

文章编号: 1005 - 7854(2001)02 - 0055 - 06

纳米陶瓷粉体的制备技术及产业化

宋桂明^{1,2}, 周玉¹, 白后善³

(1. 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001; 2. 工程力学研究所, 哈尔滨 150080;
3. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要: 纳米陶瓷粉体的制备是纳米陶瓷材料和其他相关纳米材料的产业化首先需要解决的关键问题, 制备方法有固相法、液相法和气相法三类方法。20 世纪 90 年代以来, 纳米陶瓷粉体进入了工业化发展阶段。目前我国主要采用湿化学法和气相沉积法进行工业化生产纳米陶瓷粉体, 主要的产品是 CaCO_3 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 SiO_x 、 TiO_2 、 Si_3N_4 和 SiC 等。

关键词: 纳米陶瓷粉体; 纳米材料; 制备技术; 产业化

中图分类号: TF123.1⁺²

文献标识码: A

PREPARATION TECHNOLOGY AND INDUSTRIALIZATION OF NANO-CERAMIC POWDERS

SONG Gui-ming^{1,2}, ZHOU Yu¹, BAI Hourshan³

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Institute of Engineering Mechanics, Harbin 150080, China;

3. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

ABSTRACT: Preparation of nano-ceramic powders, as a key to the industrialization of nano-ceramics and other relative nano-materials, must be firstly dealt with. The preparation technology of nano-powders may be divided into three kinds: solid state, liquid state and vapor state methods. Since 90s of 20th century, the industrialization times of nano-ceramic powders has been coming. At present, the nano-ceramic powders are produced using industrial methods, such as wet-chemical methods and chemical vapor deposition, and the main products are CaCO_3 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_x , TiO_2 , Si_3N_4 , SiC , etc.

KEY WORDS: Nano-ceramic powder; Nano-materials; Preparation technology; Industrialization

1 引言

纳米陶瓷粉体是指陶瓷粉末粒径处于纳米尺寸水平 ($< 100 \text{ nm}$), 是一类介于固体和分子之间的、具有极小粒径的亚稳态中间物质, 具有独特的体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应, 已在冶金、化工、电子、国防、核技术、航天、医学和生物工程领域得到了越来越广泛的应用^[1,2]。1981 年日本将纳米颗粒基础研究与应用基础研究作为面向 21 世纪的重大科研项

收稿日期: 2001 - 01 - 20

作者简介: 宋桂明, 材料学院博士后。

目。美国和前西德也将纳米粉体的发展提到重要位置。近 20 年来,纳米材料的性能开发、制备技术和实际应用都得到了迅速发展。20 世纪 90 年代后,纳米粉体进入了工业化发展阶段^[2]。目前纳米粉体制备及其产业化是纳米领域最活跃部分。本文概述了纳米陶瓷粉体的主要制备方法及技术要点,以及我国纳米陶瓷粉体的产业化现状。

2 纳米陶瓷粉体制备技术

纳米陶瓷粉体制备技术的核心课题是要研究出一种“尺寸可控、表面清洁、不易团聚而又易大量合成纳米陶瓷粉体的方法”,以实现纳米陶瓷粉体的工业化生产。目前发展的制备方法,大致按原料起始状态可分为固相法、气相法和液相法(即湿化学法)三类方法。

2.1 固相法

固相法是指纳米粉体是由固相原料制得,主要有高能球磨反应法和盐类热分解法。普通粉碎法很难制得纳米粉体^[1],但高能球磨与普通粉碎法不同,它能为固相反应提供巨大的驱动力。将高能球磨法和固相反应结合起来,则可通过颗粒间的反应(如 Ti、Al、W、Nb、C 等粉体)或颗粒与气体(如 N_2 、 NH_3)直接合成纳米化合物粉体,如合成金属碳化物、氟化物、氮化物、金属-氧化物复合纳米粉体等^[3~6]。意大利的 Matteazzi P 和澳大利亚的 Calka 等人,在高能球磨法制备上述纳米陶瓷粉体做了大量研究工作,如在室温下、 N_2 气氛中将铝粉进行高能球磨,则可得到纳米 AlN 粉^[5]。但该方法存在一些问题,如球磨及氧化等带来的污染、粉体粒径控制较难,使得工业化生产有一定的困难。

由于许多氧化物纳米粉体可用金属醇盐加热分解得到,而且醇盐分解温度较低(一般低于 500 $^{\circ}C$),所以盐类热分解法在制备氧化物(如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 CaO 和 Y_2O_3 等)纳米粉体受到重视^[7]。这种方法对单组分的粉末制备更适用,而制备复合组分的粉体时其化学均匀性难以得到有效的保证。在热分解过程中,最重要的是分解温度的选择,既要使热分解彻底完成,又要使颗粒之间不团聚。该方法的优点是设备、工艺简单,易于实现工业化生产,但由于醇盐价格较贵,因此成本问题是工业化生产时首先必须考虑的问题。

最近俞建群等人将室温固相配位化学反应应用于纳米粉体制备,合成了纳米 CuO 、 ZnS 、 CuS 、 PbS 、 CdS 、 NiO 、 ZnO 等粉体^[8]。例如,将草酸与 $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 混合研磨 30 min 后,在 70 $^{\circ}C$ 真空干燥 4 h,得到前驱体 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$,而后将前驱体在 380 $^{\circ}C$ 热分解得到平均粒径约 40 nm 的球状 NiO 。该室温固相合成方法具有无需溶剂、产率高、设备简单、工艺易掌握等优点,而且制备的纳米粉体一般不存在传统湿化学法的团聚现象,分散性好。

2.2 气相法

该方法一般是在高真空室内利用挥发性的单质或化合物的蒸气,通过化学反应生成所需的化合物,也可不发生化学反应而直接将化合物蒸气冷凝而得到纳米粉体。气相制备的纳米粉体一般具有粒度均匀、纯度高、粒径小、分散性好等优点,适合制备金属化合物及非金属化合物纳米粉体,如氧化物、碳化物、氮化物、硼化物等。它可分为气相冷凝、气相分解法和气相合成法等三种。气相冷凝法属于物理方法,一般是在高真空室内将所需成分直接气化或升华,使之成为原子雾或分子雾,再使许多原子或分子冷凝,得到纳米粉体。气化手段有:直流电弧法,高频等离子体法、激光法、电子束法等。1987 年美国的 Argonne 实验室的 Siegel 等采用此法制备了平均粒径为 12nm 的 TiO_2 陶瓷粉体^[9],而后该实验室还用该方法制备了粒径在 4~8nm 的 ZrO_2 ^[10]和中粒径为 4 nm 的 Y_2O_3 ^[11]等纳米粉体。该方法适合制备熔点较低的粉体;对于高熔点的碳化物和氮化物等,则能量消耗太大,而且装置庞大、结构复杂,设备也较昂贵。

气相分解法和气相合成法属于化学方法。如将 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 加热分解可得到 Si_3N_4 , 将 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 加热分解得到 SiC 。按加热热源可分为电阻法、等离子体法、激光法、电子束法等。对于原料容易挥发、蒸气压高、反应温度不是太高的、反应性高的有机硅、金属氯化物或其他化合物, 采用电阻加热法就可以。目前有产业化趋势的制备方法是等离子法和激光法。

等离子体法可细分为直流电弧等离子体法、高频等离子体法和复合等离子体法。复合等离子体法是将前二者合为一体, 它在产生直流电弧时不需电极, 避免了由于电极物质熔化或蒸发而在反应产物中引入杂质, 同时, 直流等离子体电弧束又能有效地防止高频等离子体火焰受原料的进入造成干扰, 从而在提高产物纯度、制备效率的同时提高了系统的稳定性。采用该方法可制出各类金属、氧化物和其他化合物的纳米粉体。等离子体法的优点是产品收率大, 特别适合制备高熔点的纳米粉体, 但是等离子体喷射的射流容易将熔融物质本身吹飞, 这是工业生成中应解决的技术难题。用该方法制得了 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 、 AlN 、 TiN 、 ZrN 等氮化物纳米陶瓷粉体。

激光诱导气相沉积法是利用反应气体分子对特定激光束的吸收而产生热解或化学反应, 经成核生长成超细粉末。通常采用 CO_2 大功率激光器, 激光加热速率快、高温停留时间短、反应区与周围环境之间的温度梯度大, 有利于成核粒子快速凝结, 因此容易获得粒径小而且均匀的纳米粉体。同时, 反应中心区域与反应器之间被原料气体隔离, 反应污染小, 可制得纯度高的纳米粉体。入射激光能否引发化学反应是该方法制备纳米粉体的关键技术, 为了保证化学反应所需要的能量, 需要选择对入射激光具有强烈吸收的气体, 如 SiH_4 、 C_2H_4 、 NH_3 对 CO_2 激光光子有较强的吸收。有些气体对 CO_2 激光光子无明显吸收, 则要在反应气体中加入光敏剂^[1]。

气相反应法的特点是设备昂贵, 工艺控制难度较大。关键性的技术有气相反应参数, 如反应温度、反应压力、反应气体配比和载气流量、反应体系的平衡常数与过饱和比等, 这些参数的变化对产物的产率和物性影响很大, 而且还要采取急冷措施来控制晶核的生长。激光法适合制备熔点较高的碳化物和氮化物, 并且一些产品如 SiC 、 Si_3N_4 已经采用该方法进行工业化生产了。

2.3 湿化学法

它是通过液相溶液化学反应来制备粉体, 具有设备简单、产物组成含量可精确控制、可实现分子/原子尺度水平上的混合、易于中试放大等特点, 制得的粉体粒度分布窄、形貌规整, 是目前实验室和工业上广泛采用的方法。它主要适用于制备纳米氧化物和多元组分物质, 合成的粉体可能形成严重的团聚。为了减轻团聚现象, 在固液混合状态下, 要将液相中残剩的各种杂质离子尽可能地除去; 并可用表面张力比水低的醇、丙酮等有机溶剂取代残留在颗粒间的水, 来获得团聚程度较轻的粉体。在沉淀过程以及在沉淀物洗净脱水过程中, 加入有机大分子表面活性剂, 如聚丙烯酸铵、聚乙二醇等。由于有机大分子的位阻效应, 可减轻团聚程度。采用湿化学法来制备纳米粉体的方法主要有沉淀法、喷雾热分解法、溶胶-凝胶法和水热法等。

(1) 沉淀法是在金属盐溶液内加入沉淀剂来形成沉淀物, 而后将沉淀物干燥或加热分解得到所需要的粉体。沉淀法制备金属氧化物高纯超细粉体在工业生产中应用十分广泛, 它在制备纳米氧化物粉体方面具有很好的工业化应用前景。然而团聚现象始终是此类工艺中亟待解决的问题, 但该方法成本低、工艺简单, 易于实现工业化。目前沉淀法制备纳米 ZnO 的工业化技术已经成熟。采用沉淀法可以制备纳米 TiO_2 ^[12], 甚至可以在室温下制备纳米 TiO_2 ^[13]。制备 ZnO 的典型工艺是, 在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入沉淀剂 Na_2CO_3 溶液或碳铵, 得到前驱体碱式碳酸锌沉淀, 将沉淀用 0.1mol/L 的稀氨水、去离子水、无水乙醇等洗涤后, 于 250°C 干燥即可得到纳米 ZnO ^[14]。沉淀法的最关键的技术是控制好沉淀物的生成, 通过调节溶液和沉淀剂的浓度、沉淀速率、反应温度、溶液的 pH 值以及添加剂等来实施控制。

(2) 喷雾热解法是将金属盐溶液以雾状喷入高温气氛中,或喷雾到一定温度的容器上,使溶剂充分蒸发并使金属盐发生热分解,直接得到氧化物纳米陶瓷粉体。粉末通常是球状的,而且粒径小而分布范围窄,分散性好。该方法从配制溶液到形成粉体几乎是一步到位,可连续大批量生产粉体,不带进杂质,易于发展成为工业化生产的方法。该方法的技术关键是要精心控制液滴的雾化速率,以便得到均匀、微细的液滴。控制液滴热分解反应过程的主要参数是热分解温度、热分解气氛和加热方式。赵新宇等用喷雾热分解法合成了纳米复合粒子^[15]。

(3) 溶胶-凝胶法是将易于水解的金属醇盐在有机溶剂中与水发生反应,经过水解与缩聚过程,形成稳定的溶胶体系。溶胶再经过陈化或适当的技术处理转变为凝胶。对凝胶要进行干燥和热处理便可得到氧化物纳米陶瓷粉体。关键技术是溶胶-凝胶生产过程中要控制好加水量、催化剂添加量、溶液的 pH 值和反应温度等。该方法可采用蒸馏或重结晶技术来保证原料的纯度,所得粉体粒径较小,且粒度分布窄;但因原料价格高、工艺过程放大较难,工业化应用有很大困难,该方法比较适合实验室研究。采用溶胶-凝胶法很容易合成 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 以及氧化物复合粉等纳米粉体^[2]。

(4) 水热法是在密闭反应器(高压釜)中以水溶液作为反应体系,通过将水溶液加热至临界温度(或接近临界温度)来进行材料制备。它可将金属或其先驱体直接合成氧化物,避免了一般液相合成需要经过煅烧转化为氧化物这一步骤,从而极大地降低乃至避免了硬团聚的形成,制备的粉体具有晶粒发育完整、粒度小、分布均匀、分散性较好等优点。水热法制备陶瓷粉体又可分为水热氧化、水热沉淀、水热晶化、水热合成、水热分解等。利用超临界的水热合成装置,可连续地获得 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 NiO 、 CeO_2 等一系列纳米氧化物粉体^[16~18]。水热法比较适合氧化物材料合成和少数对水不敏感的硫化物的制备。国外采用气相氢氧焰水解法大批量生产纳米二氧化钛粉体^[19]。在水热法的基础上,用有机溶剂代替水,则可扩大水热法的应用,可以合成其他一些非氧化物纳米粉体。对于 CdS 、 In_2S_3 、 ZnS 、 SnS_2 、 CoS_2 等纳米粉体都可用非水体系进行溶剂热合成^[20]。该方法关键技术是合成温度和合成压力参数的控制。

随纳米技术的快速发展,纳米粉体制备技术将不断发展,并会涌现许多新的制备技术。

3 纳米陶瓷粉体的产业化

由于纳米材料产业的美好前景,强烈地吸引着世界著名企业纷纷进入这一领域,如美国 IBM、Raytheon,日本的日立、索尼、东芝、NTT、富士通等。在美国,一些新兴的中小企业开始生产商业纳米材料。主要产品有氧化铁、氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化铬、氧化锡、氧化铟锡、氧化铋等纳米氧化物粉体,以及纳米钡、纳米银、纳米钛酸钡等,用于磨料、催化剂、化妆品、染料、涂料、电子元器件、磁性液体、结构陶瓷、医用器件的部件等,还有众多的纳米材料将在近期内商品化。到 1999 年,全球基于纳米产品的营业额超过了 500 亿美元。德国科学技术部对世界纳米材料市场容量的预测资料显示,在 2000 年纳米粉体、纳米复合陶瓷及其它纳米复合材料的市场容量为 5457 亿美元。市场的突破口很可能在信息、通讯、微电子、环境、医药等领域。

我国对纳米材料及产业化也高度重视。在 20 世纪 80 年代中期,我国科学家开始了跟踪研究。90 年代初,科技部、教育部、国家自然科学基金委员会、中国科学院等部门设立了攀登计划项目和相关的重大、重点项目^[2],为了加快这些成果的产业化和应用,国家科技部“火炬”计划又给予了重点支持。1996 年我国纳米粉体进入产业化,近两年进入快速发展。为了技术创新,1999 年科技部又启动了有关纳米材料的国家重点基础研究项目,投入数千万资金支持基础研究^[21]。2000 年 11 月我国最大的纳米技术研究和发展中心“中科院纳米科技中心”成立,12 月“国家纳米

技术产业化基地”在天津建立,它由中国科学院、清华大学、北京理工大学、总装备部先进材料组、国家石油化工局等单位与天津经济技术开发区携手共建。这些措施,加快了我国的纳米技术产业化进程,并且在产业化过程中,科研院所、学校和企业密切合作。

目前我国有 100 多家企业开始涉足纳米技术,业已建成 10 多条纳米材料生产线。从品种上讲已能生产 CaCO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 氧化物粉末以及 SiC 、 Si_3N_4 等陶瓷粉末,产品质量达到国际先进水平。这些产品不仅满足了国内市场,并有部分出口。

目前生产规模较大的是纳米碳酸钙粉体。该产品主要用于塑料、橡胶、造纸等行业。长春迪瑞检验制品公司采用吉林大学研究的化学法生产 CaCO_3 纳米微粉,产能为 1000 t/a,正在拓宽国内外市场。2000 年 10 月,年产 3000 t 的纳米碳酸钙工业化生产线在广平化工实业有限公司投产运行,采用的工艺是北京化工大学的超重力反应沉淀法(简称超重力法),它利用旋转产生的比地球重力加速度高得多的超重力环境,在分子尺度上有效地控制化学反应与结晶过程,从而获得粒度小、分布均匀的高质量纳米粉体产品^[22]。在 2000 年,蒙西高新材料股份公司和安徽铜陵化工集团公司都向国家计委申报了年产 3 万 t 纳米碳酸钙产业化示范工程项目,吉林双阳超细粉体公司申报了年产 5 万 t 纳米碳酸钙产业化示范工程项目。

生产规模较大的还有纳米 ZnO 粉体。该材料具有抗菌、防辐射等多种功能,可广泛应用于电子、纺织、建材、生物医药及航天航空等领域。江苏常泰化工集团公司与西北大学、化工科技总院等单位合作,已建成了一套年产 100 t 纳米氧化锌的工业装置,采用均匀沉淀法生产纳米氧化锌;据悉,到 2005 年该公司将达到年产 1000 t 纳米氧化锌的生产能力。2000 年 1 月年产 3000 t 纳米级氧化锌的生产线在陕西旬阳县建成投产^[23],采用的是中科院化工冶金研究所的湿化学法技术,不仅能生产球型氧化锌,还可制备针状纳米级氧化锌。同时,中科院与江西宜黄恒通化工有限公司合作,在江西宜黄又建成了年产 1500 t 纳米氧化锌生产线。深圳市尊业纳米材料有限公司在规模化生产金属纳米粉体时,也在生产针状氧化锌等纳米粉末。

2000 年 12 月年产 2500 t 纳米氧化铝超微粉生产线在重庆拓源高新技术有限公司全面启动。纳米氧化铝广泛应用于集成电路、军工、机械、光电及精细陶瓷等方面。该公司力争在较短时间内实现年产 5000 t 的目标,所使用的工艺是西南师范大学开发的“水系铬合物分解法”。

批量生产氧化硅、氧化钛等纳米氧化物粉体的有浙江舟山市普陀升兴纳米材料开发公司,该公司采用中科院固体物理所的工艺,年产能 100 t。产品主要用于电子封装材料、橡胶、塑料、玻璃钢、油漆、涂料、抗紫外线辐射材料、传感器、杀毒剂、隐形涂层等方面,已成功地制成了胶态 CMP 抛光浆料,产品有部分出口。另外,该公司还生产纳米氧化铝、纳米氧化锌、纳米氧化锆和纳米抗菌粉(MFS350)等。其中纳米硅基氧化物计划达到年产量 500 t 规模。中国科学院泰兴纳米材料厂主要生产纳米氧化钛,同时还能生产氧化铝、氧化铁、氧化硅、氧化锌等多种纳米级氧化物粉体。另外,江苏河海疏浚工程集团公司采用湿化学法生产 TiO_2 纳米粉体,也建成了年产 100 t 的生产线,产品有部分出口。

能批量生产氮化硅、碳化硅和碳氮化硅系列纳米粉体的企业有东北超微粉制造有限公司,该公司引进了中科院金属研究所的研究成果,其生产工艺是激光气相合成工艺,产能为 3 t/a。石家庄华泰超细粉末制品厂使用直流电弧等离子体气相沉积法,能年产 30 t 的碳化硅、碳化钛、氮化硅、碳氮化钛等纳米粉体。

除以上列举之外,还有一些研究单位如青岛化工学院、上海硅酸盐研究所以及一些厂家能批量制取各类纳米材料。

我国著名科学家钱学森曾预言:“纳米以下的结构将是下一阶段科技发展的重点,会是一次

技术革命,从而将是 21 世纪又一次产业革命”。目前国际上纳米材料的市场正在形成之中,所以我国纳米材料要积极对国内外大市场进行开拓,这是促进我国纳米材料发展的极好的机遇。到 2010 年,纳米产业将成为仅次于芯片制造的世界第二大产业^[24]。

4 结束语

制备高纯度、高均匀性和化学组成精确的纳米粉体是研制纳米材料的前提,高效率、低成本获取优质纳米陶瓷粉体的技术,仍然是各国科学家和企业界研究的重点。目前我国主要在 CaCO_3 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 SiO_x 、 TiO_2 、 Si_3N_4 和 SiC 等纳米陶瓷粉体实现了产业化。纳米陶瓷粉体是高新技术产业,能否稳步发展最终取决于技术创新。在 21 世纪,纳米陶瓷粉体将飞速发展,在各领域中的应用将全面展开,并将产生一批新技术、新产品,各项研究成果的应用,将成为经济发展的增长点。

参考文献:

- [1]曹茂盛. 超微颗粒制备科学与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1998,1~13,87~122.
- [2]张志锬,崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京:国防工业出版社,2000,3~13,85~155.
- [3]Matteazzi P,Le C G,Mocellin A. Synthesis of nanostructured materials by mechanical alloying[J]. Ceram. Int. 1997, 23(1):39~44.
- [4]Matteazzi P,Le C G. Room temperature mechanosynthesis of carbides by grinding of elemental powders[J]. J. Am. Ceram. Soc,1991,74(6):1382~1390.
- [5]Calka A,Nikolov J. Direct synthesis of AlN and Al-AlN composites by room temperature magneto ball milling:the effect of milling condition on formation of nanostructures[J]. Nanostructured Mater,1995,409~412.
- [6]Wexler D,Calka A,Mosbah A Y. Microstructure and properties of Ti-TiN in-situ composites prepared by reactive ball milling of Ti in ammonia followed by hot pressing[J]. Materials Science Forum,2000,343~346(1):399~404.
- [7]施剑林. 现代无机非金属材料工艺学[M]. 长春:吉林科学技术出版社,1993,17~74.
- [8]俞建群,贾殿赠,郑毓峰,等. 纳米氧化镍、氧化锌的合成新方法[J]. 无机化学学报,1999,15(1):95~98.
- [9]Siegel R W,Ramasamy S,Hahn H,et al. Synthesis, characterization and properties of nanophase TiO_2 [J]. J. Mater. Res,1988,3(6):1367~1372.
- [10]Skandan G,Hahn H,Roddy M,Cannon W R. Ultrafine-grained densified monoclinic and tetragonal zirconia[J]. J. Am. Ceram. Soc,1994,77(7):1706~1710.
- [11]Chang W,Hahn H. Electron microscopy studies of phase transformations in nanostructured yttrium oxide[J]. Nanostructured Materials,1993,2(1):29~35.
- [12]李晋林,林元华,袁方利,等. 制备纳米级金红石型二氧化钛的方法[P]. CN1217297,1999.
- [13]张青红,高 濂,孙 静,等. 室温下制备金红石相二氧化钛纳米晶的方法[P]. CN1248550,2000.
- [14]李 强,高 濂,栾伟玲,严东生. 纳米 ZnO 制备工艺中电位与分散性的关系[J]. 无机材料学报,1999,14(5):813~817.
- [15]赵 新,黄 粤,李春忠,等. 喷雾热分解合成多组分复合粒子形态与组分偏析控制[A]. 96 材料研讨会——功能材料 EI-2[C]. 北京:化学工业出版社,1996,215~219.
- [16]Hakuta Y,Adschini T,Suzuki T,et al. Flow method for rapidly producing barium hexaferrite particles in supercritical water[J]. J. Am. Ceram. Soc,1998,81(9):2461~2464.
- [17]Hakuta Y,Onai S,Terayama H,et al. Production of ultra-fine particles by hydrothermal synthesis under supercritical condition[J]. J. Mat. Sci. Lett,1998,17(14):1211~1213.

表 5 精矿产品粒级回收率

Table 5 Size recoveries of concentration

粒级	产率	精矿产率	精矿品位/ %			尾矿产率	尾矿品位/ %			粒级回收率/ %		
/ mm	/ %	/ %	Sn	Pb	Zn	/ %	Sn	Pb	Zn	Sn	Pb	Zn
+ 20	5. 17	49. 02	1. 19	0. 36	2. 52	50. 98	0. 12	0. 12	0. 77	90. 51	74. 26	75. 89
- 20 + 15	2. 04	48. 80	1. 05	0. 23	1. 99	51. 20	0. 14	0. 11	0. 74	87. 73	66. 59	71. 93
- 15 + 10	13. 71	52. 04	0. 96	0. 34	2. 48	47. 96	0. 14	0. 098	0. 72	88. 15	79. 01	78. 89
- 10 + 5	37. 62	49. 82	0. 84	0. 237	2. 17	50. 18	0. 18	0. 093	0. 68	82. 28	71. 67	76. 01
- 5 + 3. 2	5. 75	85. 53	0. 76	0. 27	2. 09	14. 47	0. 26	0. 25	1. 36	94. 53	86. 46	90. 08
- 3. 2	35. 71	100. 00	0. 94	0. 65	3. 70	0. 00				100. 00	100. 00	100. 00

5 结 论

(1) 大厂 92[#] 矿体矿石 20 ~ 0 mm 全粒级入选, 锯齿波跳汰机预选抛废率为 30.45 %, 锡、铅、锌金属回收率分别为 93.48 %、90.38 %、90.75 %。

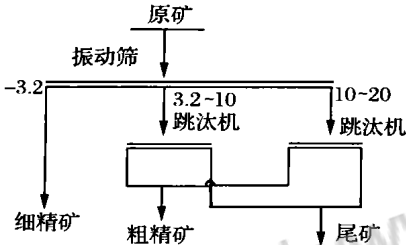


图 3 建议分级预选流程

Fig. 3 Flowsheet for suggested classification preconcentration

(2) 矿石性质及产品的粒级回收率分析说明, 92[#] 矿体矿石采用分级预选工艺更合理, 抛废率可望进一步得到提高。建议分级预选流程如图 3。

(3) 试验证明, 92[#] 矿体矿石可以采用跳汰机预选抛废工艺解决华锡集团车河选矿厂面临的生产接替问题。

参考文献:

[1] 北京矿冶研究总院, 柳州华锡集团有限责任公司. 贫矿粗粒预选新工艺及设备研究验证试验报告[R]. 2000.

(上接第 60 页)

[18] Adschiri T, Kanazawa K, Arai K. Rapid and continuous hydrothermal crystallisation of metal oxide particles in supercritical water[J]. J. Am. Ceram. Soc, 1992, 75(4): 1019 ~ 1022.

[19] 杨海. 气相氢氧焰水解法生产超微细二氧化钛[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(1): 30 ~ 34.

[20] 舒磊, 俞书宏, 钱逸泰. 半导体硫化物纳米微粒的制备[J]. 无机化学学报, 1999, 15(1): 1 ~ 8.

[21] 吴色. 超微细粉体材料市场迅速扩大[N]. 中国化工报, 2000, 10, 9.

[22] 张立德. 纳米材料研究的新进展及在 21 世纪的战略地位[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(1): 1 ~ 5.

[23] 马宝捷, 冯惠流. 世界首条纳米碳酸钙生产线投产[N]. 中国化工报, 2000, 12, 9.

[24] 袁新文. 亚洲最大纳米级氧化锌企业在陕西建成[N]. 光明日报, 2000, 1, 17.

[25] 郑晓春. 纳米技术: 21 世纪的科技新星[N]. 科技日报, 2000, 12, 20.



知网查重限时 7折 最高可优惠 120元

本科定稿，硕博定稿，查重结果与学校一致

立即检测

免费论文查重: <http://www.paperyy.com>

3亿免费文献下载: <http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重: http://www.paperyy.com/reduce_repetition

PPT免费模版下载: <http://ppt.ixueshu.com>
