



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01F 7/023 (2022.08); B22F 2009/042 (2022.08); B22F 2009/043 (2022.08); B82Y 40/00 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022116225, 16.06.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.06.2022Дата регистрации:
28.02.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.06.2022

(45) Опубликовано: 28.02.2023 Бюл. № 7

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.
Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Шевцовой
И.В.

(72) Автор(ы):

Трубицын Михаил Александрович (RU),
Воловичева Наталья Александровна (RU),
Фурда Любовь Владимировна (RU),
Лисняк Виктория Владимировна (RU),
Кузин Владислав Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

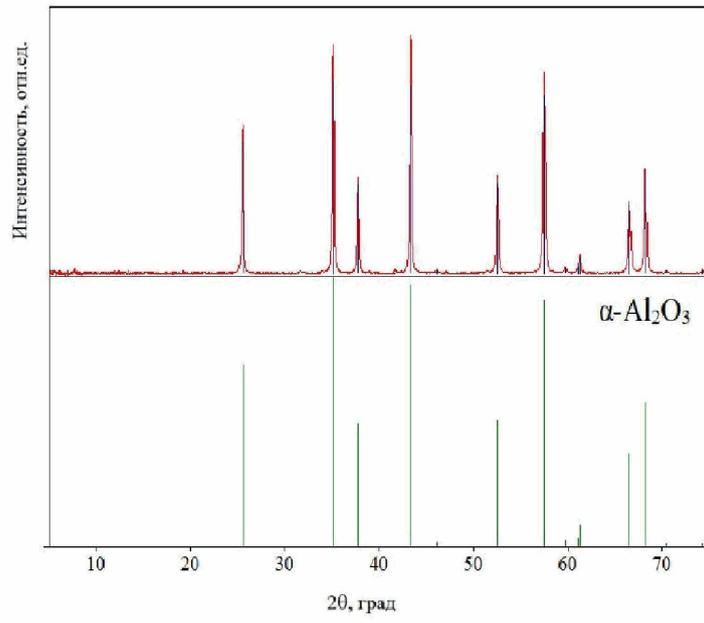
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2770921 C1, 25.04.2022. RU
2625104 C1, 11.07.2017. Трубицын М.А. и др.
Исследования влияния технологических
параметров на гранулометрические
характеристики субмикронного оксида
алюминия в α -форме. Вестник БГТУ им. В.Г.
Шухова, 2021, N12, с.84-95. US 20090123362 A1,
14.05.2009. CN 102659154 A, 12.09.2012. CA
2169891 A1, 22.08.1996.

(54) Способ получения ультрадисперсного активированного альфа-оксида алюминия

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии, а именно к получению ультрадисперсного активированного альфа-оксида алюминия. Способ включает сухой помол кальцинированного глинозема в шаровой мельнице. К глинозему перед началом сухого помола сверх массы сырья добавляют полиэтиленгликоль в количестве 0,5% или полиэтиленгликоль одновременно с поликарбоксилатным эфиром в количестве 0,085-0,68%. В качестве исходного сырья используют металлургический оксид алюминия с медианным размером частиц D_{50} , составляющим 10-20 мкм, представленный кристаллической фазой γ - Al_2O_3 ,

к которому добавляют воду до получения пастообразного состояния, готовят брикеты путем укладки в формы и высушивают до постоянной массы при температуре $110 \pm 15^\circ C$. Полученные брикеты подвергают кальцинации при температуре $1250-1550^\circ C$ в течение 1-3 часов, продукты обжига дробят. Сухой помол осуществляют в шаровой мельнице в течение 0,5-8,5 часов. Обеспечивается получение частиц с размером первичных кристаллов от 0,2 до 1,1 мкм и содержанием субмикронной фракции от 65 до 87%, высокая текучесть суспензий на основе полученных частиц, а также высокая плотность спеченных образцов при пониженных температурах обжига. 1 ил., 3 табл., 4 пр.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01F 7/023 (2022.01)
B22F 9/04 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01F 7/023 (2022.08); *B22F 2009/042* (2022.08); *B22F 2009/043* (2022.08); *B82Y 40/00* (2022.08)(21)(22) Application: **2022116225, 16.06.2022**(24) Effective date for property rights:
16.06.2022Registration date:
28.02.2023

Priority:

(22) Date of filing: **16.06.2022**(45) Date of publication: **28.02.2023** Bull. № 7

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul.
Pobedy, 85, NIU "BelGU", OIS, Shevtsovoj I.V.**

(72) Inventor(s):

**Trubitsyn Mikhail Aleksandrovich (RU),
Volovicheva Natalya Aleksandrovna (RU),
Furda Lyubov Vladimirovna (RU),
Lisnyak Viktoriya Vladimirovna (RU),
Kuzin Vladislav Igorevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**(54) **METHOD FOR PRODUCING ULTRAFINE ACTIVATED ALPHA ALUMINA**

(57) Abstract:

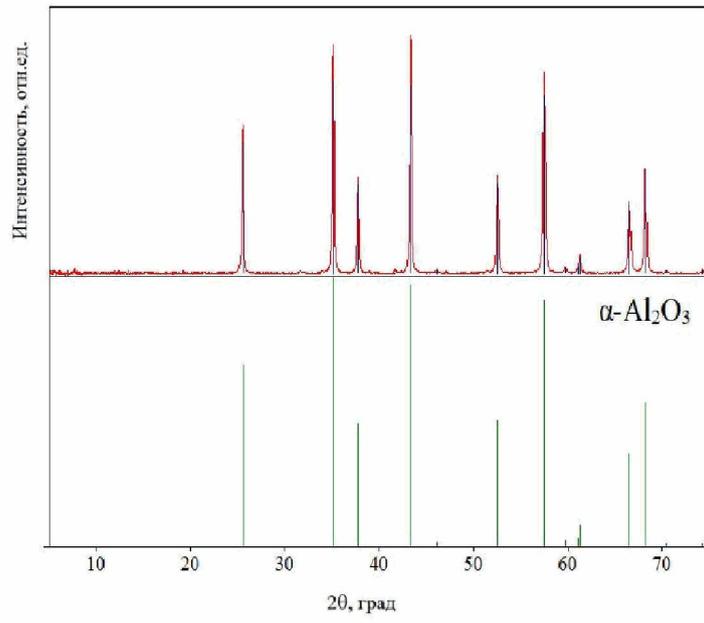
FIELD: chemical technology.

SUBSTANCE: method includes dry grinding of calcined alumina in a ball mill. To alumina before dry grinding, over the mass of raw materials, polyethylene glycol is added in an amount of 0.5% or polyethylene glycol simultaneously with polycarboxylate ether in an amount of 0.085-0.68%. As a feedstock, metallurgical alumina with a median particle size D_{50} of 10-20 μm is used, represented by a crystalline phase of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, to which water is added until a pasty state is obtained, briquettes are prepared by laying in molds and dried to

constant weight at a temperature of $110\pm 15^\circ\text{C}$. The resulting briquettes are subjected to calcination at a temperature of 1250-1550°C for 1-3 hours, the baking products are crushed. Dry grinding is done in a ball mill for 0.5-8.5 hours.

EFFECT: obtaining particles with a primary crystal size from 0.2 to 1.1 μm and a submicron fraction content from 65 to 87%, high fluidity of suspensions based on the obtained particles, as well as a high density of sintered samples at low baking temperatures.

1 cl, 1 dwg, 3 tbl, 4 ex



Фиг. 1

Изобретение относится к области химической технологии, а именно к способам получения ультрадисперсного активированного альфа-оксида алюминия (α -Al₂O₃), который используется как высокодисперсный компонент при производстве технической и специальной корундовой керамики, как компонент матричных систем в технологии
5 низкоцементных огнеупорных литевых масс, а также в качестве катализатора, адсорбента, абразивного материала.

Ультрадисперсные порошки α -Al₂O₃ в англоязычной технической терминологии известны как реактивный глинозем (Reactive alumina). В реактивном глиноземе материал диспергирован до размера первичных кристаллов (0,3 - 2 мкм), при этом значительная
10 доля частиц имеет субмикронный размер, т.е. менее 1 мкм (до 90%). Для массового производства тонко- и ультрадисперсного активированного α -Al₂O₃ в настоящее время используют, как правило, кальцинированный глинозем. Такой глинозем получают термообработкой (кальцинацией) байеровского гидроксида алюминия от 1300 до 2000°C
15 [Gürel, S. Berrin. Reactive alumina production for the refractory industry / S. Berrin Gürel, Akin Altun Akin // Powder Technology. 2009. №196. P. 115-121]. На размеры образующихся кристаллов α -оксида алюминия влияют как температура, так и скорость кальцинации. Чем выше температура кальцинации, тем больше размер плотных первичных кристаллов и содержание Al₂O₃ в α -форме. Это в свою очередь существенно влияет на

20 размолоспособность материала и медианный размер частиц D₅₀ реактивного глинозема. Далее кальцинированный глинозем подвергают сухому или мокрому измельчению до размера первичных кристаллов в вибрационных, струйных и шаровых мельницах [Воробьев Н.Д. Моделирование процесса измельчения в шаровых мельницах // Горный журнал. 2004. №5. С. 65 – 68].

25 Известен патент RU 2625104 (опубл. 11.07.2017 г.), в котором описан Способ получения субмикронного порошка альфа-оксида алюминия, включающий следующие операции: обработку байеровского гидроксида алюминия в мельнице с затравочными частицами; сушку; прокаливание и дезагрегацию полученного порошка путем помола в органическом растворителе. Получаемые глиноземистые порошки состоят из частиц
30 альфа-оксида алюминия сферической формы, слабоагрегированы, с узким распределением по размерам (0,1 - 0,3 мкм). Область использования данных порошковых продуктов – получение плотной алюмооксидной керамики. Недостатком данного способа является то, что используется достаточно большое число технологических операций, что в свою очередь делает его малопригодным для многотоннажного
35 производства активированного глинозема.

Известен патент US 3358937 (опубл. 19.12.1967 г.), в котором описан Способ получения активированного глинозема методом сухого помола в шаровой мельнице. Перед началом измельчения в глиноземистое сырье вводят добавку-интенсификатор, представляющую собой одноатомный (этанол, метанол, изопропанол, н-пропанол, н-
40 октанол) или многоатомный (этиленгликоль, триэтиленгликоль) спирт, а также соединения группы аминов (моно- и триэтаноламин), либо сложные эфиры (н-бутилацетат). Время измельчения составляет 8 часов. Введение такого рода добавок препятствует агрегированию частиц при достижении уровня дисперсности менее 2 – 3 мкм и сокращает время измельчения. Получаемые продукты используются для
45 изготовления высокоплотной корундовой керамики. В то же время описанный способ предполагает введение достаточно высокого количества добавок-интенсификаторов – 0,5 мас.%, что ведет за собой большой расход реагентов в условиях многотоннажного производства.

Влияние различных технологических параметров (количество и размер мелющих тел, частота колебаний) на процесс мокрого измельчения двух видов глинозема в вибрационной мельнице представлен в научной статье Effect of selected parameters on grinding process of alumina in the rotary-vibration mill [M.A.Wojcik, T. Gajda, J. Plewa, H. Altenburg, A. Lutterman, V. Figusch, M. Haviar // Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 1997. - № 31. – P. 115 –124]. При использовании оптимальных с точки зрения авторов работы технологических параметров удалось получить порошковый оксид алюминия с D_{50} 3 мкм и D_{90} порядка 10 мкм при времени измельчения, равном 60 мин. Однако процесс мокрого измельчения имеет существенные недостатки, заключающиеся в необходимости энергоемкого процесса последующего высушивания и происходящего при этом агрегирования тонких частиц.

Влияние технологических параметров на гранулометрические характеристики субмикронного оксида алюминия α -форме представлено в научной статье Исследование влияния технологических параметров на гранулометрические характеристики субмикронного оксида алюминия в α -форме [Трубицын М.А., Воловичева Н.А., Фурда Л.В., Скрыпников Н.С. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 2021, №12, С. 84-97], где показано, что в случае применения в качестве помольных агрегатов шаровых мельниц для тонкого измельчения глиноземистого сырья актуальным является не только вопрос выбора добавки-интенсификатора помола, но и оптимизация технологических параметров процесса измельчения. Показано, что проведение сухого помола α - Al_2O_3 в шаровой мельнице наиболее эффективно при использовании цилиндрических мелющих тел, скорости вращения барабана, равной 100 об/мин и объемной загрузке 35%, при этом помол осуществляют в течение 10 часов. Количество используемой добавки-интенсификатора (полиэтиленгликоля) при указанных параметрах – 0,05%. При этом медианный размер частиц полученного продукта составляет порядка 3 мкм, а доля субмикронной фракции ($\leq 1,0$ мкм) – 20%.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению, взятому за прототип, является патент RU 2770921 (опубл. 25.04.2022), где описан способ получения тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия, включающий сухой помол кальцинированного глинозема, в котором содержание фазы α - Al_2O_3 – не менее 98%, а медианный размер частиц D_{50} – в диапазоне от 40 до 60 мкм, в шаровой мельнице при использовании мелющих тел цилиндрической формы и объемной загрузке барабана мелющими телами 35 %, при этом перед началом измельчения сверх кальцинированного глинозема добавляют полиэтиленгликоль в количестве 0,05 % от массы сырья, одновременно с добавлением полиэтиленгликоля вносят поликарбоксилатный эфир в количестве 0,085 – 0,68% от массы сырья. Помол осуществляют в течение 10 часов. При этом медианный размер частиц в получаемом продукте составляет 3,19-2,14 мкм, а содержание субмикронной фракции (менее 1 мкм) достигает 25,7%.

Технической задачей предлагаемого технического решения является расширение арсенала средств путем разработки способа получения ультрадисперсного активированного альфа-оксида алюминия.

Техническим результатом предлагаемого технического решения является получение ультрадисперсного активированного альфа-оксида алюминия с размером первичных кристаллов от 0,2 до 1,1 мкм и содержанием субмикронной фракции от 65 до 87 % методом сухого помола; обеспечение такой реологической характеристики, как высокая текучесть суспензий на основе ультрадисперсного альфа-оксида алюминия при минимальной рабочей влажности; обеспечение высокой плотности спеченных образцов

корундовой керамики при пониженных температурах обжига.

Второй технический результат – сокращение времени помола, в случае если требуется получение ультрадисперсного активированного альфа-оксида алюминия, в котором доля субмикронной фракции ($\leq 1,0$ мкм) составляет более 50 %.

5 Для реализации поставленных задач предложен способ получения ультрадисперсного активированного альфа-оксида алюминия, который осуществляют следующим способом:

В качестве исходного сырья используют коммерчески доступный металлургический оксид алюминия с медианным размером частиц $D_{50} \sim 10\text{--}20$ мкм, представленный преимущественно кристаллической фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, к которому добавляют воду до
10 получения пастообразного состояния, затем готовят брикеты путем укладки в формы и высушивают до постоянной массы при температуре $110 \pm 15^\circ\text{C}$. Далее брикеты подвергают кальцинации при температуре $1250\text{--}1550^\circ\text{C}$ в течение 1 - 3 часов. В указанном интервале температур происходит переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Продукты
15 обжига дробят, а затем подвергают измельчению в шаровой мельнице в течение 0,5 – 8,5 часов при использовании мелющих тел цилиндрической формы объемом $6,3\text{ см}^3$ каждое, и объемной загрузке барабана мелющими телами 35 %, при скорости вращения барабана, равной 100 об/мин. Скорость вращения барабана шаровой мельницы зависит от технических характеристик оборудования и не влияет на осуществление
20 предлагаемого способа получения ультрадисперсного активированного альфа-оксида алюминия. Коэффициент K , характеризующий соотношение объема измельчаемого материала к объему пустот между мелющими телами во всех случаях принимают равным 1. K кальцинированному глинозему перед началом измельчения сверх массы добавляют 0,05 % полиэтиленгликоля либо одновременно с полиэтиленгликолем вносят
25 поликарбонатный эфир в количестве 0,085 – 0,68% сверх массы сырья.

Отличительной особенностью предлагаемого способа получения ультрадисперсного активированного альфа-оксида алюминия является использование в качестве исходного сырья коммерчески доступного металлургического оксида алюминия, представленного преимущественно кристаллической фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которое в последующем подвергается
30 кальцинации при температуре $1250\text{--}1550^\circ\text{C}$ в течение 1 - 3 часов с последующим переходом в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также сокращение времени сухого помола полученного альфа-оксида алюминия до 0,5 – 8,5 часов, обеспечение такой реологической характеристики, как высокая текучесть суспензий на основе ультрадисперсного альфа-оксида алюминия при минимальной рабочей влажности и обеспечение высокой плотности спеченных
35 образцов корундовой керамики при пониженных температурах обжига.

Примеры реализации изобретения.

Пример 1

К металлургическому оксиду алюминия с медианным размером частиц $D_{50} \sim 10\text{--}20$
40 мкм, представленному преимущественно кристаллической фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, добавляют воду до получения пастообразного состояния, готовят брикеты путем укладки в формы, отливают в формы и высушивают до постоянной массы при температуре $110 \pm 15^\circ\text{C}$, после чего брикеты подвергают кальцинации при температуре $1250\text{--}1550^\circ\text{C}$ в течение 1 - 3 часов. Далее продукты обжига дробят, а затем проводят измельчение в шаровой
45 мельнице в течение 0,5 – 8,5 часов при использовании мелющих тел цилиндрической формы объемом $6,3\text{ см}^3$ каждое, и объемной загрузке барабана мелющими телами 35 %, при скорости вращения барабана, равной 100 об/мин, при этом к кальцинированному глинозему перед началом измельчения сверх массы добавляют 0,05% полиэтиленгликоля

либо одновременно с полиэтиленгликолем вносят поликарбоксилатный эфир в количестве 0,085 – 0,68% сверх массы сырья.

На фиг. 1 отображены результаты определения фазового состава продуктов кальцинации исходного технического глинозема $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5 Данными, приведенными на фиг. 1 подтверждается, что получаемые в заданном температурном интервале 1250 – 1550°C продукты кальцинации представляют собой глинозем, находящийся преимущественно в альфа-модификации, содержание фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – не менее 98%. Температура кальцинации ниже 1250°C является недостаточной, поскольку не происходит полного перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в альфа-форму, а осуществление
10 кальцинации при температуре выше 1550°C – экономически нецелесообразно.

Пример 2

В примере 2 к металлургическому оксиду алюминия с медианным размером частиц $D_{50} \sim 10 - 20$ мкм, представленному преимущественно кристаллической фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
15 добавляют воду до получения пастообразного состояния, готовят брикеты путем укладки в формы, отливают в формы и высушивают до постоянной массы при температуре $110 \pm 15^\circ\text{C}$, после чего брикеты подвергают кальцинации при температуре 1250 – 1550°C в течение 1 - 3 часов. Далее продукты обжига дробят, а затем проводят
20 измельчение в шаровой мельнице в течение 0,5 – 8,5 часов при использовании мелющих тел цилиндрической формы объемом 6,3 см³ каждое, и объемной загрузке барабана мелющими телами 35%, при скорости вращения барабана, равной 100 об/мин. Коэффициент К, характеризующий соотношение объема измельчаемого материала к
объему пустот между мелющими телами во всех случаях принимают равным 1. К кальцинированному глинозему перед началом измельчения сверх массы добавляют
25 0,05% полиэтиленгликоля. Влияние температуры кальцинации на дисперсные характеристики полученного альфа-оксида алюминия, приведены в таблице 1.

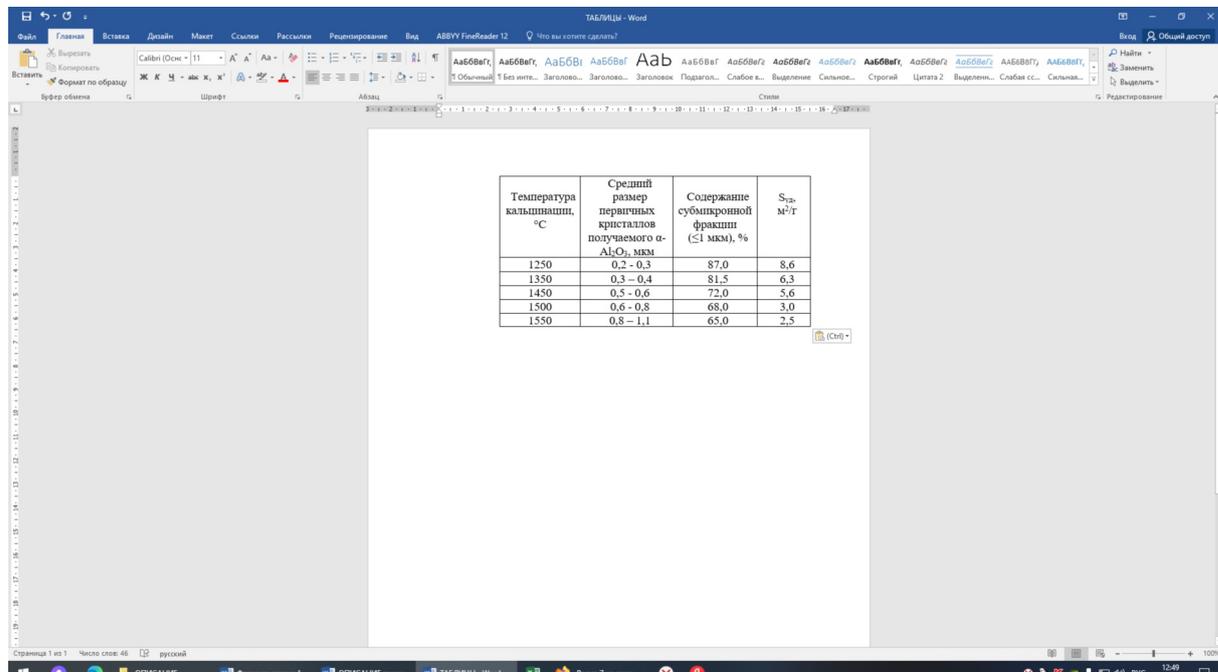
Таблица 1

30

35

40

45



Температура кальцинации, °C	Средний размер первичных кристаллов получаемого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, мкм	Содержание субмикронной фракции (≤ 1 мкм), %	S_n , м ² /г
1250	0,2 - 0,3	87,0	8,6
1350	0,3 - 0,4	81,5	6,3
1450	0,5 - 0,6	72,0	5,6
1500	0,6 - 0,8	68,0	3,0
1550	0,8 - 1,1	65,0	2,5

Данными, приведенными в таблице 1, подтверждается, что при увеличении температуры кальцинации наблюдается увеличение размера первичных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, можно целенаправленно получать ультрадисперсные порошки

α -Al₂O₃ с необходимым размером первичных кристаллов, долей субмикронной фракции и величиной удельной поверхности.

Пример 3

В таблице 2 представлены результаты влияния состава добавок-интенсификаторов помола на продолжительность измельчения α -Al₂O₃, полученного при различной температуре кальцинации, до медианного размера частиц (D₅₀), равного 0,8 мкм.

Таблица 2

Температура кальцинации, °С	Время измельчения кальцинированного глинозема (α -Al ₂ O ₃) при добавлении 0,05 % ПЭГ, час	Время измельчения кальцинированного глинозема (α -Al ₂ O ₃) при введении комбинированной добавки (0,05 % ПЭГ + ПКЭ), час
1250	8,5	1,5
1350	8	1
1450	4	0,5
1500	4	0,5
1550	4	0,5

Представленные в таблице 2 результаты подтверждают, что предварительное введение одновременно с полиэтиленгликолем поликарбоксилатного эфира (ПКЭ) позволяет сократить время измельчения кальцинированного глинозема в 6-8 раз, по сравнению с продуктом, полученным при измельчении только в присутствии полиэтиленгликоля. Предпочтительное минимальное количество поликарбоксилатного эфира в составе комбинированной добавки – 0,34 %.

Пример 4

Влияние температуры кальцинации на реотехнологические свойства продуктов 4-х часового измельчения альфа-оксида алюминия (α -Al₂O₃) оценивали по времени истечения 50 мл водных суспензий на вискозиметре ВЗ-1 с диаметром отверстия воронки 5,4 мм.

Влияние температуры кальцинации на кажущуюся плотность спеченных образцов оценивали следующим образом. Водную суспензию (шликер) готовили смешением воды и порошка в барабане на валках с соотношением шары : глинозем = 1 : 1 в течение 24 ч, а без шаров (для удаления воздушных пузырьков) в течение 3 ч. Длительность набора сырого изделия в гипсовой форме составляла 10 мин. Сушка сырых заготовок вначале происходила в самой форме в течение 12 ч, а затем после извлечения из нее – в сушильном шкафу при 110±15°C в течение 6 часов. Обжиг изделий проводили на воздухе при 1600°C с выдержкой 2 ч. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Температура кальцинации, °С	W(ПКЭ), %	W(H ₂ O), %	t, сек	Кажущаяся плотность спеченных образцов (ρ _{app} = 1600 °С), г/см ³
1250	2,0	30	312	3,91
1350	1,5	23	195	3,92
1450	0,68	18	98	3,94
1500	0,34	18	62	3,93
1550	0,34	18	38	3,90

Кальцинация исходного металлургического глинозема в диапазоне температур 1250 до 1550°С оказывает положительное влияние на текучесть водных суспензий и кажущуюся плотность спеченных образцов, полученных на основе измельченных ультрадисперсных продуктов кальцинации (α -Al₂O₃). При этом наблюдается не только сокращение времени истечения суспензий в 1,6 – 9,8 раз, но и уменьшение рабочей влажности суспензий и количество вводимого поликарбоксилатного эфира, а также высокая плотность спеченных образцов при пониженных температурах обжига. Наиболее высокое значение кажущейся плотности наблюдается у спеченных образцов, изготовленных с использованием порошка ультрадисперсного α -Al₂O₃, полученного при температуре кальцинации 1450°С.

В результате приведенных примеров подтверждено решение поставленных технических задач: получение ультрадисперсного активированного альфа-оксида алюминия методом сухого помола с размером первичных кристаллов от 0,2 до 1,1 мкм и содержанием субмикронной фракции от 65 до 87%; обеспечение такой реологической характеристики, как высокая текучесть суспензий на основе тонкодисперсного альфа-оксида алюминия при минимальной рабочей влажности; обеспечение высокой плотности спеченных образцов при пониженных температурах обжига.

(57) Формула изобретения

Способ получения ультрадисперсного активированного альфа-оксида алюминия, включающий сухой помол кальцинированного глинозема в шаровой мельнице при использовании мелющих тел цилиндрической формы объемом 6,3 см³ каждое, и объемной загрузке барабана мелющими телами 35%, при этом к кальцинированному глинозему перед началом сухого помола сверх массы сырья добавляют полиэтиленгликоль в количестве 0,5% или полиэтиленгликоль одновременно с поликарбоксилатным эфиром в количестве 0,085-0,68%, отличающийся тем, что в качестве исходного сырья используют металлургический оксид алюминия с медианным размером частиц D₅₀, составляющим 10-20 мкм, представленный кристаллической фазой γ -Al₂O₃, к которому добавляют воду до получения пастообразного состояния, готовят брикеты путем укладки в формы и высушивают до постоянной массы при

температуре $110 \pm 15^\circ\text{C}$, полученные брикеты подвергают кальцинации при температуре $1250-1550^\circ\text{C}$ в течение 1-3 часов, продукты обжига дробят, а затем осуществляют упомянутый сухой помол в шаровой мельнице в течение 0,5-8,5 часов.

5

10

15

20

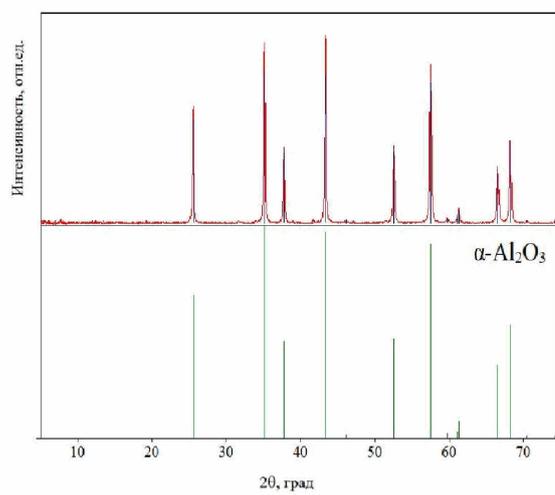
25

30

35

40

45



Фиг. 1