措施,这时粉碎效率将下降并很快达到“粉碎极限”。

助磨剂能够显著提高粉碎作业效率和降低“粉碎极限”,它包括不同状态(固态、液态和气态)的有机和无机物。助磨剂的主要目的是提高物料的可磨性,减轻颗粒之间的相互作用(冷焊、团聚)和微细颗

粒在磨介上的黏附,提高物料的流动性,从而提高产品细度,降低粉碎极限和单位能耗。经研究证明,这些措施可将球磨技术的粉碎极限降至10nm左右<sup>[6]</sup>。

### 六、纳米球磨技术的新领域——纳米中药应用的研究

常温和低温粉碎给纳米中药的加工提供了新的方法,我们运用此手段对纳米中药饮片项目进行了研究并获得了发明专利(专利号:01100033.3)

纳米中药饮片是把中药材运用高能纳米球磨技术加工到平均120~500nm之间,压制成标准计量的片剂,可以直接服用或配方使用,跨越了中药材需要提取的工序,使纳米中药具有了突出的特点:全天然、全成份,保持原有本质;常温或低温下用物理粉碎法即可制备成纳米颗粒;颗粒尺寸95%分布在120~500nm之间,达到全破壁;采用了现代纳米固体分散技术,大幅度提高中药溶出度而具有速效特性,充分提高生物利用度;可采用现代的纳米包合技术,使其成为可缓释中药而具有长效特征;采用微乳、脂质体、毫微胶粒载体作用,使其具有定向分布的靶向特征;以溶出度来决定使用量并压制成常用剂量的饮片;卫生标准方面达到可直接服用的标准,既可泡成汤剂,又可如同片剂一样用水送服;既可配方,又可单独使用。以X线广角衍射图谱(指纹图谱)作识别标签及国际通行证,我们经过了30多种纳米中药饮片指纹图谱的分析,其特性、可比性、重复性均令人满意,展现了这方面的广阔前景<sup>[7]</sup>。

在制备生物纳米材料中,小实验可选用多维摆动式纳米球磨机;中试、小生产可选用吊簧式双筒液冷微纳米球磨机;大生产,可选用多层次分级纳米球磨机。

### 参考资料

- [1] 国曲源等. 纳米植物粉体球磨制备技术的应用[J]. 纳米科技, 2005,2(1):61-62.
- [2] 国钟宁. 纳米材料的特性及制备方法[J]. 湖南有色金属, 2000,16(2):28-30.
- [3] 国钟培文, 梁锦霞. 纳米铁粉的稳定性及超细铁粉的生物利用率[J]. 金属功能材, 2003,10(2):22-24.
- [4] 国钱效林. 研磨介质和助磨剂对超细粉碎的影响[J]. 佛山陶瓷, 2003(73):16-18.
- [5] 国曲源等. 纳米中药饮片的应用研究[J]. 纳米科技, 2005,2(4):60-63.