



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01F 7/023 (2022.02); B22F 2009/042 (2022.02); B22F 2009/043 (2022.02); B82Y 30/00 (2022.02)

(21)(22) Заявка: 2021138751, 24.12.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.12.2021Дата регистрации:
25.04.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.12.2021

(45) Опубликовано: 25.04.2022 Бюл. № 12

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)

(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: Трубицын М.А. и др. Исследование
влияния технологических параметров на
гранулометрические характеристики
субмикронного оксида алюминия в альфа-
форме. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 2021,
N12, с.84-97. RU 2625104 C1, 11.07.2017. RU
2392226 C1, 20.06.2010. CN 1948155 A, 18.04.2007.
CN 1513924 A, 21.07.2004. US 7674525 B2,
09.03.2010.

(54) Способ получения тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии, а именно к способам получения тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия (α -Al₂O₃), который используется как высокодисперсный компонент при производстве технической и специальной корундовой керамики, а также как компонент матричных систем в технологии низкоцементных огнеупорных литьевых масс. Способ включает сухой помол сырья, в качестве которого используют кальцинированный глинозем, в котором содержание фазы α -Al₂O₃ - не менее 98 %, а медианный размер частиц D50 - в диапазоне от 40 до 60 мкм, в шаровой мельнице при

использовании мелющих тел цилиндрической формы объемом 6,3 см³ каждое и объемной загрузке барабана мелющими телами 35 %. Перед началом измельчения сверх кальцинированного глинозема добавляют полиэтиленгликоль в количестве 0,05 % от массы сырья и одновременно вносят поликарбоксилатный эфир в количестве 0,085–0,68 % от массы сырья. Обеспечивается получение альфа-оксида алюминия с содержанием субмикронной фракции от 22,2 до 25,7 %, с получением минимальной вязкости и высокой текучести суспензий на его основе при минимальной рабочей влажности, а также сокращение времени помола. 2 ил., 3 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 770 921** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C01F 7/023 (2022.01)
B22F 9/04 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C01F 7/023 (2022.02); *B22F 2009/042* (2022.02); *B22F 2009/043* (2022.02); *B82Y 30/00* (2022.02)(21)(22) Application: **2021138751, 24.12.2021**(24) Effective date for property rights:
24.12.2021Registration date:
25.04.2022

Priority:

(22) Date of filing: **24.12.2021**(45) Date of publication: **25.04.2022** Bull. № 12

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)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU
"BelGU") (RU)****(54) METHOD FOR PRODUCING FINELY DISPERSED ACTIVATED ALPHA-ALUMINUM OXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of chemical technology, namely to methods for producing finely dispersed activated alpha-aluminum oxide (α - Al_2O_3), which is used as a highly dispersed component in the production of technical and special corundum ceramics, and as a component of matrix systems in the technology of low-cement refractory injection molding masses. The method includes dry grinding of raw materials, as which calcined alumina is used, in which the content of a phase α - Al_2O_3 is at least 98%, and a median particle size D50 is in the range from 40 to 60 μ m, in a ball mill using cylindrical grinding bodies

with a volume of 6.3 cm^3 each and volumetric loading of a reel with grinding bodies of 35 %. Before the start of grinding, polyethylene glycol is added in the amount of 0.05% of the weight of raw materials above calcined alumina, and polycarboxylate ether is simultaneously added in the amount of 0.085-0.68% of the weight of raw materials.

EFFECT: alpha-aluminum oxide is obtained with a submicron fraction content from 22.2 to 25.7%, with the minimum viscosity and high fluidity of suspensions based on it at minimum operating humidity, as well as reduction in grinding time.

1 cl, 2 dwg, 3 tbl, 4 ex

RU 2 770 921 C1

RU 2 770 921 C1

Изобретение относится к области химической технологии, а именно к способам получения тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия (α - Al_2O_3), который используется как высокодисперсный компонент при производстве технической и специальной корундовой керамики, а также как компонент матричных систем в технологии низкоцементных огнеупорных литевых масс.

Тонкодисперсные глиноземы представляют собой порошки с преобладающим размером частиц в диапазоне от 0,5 до 5,0 мкм и содержанием субмикронной фракции (менее 1,0 мкм) до 30%. Тонкодисперсный активированный альфа-оксид алюминия в англоязычной технической терминологии известен как реактивный глинозем (Reactive alumina). В настоящее время в зависимости от конкретных областей применения, используют различные методы получения активированного α - Al_2O_3 : гидролиз, золь-гель технология, гидротермальный и электролитический способы. Однако вышеперечисленные способы не пригодны для многотоннажного производства. При массовом производстве тонкодисперсного активированного оксида алюминия применяют сухое или мокрое измельчение глиноземистого сырья 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].

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. Naviar // Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 1997. - № 31. – Р. 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.

При производстве керамических изделий и в технологии низкоцементных литевых огнеупорных масс, помимо дисперсного состава глиноземистого сырья, важным реотехнологическим требованием является обеспечение высокой текучести при минимальном содержании воды. Существенное улучшение текучести композиционных материалов, имеющих в своем составе тонкодисперсный активированный α - Al_2O_3 , достигается при введении специальных диспергирующих агентов, в технической литературе известных как дефлокулянты, диспергенты или пластификаторы.

В настоящее время общепризнанными наиболее эффективными дефлокулянтами в огнеупорной и керамической промышленности являются диспергирующие агенты на основе поликарбоксилатных эфиров (ПКЭ). Молекула ПКЭ состоит из главной цепи, представляющей собой линейный полимер из поликарбоксилата. К главной цепи присоединены боковые полимерные цепи, представляющие собой эфиры полиоксиэтиленгликоля.

Диспергирующий эффект ПКЭ реализуется за счет двух механизмов – стерического и электростатического. Вследствие своего отрицательного заряда на карбоксильных группах, макромолекула ПКЭ адсорбируется поверхностью высокодисперсных частиц глинозема, тем самым повышая плотность поверхностного электрического заряда. Это обуславливает повышение величины дзета-потенциала и электростатический

механизм диспергирования. Наличие длинных боковых цепей у адсорбированных молекул ПКЭ приводит к формированию утолщенных поверхностных слоев, препятствующих сближению частиц Al_2O_3 на критические расстояния – так дополнительно реализуется стерический механизм диспергирования. Определяющими факторами эффективности диспергирующих агентов на базе поликарбоксилатных эфиров, содержащих в боковой цепи полимеризованные цепочки со структурой полиэтиленгликоля, являются: скорость растворения ПКЭ в водной среде; скорость и степень адсорбции макромолекул дефлокулянта на поверхность высокодисперсных глиноземистых частиц [Metwally Ezzat, Xiaowen Xu, Khadija El Cheikh, Karel Lesage, Richard Hoogenboom, Geert De Schutter. Structure-property relationships for polycarboxylate ether superplasticizers by means of RAFT polymerization// Journal of Colloid and Interface Science, 2019. - № 553.- P. 788 – 797].

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 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 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-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 изготовления высокоплотной корундовой керамики. В то же время описанный способ предполагает введение достаточно высокого количества добавок-интенсификаторов – 0,5 масс. %, что ведет за собой большой расход реагентов в условиях многотоннажного производства.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению, взятому за прототип, является научная статья Исследование влияния технологических параметров на гранулометрические характеристики субмикронного оксида алюминия 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], в которой идет речь о том, 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 $\alpha-Al_2O_3$ 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 масс. %. При этом медианный размер частиц полученного продукта составляет порядка 3 мкм, а доля субмикронной фракции ($\leq 1,0$ мкм) – 20 %.

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

10 Техническим результатом предлагаемого технического решения является получение тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия методом сухого помола с содержанием субмикронной фракции от 22,2 до 25,7 %; обеспечение таких реологических характеристик, как минимальная вязкость и высокая текучесть суспензий на основе тонкодисперсного альфа-оксида алюминия при минимальной рабочей влажности.

15 Второй технический результат – сокращение времени помола, в случае если требуется получение тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия, в котором доля субмикронной фракции ($\leq 1,0$ мкм) составляет менее 20 %.

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

20 Осуществляют сухой помол тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия в шаровой мельнице в течение 10 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 предлагаемого способа получения тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия. В качестве сырья используют кальцинированный глинозем, содержание фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – не менее 98%, а медианный размер частиц D_{50} – в диапазоне от 40 до 60 мкм. Коэффициент К, характеризующий соотношение объема измельчаемого материала к объему пустот между мелющими телами во всех случаях принимают равным 1. Перед началом 25 измельчения сверх кальцинированного глинозема добавляют полиэтиленгликоль в количестве 0,05% от массы сырья.

30 Отличительной особенностью предлагаемого способа получения тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия является внесение одновременно с полиэтиленгликолем поликарбонатного эфира в количестве 0,085 – 0,68 % сверх массы сырья. Структурная формула поликарбонатного эфира отображена на фигуре 1, при этом стрелка 1 указывает на основную цепь полимера, а стрелка 2 указывает на боковые цепи.

40 Выбор поликарбонатного эфира основан на том, что его боковые цепи и полиэтиленгликоль имеют аналогичное химическое строение. Таким образом, достижение технического результата осуществляется за счет синергетического действия комбинированной добавки, состоящей из полиэтиленгликоля и поликарбонатного эфира.

Примеры реализации изобретения.

Пример 1.

45 Сухой помол исходного кальцинированного глинозема, в котором содержание фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 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 объемом $6,3 \text{ см}^3$ каждое, скорости вращения барабана, равной 100 об/мин и объемной загрузке

35 %. Коэффициент К, характеризующий соотношение объема измельчаемого материала к объему пустот между мелющими телами во всех случаях принимают равным 1. Перед началом измельчения сверх кальцинированного глинозема добавляют полиэтиленгликоль в количестве 0,05% от массы сырья. Одновременно с полиэтиленгликолем вносят поликарбоксилатный эфир (ПКЭ). Содержание ПКЭ варьируется от 0,050 и до 0,68 масс. %. Влияние состава комбинированной добавки на дисперсные характеристики полученного альфа-оксида алюминия, приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Составы и содержание добавки	Медианный размер частиц продуктов измельчения глинозема (D_{50}), мкм	Содержание субмикронной фракции (≤ 1 мкм), %
0,05 % ПЭГ (контроль)	3,19	17,0
0,05 % ПЭГ + 0,050% ПКЭ	3,03	20,7
0,05 % ПЭГ + 0,085% ПКЭ	2,88	22,2
0,05 % ПЭГ + 0,17% ПКЭ	2,65	23,8
0,05 % ПЭГ + 0,34% ПКЭ	2,33	24,3
0,05 % ПЭГ + 0,68% ПКЭ	2,14	25,7

Данными, приведенными в таблице 1, подтверждается синергетический эффект комбинированной добавки. При увеличении количества вносимого поликарбоксилатного эфира совместно с полиэтиленгликолем наблюдается уменьшение медианного размера (D_{50}) и увеличение доли субмикронной фракции (≤ 1 мкм) частиц глинозема в 1,5 раза, по сравнению с продуктом, полученным при измельчении только в присутствии полиэтиленгликоля. Следовательно, для достижения сопоставимого гранулометрического состава в случае использования только полиэтиленгликоля потребуется больше времени. Предпочтительное минимальное количество поликарбоксилатного эфира в составе комбинированной добавки – 0,085 %. Снижение количества поликарбоксилатного эфира до 0,050 % не оказывает существенного влияния на гранулометрический состав получаемого продукта.

Пример 2.

Характер такой реологической характеристики, как вязкость водных суспензий с влажностью 22%, отображен на фигуре 2, показывающий зависимость динамической вязкости суспензий активированного альфа-оксида алюминия от градиента скорости сдвига при температуре 25°C.

Динамическую вязкость определяли на ротационном вискозиметре в соответствии с [ГОСТ 33452-2015].

В области низких значений градиента скорости сдвига 10 с^{-1} вязкость суспензий на основе продуктов измельчения кальцинированного глинозема, полученных в присутствии комбинированной добавки, в 4,5 – 5,0 раз ниже, по сравнению с суспензией на основе тонкодисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного без использования поликарбоксилатного эфира. В области высоких значений градиента скорости сдвига 60 с^{-1} вязкость контрольной суспензии уменьшается, однако все равно остается выше

в 2,2 – 2,7 раза, по сравнению с суспензиями тонкодисперсного активированного альфа-глинозема, полученного при использовании комбинированной добавки. Таким образом, использование комбинированной добавки в процессе измельчения глиноземистого сырья обеспечивает минимальную вязкость суспензии.

5 Пример 3.

Эффективность влияния состава комбинированной добавки на реотехнологические свойства тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) оценивали по времени истечения 100 мл 22%-ных водных суспензий на вискозиметре ВЗ-1 с диаметром отверстия воронки 5,4 мм. Результаты представлены в таблице 2.

10 Таблица 2.

Составы и содержание добавки	t_0 , с	t_{30} , с	$K_{\text{загустевания}}$
0,05 % ПЭГ (контроль)	75,3	168,2	2,2
0,05 % ПЭГ + 0,085% ПКЭ	16,6	21,2	1,3
0,05 % ПЭГ + 0,17% ПКЭ	10,9	14,5	1,4
0,05 % ПЭГ + 0,34% ПКЭ	7,5	8,3	1,1
0,05 % ПЭГ + 0,68% ПКЭ	4,9	6,5	1,3

Использование добавки полиэтиленгликоля с поликарбоксилатным эфиром в процессе сухого помола кальцинированного глинозема оказывает положительное влияние на текучесть суспензий. Показано, что время истечения суспензий уменьшается в 4,5 – 15 раз. Через 30 с время истечения суспензий увеличивается незначительно, о чем свидетельствует значение коэффициента загустевания.

25 Пример 4.

В таблице 3 представлены результаты определения минимальной рабочей влажности суспензий при сопоставимом значении времени истечения, принятом равным 50 ± 5 с.

Таблица 3.

Составы и содержание добавки	Рабочая влажность суспензий, %	t_0 , с
0,05 % ПЭГ (контроль)	25,0	50,7
0,05 % ПЭГ + 0,085% ПКЭ	19,5	51,6
0,05 % ПЭГ + 0,17% ПКЭ	15,0	52,1
0,05 % ПЭГ + 0,34% ПКЭ	13,5	50,3
0,05 % ПЭГ + 0,68% ПКЭ	12,0	49,7

Увеличение количества поликарбоксилатного эфира в составе комбинированной добавки позволяет уменьшить рабочую влажность суспензий в 1,3 – 2,2 раза, в зависимости от его количества. Минимальное количество ПКЭ в комбинированной добавке составляет 0,085 %. Использование добавки ПКЭ в количестве, больше чем 0,68 % экономически не целесообразно.

В результате приведенных примеров подтверждено решение поставленных технических задач: получение тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия методом сухого помола с содержанием субмикронной фракции от 22,2 до 25,7 %; обеспечение таких реологических характеристик, как минимальная вязкость и высокая текучесть суспензий на основе тонкодисперсного альфа-оксида алюминия при

минимальной рабочей влажности, а также сокращение времени помола, в случае если требуется получение тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия, в котором доля субмикронной фракции ($\leq 1,0$ мкм) составляет менее 20 %.

5

(57) Формула изобретения

Способ получения тонкодисперсного активированного альфа-оксида алюминия, включающий сухой помол сырья, в качестве которого используют кальцинированный глинозем, в котором содержание фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – не менее 98 %, а медианный размер частиц D50 – в диапазоне от 40 до 60 мкм, в шаровой мельнице при использовании мелющих тел цилиндрической формы объемом $6,3 \text{ см}^3$ каждое и объемной загрузке барабана мелющими телами 35 %, при этом перед началом измельчения сверх кальцинированного глинозема добавляют полиэтиленгликоль в количестве 0,05 % от массы сырья, отличающийся тем, что одновременно с добавлением полиэтиленгликоля вносят поликарбонатный эфир в количестве 0,085–0,68 % от массы сырья.

15

20

25

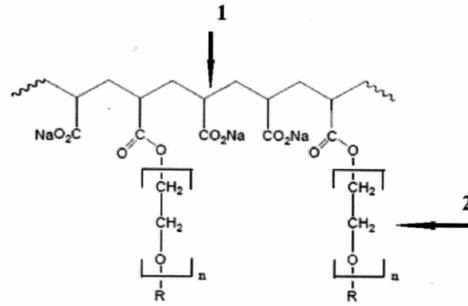
30

35

40

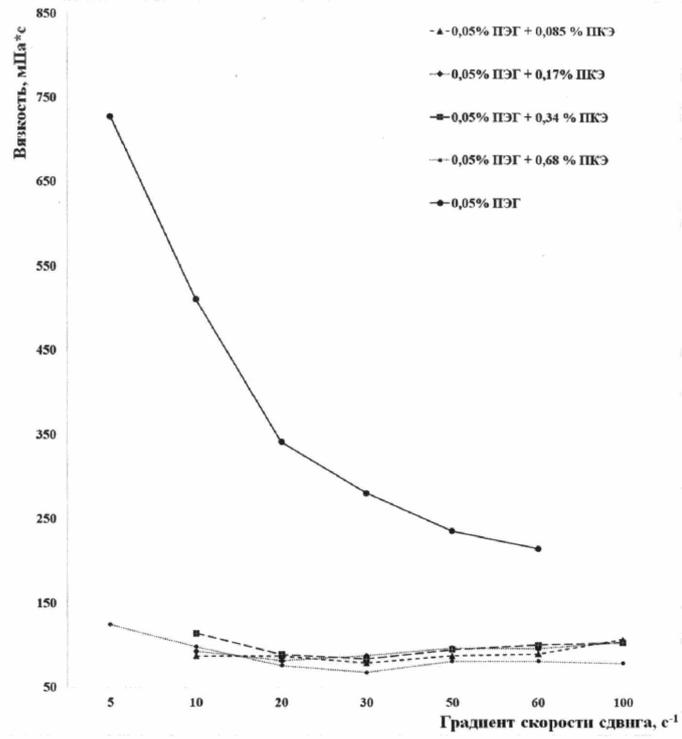
45

1



Фигура 1

2



Фигура 2.