

К. т. н. М. А. Трубицын¹ (✉), к. т. н. Н. А. Воловичева¹ (✉),
к. х. н. Л. В. Фурда¹, В. И. Кузин², к. т. н. Р. В. Зубащенко²

¹ ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет», Белгород, Россия

² ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

УДК 546.62-31'171:54.05

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ. Часть 2. Эффективность получения тонкодисперсных порошков оксида алюминия с использованием шаровой мельницы*

Приведены результаты исследования процесса получения активированного тонкодисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом сухого помола в шаровой мельнице. Рассмотрен механизм измельчения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано, что полученный порошковый материал имеет характеристики, сопоставимые с характеристиками аналогичных коммерческих продуктов отечественных и зарубежных производителей.

Ключевые слова: реактивный глинозем, диспергация, гранулометрический состав, тонкодисперсные порошки, шаровая мельница, кинетика измельчения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время как за рубежом, так и в России широкое распространение получили теплотехнические композиционные огнеупорные материалы нового поколения, известные как низкоцементные литейные массы (low cement castable — LCC) [1]. Они базируются на использовании принципиально новых функциональных дисперсных матричных систем, содержащих ограниченное количество специализированных гидравлических вяжущих, прежде всего кальцийалюминатных цементов с высоким содержанием оксида алюминия (>70 %), а также высокодисперсные минеральные компоненты. Несмотря на то, что доля таких компонентов в составе огнеупорного композита составляет только 25–35 %, тем не менее дисперсная матрица оказывает решающее влияние на реологию литейных масс, их удобоукладываемость, сроки схватывания, прочностные и эксплуатационные

свойства [2–7]. Как следствие, важной задачей становится оптимизация гранулометрического состава не только крупнозернистых заполнителей, но и высокодисперсных матричных компонентов.

В последние годы были разработаны и успешно апробированы в промышленных условиях матричные системы для низкоцементных огнеупорных масс с применением тонкодисперсного активированного оксида алюминия. К числу важных технологических преимуществ тонкодисперсного глинозема следует отнести не только улучшенные реотехнологические свойства огнеупорных литейных масс, но и формирование плотной керамической матрицы при пониженных температурах спекания, а также отсутствие легкоплавких эвтектик. Это позволяет получать теплотехнические композиционные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками [8–10].

Основным сырьем для производства реактивного глинозема служит кальцинированный оксид алюминия. Этот продукт получают обжигом (кальцинацией) байеровского гидроксидов алюминия выше 1200 °С. Размер кристаллитов образующегося α -глинозема зависит от термической истории и варьируется обычно от 0,5 до 5 мкм. Чем выше температура кальцинации, тем больше размер плотных первичных кристаллов и содержание оксида алюминия в α -форме [11].

При производстве тонкодисперсного активированного оксида алюминия кальцинирован-

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 3 за 2022 г.



М. А. Трубицын
E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru

Н. А. Воловичева
E-mail: volovicheva@bsu.edu.ru

ный глинозем диспергируют для разрушения пористых сферолитов и уменьшения их размера до первичных кристаллов. При этом особую актуальность приобретают выбор эффективного помольного агрегата и организация оптимального режима измельчения для достижения требуемых характеристик дисперсного продукта. Такой помольный агрегат должен обеспечивать экономичный тонкий помол твердых минеральных материалов. В процессе помола не должно происходить загрязнения целевого продукта нежелательными примесями, содержащими железо, силикатные компоненты и т. д.

В последнее время для получения тонкодисперсных минеральных порошков применяют разные типы помольных агрегатов, например вихревые, струйные или вибромельницы [12]. Однако наиболее простыми, экономичными и распространенными остаются барабанные шаровые мельницы [13, 14]. Эффективность помола в шаровых мельницах и расход энергии зависят от их частоты вращения, а также от плотности, формы и размера мелющих тел. Для устранения намолы нежелательных примесей целесообразно использование износостойких мелющих тел и барабанных мельниц, футерованных высокоглиноземистыми или резиновыми износостойкими плитами. Однако при сухом помоле в мельницах периодического действия происходит комкование материала после достижения критического размера частиц (2–3 мкм). Как следствие, процесс дальнейшего помола существенно замедляется.

Цель настоящей работы — исследование эффективности получения тонкодисперсного активированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом сухого помола в шаровой мельнице.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения тонкодисперсного порошкового материала в качестве модельного исходного сырья использовали кальцинированный глинозем марки Nabalox NO 105 компании Nabaltec AG, Германия. Для помола образца глинозема применяли шаровую мельницу МЛ-1 с барабанами из высокоглиноземистого фарфора с рабочим объемом 2 дм³. Рабочая частота вращения барабана 100 об/мин. В качестве мелющих тел использовали корундовые цельпесы со средним диаметром и высотой 20 мм. Мелющая загрузка составляла 35 % рабочего объема барабана. Оптимальные технологические параметры получения тонкодисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при использовании шаровой мельницы описаны в публикации [14].

Кинетические зависимости процесса измельчения изучали, анализируя дисперсный состав порошков через каждые 2 ч помола при заданных технологических параметрах. На каждом этапе исследования получали интегральные кривые и гистограммы распределения частиц по

размерам с использованием лазерного анализатора Microtrac S3500 (США).

Физико-химические характеристики образцов исходного глинозема Nabalox NO 105 и продуктов его измельчения исследовали методами аналитической сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, FEI Quanta 200 3D и Quanta 600 FEG, Нидерланды), термогравиметрического (SDT Q 600, США) и рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Ultima IV, Rigaku, Япония). Элементный состав порошковых материалов устанавливали методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием электронно-ионного растрового микроскопа Quanta-200 3D, совмещенного с энергодисперсионным рентгеновским детектором EDAX. Удельную поверхность и пористость порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции и термодесорбции азота (автоматизированная установка TriStar II 3020, Micromeritics, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходное высокоглиноземистое сырье Nabalox NO 105 представляет собой полидисперсный порошок белого цвета средней размолоспособности. Он достаточно легко диспергируется в дистиллированной воде; склонности к агрегации частиц в водной среде не наблюдается. На гистограмме образца глинозема Nabalox NO 105 (рис. 1) обнаруживается единственный максимум в диапазоне 60–70 мкм; доля частиц такого размера чуть более 13 %. В целом высокоглиноземистый материал обладает средней дисперсностью с медианным диаметром частиц около 70 мкм (см. рис. 1).

По данным химического анализа, глинозем Nabalox NO 105 содержит Al_2O_3 в количестве 99,57 мас. %; зафиксировано также присутствие Na_2O (0,30 мас. %) и оксидов кремния и железа (III) в количестве 0,02 и 0,03 мас. % соответственно. По данным РФА, образец глинозема Nabalox NO 105 представлен преимущественно кристаллической фазой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (не менее 98 %).

На СЭМ-снимках исходного глинозема (рис. 2) наблюдаются зернистые агрегаты размерами

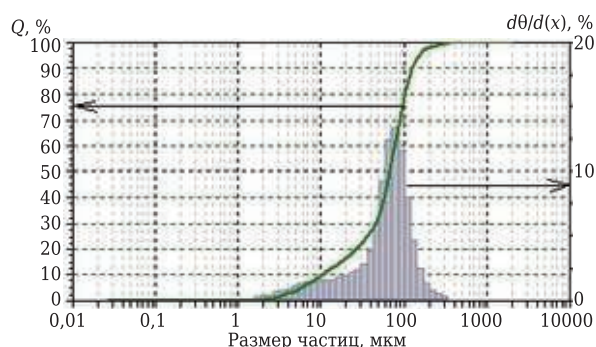


Рис. 1. Интегральная кривая и гистограмма распределения частиц исходного глинозема Nabalox NO 105 по размерам

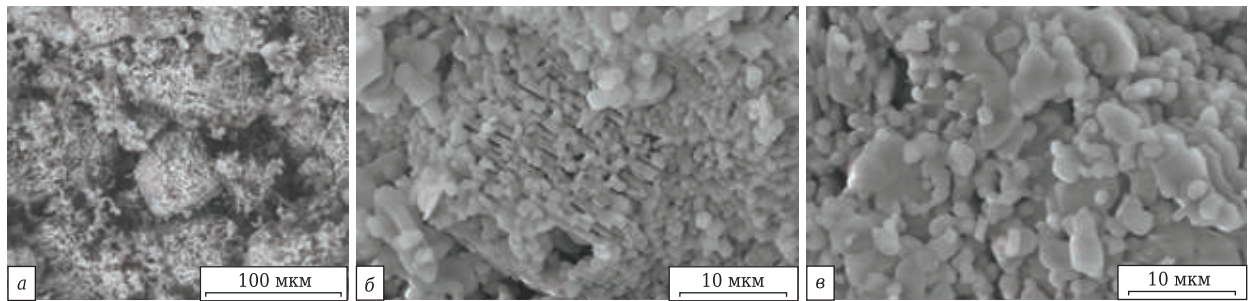


Рис. 2. СЭМ-снимки исходного глинозема Nabalox NO 105 при разном увеличении

60–80 мкм, сложенные отдельными кристаллитами двух типов: пластинчатой формы (размер пластинок 3–4 мкм) и сферической формы (средний размер 0,5 мкм). Отчетливо видна сферолитная структура зерен, образующаяся за счет срастания большого числа отдельных элементов — первичных кристаллитов [15, 16]. Порами в данном случае являются пустоты между сросшимися частицами.

Следует отметить стопковидный характер сложения плоских кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в результате чего возникают щелеобразные поровые пространства. Твердый каркас и поровое пространство взаимосвязаны и образуют единую морфологическую систему. Ультрадисперсные частицы неравномерно распределены среди крупных пластинок. Сами пластинчатые кристаллы имеют неправильную форму с округлыми либо острыми краями длиной в боковой проекции до 2 мкм и толщиной несколько долей микрометра.

На рис. 3 показаны кривые ТП и ДТА образца исходного высокоглиноземистого сырья. На кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект при 1100 °С, что может быть связано с полиморфными превращениями примесных фаз глинозема по схеме: $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

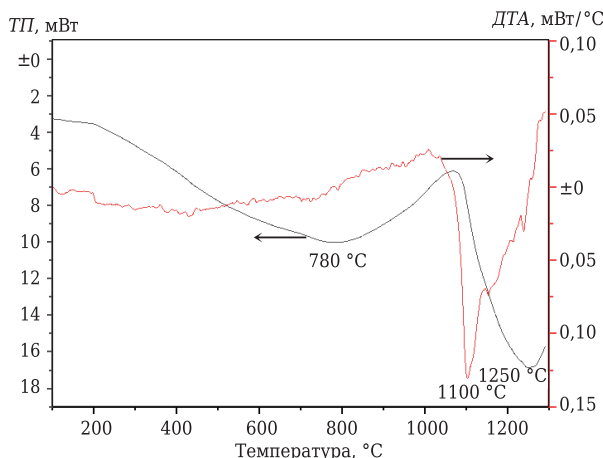


Рис. 3. Кривые ТП и ДТА образца исходного глинозема Nabalox NO 105

Для выявления закономерностей изменения дисперсного состава порошков исследовали кинетику процесса измельчения глинозема Nabalox NO 105 в заданных технологических условиях. Отбор проб проводили каждые 2 ч. Для оценки характера изменения содержания крупной, средней и тонкой фракций измельчаемого материала были выбраны показатели D_{90} , D_{50} и D_{20} , отвечающие размеру частиц, ниже которого находятся 90, 50 и 20 % дисперсного продукта соответственно. Кинетические кривые измельчения показаны на рис. 4.

Анализ рис. 4 показал, что наибольшая скорость измельчения наблюдается в первые 2–3 ч помола. В этом периоде происходит активное дробление крупных зернистых агрегатов на составляющие, которые слабо связаны между собой и могут быть разрушены ударным механическим воздействием [16]. В дальнейшем после 3–4 ч помола этот механизм измельчения изменяется, и начинает превалировать эффект истирания. Наличие сколов и микротрещин на поверхности частиц способствует увеличению в продукте доли тонкодисперсной и субмикронной фракций. При заданных технологических параметрах помола получены тонкодисперсные порошки с медианным диаметром частиц D_{50} менее 3 мкм

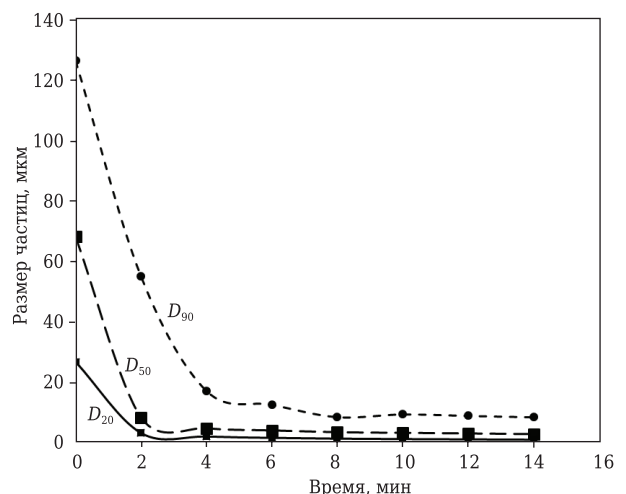


Рис. 4. Кинетические кривые измельчения глинозема Nabalox NO 105 для трех дисперсных фракций

и содержанием субмикронной фракции 19 % уже через 12 ч. Выход кривых на плато свидетельствует о завершении раскалывающего механизма воздействия мелющих тел и полном переходе процесса измельчения в фазу истирания. При этом средний размер тонкой фракции D_{20} уменьшается более чем в 27 раз и соответствует размеру субмикронной фракции ($<1,0$ мкм)

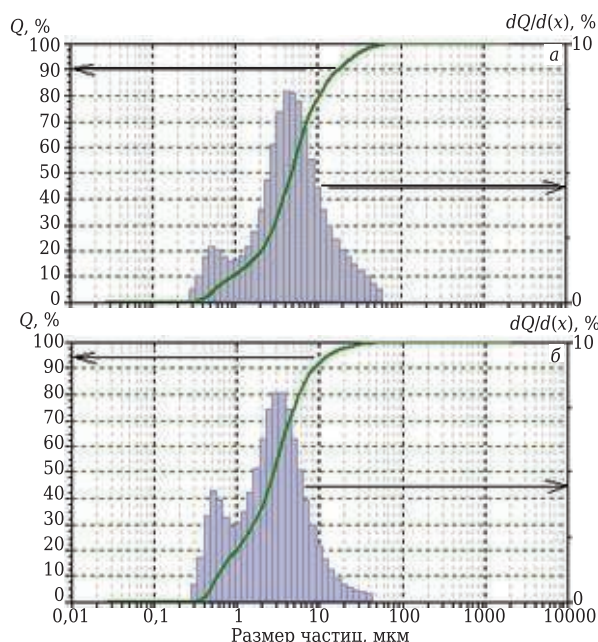


Рис. 5. Интегральная кривая и гистограмма распределения частиц глинозема Nabalox NO 105 по размерам: а — через 4 ч помола; б — через 14 ч помола



Рис. 6. Продукты измельчения глинозема Nabalox NO 105 в шаровой мельнице: а — через 4 ч помола; б — через 14 ч помола

уже после 8 ч помола; D_{90} за аналогичный период времени составил 8,0–9,0 мкм.

При помоле высокоглиноземистого материала было обнаружено формирование в продуктах бимодального распределения частиц. Так, на гистограмме распределения частиц уже после 4 ч помола глинозема Nabalox NO 105 (рис. 5, а) зафиксированы две моды с размерами частиц 0,5 и 4 мкм. При этом с увеличением длительности помола бимодальный характер распределения частиц сохраняется (рис. 5, б). Это можно объяснить структурно-морфологическими особенностями исходного глиноземистого сырья, в котором присутствуют два типа первичных кристаллов. Данные СЭМ (см. рис. 2) хорошо согласуются с результатами определения гранулометрического состава материала, подтверждающими бимодальный характер распределения частиц. Следует отметить, что полимодальность способствует более высокой плотности упаковки, что улучшает реологические свойства литейных масс [1, 9, 17].

Кроме того, наблюдается склонность частиц к агрегации после 6 ч измельчения ($D_{50} = 3,9$ мкм). После 14 ч измельчения была зафиксирована высокая степень комкования порошка и налипания к стенкам мельницы и цильпесам ($D_{50} = 2,7$ мкм), что усложняло выгрузку тонкодисперсного продукта (рис. 6).

Особенностью порошков, получаемых методом сухого помола в шаровых мельницах, является эффект их агрегирования при достижении уровня дисперсности менее 3 мкм. При этом образуются молекулярно-плотные агрегаты («сварка трением») [1]. Эффективный технологический прием решения этой проблемы — применение добавок — интенсификаторов помола разного типа, действие которых традиционно объясняется теорией адсорбционного снижения прочности твердых тел, основанной на эффекте А. П. Ребиндера [18]. В настоящее время российскими и зарубежными производителями выпускаются коммерческие интенсификаторы помола. Как правило, они базируются на соединениях группы аминов (триэтанолламин, триизопропанолламин), гликолей (диэтиленгликоль, полипропиленгликоль) и ПАВ (лигносульфонаты, полиметилсульфонаты натрия, поликарбоксилаты) [19]. Установление влияния такого рода добавок на процесс получения тонкодисперсного активированного α -глинозема представляет значительный научный и практический интерес и будет предметом наших дальнейших исследований.

Важными технологическими характеристиками высокодисперсных порошковых материалов являются кажущаяся плотность в рыхлом и уплотненном состоянии, угол естественного откоса, влажность и потери при прокаливании. Значения этих параметров для активированного

α - Al_2O_3 , полученного измельчением исходного глиноземистого сырья в течение 14 ч: кажущаяся плотность в рыхлом и уплотненном состоянии соответственно 0,62 и 0,88 г/см³, угол естественного откоса 73 град, влажность 0,15 мас. %, $\Delta m_{\text{прк}}$ 0,32 мас. %.

На завершающем этапе работы определяли текстурные и морфологические характеристики готового тонкодисперсного активированного оксида алюминия: удельная поверхность, пористость и соотношение содержания крупной D_{90} , средней D_{50} и тонкой фракции D_{20} (см. таблицу, рис. 7).

Из таблицы видно, что характеристики полученного авторами настоящей статьи тонкодисперсного продукта и коммерческих аналогов сопоставимы. В частности, наблюдается практически идентичный медианный диаметр частиц. Однако D_{90} образца марки ГРТ примерно в 2 раза выше, чем у образца, полученного авторами. Возможно, это связано с разной термической историей исходных сырьевых материалов. Реактивный глинозем марки СТС-22 отличается самой высокой дисперсностью и, как следствие, наиболее развитой удельной поверхностью, но при этом имеет медианный диаметр частиц, сравнимый с полученным продуктом. На рис. 7 показаны СЭМ-снимки тонкодисперсного активированного оксида алюминия, полученного сухим помолом глинозема в течение 14 ч. Видно, что в материале присутствуют отдельные кристаллиты размерами от долей до 2–3 мкм. Дисперсные частицы α - Al_2O_3 , составляющие готовый продукт, представляют собой пластинообразные кристаллиты округлой либо удлиненной формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Установлено, что в процессе помола в шаровой мельнице кальцинированного глинозема Nabalox NO 105 при заданных технологических параметрах наблюдается уменьшение медианного размера частиц D_{50} почти в 25 раз. На начальной стадии помола преобладает механизм дробления крупных зерен-сферолитов. Через 2–3 ч процесс помола переходит в фазу истирания. На этом этапе немаловажную роль играет цилиндрическая форма мелющих тел, благодаря которой увеличивается площадь контакта между частицами материала и поверхностью цилиндров.

- Распределение частиц в готовом тонкодисперсном продукте имеет бимодальный характер, что обусловлено структурно-морфологическими свойствами исходного глиноземистого сырья. Медианный диаметр частиц при заданных экспериментальных технологических параметрах составил 2,5–2,7 мкм.

- Полученный тонкодисперсный образец активированного α - Al_2O_3 имеет характеристики, сопоставимые с характеристиками известных коммерческих аналогов. Вместе с тем недостатком полученного материала является высокая склонность к агломерации и налипанию тонкодисперсных частиц (менее 3 мкм) в процессе помола. Для устранения подобных технологических проблем в производственной практике целесообразно применение добавок — интенсификаторов помола разного типа.

(Продолжение следует)

Текстурные характеристики полученного тонкодисперсного α - Al_2O_3 в сравнении с аналогичными коммерческими продуктами

Образец	$S_{\text{уд}}$ (БЭТ), м ² /г	Суммарный объем пор, мм ³ /г	Размер пор, нм	Размер частиц, мкм			Содержание субмикронной фракции (≤ 1 мкм), %
				D_{20}	D_{50}	D_{90}	
Активированный α - Al_2O_3 (14 ч помола)	0,84	2,1	10,58	0,96	2,77	8,42	20,5
ГРТ (Боровичский комбинат огнеупоров)	1,11	2,3	8,94	0,91	2,52	18,35	21,2
СТС-22 (компания Almatiss)	2,26	5,7	10,28	0,65	2,17	8,70	25,6

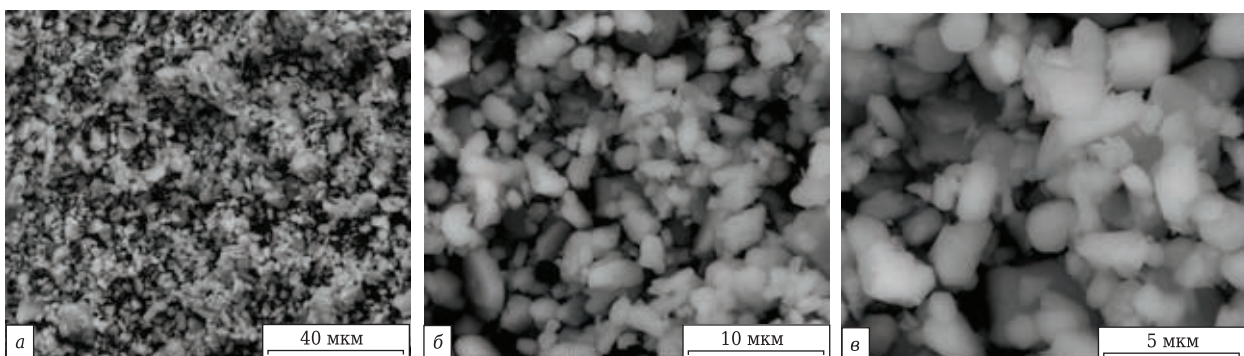


Рис. 7. СЭМ-снимки измельченного в течение 14 ч глинозема Nabalox NO 105 при разном увеличении

Работа выполнена в НИУ БелГУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 14.12.2020 г. № 075-11-2020-038 о реализации комплексного проекта «Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе» согласно Постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 г. № 218.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
2. **Yuan, W.** Effects of fine reactive alumina powders on properties of alumina-magnesia castables with TiO_2 / W. Yuan, H. Tang, Y. Zhou, D. Zhang // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44, № 5. — P. 5032–5036.
3. **Zou, Y.** Effects of aggregate microstructure on slag resistance of lightweight Al_2O_3 -MgO castable / Y. Zou, H. Gu, A. Huang [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 18. — P. 16495–16501.
4. **Long, B.** Fracture behaviour and microstructure of refractory materials for steel ladle purging plugs in the system Al_2O_3 -MgO-CaO / B. Long, G. Xu, A. Buhr [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 13. — P. 9679–9685.
5. **Fu, L.** Possible improvements of alumina-magnesia castable by lightweight microporous aggregates / L. Fu, H. Gu, A. Huang [et al.] // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41, № 1. — P. 1263–1270.
6. **Longa, B.** Thermodynamic evaluation and properties of refractory materials for steel ladle purging plugs in the system Al_2O_3 -MgO-CaO / B. Longa, B. Andreas, G. Xu // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 10. — P. 11930–11940.
7. **Ghose, S.** Effect of reactive alumina on the physico-mechanical properties of refractory castable / S. Ghose, C. Saigal, A. Maldhure, S. K. Das // Trans. Indian Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 72, № 2. — P. 113–118.
8. **Gürelib, S. B.** Reactive alumina production for the refractory industry / S. B. Gürelib, A. Altunib // Powder Technology. — 2009. — Vol. 196. — P. 115–121. DOI: 10.1016/j.powtec.2009.07.007.
9. **Шнабель, М.** Улучшение свойств огнеупорных бетонов за счет модификации матрицы / М. Шнабель, А.

Бур, Р. Кокегей-Лоренц [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 91–97.

10. **Шнабель, М.** Современные представления о плав-
ленных и спеченных огнеупорных заполнителях / М.
Шнабель, А. Бур, Д. Шмидтмайер [и др.] // Новые ог-
неупоры. — 2016. — № 3. — С. 107–114.
11. **Трубицын, М. А.** Исследования в области полу-
чения активированного оксида алюминия. Часть 1.
Методы получения реактивного глинозема / М. А. Тру-
бицын, Н. А. Воловичева, Л. В. Фурда [и др.] // Новые
огнеупоры. — 2022. — № 3. — С. 16–22.
12. **Коротаева, З. А.** Механохимические ультради-
сперсные порошки: получение и применение / З. А.
Коротаева, В. А. Полубояров. — Saarbrücken, Germany
: LAMBERT Academic Publishing GmbH, 2011. — 118 с.
13. **Воробьев, Н. Д.** Моделирование процесса измель-
чения в шаровых мельницах / Н. Д. Воробьев // Горный
журнал. — 2004. — № 5. — С. 65–68.
14. **Трубицын, М. А.** Исследование влияния техно-
логических параметров на гранулометрические ха-
рактеристики субмикронного оксида алюминия в
 α -форме / М. А. Трубицын, Н. А. Воловичева, Л. В. Фурда,
Н. С. Скрыпников // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. —
2021. — № 12. — С. 84–97.
15. **Юшкова (Белоногова), О. В.** Разрушение и транс-
формация кристаллической решетки глинозема при
механоактивации / О. В. Юшкова (Белоногова), В. И.
Аникина, С. М. Жарков // Журнал СФУ. Техника и тех-
нологии. — 2015. — № 7. — С. 851–858.
16. **Ходаков, Г. С.** Физика измельчения / Г. С. Ходаков.
— М. : Наука, 1972. — 307 с.
17. **Kienemann, J.** The role of granulometry and additives
in optimizing the alumina matrix in low cement castables / J.
Kienemann, E. Chabas, C. Ulrich, D. Dumont // Refractories
Worldforum. — 2017. — Vol. 9, iss. 4. — P. 77–82.
18. **Ребиндер П. А.** Поверхностные явления в твердых
телах в процессах их деформации и разрушения /
П. А. Ребиндер, Е. Д. Шукин // Успехи физических наук.
— 1972. — Т. 108, № 9. — С. 3–42.
19. **Маджистри, М.** Оптимизация свойств цемента с
добавками при использовании интенсификаторов по-
мола / М. Маджистри, Д. Падовани, П. Форни // Цемент
и его применение. — 2013. — № 5. — С. 115, 116. ■

Получено 15.01.22

© М. А. Трубицын, Н. А. Воловичева,
Л. В. Фурда, В. И. Кузин, Р. В. Зубашенко, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**Metal + Metallurgy China (M+M China) 2022 —
международная выставка металлургического,
литейного и металлообрабатывающего оборудования**

METAL + METALLURGY CHINA

**18–21 мая 2022 г.
Китай, Шанхай, Shanghai New
International Expo Centre (SNIEC)**

www.mm-china.com/en/