



HU000228472B1

(19) **HU**(11) Lajstromszám: **228 472**(13) **B1****MAGYARORSZÁG**  
Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala

## SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 99 04542**(51) Int. Cl.: **C01F 7/44** (2006.01)(22) A bejelentés napja: **1997. 11. 03.**

(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:

**PCT/FR 97/01966**(40) A közzététel napja: **2000. 05. 29.**

(87) A nemzetközi közzétételi szám:

**WO 9819967**(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlöny és Védjegyértesítőben: **2013. 03. 28.**

(30) Elsőbbségi adatok: <b>96/13622</b> <b>1996. 11. 04.</b> <b>FR</b>	(73) Jogosult(ak): <b>Aluminium Pechiney, Párizs (FR)</b>
(72) Feltaláló(k): <b>Lamerant, Jean-Michel, Bouc Bel Air (FR)</b> <b>Deville, Jean, Aix-en-Provence (FR)</b>	(74) Képviselő: <b>dr. Vitális László, DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest</b>

(54) **Szűk határok között szabályozható krisztallit méretű kalcinált alumínium-oxid és eljárás előállítására**

(57) Kivonat

A találmány tárgya eljárás kerámiaként alkalmazható  $\alpha$ -alumínium-oxid krisztallitok agglomerátumaiból álló alumínium-oxid előállítására, oly módon, hogy az alumínium-oxid-trihidrátot ipari kemencében kalcinálják  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  és  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  közötti hőmérsékleten  $1/2$  óra és  $4$  óra közötti időtartamon át, egy mineralizálóként ható halogénezett vegyület és egy, az alumínium-oxid átkristályosodását módosító szilícium-dioxid alapú adalék egyidejű jelenlétében, mely módosító adalék egyenletesen és bensőségesen van elosztatva az alumínium-oxid-trihidrát töltetben, egy tonna  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ban kifejezett alumínium-oxidra vonatkoztatva  $300\text{-}5000\text{ g SiO}_2$  mennyiségben. A kiindulási alumínium-oxid-trihidrátként olyan, a Bayer eljárás szerinti túltelített nátrium-aluminát oldat alumínium-oxid-trihidrát oltókristály jelenlétében történő megbontásával kapott alumínium-oxid-trihidrátot alkalmaznak, amely  $10\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$  szemcseméretű agglomerátumokból áll, és amely maradék szennyeződésként  $0,2\text{-}0,5\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ -ban kifejezett nátriumhidroxidot és egyenletesen elosztatott  $50\text{-}200\text{ ppm}$  szilícium-dioxidot tartalmaz.

A találmány tárgya továbbá eljárás őrlő eszköz és őrlőtest előállítására a találmány szerinti alumínium-oxid por alkalmazásával.

4542/99

# MEGADÁS ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ VÁLTOZAT



Szűk határok között szabályozható krisztallit méretű kalcinált alumínium-oxid és eljárás előállítására

A találmány kerámiái anyagként, így őrlőeszközként használható kalcinált alumínium-oxid előállítási eljárására vonatkozik. A kalcinált alumínium-oxid lényegében 0,5-4  $\mu\text{m}$  átlagos méretű és az átlagmérethez képest igen szűk szemcseméret-eloszlású  $\alpha$ -alumínium-oxid elemi részecskék vagy krisztallitok morzsalékos agglomerátuma.

A kalcinált alumínium-oxidokat különféle alkalmazásuk szerint különböztetik meg, ennek megfelelően számos sajátosságuk van, amelyek főleg tisztaságukkal,  $\alpha$ -alumínium-oxiddá való átalakulásuk fokával függenek össze, amely viszont a kalcinálás mértékének függvénye, de összefügg a kisebb vagy nagyobb morzsalékosságú agglomerátumokba összeállt  $\alpha$ -alumínium-oxid krisztallitok méretével és alakjával is.

A kalcinált alumínium-oxidok között a lényegében  $\alpha$ -alumínium-oxidból álló termékek jellegzetessége a tűzállóság, a keménység, a termikus és elektromos szigetelőképeség, és főleg csiszoló- és őrlőanyagokként, tűzálló anyagokként, üvegekként, valamint mechanikai és elektromos rendeltetésű kerámiákként használják őket. Az ipari termékek tökéletesítése iránti állandó igény és az azok előállításához használt anyagok, így az alumínium-oxid minőségével szemben támasztott egyre nagyobb követelmények arra indították például a kalcinált alumínium-oxid felhasználókat, hogy fokozzák igényüket a szemcsenagysággal kapcsolatban, különösen pedig az alumínium-oxid krisztallitok méretével és homogenitásával kapcsolatban. Ezekben a tulajdonságokon múlik a kalcinált alumínium-oxid szinterezhetősége, és ennek következtében a szinterezett anyag tulajdonságai, különösen sűrűsége és kemény-

sége. Ezzel függ össze, hogy kalcinált alumínium-oxid port, amely 0,5-4  $\mu\text{m}$ , előnyösen 2  $\mu\text{m}$  átlagos szemcseméretű és igen szűk unimodális méreteloszlású  $\alpha$ -alumínium-oxid krisztallitok morzsalékos agglomerátumaiból áll, nagy mennyiségben használnak őrlőtestek előállításához.

Noha finom és durvább alumínium-oxid porok keverékeinek felhasználásával működő előállítási eljárásokat eleve kerülendők, mivel a szemcsék textúrájának heterogenitása különféle kalcinálási fokokat és széles határok között szóródó krisztallit méreteket eredményez, előfordulhat, hogy a területen jártas szakember mégis alkalmasnak talál számos eljárást ilyen kalcinált alumínium-oxid por előállítására. Ezek közül azonban egy sem elégíti ki egyidejűleg a minőség, a reprodukálhatóság és az alacsony gyártási költségek követelményét, amelyek viszont meghatározó tényezők, amikor évenként több ezer tonna ilyen minőségű alumínium-oxid előállításáról van szó.

Az US-A-1 366 016 sz. szabadalmi leírásból (Reynolds) ismeretes egy eljárás kis nátriumtartalmú  $\alpha$ -alumínium-oxid előállítására Bayer eljárásból származó alumínium-oxid-hidrát vagy már kalcinált alumínium-oxid kalcinálásával, legalább 1 tömeg %, előnyösen 3-10 tömeg % 44  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb szemcseméretű szilícium-dioxid por jelenlétében. 1260 °C és 1540 °C közötti kalcinálási hőmérsékleten 90 %-nál nagyobb alfanizálódási fokot érnek el, az elemi részecskék vagy krisztallitok legnagyobb részének mérete 2  $\mu\text{m}$ -nél kisebb. Ebben a hőmérséklettartományban ugyanakkor a kalcinált alumínium-oxidban visszamaradó nátrium mennyisége jelentősen lecsökken, minthogy nátrium-szilikát képződik, amelyet az elreagálatlan szilícium-dioxid fölösleggel együtt szitálással eltávolítanak.

Ez az eljárás, amelynek célja elsősorban a Bayer eljárásból származó alumínium-oxid-trihidrát kalcinálásával előállított alumínium-oxidok nátriumtartalmának csökkentése, igen nagy költséggel valósítható meg, mert meg kell oldani a szilícium tartalmú adalék nagyfokú átbocsátását, nagy költségigényű analíziseket kell folyamatosan végezni a krisztallit méret és az alumínium-oxid nátriummal, illetve szilíciummal való szennyezettségének követésére, végül pedig az egész terméket át kell szitálni az utolsó szitálási lépésben, hogy a kívánt határok alá szorítsák a maradék szilícium-dioxid és a képződött nátrium-szilikát által okozott szennyeződést. Egy ilyen eljárás finom alumínium-oxid porok előállítására esetén jelentős, amikor a nátriumtartalmat 500 ppm alá kell csökkenteni bizonyos felhasználásra készített termékekben.

Más eljárásokban, ahol Bayer eljárásból származó alumínium-oxid-trihidrátot kalcinálnak, alkáli-halogenid és/vagy -borid alapú mineralizáló adalék hozzáadását ajánlják, amely elősegíti az alumínium-oxid  $\alpha$ -alumínium-oxiddá való átkristályosodását, és így csökkenti az átalakulás beindulásához szükséges hőmérsékletet. Így például az US-A-4 487 756 sz. szabadalmi leírás (Alusuisse) szerint 1200 °C és 1400 °C között kalcinálva olyan  $\alpha$ -alumínium-oxid állítható elő, amelyben a krisztallitok 80 %-a 1  $\mu\text{m}$  és 10  $\mu\text{m}$  közötti méretű, ami viszont esetünkben a krisztallit méret homogenitását tekintve még mindig nem kielégítő. Egy ilyen, túl nagy szórás azzal függ össze, hogy nehézségekbe ütközik az átlagos krisztallit átmérőnek egy előre meghatározott értéken való stabilizálása, és az ilyen típusú eljárást kevésbé megbízhatóvá teszi, legalábbis ami a szemcseméret-tartományt illeti, amikor 0,5-4  $\mu\text{m}$  átlagos szemcseátmérőjű termék gyártása a cél.

A monodiszperz  $\alpha$ -alumínium-oxid mikrokristályok képződésének elősegítéséről gondoskodnak az US-A-4 487 064 sz. szabadalmi leírás (Alcoa) szerint egy  $\alpha$ -alumínium-oxid bázisú promotor alkalmazásával, amelyet az alumínium-oxid-trihidrát kicsapásakor az oltókristályhoz kevernek, amikor a Bayer eljárás feltárt lúgját kikeverik. Szárítás után a kicsapódott alumínium-oxid-trihidrátot a fent leírt mineralizáló adalék jelenlétében kalcinálják. Az  $\alpha$ -alumínium-oxid promotor 1200 °C alá csökkenti az  $\alpha$ -módosulattá történő átalakulás hőmérsékletét, ugyanakkor az  $\alpha$ -alumínium-oxid kristallitok átlagos mérete még 3  $\mu\text{m}$  alatt marad.

Ez az eljárás alkalmas ugyan a kívánt kristallit méretű termék előállítására, de kétszeresen is korlátozza a gyártót az alábbiak miatt.

Túl messze kell visszanyúlnia a gyártási eljárásban, hogy a Bayer körfolyamat kikeverési körülményeit beállítsa, ami azzal jár, hogy teljesen integrált gyártási eljárást kell kialakítania a bauxit kezelésétől az alumínium-oxid-trihidrát kalcinálásáig.

A Bayer eljárás feltárt lúgjának kikeverési körülményeit tökéletesen be kell szabályoznia az  $\alpha$ -alumínium-oxid promotor jelenlétében, mert ez utóbbinak a fizikai-kémiai jellemzőit teljesen stabilizálni kell. Igen kis ingadozások már jelentősen módosíthatják a kivált-hidrát tulajdonságait és így a kalcinált alumínium-oxid tulajdonságait, a kristallit méret szóródásának nagyobb kockázatával, aminek következtében ipari méretű megvalósítás esetén az eljárás nehezen tartható kézben.

Végül az EP-B-0 281 265 sz. európai szabadalmi leírás (Sumitomo) szerinti eljárásban, mellyel monodiszperz alumínium-oxidot állítanak elő, az alumínium-oxid-hidrát kalcinálásakor klór, vagy alkáliföldfém-klorid vagy nátrium-fluorid alapú - és adott esetben, ha az alumínium-

-oxid-trihidrátnak igen nagy a nátriumtartalma, porított szilíciumtartalmú anyaggal kombinált - mineralizáló adalékot használnak. Ezzel az eljárással azonban nem lehet pusztán a hőmérséklet és a kalcinálási idő szabályozásával előre meghatározott átlagos krisztallit méretű és a legtöbb kerámiai alkalmazás szempontjából megkövetelt krisztallitméret eloszlású alumínium-oxidot előállítani (a különböző példákban említett méret 1-3  $\mu\text{m}$ -es).

A szóródás csökkentése végett az EP-B-0 281 265 sz. leírásban egy az alumínium-oxid-hidrát kalcinálása előtt végrehajtandó speciális dezagglomerálási kezelést ajánlanak, amely az igénypont szerint az alábbi lépésekből áll:

- az agglomerált alumínium-oxid-hidrát szemcsék mechanikai porítása,
- vizes szuszpenzió készítése az porított-hidrátból,
- a szuszpenzió viszkozitásának beállítása, hogy hővel elbontható, nem szennyező adalékot kapjanak,
- a szuszpenzió porlasztva szárítása, hogy olyan port kapjanak, amelyet azután kalcinálni lehet.

A kalcinálás folytán a krisztallit méret homogenitása igen jelentősen javul, viszont az ilyen művelet külön költsége tekintélyes, ha ipari méretben hajtják végre az eljárást. Ennek az eljárásnak egy egyszerűsített változatát írják le az EP-B-0 277 730 sz. európai szabadalmi leírásban (Sumitomo), amelyben elhagyják az alumínium-oxid-hidrát agglomerátum kezdeti mechanikai porítását, és csupán egy porlasztva szárítási műveletet hajtanak végre, ennek az eredménye azonban kevésbé meggyőző.

Az EP-A-0 680 929 sz. európai szabadalmi közzétételi irat (Sumitomo Chemical Co.) eljárást ismertet olyan  $\alpha$ -alumínium-oxid előállítására, amelyet csiszolóanyagok és szinterezett termékek alapanyagaként használnak, bármilyen eredetű kiindulási anyagból, ideértve a Bayer eljárásból származó alumínium-oxid-hidrátot is. A kiindulási anyagot először granulálni kell, hogy növekedjék annak halmazsűrűsége, és a kapott szemcséket egy legalább 0,1 térfogat% halogéngázt vagy hidrogén-halogenid gázt tartalmazó atmoszférában kalcinálják, amely gáz egy szilárd vagy folyékony halogénezett vegyületből képződhet a kalcinálás közben. A kiindulási anyagot adott esetben egy alakszabályozó szerrel keverik össze, amelyet  $10^{-5}$  és  $5 \times 10^{-1}$  közötti, előnyösen  $10^{-5}$  és  $10^{-1}$  közötti tömegarányban alkalmaznak. A szer számos egyszerű fém közül választják, amelyek között megemlítik az alkálifémeket, az alkáliföldfémeket, a ritkaföldfémeket, az átmenetifémeket, valamint a szilíciumot és a bórt. A szer lehet ezeknek a "fémeknek" valamely vegyülete, például oxidja, nitridje, oxinitridje, karbidja, karbonitridje, halogenidje, boridja is. Az idézett irat szerint szilícium vagy annak oxidja hozzáadásával javítható az alakfaktor, a D/H érték, amelyben D a hexagonális zárt tömör szerkezetben egy részecske maximális mérete a hexagonális sikkal párhuzamos irányban, míg H a részecske mérete a hexagonális síkra merőleges irányban. Az eljárás célja jó tömöríthetőségű alumínium-oxid előállítása függetlenül a kiindulási anyag sajátosságaitól.

A technika állása szerint hiányzik egy olyan megbízható és kevésbé költséges ipari eljárás, amely a területen tevékenykedő szakember rendelkezésére állna 0,5 és 4 mikrométer között igény szerint rögzíthető átlagos krisztallit méretű és a kiválasztott középérték körül szűk

krisztallit méreteloszlású kalcinált alumínium-oxid előállítására, amely alkalmas kerámiai felhasználásra.

A találmány megoldást ad erre a problémára. A találmány azon a meglepő tényen alapul, hogy ha egy mineralizáló adalékot megfelelő tömegarányban kombinálunk egy szilíciumtartalmú adalékkal, amely egyenletesen és finoman van elosztatva a kalcinálás kezdetén a betáplált alumínium-oxid-hidráiban, akkor közönséges ipari kalcinálási körülmények között megbízhatóan állíthatunk elő kívánt szemcseméret jellemzőkkel rendelkező alumínium-oxidot.

A találmány tárgya közelebbről eljárás  $\alpha$ -alumínium-oxid krisztallitok agglomerátumaiból álló alumínium-oxid előállítására alumínium-oxid-trihidrát kalcinálásával mineralizáló adalék, így egy halogénezett vegyület és/vagy egy bórvegyület jelenlétében. A találmány szerinti eljárásra jellemző, hogy az alumínium-oxid-trihidrátot ipari kemencében kalcináljuk  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  és  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  közötti hőmérsékleten  $1/2$  óra és  $4$  óra közötti időtartamon át, egy mineralizálóként ható halogénezett vegyület és egy, az alumínium-oxid átkristályosodását módosító szilícium-dioxid alapú adalék egyidejű jelenlétében, mely módosító adalék egyenletesen és bensőségesen van elosztatva az alumínium-oxid-trihidrát töltetben egy tonna  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ban kifejezett alumínium-oxidra vonatkoztatva  $300\text{-}5000\text{ g SiO}_2$  mennyiségben,

ahol az alumínium-oxid-trihidrátot a Bayer eljárás szerinti túlteltett nátrium-aluminát oldat alumínium-oxid-trihidrát oltókristály jelenlétében történő megbontásával kapjuk,

és amely  $10\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$  szemcseméretű agglomerátumokból áll,



és amely maradék szennyeződésként 0,2-0,5%,  $\text{Na}_2\text{O}$ -ban kifejezett nátriumhidroxidot és egyenletesen eloszlatott 50-200 ppm szilícium-dioxidot tartalmaz, és

a szennyeződésként jelenlévő szilícium-dioxidot az egy alumínium-oxid töltetű szükséges szilícium-dioxid alapú átkristályosítás módosító szilícium-dioxidban kifejezett mennyiségének számításakor figyelembe vesszük.

A találmány szerinti alumínium-oxid kerámiai anyagként, így például őrlőanyagként alkalmazható.

A találmány tárgya továbbá eljárás őrlő eszköz és őrlőtest előállítására a találmány szerinti alumínium-oxid por alkalmazásával.

A mineralizáló hatású halogénezett vegyület előnyösen fluorvegyület, éspedig fluor, hidrogén-fluorid, alumínium-trifluorid vagy alkáli-fluoridok közül választott vegyület. E vegyület gázalakban bevezethető és bekeverhető a kemence légterébe. Eloszlatható azonban előnyösen az alumínium-oxid-trihidrát töltetben is gázként, vizes oldatként vagy szilárd anyagként. Annyi mineralizáló adalékot adagolunk, hogy a kemencéből távozó alumínium-oxid 1 tonna  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ra számítva 20-80 g fluort tartalmazzon. A mineralizáló adalék bevezetésével enyhén fluorozott atomszféra jön létre a kemencében, amelyben a halogénezett gáz koncentrációja 0,01-0,09 térfogat%.

Az ipari kemence kalcináló kemence, előnyösen megújított oxidáló atmoszférával. Ez lehet gázfűtésű forgó csökemence.

A szilícium-dioxid alapú módosító adalékot, amelyet egy külső forrásból viszünk be az alumínium-oxid-trihidrátba, előnyösen folyadék vagy szilícium-dioxid részecskéket tartalmazó vizes szuszpenzió vagy pedig kalcináláskor szilícium-dioxidot képező szilíciumtartalmú vegyü-

let részecskéi alakjában oszlatjuk el a töltetben. Alumínium-oxid ton-  
nánként 300 g-nál kisebb mennyiségben alkalmazva a módosító adalék  
alig fejt ki észrevehető hatást, kétségtelenül azért, mert nem elegendő a  
szilícium-dioxid által bevitt magok száma. Ha viszont 1 tonna alumíni-  
um-oxidra számítva 5000 g-nál nagyobb mennyiségben alkalmazzuk,  
akkor csomók képződése figyelhető meg, ami a port alkalmatlanná teszi  
a végső felhasználásra. Az adalékot előnyösen 400-1500 g  $\text{SiO}_2$ /tonna  
alumínium-oxid mennyiségben használjuk. Előnyös továbbá a szilícium-  
-dioxidot mikronizált szemcsék alakjában bevinni, és a keveréknek ben-  
sőségesnek kell lennie, hogy ezek a szemcsék egyenletesen oszoljanak  
el benne.

A találmánnyal megoldottuk az olyan kalcinált alumínium-oxid por  
kis költséggel járó ipari gyártásának problémáját, amely - különösen  
szinterezés után - őrlési eszközök és anyagok előállításához használha-  
tó. A felhasználásnak ezen a területén az elegendő keménység és kopás-  
állóság eléréséhez elengedhetetlenül fontos a lehető legnagyobb sűrűsé-  
gű ( $d \geq 3,60 \text{ g/cm}^3$ ) homogén szinterezett anyagot gyártani.

Az elvégzett nagyszámú vizsgálatban bebizonyosodott, hogy az  
 $\alpha$ -módosulattá történő átalakulás megindulásához szükséges hőmérsék-  
let mintegy 1000 °C-ra való csökkentése és ezzel a kalcinálási hőmér-  
séklet csökkentése végett az alumínium-oxid-trihidrát-hoz adott  
mineralizáló adalék jelenléte teljesen összeegyeztethető a szilíciumtar-  
talmú vegyület jelenlétével, amelynek feladata most már nem a nátrium-  
tartalom csökkentése 1300 °C feletti hőmérsékleten, mint az korábban  
ismeretes volt, hanem átkristályosodást módosító adalékként új feladata  
az, hogy módosítsa a mineralizáló adalék jelenlétében 1000 °C-tól  
kezdve kialakuló  $\alpha$ -alumínium-oxid krisztallitok növekedését. Ezt a

krisztallit méret stabilizáló hatását a szilícium-dioxid alapú átkristályosodás módosító adalék azonban csak akkor fejtheti ki hatékonyan, ha egyenletesen van elosztatva az alumínium-oxid-hidrát szemcsék felületén, mégpedig igen finom (mintegy 1  $\mu\text{m}$ -es) szilícium-dioxid részecskék finom vizes szuszpenziója alakjában, és nem közvetlenül durva szilícium-dioxid szemcsék alakjában.

Ez a szabályozott formában bevitt szilícium-dioxid előnyösen 900 °C és 1200 °C közötti kalcinálási hőmérséklettartományban előnyösen 1-3 óra alatt lehetővé teszi az alumínium-oxid krisztallitok átlagos méretének 0,5  $\mu\text{m}$  és 4  $\mu\text{m}$  közötti rögzítését a választott központi érték körüli igen szűk szemcseeloszlással. Itt megjegyezzük, hogy az átlagos krisztallitméretet a szokásos módon a  $d_{50}$  átlagos átmérővel határozzuk meg, ami megfelel - a termék dezagglomerálása után felvett szemcseeloszlási diagramból levezetve - az 50% -ra kumulált szemcsék tömeg%-ának. A szemcseeloszlást lézerdiffrakciós úton (az NF 11-666 sz. francia szabvány szerint), fotoszedimentációs módszerrel (az NFX 11-682 sz. francia szabvány szerint) vagy röntgendiffrakciós módszerrel (az NFX 11-683 sz. francia szabvány szerint) mérjük. A krisztallit méreteknek a  $d_{50}$  átlagérték körüli szórását a  $d_{90}/d_{10}$  átmérő-aránnyal fejezzük ki, ami megfelel a fenti szemcseeloszlási diagramból levezetve a 90%-ra, illetve 10%-ra kumulált szemcsék tömeg%-os arányának.

Esetünkben a  $d_{90}/d_{10}$  aránynak 6-nál kisebbnek, előnyösen 4-nél kisebbnek kell lennie. Az ilyen kis fokú szóródás nyilvánvalóan kizárja az előállításnak bármely, két vagy több kalcinálásból eredő alumínium-oxid porok összekeverésén alapuló módját, amelyek különféle krisztallit méretű populációira nézve a  $d_{90}/d_{10}$  arány nagyobb, mint 15.

A technika állásának ismeretében nyilvánvaló, hogy a krisztallit méret homogenitás problémája még olyan alumínium-oxid porok esetén is felmerül, amelyekre az egyetlen krisztallit méret populáció (unimodális eloszlás) jellemző, hiszen a kalcinálás maga is jelentősen növeli a heterogenitást, különösen ipari méretben, amikor nagy teljesítményű kemencéket, mint például forgó kemencéket használunk, amelyekkel óránként 15-20 tonna alumínium-oxid-trihidrátot is lehet kalcinálni. A forgódobban (amely 3-5 m átmérőjű és 60-100 m hosszú) haladó anyag teljes mennyiségét nem szigorúan ugyanaz a ciklikus hőhatás éri, elsősorban egy sugárirányú hőmérsékletgradiens miatt, amelyet nem lehet teljesen kompenzálni azzal, hogy a forró levegőt a kemence tengelye mentén cirkuláltatjuk. Ezért az alumínium-oxid-trihidrát szemcsék kalcinálás előtti dezagglomerálása (az EP-B-0 281 265 sz. szabadalmi leírás szerint), amely akkor hatékony, ha az alumínium-oxid-trihidrát azt követő kalcinálását vékony rétegben, például statikus kemencében vagy átvezetési kemencében lévő kamrában végzik, lényegesen kevésbé jön számításba az alumínium-oxid krisztallitok méretének monodiszperzióját meghatározó tényezőként akkor, ha a kalcinálást ipari forgó csökemencében hajtjuk végre.

A találmány szerinti eljárás jelentősége abban rejlik, hogy a fent meghatározott körülmények között az alumínium-oxid-trihidrát töltetkez adott szilícium-dioxiddal és az ipari kemencékben szokásos kalcinálási körülmények (hőmérséklet, alumínium-oxid-trihidrát betáplálási sebesség, mineralizáló adalék mennyisége, levegőáram) jelentős megváltoztatása nélkül lehetővé válik a szemcseméret heterogenitását befolyásoló tényezők, így az alumínium-oxid-trihidrátban a mineralizáló adalék koncentrációja és a hőmérsékletgradiens hatásának korlátozása általi,

hogy a krisztallitok felületi kristályosodási sebességét és ennek eredményeként a növekedésük sebességét szabályozzuk vagy még inkább egyenletessé tesszük. Ez a stabilizálási hatás teszi lehetővé, hogy a krisztallit méreteket megnövelt pontossággal rögzítsük egy előre meghatározott átmérőre a 0,5  $\mu\text{m}$  és 4  $\mu\text{m}$  közötti intervallumban, a krisztallit méretek kis mértékű szóródásával.

Megjegyezzük azt is, hogy a találmány szerinti eljáráshoz kiindulási anyagként előnyösen kohászati minőségű alumínium-oxid-trihidrátot használunk, amely alumíniumnak elektrolízissel való előállításához szokásos, minthogy ez nagy mennyiségben könnyen beszerezhető a kereskedelemben. Ezt az alumínium-oxid-trihidrátot, amely 10  $\mu\text{m}$  és 150  $\mu\text{m}$  között változó méretű szemeseagglomerátumokból áll ( $d_{50}$  értéke 80  $\mu\text{m}$  nagyságú), Bayer-eljárással állítják elő túltelített nátrium-aluminát oldat alumínium-oxid-trihidrát oltóanyag jelenlétében való kikeverésével. Ez az anyag maradék szennyezésként  $\text{Na}_2\text{O}$ -ként kifejezve 0,2-0,5 tömeg% nátront, amellet 50-200 ppm szilícium-dioxidot tartalmaz, amely egyenletesen oszlik el az alumínium-oxid-trihidrátban, ezt azonban számításba kell venni a kívülről bevitt szilícium-dioxid mennyiségének meghatározásakor, hogy az alumínium-oxid-trihidrát töltetben  $\text{SiO}_2$  alakjában jelen lévő módosító adalék teljes mennyiségét megkapjuk.

A kívülről bevitt, átkristályosodást módosító adalékot előnyösen úgy diszpergáljuk, hogy a töltetbe porlasztunk vagy egy folyadékot: szerves oldószerben oldott szilíciumvegyületet (sziloxánt), fluor-kovásavat ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) vagy alkáli-szilikátokat vagy alkáli-fluoroszilikátokat vizes oldatban, vagy szilícium-dioxid, alkáliföldfém-szilikátok vagy

alkáliföldfém-fluoroszilikátok mikronizált szemcséinek vizes szuszpenzióját.

A módosító adalékot a nedves alumínium-oxid-trihidrát töltetbe visszük be szárítás előtt vagy az alumínium-oxid-trihidrátba, amelyet 200 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten megszártottunk, vagyis a kalcináló kemence bemeneténél, vagy pedig a részlegesen dehidratált alumínium-oxid töltetbe, vagyis 200 °C és 400 °C közötti hőmérsékleten az előkalcináló zónába.

A találmány szerinti eljárást részletesen ismertetjük annak alapsabb megértése végett.

Olyan kalcinált alumínium-oxid előállítására, amelynek átlagos kristallit mérete 0,5 µm és 4 µm között rögzíthető szűk szemcseméret tartománnyal, amelyet a  $d_{90}/d_{10}$  arány 6-nál kisebb, előnyösen 4-nél kisebb értéke definiál, ipari gyártási kísérleteket folytatunk gázfűtésű forgókemencében, amelynek teljes hossza 80 m, hengerének átmérője pedig 4 méter.

#### **Alapvető üzemi körülmények**

a) A kísérletek teljes ideje alatt változatlan értéken tartott paraméterek, amelyek megfelelnek a szilícium-dioxid alapú módosító adalék nélkül végzett alumínium-oxid-trihidrát kalcinálás standard körülményeinek:

Betáplálás:

- nedves alumínium-oxid-trihidrát (nedvességtartalma 5 tömeg%);
- átlagos nátriumtartalma  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  értékben kifejezve: 0,24 tömeg%;

- maradék szilícium-dioxid-tartalma  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  értékben kifejezve: 80 ppm;
- a kemencébe betáplált anyagáram: 18 t/h nedves  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ban kifejezve;
- $\text{AlF}_3$  mineralizáló adalék szilárd alakban a nedves  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -hoz hozzáadva óránként 600 g  $\text{AlF}_3$  mennyiségben, ami 37 g F/t  $\text{Al}_2\text{O}_3$  értéknek felel meg;
- átáramló gáz (levegő + égési gáz) térfogata =  $1330 \pm 20 \text{ m}^3$ ;
- a kalcinálási zóna hőmérséklete:  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  és  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  között

A termék átlagos tartózkodási ideje a kalcináló zónában: 2 óra.

b) Változó paraméterek:

Szilícium-dioxid alapú módosító adalékként mikronizált szilícium-dioxid részecskék (TX3S jelű szilikagél, a Rhone Poulenc cég gyártmánya) vizes szuszpenzióját permetezzük a nedves  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ba a kemence bemeneténél, melyet szokásos üzemi körülmények között (külső eredetű módosító adalék adagolása nélkül) működtetünk, a permetezést háromféle folytonos áramban végezve:

- 24 l/h a  $t=0$  és  $t=12$  óra közötti időben, ami megfelel a bevitt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  töltetre számítva 400 ppm  $\text{SiO}_2$  mennyiségnek, melyet hozzá kell adni az alumínium-oxid-trihidrátban lévő maradék szilícium-dioxid mennyiséghez (80 ppm), vagyis az összmennyiség 480 ppm (0,048 tömeg%)  $\text{SiO}_2$ ,

- 36 l/h a  $t=12$  óra és  $t=24$  óra közötti időben, ami megfelel a bevitt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  töltetre számítva 600 ppm  $\text{SiO}_2$  mennyiségnek, melyet hozzá kell adni az alumínium-oxid-trihidrátban lévő maradék szilícium-dioxid mennyiséghez, vagyis az összmennyiség 680 ppm (0,068 tömeg%)  $\text{SiO}_2$

- 48 l/h a  $t=24$  óra és  $t=36$  óra közötti időben, ami megfelel a bevitt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  töltetre számítva 800 ppm  $\text{SiO}_2$  mennyiségnek, melyet hozzá kell adni az alumínium-oxid-trihidrátban lévő maradék szilícium-dioxid mennyiséghez, vagyis az összmennyiség 880 ppm (0,088 tömeg%)  $\text{SiO}_2$ .

c) Eredmények:

Az 1. táblázatban mutatjuk be a kemence kimeneténél 2 óránként kivett alumínium-oxid minták elemzésének átlagolt eredményét. Az 1. ábrán a szemcseeloszlás diagramja látható a felső határértékekkel definiált finomsági fokok kumulatív százalékos értékei (CPFT - „cumulative percent finer than”) feltüntetésével, amelynek C1, C2a, C2b, C3a, C3b, C4a és C4b görbéi a szemcseméret-eloszlást mutatják, amelyet egy Sédigraph 5100 típusú Micromeritics gyártmányú készülékkel mérünk az NFX 11-683 sz. francia szabvány szerint.

Megjegyezzük, hogy a BET fajlagos felületeket, bár nem reprezentálják a krisztallitok méretének eloszlási fokát, rendszeresen mérjük az NF 12-621 francia szabvány szerint az összes kivett alumínium-oxid pormintán. A krisztallit méret eloszlási görbéből levezetett  $d_{50}$  átmé-  
rőkkel egyezően ezek az értékek jól jelzik a kalcinált alumínium-oxid por átlagos finomsági fokának és az átlagos krisztallit méretnek az üzemi körülményektől függő javulását.



1. táblázat

Idő (h)	Szilikagél (l/h)	SiO <sub>2</sub> (ppm)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Na <sub>2</sub> O (ppm)
0	24	80	0,61	2400
2	24	80	0,65	2350
4	24	320	0,77	2350
6	24	435	0,82	2250
8	24	490	0,85	2300
12	24	490	0,83	2400
14	36	570	0,86	2450
16	36	570	0,91	2400
18	36	645	0,95	2450
20	36	725	0,98	2350
22	36	690	0,94	2250
24	36	680	0,97	2250
26	48	710	0,98	2300
28	48	790	1,05	2350
30	48	840	1,15	2450
32	48	910	1,20	2400
34	48	890	1,16	2300
36	48	870	1,15	2350

1. táblázat (folytatás)

Idő (h)	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}/d_{10}$	diagram
0	4,6	12	0,9	13	C1
2					
4	3,3	5,8	0,85	7	
6					
8	2,8	4,1	0,80	5	C2a
12	2,9	3,9	0,80	5	C2b
14					
16	2,2	3,3	0,75	4,5	
18					
20	1,8	2,8	0,7	4	C3a
22					
24	1,9	2,8	0,7	4	C3b
26					
28	1,6	2,3	0,65	3,5	
30					
32	1,1	1,9	0,6	3	C4a
34					
36	1,2	1,9	0,6	3	C4b

## d) Megfigyelések

Látható, hogy a technika állásának megfelelő kalcinálási körülmények között (vagyis módosító adalék nélkül), nevezetesen a  $t=0$  időpontban, a módosító adalék betáplálásának kezdetekor a kemence kimeneténél vett kalcinált alumínium-oxid mintában az átlagos krisztallit

méret  $4,6 \mu\text{m}$ , vagyis túl nagy, és a szemcseeloszlás értéke  $d_{90}/d_{10} \sim 13$  (C1 görbe a diagramon) szintén túl nagy. Az alumínium-oxid-trihidrát töltetben lévő mindössze  $80 \text{ ppm}$  mennyiségű maradék szilícium-dioxid nem elég ahhoz, hogy lelassítsa az alumínium-oxid kristallitok növekedését.

Amikor külső forrásból az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ra számítva  $400 \text{ ppm}$  arányban  $\text{SiO}_2$  módosító adalékot viszünk be ( $24 \text{ l/h}$  áramban), és így a teljes szilícium-dioxid tartalmat (hozzászámítva a maradék szilícium-dioxid mennyiségét is)  $480 \text{ ppm}$ -re állítjuk be, amely érték azonban  $400 \text{ ppm}$  és  $500 \text{ ppm}$  között változhat, akkor egy körülbelül  $6$  órás átmeneti idő elteltével, ami megfelel a termék átlagos kemencében tartózkodási idejének, lehetővé válik  $2,9/3 \mu\text{m}$ -re központosított  $d_{50}$  átlagos kristallit méretet elérni és a  $d_{90}/d_{10}$  arányt az  $5$  névleges értékre csökkenteni. Ez egyezik a kalcinált alumínium-oxid egyik megkövetelt minőségével (a diagramon a C2a és C2b görbék).

Hasonló módon, a külső forrásból származó módosító mennyiségét  $36 \text{ l/h}$  áramban és az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hoz viszonyított arányát  $600 \text{ ppm}$   $\text{SiO}_2$ -ban rögzítve a teljes szilícium-dioxid mennyiséget, a maradék szilícium-dioxidot is beleszámítva  $680 \text{ ppm}$ -re állítjuk be úgy, hogy ez az érték  $550$  és  $700 \text{ ppm}$  között változhat, miáltal  $1,8/2 \mu\text{m}$  középértékű  $d_{50}$  átlagos kristallit méretet érünk el, a  $d_{90}/d_{10}$  arány pedig a  $4$  névleges értéket éri el. Ez megegyezik a kalcinált alumínium-oxid második kívánt minőségével (a diagramon a C3a és C3b görbék). Megjegyezzük, hogy az ilyen minőségű porból készített  $3,60 \text{ g/cm}^3$  és  $3,65 \text{ g/cm}^3$  közötti sűrűségű szinterezett próbatesteken végzett keménység és kopásállóság vizsgálatok teljesen kielégítő eredményt adnak az őrlőeszközök gyártása szempontjából.

Végül a külső forrásból származó módosítót 48 l/h rögzített mennyiségben betáplálva, amivel az  $\text{SiO}_2$  arányát az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hoz viszonyítva 800 ppm-re, az összes szilícium-dioxid mennyiségét pedig a maradék szilícium-dioxiddal együtt 880 ppm-re beállítva, amely mennyiség 750 és 1000 ppm között változhat, 1/1,2  $\mu\text{m}$  középértékű  $d_{50}$  átlagos kristallit méretet érünk el, a  $d_{90}/d_{10}$  arány pedig 3 névleges értékre áll be. Ez megegyezik a kalcinált alumínium-oxiddal szembeni harmadik minőségi követelménnyel (a diagramon a C4a és C4b görbék).

Végül megjegyezzük, hogy a maradék nátriumtartalom  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ban kifejezett értéke a kapott kalcinált alumínium-oxid szemcseméretétől függetlenül mindig azonos marad a kiindulási alumínium-oxid-trihidrát nátriumtartalmával, és rendszeresen a 0,2 % és 0,5 % közötti tartományba esik.

A találmány szerinti eljárás amellet, hogy az ipari méretben nagyon rugalmas, megbízhatónak és könnyen kivitelezhetőnek bizonyul, minthogy közvetlenül adaptálható a szokásos gyártási körülményekhez, és csekély üzemi költséggel megvalósítható.

A találmány szerinti eljárás alkalmazhatósága nem korlátozódik a kalcinálásnak arra az esetére, amikor a kalcinált alumínium-oxid szemcseméretét kizárólag a módosító adalék mennyiségének beállításával szabályozzuk. Az eljárás természetesen alkalmazható más, a kristallit méretet szabályozó paraméterrel, így a kalcinálási hőmérséklet vagy a mineralizáló adalék mennyiségének beállításával kombinálva, például akkor, ha a kalcinált alumínium-oxid por szilícium-dioxid-tartalmát bizonyos felhasználási okokból egy meghatározott küszöbérték alatt kell tartani.

### Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás  $\alpha$ -alumínium-oxid kristallitok agglomerátumaiból álló alumínium-oxid előállítására alumínium-oxid-trihidrát kalcinálásával mineralizáló adalék, így egy halogénezett vegyület és/vagy egy bór-vegyület jelenlétében, *azzal jellemezve*, hogy az alumínium-oxid-trihidrátot ipari kemencében kalcináljuk  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  és  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  közötti hőmérsékleten 1/2 óra és 4 óra közötti időtartamon át, egy mineralizálóként ható halogénezett vegyület és egy, az alumínium-oxid átkristályosodását módosító szilícium-dioxid alapú adalék egyidejű jelenlétében, mely módosító adalékot egyenletesen és bensőségesen osztjuk el az alumínium-oxid-trihidrát töltetben, egy tonna  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ban kifejezett alumínium-oxidra vonatkoztatva  $300\text{-}5000\text{ g SiO}_2$  mennyiségben,

ahol a Bayer eljárás szerinti túltelített nátrium-alumínát oldat alumínium-oxid-trihidrát oltókristály jelenlétében történő megbontásával előállított alumínium-oxid-trihidrátot kalcinálunk,

amely  $10\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$  szemcseméretű agglomerátumokból áll,

és amely maradék szennyeződésként  $0,2\text{-}0,5\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ -ban kifejezett nátriumhidroxidot és egyenletesen elosztott  $50\text{-}200\text{ ppm}$  szilícium-dioxidot tartalmaz, és

a szennyeződésként jelenlévő szilícium-dioxidot az egy alumínium-oxid töltethez szükséges szilícium-dioxid alapú átkristályosítás módosító szilícium-dioxidban kifejezett mennyiségének számításakor figyelembe vesszük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy mineralizálóként ható halogénezett vegyületként egy fluorozott vegyü-

letet alkalmazunk, amelyet fluor, hidrogén-fluorid, alumínium-trifluorid és az alkáli-fluoridok közül választunk.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fluorozott vegyületet gáz vagy vizes oldat alakjában visszük be az alumínium-oxid-trihidrátba.

4. A 2. vagy 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fluorozott vegyületet olyan tömegarányban visszük be az alumínium-oxid-trihidrát töltetbe, hogy az alumínium-oxid a kemence kimeneténél egy tonna  $Al_2O_3$ -ra vonatkoztatva 20-80 g fluort tartalmaz.

5. A 2-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fluorozott vegyülettel enyhén halogénezett atomszférát hozunk létre a kalcináló kemencében, amely atmoszférában a halogéngáz 0,09 térfogat %-nál kisebb mennyiségben van jelen.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szilícium-dioxid alapú átkristályosodást módosító adalékot az alumínium-oxid-trihidrát töltetbe külső forrásból, folyadékban diszpergálva vagy szilícium-dioxid részecskéket vagy a kalcinálás közben szilícium-dioxiddá alakuló szilíciumvegyületet tartalmazó vizes szuszpenzió alakjában visszük be.

7. Az 1. vagy 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szilícium-dioxid alapú módosító adalékot egy tonna  $Al_2O_3$ -ra vonatkoztatva 400-1500 g  $SiO_2$  mennyiségben visszük be a töltetbe.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kalcinálást 900 °C és 1200 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

9. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kalcinálást 1-3 órán át végezzük.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a módosító adalékot szárítás előtt adjuk a nedves alumínium-oxid-trihidrát töltetkez.

11. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a módosító adalékot a megszáritott alumínium-oxid-trihidrát töltetkez 200 °C-nál kisebb hőmérsékleten adjuk hozzá a kalcináló kemence bemene-ténél.

12. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a módosító adalékot részlegesen dehidratált töltetkez adjuk hozzá a kemence előkalcinálási zónájában 200 °C és 400 °C közötti hőmérsékleten.

13. Az 1-12. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított kalcinált alumínium-oxid por, amelynek  $d_{50}$  átlagos krisztallit átmérője 2,9  $\mu\text{m}$  és 3  $\mu\text{m}$  közé esik, névleges  $d_{90}/d_{10}$  aránya körülbelül 5, szilícium-dioxid-tartalma 400-500 ppm és nátriumtartalma  $\text{Na}_2\text{O}$ -ban kifejezve 0,2-0,5 tömeg%.

14. Az 1-13. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított kalcinált alumínium-oxid por, amelynek  $d_{50}$  átlagos krisztallit átmérője 1,8  $\mu\text{m}$  és 2  $\mu\text{m}$  közé esik, névleges  $d_{90}/d_{10}$  aránya körülbelül 4, szilícium-dioxid-tartalma 550-700 ppm és nátriumtartalma  $\text{Na}_2\text{O}$ -ban kifejezve 0,2-0,5 tömeg%.

15. Az 1-14. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított kalcinált alumínium-oxid por, amelynek  $d_{50}$  átlagos krisztallit átmérője 1  $\mu\text{m}$  és 1,2  $\mu\text{m}$  közé esik, névleges  $d_{90}/d_{10}$  aránya körülbelül 3, szilícium-dioxid-tartalma 750-1000 ppm és nátriumtartalma  $\text{Na}_2\text{O}$ -ban kifejezve 0,2-0,5 tömeg%.

16. Eljárás őrlő eszköz és őrlőttest előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a 13-15. igénypontok bármelyike szerinti alumíniumport alkalmazzuk.

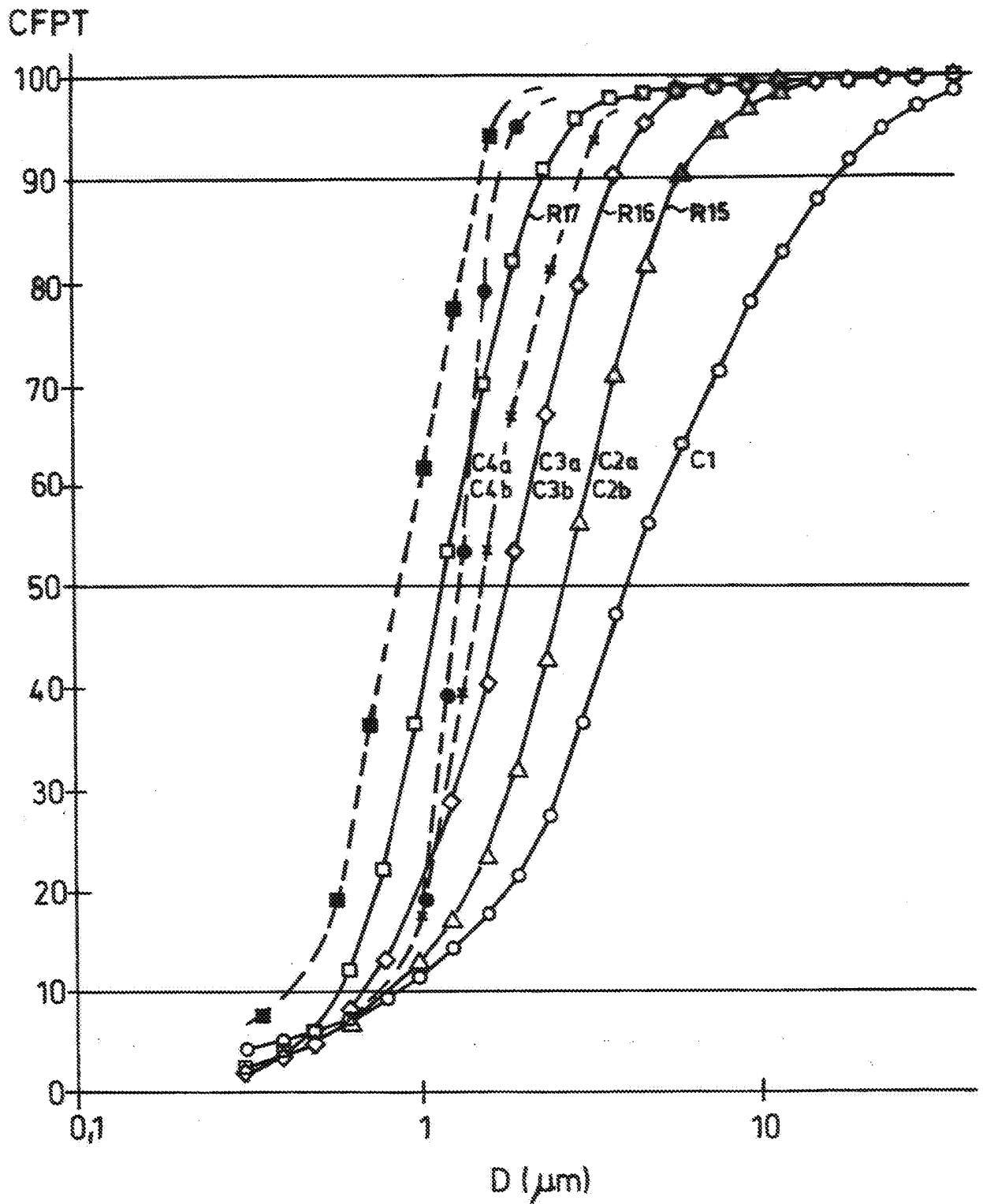
A meghatalmazott:

DANUBIA

*Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.*

  
*Szimonné Backhausz Beáta*  
*szabadalmi ügyvivő*





1. ábra