



003053056

*На правах рукописи*

**Смирнова Мария Александровна**

## **ФИЗИКОХИМИЯ АКТИВИРОВАНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

02.00.01 – неорганическая химия

02.00.04 – физическая химия

### **АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иваново – 2007

Работа выполнена на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук, доцент      **Косенко Надежда Федоровна**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор      **Козловский Евгений Викторович**

доктор технических наук, профессор      **Сулименко Лев Михайлович**

**Ведущая организация:**

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск)

Защита состоится «5» марта 2007 г. в 10 часов  
на заседании диссертационного совета К 212.063.01 при ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу:  
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д.7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу:  
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д.10

Автореферат разослан «31» января 2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Егорова Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы:** Оксид алюминия обладает высокой термической, механической и химической устойчивостью, что является причиной его широко-го использования в прикладных целях. Материалы на основе оксида алюминия применяют в химической, металлургической, энергетической и других отраслях промышленности.  $Al_2O_3$  обладает высокой технологичностью, позволяющей изготавливать на его основе разнообразные изделия. При получении корундовых изделий важнейшей целью является формирование однородной структуры, обладающей необходимым комплексом свойств. Обычно технология корундовых изделий включает обжиг при температурах 1650-1750°C; применение фосфорной кислоты или фосфатных связующих позволяет получать материалы с температурой спекания до 1400°C. Однако в известных корундовых фосфатных материалах содержится большое количество оксида фосфора - около 5%, это приводит к ограничению их применения в качестве элементов футеровки некоторых видов агрегатов. В связи с вышеизложенным получение материалов на основе модифицированного и активированного корунда с пониженной температурой спекания и низким содержанием  $P_2O_5$  становится актуальным.

**Цель работы:** изучить влияние химической и механической активации оксида алюминия в жидкой дисперсионной среде на свойства модифицированного корунда.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- исследование влияния механической обработки  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  в водно-фосфатной среде на свойства оксидов;
- изучение кинетики связывания кислотных добавок  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ;
- определение кинетических параметров процесса десорбции кислотных добавок с поверхности оксида алюминия (на примере  $MoO_3$ );
- выбор оптимальной схемы активирования  $Al_2O_3$  для получения материалов;
- подбор составов материалов на основе активированного корунда и определение их физико-химических характеристик.

**Научная новизна работы:**

1. Изучено влияние механической обработки в различных типах активаторов на свойства алюмооксидных материалов.
2. Исследован процесс связывания фосфорного ангидрида и нерастворимых кислотных добавок ( $MoO_3$ ,  $H_2MoO_4$ ,  $WO_3$ ,  $H_2WO_4$ ) оксидом алюминия в процессе механохимической обработки. Рассмотрены схемы активирования, отличающиеся порядком введения компонентов: двухстадийные с поочередным введением кислотных агентов и одностадийная активация с одновременным вводом добавок. Определены константы скорости механосорбции и десорбции добавок.
3. Установлено, что введение нерастворимой кислотной добавки приводит к увеличению прочности корундовых материалов в 1,3–2 раза, снижению теплопроводности на 7–10 % и уменьшению температуры обжига до 1300 °C (Патент РФ №2231506).
4. Предложен новый способ определения содержания  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $Al_2O_3$  в глиноземистых материалах (Патент РФ № 2264611), позволяющий повысить точность установления фазового состава материалов.

### **Практическое значение выполненных исследований:**

1. Предложена методика модифицирования и активирования оксида алюминия кислотными добавками.
2. Разработан способ определения содержания  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в материалах, содержащих оксид алюминия в значительном количестве.
3. Получены композиции на основе активированного и модифицированного корунда, которые прошли полупромышленное испытание на заводе «Поликор» (г. Кинешма). Даны рекомендации по комплексному активированию и модифицированию корунда для использования его в качестве футеровочного материала.

**Апробация работы:** Результаты работы доложены на Международной научной конференции «Теоретические и экспериментальные основы создания высокоэффективных химико-технологических процессов и оборудования» (Плес, 2001); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); международной научной конференции «Энерго-ресурсосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные производства» (Иваново, 2004); X Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические технологии» (Волгоград, 2004); Международной научно-технической конференции «Наука и образование–2006» (Мурманск, 2006); IV Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация» (Иваново, 2006); IV Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006); IV Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2006).

**Публикации:** По теме работы опубликовано 29 печатных работ, в том числе 8 статей, 18 тезисов, получено 3 патента.

**Структура и объем работы:** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов по работе, списка литературы, включающей 187 наименований и приложения. Работа изложена на 188 страницах, содержит 62 рисунка и 33 таблицы.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

*Во введении* определены цели и задачи, изложена актуальность, научная новизна и практическая значимость результатов диссертационной работы.

*В первой главе* представлен обзор литературы. Дана сравнительная характеристика оксидов алюминия и кремния, их полиморфные модификации и материалы на их основе. Существенное место занимают вопросы механоактивирования твердых тел в различных средах. Рассмотрены общие сведения о корундовых материалах, областях применения, свойствах, способах получения. Особое внимание уделено способам снижения температуры спекания; активированию корунда. Проведен анализ модифицирующих добавок кислотной природы.

*Во второй главе* приведены сведения об исходных материалах и характеристике применяемого оборудования. Выбраны методики обработки оксидов алюминия и кремния в мельницах с различной энергонапряженностью (шаровая, вибрационная, планетарная) и модифицирования поверхности зерен кислотными добавками. Указаны физико-химические методы исследования изучаемых объектов (рентгенофлуоресцентный спектральный анализ, петрографический, седи-

ментационный, рентгенофазовый, термический, ИК-спектроскопический анализ) и стандартные методики определения свойств материалов.

В третьей главе описаны результаты исследования. В процессе механического воздействия на кристаллы оксида алюминия их размеры и форма изменяются, что подтверждено седиментационными и микроскопическими наблюдениями. Требуется значительная длительность активирования для заметного накопления дефектов и деструкции зерен: в шаровой мельнице – не менее 2–4 ч, в вибрационной – более 15 мин. Сначала частицы корунда приобретают остроугольную форму. При дальнейшей обработке наблюдается сглаживание очертаний зерен, появление затемненных зон, проявление блочной структуры. Вместе с тем существенного изменения степени дисперсности  $Al_2O_3$  не наблюдается. При обработке материала в планетарной мельнице зерна  $Al_2O_3$  в течение короткого промежутка времени приобретают округлую форму, происходит некоторое увеличение удельной поверхности, проявляется агрегирование частиц, наблюдается очень сильная поверхностная дефектность кристаллов.

Известно, что механоактивация способствует протеканию полиморфных превращений. Для оценки степени перехода низкотемпературной  $\gamma$ -формы в  $\alpha$ - $Al_2O_3$  использовали значения истинной плотности, определенные пикнометрическим методом. С увеличением времени обработки во всех рассматриваемых агрегатах происходит возрастание плотности глинозема марки АОА ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ). Наиболее быстрое увеличение плотности происходит при обработке материала в среде сухого воздуха; поверхностные слои аморфизируются в большей степени, нарушается структура в более глубоких слоях. В водной среде процесс разрушения кристаллической решетки протекает ступенчато, наблюдается эффект Ребиндера. В жидкости кристаллическая структура твердых тел нарушается в меньшей степени, чем в сухой среде, поскольку происходит интенсивная теплоотдача поглощенного тепла. Согласно расчетным данным,  $\alpha$ - $Al_2O_3$  образуется во всех исследуемых средах. Появление новой фазы подтверждено также данными рентгенофазового анализа. Максимальный выход  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (26 %) соответствует активации в сухой воздушной среде в планетарной мельнице (60 мин).

Аналогичные данные получены при активации кварца и его частичном переходе в менее плотные формы. Наибольшее уменьшение плотности наблюдается при обработке материала в среде сухого воздуха: 4,5% в течение 60 мин в планетарной мельнице. На дифрактограммах к линиям кварца, добавляются рефлексы характерные для кристобалита ( $d=0,283; 0,248; 0,192; 0,153$  нм). Данная информация дополнительно подтверждается методом ИК-спектроскопии, в спектрах появляющиеся полосы при 490; 622; 795;  $1200\text{см}^{-1}$ , соответствующие именно кристобалиту.

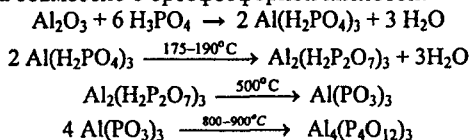
При постоянной длительности механического воздействия на  $Al_2O_3$  количество  $\alpha$ -фазы увеличивается с возрастанием энергонапряженности активатора  $E$ :

$$m_{\alpha} = KE^n, \quad (1)$$

где  $n$  – показатель, характеризующий степень восприятия  $E$  материалом.

Количество рентгеноаморфной фазы, оцененное методом гармонического анализа формы рентгеновской линии, достигает 50-70 % при удельной поверхности порошков  $5120\text{--}10860$  м<sup>2</sup>/кг. Значительное содержание рентгеноаморфной фа-

зы не позволяет определять состав активированного материала с помощью рентгенофазового анализа, поэтому была применена усовершенствованная нами методика ИК-спектроскопического анализа. Метод основан на предварительном переводе оксида алюминия, содержащегося в глиноземистом материале, в циклотетрафосфат алюминия  $[Al(PO_3)_3(A)]$  в процессе термообработки при 900-1000 °С исходного порошка совместно с ортофосфорной кислотой.



ИК-спектр циклотетрафосфата алюминия (ЦТФ) представляет совокупность хорошо разрешенных узких полос высокой интенсивности (рис.1 кривая3).

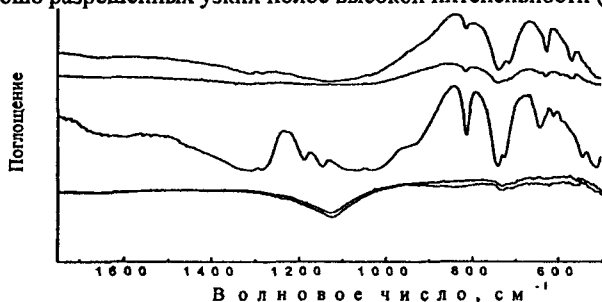


Рис. 1 ИК-спектры:  
 1 -  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ;  
 2 -  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ;  
 3 - ЦТФ Al;  
 4 -  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , переведенный в ЦТФ Al;  
 5 -  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , переведенный в ЦТФ Al

По пропусканию ИК-лучей при наиболее характерных волновых числах построен калибровочный график, позволяющий определить по нему содержание  $\alpha$ - и  $\gamma$ - фаз. Результаты определения модификаций представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п	Результаты анализа глиноземистых материалов				Относительная точность определения, %
	Содержание фаз в материале, %				
	введено		определено по калибровочному графику		
	$\alpha$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\alpha$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$	
1	1,0	99,0	0,9	99,1	10,0
2	50,0	50,0	49,8	50,2	0,4
3	99,0	1,0	98,8	1,2	0,2

Предварительная механохимическая активация глиноземистых компонентов оказывает сильное влияние на ИК-спектр поглощения. В процессе обработки в мельницах поглощение значительно уменьшается, постепенно приближаясь к спектру ЦТФ на основе  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает частичный переход  $\gamma$ - $Al_2O_3$  в  $\alpha$ - $Al_2O_3$  в процессе активации глинозема.

Оксид алюминия в обычных условиях не взаимодействует с ортофосфорной кислотой. Для повышения его активности использовали механохимическую обработку в мельнице с той целью, чтобы связывание фосфат-ионов с оксидом алюминия началось уже в процессе подготовки исходных материалов. Под связыванием  $P_2O_5$  подразумевается суммарное внедрение фосфорного ангидрида в

структуру зерен оксида алюминия как за счет химического взаимодействия, так и путем механической имплантации. Количество образующихся фосфатов алюминия очень невелико; кроме того, они находятся в рентгеноаморфном состоянии, что затрудняет их строгую идентификацию. При последующем термическом воздействии на обработанный таким образом  $Al_2O_3$  адсорбционно-механические связи замещаются химическими, что приводит к ускорению твердофазных процессов с его участием.

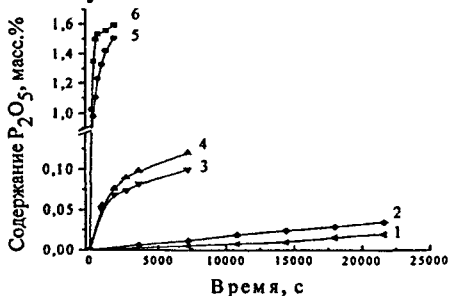


Рис.2 Влияние длительности механохимической обработки на количество усвоенного  $P_2O_5$   $\alpha-Al_2O_3$  (1, 3, 5) и  $\gamma-Al_2O_3$  (2, 4, 6) в: шаровой (1, 2), вибрационной (3, 4), планетарной мельнице (5, 6)

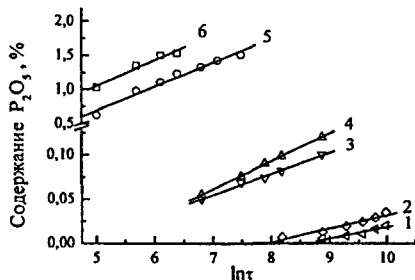


Рис.3 Кинетические зависимости для: шаровой (1, 2), вибрационной (3, 4) и планетарной (5, 6) мельниц. 1, 3, 5 —  $\alpha-Al_2O_3$ ; 2, 4, 6 —  $\gamma-Al_2O_3$

Реакционная способность твердого тела не увеличивается непрерывно с ростом времени обработки. Кривые «содержание  $P_2O_5$ –время» стремятся к общему предельному значению функции для  $\gamma$ - и  $\alpha-Al_2O_3$ . Градиент массы связанного  $P_2O_5$  обратно пропорционален времени механохимической обработки:

$$\frac{dm_{P_2O_5}}{dt} = K'/\tau, \text{ или } m_{P_2O_5} = K' \ln \tau \quad (2)$$

где  $m_{P_2O_5}$  — масса усвоенного  $P_2O_5$ , %;  $\tau$  — время механоактивации, с;  $K'$  — константа скорости процесса.

Приведенное уравнение аналогично уравнению Таммана для диффузионных моделей твердофазных процессов ( $x=K \ln \tau + c$ , где  $x$  — толщина слоя продукта реакции,  $c$  — константа интегрирования), поэтому можно предположить, что скорость определяющей стадией является диффузия фосфатного компонента в среде глиноземистого носителя. Это подтверждается прямолинейностью зависимостей в координатах  $m_{P_2O_5} - \ln \tau$  (рис.3). Кажущиеся константы скорости связывания  $P_2O_5$  рассчитаны как тангенсы угла наклона полученных прямых (табл.2).

Таблица 2

Кажущиеся константы скорости активированного связывания  $P_2O_5$  ( $K'$ ) различными формами оксида алюминия

Вид активатора	Константа скорости $K'$	
	для $\gamma-Al_2O_3$	для $\alpha-Al_2O_3$
Шаровая мельница	$0,016 \pm 0,002$	$0,013 \pm 0,003$
Вибрационная мельница	$0,029 \pm 0,001$	$0,023 \pm 0,001$
Планетарная мельница	$0,38 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,02$

С повышением плотности упаковки кристаллической решетки замедляется процесс ее деформирования, а значит, и внедрения модифицирующих добавок, на основании чего полагаем, что  $K' = K / \rho$ , где  $\rho$  – истинная плотность  $Al_2O_3$ . Тогда получим следующую эмпирическую корреляцию:

$$m_{P_2O_5} = \frac{K}{\rho} \ln \tau \quad (3)$$

Кажущаяся константа скорости внедрения  $P_2O_5$  ( $K$ ) не зависит от формы взятого  $Al_2O_3$  (табл.3), что подтверждает правильность сделанных ранее предположений.

Таблица 3

Кажущиеся константы скорости активированного связывания  $P_2O_5$  ( $K$ ) оксидом алюминия в различных активаторах

Вид активатора	K		K <sub>ср</sub> для $Al_2O_3$
	для $\gamma-Al_2O_3$	для $\alpha-Al_2O_3$	
Шаровая мельница	$59 \pm 8$	$52 \pm 12$	$56 \pm 15$
Вибрационная мельница	$106 \pm 4$	$92 \pm 4$	$99 \pm 14$
Планетарная мельница	$1390 \pm 200$	$1400 \pm 80$	$1400 \pm 150$

Установленная прямолинейная зависимость константы скорости связывания  $P_2O_5$  от величины энергонапряженности активатора  $E$  в логарифмических координатах позволяет предложить эмпирическое уравнение:

$$K = kE^n \quad (4)$$

Откуда

$$m_{P_2O_5} = k \frac{E^n \ln \tau}{\rho} \quad (5)$$

где  $k$  – константа, учитывающая природу активируемого и внедряемого вещества, степень дисперсности и другие условия проведения эксперимента;  $n$  – коэффициент восприятия данным материалом механической нагрузки в процессе обработки. Константы  $k$  и  $n$ , определенные графически, составляют:  $15 \pm 10$  и  $0,74 \pm 0,13$  соответственно.

Для подтверждения основных закономерностей, полученных выше, был исследован процесс усвоения  $P_2O_5$  активированными формами кремнезема: аморфным кремнеземом и кварцевым стеклом. Количество внедренного фосфата и скорость его усвоения являются наибольшими для аморфного кремнезема, так как он состоит из чрезвычайно малых частиц или пористых агрегатов, которые обладают большой адсорбционной и реакционной способностью. Кварцевое стекло состоит из плотных, прочных монокристаллических частиц, поэтому его активность существенно ниже. Константы скорости усвоения  $P_2O_5$  рассчитаны аналогично системе оксида алюминия. Величины  $k$  и  $n$  равны 20,3 и 0,42 соответственно. Зависимости  $\lg K' - \lg E$  имеют практически одинаковые тангенсы угла наклона прямых, характеризующие коэффициент  $n$ : 0,41 для аморфного кремнезема и 0,42 для кварцевого стекла. Таким образом, характер активируемого вещества оказывает влияние именно на значение константы активирования. Большая величина  $n$  для  $Al_2O_3$  ( $n=0,74$ ) по сравнению с  $SiO_2$  ( $n=0,42$ ) подтверждает более высокую эффективность активации материалов с повышенной твердостью.



Рассмотрены различные схемы механохимической активации оксида алюминия в присутствии двух кислотных добавок: ортофосфорной кислоты (ОФК) и нерастворимых кислотных добавок (НКД) (рис.4):

1. двухстадийная активация:  $(Al_2O_3 + НКД) + H_3PO_4$ ;
2. двухстадийная активация:  $(Al_2O_3 + H_3PO_4) + НКД$ ;
3. одностадийная активация:  $Al_2O_3 + НКД + H_3PO_4$ .

Схема 1: двухстадийная активация:  $(Al_2O_3 + НКД) + H_3PO_4$

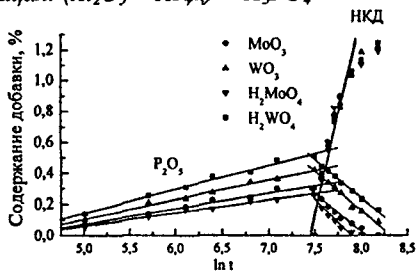
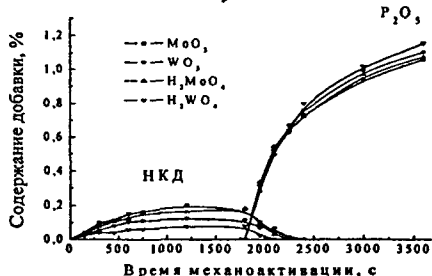


Схема 2: двухстадийная активация:  $(Al_2O_3 + H_3PO_4) + НКД$

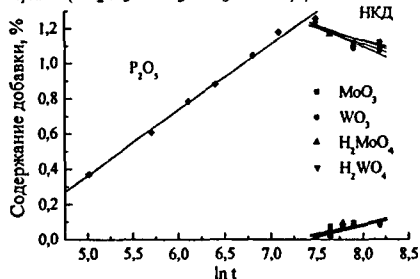
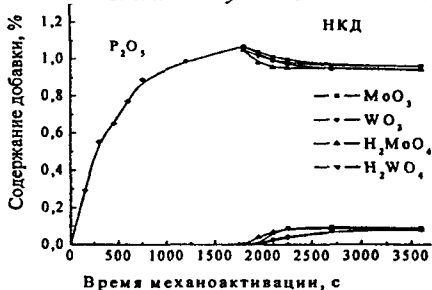


Схема 3: одностадийная активация:  $Al_2O_3 + НКД + H_3PO_4$

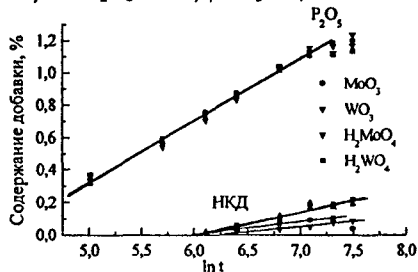
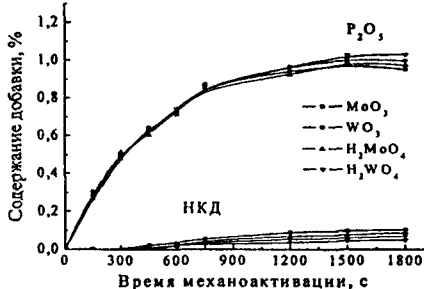


Рис.4 Влияние длительности обработки корунда на количество усвоенных добавок

Рис. 5 Кинетические зависимости для корунда

Как было установлено экспериментально (рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопия), кислотные добавки в условиях исследования не образуют химических соединений с глиноземистой матрицей, поэтому предполагаем сорбцион-

ное закрепление кислотных добавок. Последние задерживаются в поверхностных слоях с нарушенной структурой, в межзеренных промежутках агрегатов частиц и т.п. Фосфатный компонент внедряется в пустоты аморфизованных слоев  $Al_2O_3$ , что подтверждается наличием зависимости константы скорости связывания  $P_2O_5$  от плотности оксида алюминия, которая рассмотрена ранее.

Твердые кислотные добавки проникают менее глубоко по сравнению с  $P_2O_5$ , поэтому они быстрее удаляются в процессе механообработки. Поскольку размеры молибденкислородных и вольфрамкислородных тетраэдров близки, возможности их закрепления примерно одинаковы. Фосфаты алюминия являются более прочными соединениями по сравнению с молибдатами и вольфраматами, поэтому НКД в значительной степени вытесняются фосфорным ангидридом. Однако частично НКД задерживаются вплоть до высоких температур.

Кинетика связывания НКД так же, как и  $P_2O_5$ , лимитируется процессом диффузии:

$$dm / dt = K / \tau, \text{ или } m = K \ln \tau, \quad (6)$$

где  $m$  – масса внедренной НКД,  $\tau$  – время активации,  $K$  – константа скорости.

В координатах  $m - \ln \tau$  получили прямые зависимости для всех видов изученных кислотных добавок (рис. 5).

Величины кажущихся констант скорости зависят от природы входящей добавки и от вида используемой алюмооксидной матрицы ( $\gamma$ -,  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ). Величины  $K$  возрастают в ряду используемых добавок:  $H_2WO_4$ - $WO_3$ - $H_2MoO_4$ - $MoO_3$  (табл.4).

Таблица 4

Кажущиеся константы скорости активированного связывания  $P_2O_5$  и НКД

Вид процесса	K для процесса			
	Вид добавки			
	$MoO_3$	$H_2MoO_4$	$WO_3$	$H_2WO_4$
<i>Схема 1: двухстадийная активация: <math>(Al_2O_3 + НКД) + H_3PO_4</math></i>				
связывания НКД	0,06 / 0,15	0,05 / 0,13	0,06 / 0,10	0,03 / 0,08
удаления НКД	0,05 / 0,14	0,05 / 0,15	0,06 / 0,10	0,02 / 0,08
связывания $P_2O_5$	0,28 / 0,37	0,26 / 0,38	0,30 / 0,37	0,24 / 0,38
<i>Схема 2: двухстадийная активация: <math>(Al_2O_3 + H_3PO_4) + НКД</math></i>				
связывания $P_2O_5$	0,32 / 0,37			
удаления $P_2O_5$	0,15 / 0,24	0,16 / 0,28	0,12 / 0,24	0,12 / 0,30
связывания НКД	0,06 / 0,22	0,03 / 0,23	0,04 / 0,20	0,04 / 0,22
<i>Схема 3: одностадийная активация: <math>Al_2O_3 + НКД + H_3PO_4</math></i>				
связывания НКД	0,05 / 0,15	0,03 / 0,14	0,04 / 0,08	0,02 / 0,07
связывания $P_2O_5$	0,32 / 0,38	0,32 / 0,38	0,31 / 0,38	0,33 / 0,39

\* В числителе приведены данные для  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , а в знаменателе – для  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

Все НКД более активно внедряются в поверхностные слои  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , которые при механической обработке подвергаются большей деформации и аморфизации по сравнению с устойчивым корундом. Однако, в отличие от процесса связывания  $P_2O_5$ , корреляции кажущихся констант скорости с плотностью глиноземистого носителя не обнаружено. По-видимому, это связано с усвоением  $P_2O_5$  как растворимого модификатора из водно-фосфатного раствора, что позволяет в боль-

шей степени достичь равновесия по сравнению с НКД. Исследование кинетики активированного связывания оксидом алюминия кислотных добавок позволяет выбрать оптимальные условия введения добавок для получения материалов и изделий на их основе.

Была поставлена задача оценить прочность связывания нерастворимых кислотных добавок с оксидом алюминия путем изучения кинетики десорбции нерастворимых кислотных добавок из активированного корунда на примере  $\text{MoO}_3$ . С увеличением времени активации процесс удаления добавки замедляется, это может свидетельствовать о более глубоком проникновении добавки в разрыхленные поверхностные слои корунда и хемосорбционном связывании НКД. С ростом времени механической обработки значения эффективной энергии активации увеличиваются (от 12 до 59 кДж/моль), что свидетельствует о более прочном связывании кислотной добавки с корундом, причем наибольший прирост  $E_{\text{акт}}$  (31 кДж/моль) приходится на переход от материала, полученного простым смешением компонентов, к минимально активированной смеси. Величины 43–59 кДж/моль для активируемого материала соответствуют хемосорбционному связыванию  $\text{MoO}_3$  с корундом.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о частичном переходе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в неравновесную  $\kappa$ -форму в процессе механоактивации в присутствии  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ : появляются линии невысокой интенсивности ( $d=0,327; 0,188; 0,128; 0,0984\text{--}0,080$ ). Кроме того, линии со значениями  $d$ , близкими для  $\alpha$ - и  $\kappa$ -форм, образуют дублеты (0,240–0,236) или наблюдаются их уширение из-за их близкого расположения. В отсутствие НКД  $\kappa$ -фаза не обнаружена. На основании этих фактов можно предположить, что хемосорбционное закрепление НКД на поверхности корунда связано с появлением  $\kappa$ -формы, то есть образуются соединения типа  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3[\text{MoO}_3]_{\text{алс}}$  или  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3[\text{WO}_3]_{\text{алс}}$ . При нагревании корунда, легированного добавками, неустойчивая  $\kappa$ -форма переходит в стабильный корунд, и адсорбционные соединения разлагаются. Рентгенофазовый анализ показал, что в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$  в условиях эксперимента не происходит образования новых химических соединений между компонентами смесей.

В дальнейшем были исследованы свойства материалов на основе корунда и кислотных добавок. Компоненты исходной смеси подвергали обработке в водно-фосфатной среде в шаровой мельнице. При активировании корунда происходит внедрение добавок в поверхностный слой, причем устанавливается определенное равновесие между фиксируемыми и вымываемыми частицами растворимого  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Твердые кислотные добавки в процессе совместной обработки в мельнице достигают определенных размеров, соразмерных с величинами дефектов, задерживаются в них, поддерживая тем самым активированное состояние  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе обжига. С повышением температуры добавки постепенно удаляются. При этом уже сформированные и формирующиеся межчастичные контакты, обеспечивающие прочность конгломерата, практически не разрушаются в связи с небольшой толщиной аморфизованного слоя при мокром способе активации. При пористости 30–35 % прочность достигает 50 МПа и выше. Мокрый способ активирования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет получить материалы с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  до 1%. Избыточное количество кислоты отделяется при фильтрации суспензии.

Для получения величины пористости до 24% (ГОСТ 24704-94) подобрана шихта из корундового порошка и шлифзерна. Наименьшая пористость (~26%) и максимальная прочность (~55МПа) наблюдается при вводе шлифзерна в количестве 50%. При добавлении НКД происходит дополнительный прирост прочности (на 40–60 %) и заметное снижение пористости (до 19–24 %) (рис.6).

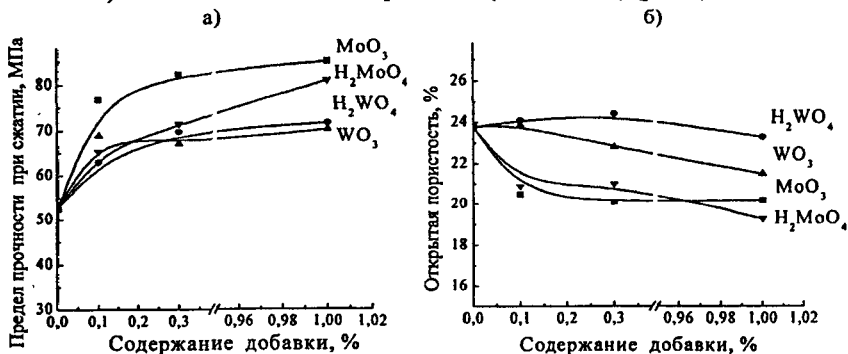
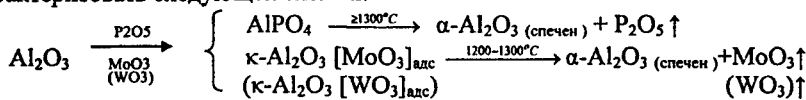


Рис.6 Влияние вида и количества НКД на прочность (а) и пористость (б) образцов

Максимальный эффект можно получить при вводе 0,1–0,3 % MoO<sub>3</sub>. Слабая зависимость показателей от содержания добавки свидетельствует об хемосорбционном механизме их действия. Возможно и дополнительное физическое удержание и некоего количества добавки в аморфизованном слое Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, формирование прочного спеченного корунда можно охарактеризовать следующей схемой:



Проведенное исследование позволяет рекомендовать оптимальные способы активирования и модифицирования корунда для получения плотных огнеупорных материалов при температуре обжига 1300 °С (табл.5).

Таблица 5

Способы приготовления плотных огнеупорных материалов и их свойства

Способ обработки	Вид кислотной добавки	Предел прочности при сжатии, МПа	Открытая пористость, %	Термостойкость, циклы	ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>
Простое смешение	ОФК	46 ± 1	24,7 ± 0,5	2	8,2
	ОФК	52 ± 2	23,2 ± 0,5	58	8,3
Одностадийная активация	ОФК+MoO <sub>3</sub> (1%)	85 ± 2	20,2 ± 0,4	74	8,3
	ОФК+H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (1%)	81 ± 2	19,3 ± 0,3	82	8,1

Для получения легковесного корундового материала (пористость не ниже 45%) использовали метод выгорающих добавок. В данном случае модифицирование зерен корунда также положительно влияет на свойства материалов, наблюдается повышение пористости на 2–6 % и прочности в 1,4–2,1 раза (табл.6).

Таблица 6

Влияние вида активатора и содержания  $\text{MoO}_3$  на свойства материала

Количество $\text{MoO}_3$ , %	Предел прочности при сжатии, МПа	Открытая пористость, %	Объемная масса, $\text{кг/м}^3$
0	$13 \pm 1 / 24 \pm 1$	$42,6 \pm 0,5 / 45,3 \pm 0,4$	$2120 \pm 40 / 1870 \pm 50$
0,1	$40 \pm 1 / 48 \pm 1$	$48,7 \pm 0,5 / 45,8 \pm 0,6$	$1860 \pm 50 / 1840 \pm 50$
0,3	$38 \pm 1 / 42 \pm 1$	$51,3 \pm 0,6 / 48,6 \pm 0,5$	$1830 \pm 30 / 1820 \pm 50$
1	$37 \pm 1 / 40 \pm 1$	$50,1 \pm 0,4 / 51,4 \pm 0,5$	$1850 \pm 20 / 1810 \pm 50$

\* В числителе приведены данные для материалов, активированных в планетарной (5 мин), в знаменателе – в шаровой мельнице (4 ч).

Для активирования процесса спекания достаточно введения 0,1 % добавки, эффективность влияния добавок уменьшается в ряду:  $\text{MoO}_3$ - $\text{WO}_3$ - $\text{H}_2\text{MoO}_4$ - $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Путем ввода НКД удалось снизить теплопроводность огнеупора на 7–10%. В табл.7 приведены свойства пористых материалов оптимальных составов.

Таблица 7

## Способы приготовления пористых огнеупорных материалов и их свойства.

Температура обжига 1300 °С

Способ обработки	Вид кислотной добавки	Предел прочности при сжатии, МПа	Открытая пористость, %	Объемная масса, $\text{кг/м}^3$	Теплопроводность, Вт/(м·К)	КТР $10^6$ , $\text{K}^{-1}$
Простое смешение	ОФК	$18 \pm 2$	$46,1 \pm 0,5$	1840	-	8,2
Одностадийная активация	ОФК	$24 \pm 2$	$45,5 \pm 0,5$	1870	0,84	8,2
	ОФК+ $\text{MoO}_3$ (1%)	$40 \pm 1$	$51,4 \pm 0,5$	1810	0,66	8,4
	ОФК+ $\text{H}_2\text{MoO}_4$ (1%)	$52 \pm 3$	$49,3 \pm 0,2$	1890	0,70	8,2

Были разработаны составы корундового мертеля и корундовой бетонной смеси с целью утилизации фильтрата фосфорной кислоты, полученного в ходе активации оксида алюминия.

**Основные результаты работы:**

1. Физико-химическими методами исследован процесс активирования различных модификаций оксидов алюминия и кремния с помощью механохимической обработки в аппаратах с разной энергонапряженностью.
2. Установлено, что в процессе активации протекает полиморфное превращение  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и кварца в кристобалит. С увеличением времени активации содержание высокотемпературной формы повышается. Сопоставлены данные, полученные в условиях сухого и влажного воздуха, в водной среде.
3. Разработан ИК-спектроскопический способ определения модификаций  $\alpha$ - и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в материалах на основе оксида алюминия, предполагающий предварительный перевод форм  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в циклотетрафосфат алюминия. Предложенный метод позволяет повысить точность установления фазового состава материалов.
4. Изучена кинетика усвоения  $\text{P}_2\text{O}_5$  различными формами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Определены константы скорости внедрения фосфат-ионов.
5. Выявлена зависимость количества внедренного  $\text{P}_2\text{O}_5$  в активированную структуру оксидов алюминия и кремния от энергонапряженности активатора.

6. Изложены принципы конкурентного модифицирования корунда различными кислотными агентами: фосфорной кислотой и нерастворимой кислотной добавкой (НКД) типа  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Предложены три схемы активированного внедрения добавок: поочередное и одновременное введение кислотных компонентов. Определены и сопоставлены константы скорости внедрения и удаления  $\text{P}_2\text{O}_5$  и НКД при использовании разных схем активирования.

7. Исследована кинетика процесса термодесорбции  $\text{MoO}_3$  с поверхности оксида алюминия после механохимической обработки. Установлено, что активация смеси значительно замедляет процесс удаления  $\text{MoO}_3$ . Рассчитаны величины кажущихся констант скорости и энергии активации процесса.

8. Выбрана оптимальная схема активирования корунда в присутствии ортофосфорной кислоты и нерастворимых кислотных добавок (совместная механоактивация всех компонентов) для получения корундовых материалов.

9. Рассмотрено влияние мокрого и сухого способа комплексного активирования корунда в присутствии кислотных добавок на технические свойства корундовых материалов. Выявлена повышенная эффективность мокрого способа активации корунда для понижения содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в материалах до 1 %.

10. Исследовано влияние НКД на свойства корундовых материалов. Эффективность влияния добавок уменьшается в ряду:  $\text{MoO}_3$ - $\text{H}_2\text{MoO}_4$ - $\text{WO}_3$ - $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Для активирования процесса спекания достаточно введения 0,1 % добавки.

11. Разработаны оптимальные условия и составы масс для плотных и пористых корундовых огнеупоров. Использование комплексного активирования позволяет снизить температуру их обжига с 1650 до 1300 °С без ухудшения характеристик. Прочность при сжатии и пористость составляют: 81-85 МПа и ~20 % для плотных материалов и 40-52 МПа и 49-52 % для пористых изделий.

12. Исследована возможность получения корундового мертеля с целью утилизации фильтрата фосфорной кислоты, получаемого в ходе механообработки корунда. Изучено влияние зернового состава и добавки глины на характеристики мертеля в широком диапазоне температур (500-1630°С). Установлен оптимальный состав мертеля для изготовления огнеупорного кладочного раствора.

13. Введение отходов, содержащих фосфорную кислоту, в состав корундовой бетонной смеси обеспечивает получение прочного материала в широком интервале температур (200-1700 °С). Ввод боксита в качестве спекающей добавки снижает пористость и повышает прочность получаемых бетонов, это позволяет его использовать при изготовлении монолитных огнеупорных футеровок.

*Основной материал диссертации изложен в следующих работах:*

1. Смирнова, М.А. Влияние энергонапряженности мельниц на связывание глинозема и кремнезема с ортофосфорной кислотой / М.А.Смирнова, В.Г.Комлев // Международ. науч. конф. «Теоретические и экспериментальные основы создания высокоэффективных химико-технологических процессов и оборудования». - Плес, 2001. - С. 73-75.

2. Смирнова, М.А. Механохимическая активация взаимодействия оксидов алюминия и кремния с ортофосфорной кислотой / М.А.Смирнова, В.Г.Комлев // Перспективные материалы. - 2000. - №2. - С. 86 - 88.

3. Пат. 2231506 Российской Федерации, МКИ<sup>6</sup> С 04 В:2В/44. Легковесный огнеупор / Комлев В.Г., Смирнова М.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель ГОУВПО ИГХТУ. - №200210623/03; заявл. 10.12.03; опубл. 27.06.2004, Бюл. №18. - с. 4.

4. Косенко, Н.Ф. Модифицирование корундовых материалов с помощью трибохимической обработки / Н.Ф.Косенко, М.А.Смирнова, Н.В.Филатова // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. - Казань, 2003. - С. 403.

5. Смирнова, М.А. Принципы конкурентного механохимического модифицирования глиноземистых материалов и их использование в производстве огнеупоров / М.А.Смирнова, Н.Ф.Косенко // Энерго-ресурсосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные производства: сб.трудов международ. науч. конф. В 2т. Т.2. Тезисы докладов.-Иваново, 2004.-С.67.

6. Смирнова, М.А. Влияние механоактивации на полиморфный состав оксида алюминия / М.А.Смирнова, Н.Ф.Косенко // Энерго-ресурсосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные производства: сб.трудов международ. науч. конф. Тезисы докладов. - Иваново, 2004. - С.66.

7. Смирнова, М.А. Конкурентное трибохимическое модифицирование оксида алюминия для получения корундовых материалов / М.А. Смирнова, Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова // X Международ. научно-техн. конф. «Научно-технологии».- Волгоград, 2004. - С.24.

8. Использование боя корундовых изделий в производстве огнеупоров / М.А.Смирнова [и др.] // Экология и пром-сть России. - 2004. - № 4. - С.12.

9. Косенко, Н.Ф. Кинетика активированного связывания  $P_2O_5$  оксидом алюминия / Н.Ф. Косенко, М.А.Смирнова // Неорганические материалы. - 2005. - Т.41, №3. - С.321-323.

10. Пат.2264611 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> G 01 N 21/35. Способы определения содержания  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $Al_2O_3$  в глиноземистых материалах / Косенко Н.Ф., Смирнова М.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель ГОУВПО ИГХТУ. - №2004118737/28; заявл. 21.06.2004; опубл. 20.11.2005, Бюл. №32. - 6 с.: ил.

11. Смирнова, М.А. Кинетика активированного связывания  $P_2O_5$  аморфным кремнеземом / М.А. Смирнова, В.Г. Комлев, Н.Ф. Косенко // Современные наукоемкие технологии. - 2005. - №3. - С. 5-8.

12. Смирнова, М.А. О влиянии механоактивации на полиморфное превращение кварца / Н.Ф. Косенко, М.А.Смирнова // Наука и образование-2006: сб. тр. Международ. научно-техн. конф. - Мурманск, 2006.

13. Смирнова, М.А. Формирование керамической структуры на основе активированного корунда / М.А. Смирнова, Н.Ф. Косенко // IV Международ. науч. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация». - Иваново, 2006. - С.228.

14. Смирнова, М.А. Получение плотных корундовых огнеупоров при пониженных температурах / М.А. Смирнова, Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко // IV Международ. науч. конф. «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». - Томск, 2006. - С.148.

15. Формирование структуры оксидных материалов с наноразмерными поверхностными слоями в процессе комплексного активирования / Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова // IV Международ. науч. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». - Кисловодск, 2006. - С. 369.

16. Решение о выдаче патента Российской Федерации от 3.07.2006. Легковесный огнеупор / Косенко Н.Ф., Смирнова М.А., Краев А.С.; заявитель ГОУВПО ИГХТУ. - № 200519749/03 (011471); заявл. 7.12.05.

17. Смирнова, М.А. Определение содержания  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $Al_2O_3$  в глиноземистых материалах методом ИК-спектроскопии / М.А.Смирнова, Н.Ф.Косенко // Огнеупоры и техническая керамика. - 2006. - №10. - С. 48-50.

5

Подписано в печать 19.01.2007. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.

Усл.-печ. л. 1,00 Уч.-изд. л. 1,03 Тираж 110 экз. Заказ 612

ГОУ ВПО Ивановский государственный  
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры  
экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7