



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

205 675

Int.Cl.³

3(51) C 01 F 7/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 01 F/ 2447 498
(31) 3358/81(22) 10.11.82
(32) 10.11.81(44) 04.01.84
(33) HU

(71) siehe (73)

(72) MATYASI, JOZSEF, DR. DIPL.-ING.; KAPTAY, GYOEGRY, DIPL.-ING.; ZSEMBERY, LASZLO, DR. DIPL.-ING.;
TOTH, JOSEF, DR.; HU;

(73) KOEKENY, BELA, DR. DIPL.-CHEM.-ING.; TOTH, MARIA, DIPL.-CHEM.-ING.; PENZES, IMRE, DIPL.-ING.; HU;

(74) MAGYAR ALUMINIUMIPARI TROESZT, BUDAPEST, HU

(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 61644/18/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKALIARMEM α -ALUMINIUMOXYD

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alkaliarmem α -Aluminiumoxyd für die Herstellung oxydkeramischer Produkte wie Elektroporzellanprodukte. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten einfachen und industriell durchführbaren Verfahrens. Das Verfahren zur Herstellung von alkaliarmem α -Aluminiumoxyd durch Aktivieren und Kalzinieren von technischem Aluminiumhydroxyd in Gegenwart eines Halogenide und Borverbindungen enthaltenden mineralisierenden Gemisches wird erfindungsgemäß in der Weise durchgeführt, daß man das Aluminiumhydroxid bei einer Temperatur von 500–600°C aktiviert, dann mit Ca^{++} -Ionen enthaltendem alkalifreiem Wasser einer Leitfähigkeit von höchstens 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ wäscht, bis sein in Na_2O ausgedrückter Alkaligehalt unter 0,15 Gew.-% gesunken ist, dem gewaschenen Aluminiumoxyd auf sein Gewicht bezogen 0,4–0,7 Gew.-% mineralisierendes Gemisch zusetzt und das Material bei 1200–1350°C kalzinert. Figur

244749 8

- 1 -

24.3.1983

C 01 F / 244 749 / 8

61 644/18

Verfahren zur Herstellung von alkaliarmem α -AluminiumoxydAnwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von alkaliarmem α -Aluminiumoxyd für keramische Zwecke aus technischem Aluminiumhydroxid. Näher betrachtet betrifft die Erfindung ein Verfahren, mit dem das für die Herstellung von oxidkeramischen Produkten, in erster Linie von Isolierkörpern für Zündkerzen und Elektroporzellanprodukten, z. B. Porzellanisolierkörpern, verwendbare α -Aluminiumoxyd aus dem mit einem basischen Verfahren, insbesondere mit einem Bayer-Verfahren oder Pyrogenverfahren hergestellten Aluminiumhydroxid von technischer Reinheit hergestellt werden kann.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Keramikindustrie verlangt für die Herstellung der erwähnten Produkte ein Aluminiumoxyd, das mindestens 98 % α -Modifikation enthält, dessen Korngröße relativ einheitlich ist, dessen Körner nicht größer als 6 μ m sind und dessen Agglomerate bei vorsichtigem Mahlen leicht in einzelne Kristalle zerfallen. Von solchem Aluminiumoxyd wird auch verlangt, daß seine lineare Schrumpfung beim Sintern unter den in der Keramikindustrie üblichen Bedingungen gleichmäßig und konstant ist, etwa 17-20 % beträgt. Eine weitere Forderung ist, daß das Aluminiumoxyd sehr rein ist, so darf der Gehalt an Na_2O nicht mehr als 0,1 Gew.-%, der Gehalt an Fe_2O_3 nicht mehr als 0,04 Gew.-% betragen.

Diesen Anforderungen genügt das durch die Kalzinierung des technischen Aluminiumhydroxids in der Großindustrie hergestellte technische Aluminiumoxyd im allgemeinen nicht, weil es zu viel Natriumoxyd enthält, sein Gehalt an α -Modifikation ist jedoch nicht ausreichend. Deshalb wird α -Aluminium-

24.3.1983

C 01 F / 244 749 / 8

61 644/18

oxyd für keramische Zwecke auf andere Weise hergestellt. So wird z. B. nach der HU-PS Nr. 158 321 Aluminium mit einer Reinheit von 99,99 % mit Ammoniumhydroxid hydrolisiert, und das erhaltene, sehr reine Aluminiumhydroxid wird bei einer hohen Temperatur gegläht. Nach der DE-PS Nr. 1 467 288 wird aus der Lösung von Aluminiumsalzen mit Ammoniumhydroxid ausgefälltes Aluminiumhydroxid nach gründlichem Waschen und Trocknen kalziniert. Diese Verfahren sind sehr kompliziert und teuer, für die Herstellung in der Industrie sind sie nicht geeignet. Es wurde also versucht, technisches Aluminiumhydroxid zu den obigen Anforderungen genügendem α -Aluminiumoxyd umzusetzen. Dazu wurden einfache, billige Industrieverfahren erarbeitet. Ein solches Verfahren beschreibt die US-PS Nr. 3 092 452, wonach dem Aluminiumhydroxid auf dessen in Na_2O ausgedrückten Natriumgehalt bezogen je Mol 1-2 Mol Borsäure zugesetzt werden und das Gemisch bei 1100-1200 °C gegläht und dann gewaschen wird. Ein ähnliches Verfahren wird in der DE-PS Nr. 809 194 beschrieben, wonach 5-7 % Diammoniumhydrogenphosphat sowie in der DE-PS Nr. 1 205 957, wonach 5-10 % Oxalsäure dem Aluminiumhydroxid vor dem Glühen zugesetzt werden. Nach der US-PS Nr. 3 106 452 wird das Aluminiumhydroxid mit Porzellan- und Tonstücken vermischt und dann bei 1200-1500 °C gegläht.

Es ist bekannt, daß dem Aluminiumhydroxid vor dem Kalzinieren Halogensalze, insbesondere Ammoniumchlorid, Ammoniumfluorid oder Aluminiumfluorid zugesetzt wird, wodurch weniger Alkalimetallverunreinigung und mehr α -Modifikation enthaltendes Aluminiumoxyd erhalten wird. (Gopienko, G. N., Zavarickaja, T. A., Cvetnue Metalli 1980, 4. 53-55) Eine ähnliche Wirkung übt auch die Borsäure aus.

Auf der Verwendung dieser sogenannten mineralisierenden Zusätze basiert das in der US-PS Nr. 3 092 453 beschriebene

244749 8 - 3 -

24.3.1983

C 01 F / 244 749/8

61 644/18

Verfahren. Dementsprechend werden dem Aluminiumhydroxid 0,25-2 Gew.-% Aluminiumfluorid und auf seinen Na_2O -Gehalt bezogen je Mol 0,1-1 Mol Borsäure zugesetzt. Dann wird das Gemisch bei etwa 900 °C kalzinieren und das erhaltene Produkt mit Wasser ausgewaschen. Das Produkt des Verfahrens enthält jedoch immer noch nicht ausreichend α -Aluminiumoxyd. Um die gewünschte Menge α -Modifikation zu erhalten, muß das Produkt erneut geglüht werden. Dabei kommt es jedoch zu einer nicht erwünschten Vergrößerung der Körner, und das Produkt wird verunreinigt. Eine ähnliche Lösung stellt auch die DE-PS Nr. 1 592 105 vor, wonach das Aluminiumhydroxid zuerst bei 300 °C erhitzt wird, während sein Wassergehalt auf 8 % sinkt, dann werden nach dem Mahlen 2 Gew.-% Borsäure und 0,5 Gew.-% Wasserstofffluorid zugesetzt und das Gemisch wird granuliert. Das Granulat wird in einem besonderen Schachtofen eine halbe Stunde lang im Gasstrom bei 1400 °C geglüht. Der Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß es komplizierte Operationen und komplizierte Geräte erfordert. Deshalb kann es praktisch in der Industrie nicht angewendet werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von alkaliarmem α -Aluminiumoxyd für keramische Zwecke, das einfach durchführbar und in der Industrie leicht realisierbar ist und dessen Produkt den anfangs erwähnten Anforderungen genügt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Kalzinieren von Aluminiumhydroxid in Gegenwart geeigneter Zusätze durchzuführen.

244749 8 - 4 -

24.3.1983

C 01 F/244 749/8

61 644/18

Erfindungsgemäß wird durch das Aktivieren und das Kalzinieren von technischem Aluminiumhydroxid in Gegenwart eines Halogenids und Borverbindungen enthaltenden mineralisierenden Gemisches das α -Aluminiumoxyd so hergestellt, daß das Aluminiumhydroxid bei einer Temperatur von 500-600 °C aktiviert, der aktivierte Stoff mit Calciumionen enthaltendem alkalifreiem Wasser mit einer Leitfähigkeit von höchstens 70 μ S/cm gewaschen, während sein in Na_2O ausgedrückter Alkaligehalt unter 0,15 Gew.-% sinkt. Dem gewaschenen Stoff wird 0,4-0,7 Gew.-% mineralisierendes Gemisch zugesetzt und bei 1200-1350 °C kalzinieren.

Weiterhin wurde gefunden, daß es hinsichtlich der Qualität des Produktes von Vorteil sein kann, wenn das mineralisierende Gemisch auch ein Calciumsalz enthält.

Man gelangte zu der Erkenntnis, daß die bekannten mineralisierenden Zusätze, in erster Linie die erwähnte vorteilhafte Wirkung der Borsäure, nur dann ausreichend zur Geltung kommen, wenn der Alkaligehalt des der Kalzinierung unterworfenen Stoffes unter einem bestimmten Schwellwert bleibt.

Dieser Wert beträgt nach unserer Berechnung in Na_2O ausgedrückt 0,15 %. Die diesen Wert überschreitende Alkaliverunreinigung wird also durch Waschen mit Wasser noch vor dem Vermischen mit den mineralisierenden Stoffen aus dem Ausgangsstoff entfernt. Nach einer weiteren Erkenntnis ist dieser Schritt jedoch nur dann erfolgreich, wenn das Aluminiumhydroxid zuvor ausreichend aktiviert wurde. Deshalb erfolgt die Aktivierung bei 500-600 °C. Weiterhin wurde erkannt, daß die Kornstruktur des Produktes in Gegenwart von Calciumionen sehr vorteilhaft ist. Es entstehen nämlich weniger kantige Kristalle, infolgedessen schrumpft die aus dem Produkt hergestellte Keramikmasse beim Sintern gleichmäßig und ohne Defor-

24.3.1983

C 01 F/244 749/8

61 644/18

mationen. Dazu reicht im allgemeinen sehr wenig Calcium, selbst der geringe Calciumgehalt des zum Waschen des aktivierten Stoffes verwendeten Wassers ist schon ausreichend. Gegebenenfalls kann so für eine größere Menge Calcium gesorgt werden, daß dem mineralisierenden Gemisch ein Calciumsalz, vorteilhaft Calciumfluorid, zugesetzt wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann als Ausgangsstoff das Produkt jedes basischen Bauxitverarbeitungsverfahrens ohne Reinigung eingesetzt werden: der Ausgangsstoff ist also Aluminiumhydroxid von technischer Reinheit. Gewöhnlich wird mit durch ein Bayer-Verfahren hergestelltem Aluminiumhydroxid gearbeitet, aber auch mit einem Pyrogenverfahren hergestelltes Aluminiumhydroxid kann eingesetzt werden. Ein Vorteil der Erfindung besteht darin, daß an den Ausgangsstoff keine besonderen Qualitätsanforderungen gestellt werden.

Das als Ausgangsstoff verwendete Aluminiumhydroxid wird bei einer Temperatur von 500-600 °C aktiviert. Für diesen Zweck kann ein beliebiger Apparat verwendet werden. Zweckmäßig wird ein Wärmebehandlungsapparat der Tonerdeindustrie, z. B. ein Drehrohrofen, eingesetzt. Die Wärmebehandlung wird zweckmäßig so lange fortgesetzt, bis der gebundene Wassergehalt des Stoffes auf 2-7 % sinkt. Deshalb wird die Wärmebehandlung vorteilhaft 10-30 Minuten lang durchgeführt.

Der aktivierte Stoff wird mit alkalifreiem Wasser gewaschen. Zum Waschen wird Calciumionen enthaltendes Wasser verwendet. Die obere Grenze des Gehaltes an Calciumionen wird dadurch festgelegt, daß die Leitfähigkeit des Wassers 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nicht überschreiten darf. Im allgemeinen wird zum Waschen 100 mg/l Ca^{2+} Ionen enthaltendes Wasser verwendet. Um die Alkaliverunreinigung wie erwünscht zu senken, müssen das Waschen und das darauffolgende Filtrieren einige Male wiederholt werden. Im

244749 8 - 6 -

24.3.1983

C 01 F/244 749/8

61 644/18

allgemeinen reicht 3-4maliges Waschen, um einen Na_2O -Gehalt unter dem Schwellwert von 0,15 % zu erzielen. In der Betriebspraxis wird so vorgegangen, daß nach dem Filtrieren von dem festen Stoff eine Probe genommen wird, die Probe getrocknet und auf zweckmäßige Weise, z. B. flammenfotometrisch, der ganze Natrongehalt bestimmt wird. Wenn sich dieser Gehalt unter dem erwähnten Schwellwert befindet, ist weiteres Waschen unnötig. Erfahrungsgemäß muß an der so eingestellten Zahl des Waschens lange nichts geändert werden.

Nach dem Waschen wird dem Aluminiumoxyd ein mineralisierendes Gemisch auf sein Gewicht bezogen in einer Menge von 0,4-0,7 % zugesetzt. Vorteilhaft werden dem Stoff 0,3-0,45 Gew.-% Borsäure und als Halogenverbindung 0,1-0,15 Gew.-% Aluminiumfluorid zugesetzt, aber es können auch andere Borverbindungen bzw. Halogenide verwendet werden. Wie schon erwähnt, ist die Gegenwart von Calcium besonders vorteilhaft. Deshalb wird von den mineralisierenden Stoffen erwünschtenfalls ein Calciumsalz, vorteilhaft 0,1-0,15 Gew.-% Calciumfluorid, dem zu kalzinierenden Stoff zugesetzt.

Der mit dem mineralisierenden Zusatz vermischte Stoff wird in einem entsprechenden Wärmebehandlungsapparat, vorteilhaft in einem Drehrohrofen, bei 1200-1350 °C kalziniert. Dieser Vorgang dauert vorteilhaft 20-30 Minuten.

Das nach dem Kalzinieren erhaltene Produkt ist ein 98 % oder mehr α -Modifikation enthaltendes Aluminiumoxyd. Die Abmessungen der einzelnen Kristalle betragen 3-6 Mikron, ihr Schrumpfen nach 2 Stunden Wärmebehandlung bei 1600 °C 18-19 %, ihr in Na_2O ausgedrückter Alkaligehalt 0,05-0,1 %. Wegen dieser Eigenschaften ist es ein ausgezeichneter Rohstoff für die Herstellung von oxydkeramischen Produkten und Elektroporzellan.

24.3.1983

C 01 F/244 749/8

61 644/18

Die vorteilhafteste Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird anhand der beigelegten Figur nachstehend beschrieben. In der Figur werden die Operationen des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. die dazu verwendeten Geräte schematisch veranschaulicht.

Das Aluminiumhydroxid wird in einen Drehrohrofen 1 geleitet. Hier wird es mit 500-600 °C heißem Gasstrom erhitzt. Die Durchlaufgeschwindigkeit des Stoffes wird so eingestellt, daß durch den Ofen 1 durchlaufend sein gebundener Wassergehalt auf 2-7 % sinkt. Der aktivierte Stoff wird in den Behälter 2 geleitet, von wo er mit dem automatischen Pulverdosierr in den Schlammbehälter 3 transportiert wird. Im Schlammbehälter 3 wird er mit Calciumionen enthaltendem, alkali-freiem Wasser mit einer Leitfähigkeit von höchstens 70 µS/cm vermischt und so eine Suspension mit einer Konzentration von 500-600 g/l daraus hergestellt. Die Suspension wird mit einer Pumpe durch den Pufferbehälter 4 in den ersten Filter 5 gedrückt, dann filtriert und durch den Filter 5 gespült. Dann wird erneut aufgeschlämmt, die Suspension wird auf den zweiten Filter 5 gedrückt, wo man wie beim ersten Filter 5 vorgeht. Diese Reihe von Operationen wird auch auf dem dritten und vierten Filter 5 fortgesetzt. Zu dem vom letzten Filter 5 entfernten festen Stoff wird das Gemisch von Borsäure-Aluminiumfluorid im Gewichtsverhältnis von 3 : 1 auf dessen Gewicht bezogen in einer Menge von 0,4 - 0,7 % zugesetzt. Dann gelangt der Stoff in den Drehrohrofen 6, wo er bei einer Temperatur von 1200-1350 °C kalziniert wird. Das kalzinierte Produkt wird in den Sammelbehälter 7 gelegt, von wo es zum Verpacken bzw. Verkaufen abtransportiert werden kann.

Aus dem Obigen ist ersichtlich, daß das erfindungsgemäße Verfahren einfach durchgeführt werden kann und keine besonderen Geräte erfordert. Erfahrungsgemäß sind die bei der Tonerde-

244749 8 - 8 -

24.3.1983

C 01 F/244 749/8

61 644/18

herstellung gebräuchlichen Einrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne damit den Schutzbereich zu beschränken.

Beispiel 1

In einen mit heißer Luft auf 600 °C geheizten, 50 m langen Drehrohrofen mit einem Durchmesser von 2 m wird technisches Aluminiumhydroxid mit einer Geschwindigkeit von 3 t/Std. eingespeist. Der Stoff wird in 25 Minuten durch den Ofen geleitet. Aktiviertes Aluminiumoxyd mit einem Glühverlust von 2 % wird erhalten.

Das aktivierte Aluminiumoxyd wird mit 110 mg/l Calciumionen enthaltendem alkalifreiem Wasser mit einer Leitfähigkeit von 60 µS/cm vermischt und so eine Suspension mit einer Konzentration von 600 g/l hergestellt. Die Suspension wird filtriert, der auf dem Filter verbliebene Stoff gewaschen. Filtrieren und Waschen werden noch dreimal wiederholt. Nach dem letzten Filtrieren wird ein 0,10 Na₂O enthaltender Stoff erhalten.

Dem nach dem Waschen erhaltenen Stoff werden auf sein Gewicht bezogen 0,3 % Borsäure und 0,1 % Aluminiumfluorid zugesetzt. Der mit den Zusätzen vermischte Stoff wird 25 Minuten bei einer Temperatur von 1200 °C geglüht.

24 47 49 8 - 9 -

24.3.1983

C 01 F/244 749/8

61 644/18

Beispiel 2

In einen auf 550 °C aufgeheizten Drehrohrofen, der dem von Beispiel 1 ähnelt, wird technisches Aluminiumhydroxid mit einer Geschwindigkeit von 2,5 t/Std. gespeist, der Stoff wird in 20 Minuten durch den Ofen geleitet. Aktiviertes Aluminiumoxyd mit einem Glühverlust von 5 % wird erhalten.

Das aktivierte Aluminiumoxyd wird wie in Beispiel 1 gewaschen, mit dem Unterschied, daß eine Suspension mit einer Konzentration von 500 g/l hergestellt wird. Der gesamte Na₂O-Gehalt des so erhaltenen gewaschenen Aluminiumoxydes beträgt 0,12 %.

Der nach dem Waschen erhaltene Stoff wird auf sein Gewicht bezogen mit 0,45 % Borsäure, 0,15 % Aluminiumfluorid und 0,10 % Calciumfluorid vermischt. Dann wird er 30 Minuten lang bei 1250 °C geglüht.

In der folgenden Tabelle werden einige charakteristische Eigenschaften des Produktes von Beispiel 1 und des Produktes nach der US-PS Nr. 3 092 453 verglichen. Es wird angemerkt, daß das Letztere zuvor 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 1100-1200 °C geglüht wurde, damit seine Eigenschaft mit denen des Produktes der erfindungsgemäßen Verfahrens verglichen werden können.

244749 8 - 10 -

24.3.1983

C 01 F/244 749/8

61 644/18

Tabelle 1

Physikalisch-chemische Eigenschaften	Produkt nach Beispiel 1	Produkt nach der US-PS Nr. 3 092 453
Al ₂ O ₃ -Gehalt %	99,8	99,05
gesamter Na ₂ O-Gehalt %	0,07	0,22
löslicher Na ₂ O-Gehalt %	0,06	0,12
α-Al ₂ O ₃ -Gehalt %	99	96
Glühverlust %	0,12	0,1
Dichte g/cm ³	3,96	3,9
Spezifische Oberfläche m ² /g	0,8	0,8
Scheinbare Dichte g/cm ³	1,8	1,7
Lineares Schrumpfen % (1600 °C, 2 Stunden)	19	24
▷ 50 μm	3-5	6-8
Durchschnittliche Agglomerat- größe μm	25-30	35-40

24.3.1983

C 01 F/244 749/8

61 644/18

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von alkaliarmem α -Aluminiumoxyd durch Aktivieren und Kalzinieren von technischem Aluminiumhydroxid in Gegenwart von Halogenide und Borverbindungen enthaltenden mineralisierenden Zusätzen, gekennzeichnet dadurch, daß man das Aluminiumhydroxid bei einer Temperatur von 500-600 °C aktiviert, dann mit Ca^{++} -Ionen enthaltendem alkalifreiem Wasser einer Leitfähigkeit von höchstens 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ wäscht, bis sein in Na_2O ausgedrückter Alkaligehalt unter 0,15 Gew.-% gesunken ist, dem gewaschenen Aluminiumoxyd auf sein Gewicht bezogen 0,4-0,7 Gew.-% mineralisierendes Gemisch zusetzt und das Material bei 1200-1350 °C kalzinieren.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Aluminiumhydroxyd 10-30 Minuten lang aktiviert wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man dem gewaschenen Aluminiumoxyd als mineralisierenden Zusatz 0,3-0,45 % Borsäure und 0,1-0,15 Gew.-% Aluminiumfluorid zusetzt.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der mineralisierende Zusatz ein Calciumsalz enthält.
5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß dem gewaschenen Aluminiumoxyd auf sein Gewicht bezogen als mineralisierender Zusatz 0,3-0,45 % Borsäure, 0,1-0,15 % Aluminiumfluorid und 0,1-0,15 % Calciumfluorid zugesetzt werden.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Kalzinieren 20-30 Minuten dauert.

244749 8

