

На правах рукописи



**Наливайко Антон Юрьевич**

**ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
СОЛЕЙ АММОНИЯ**

05.16.02 – Металлургия чёрных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

**Научный руководитель**

Лысенко Андрей Павлович  
кандидат технических наук, доцент,  
профессор кафедры Цветных металлов и  
золота НИТУ «МИСиС»

**Официальные оппоненты:**

Бричкин Вячеслав Николаевич

доктор технических наук, Федеральное  
государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Санкт-Петербургский горный  
университет», г. Санкт-Петербург,  
заведующий кафедрой Металлургии

Александров Павел Владимирович

кандидат технических наук, Общество с  
ограниченной ответственностью «БАСФ»,  
г. Москва, руководитель Отдела  
специальных химикатов для добычи нефти  
и полезных ископаемых

**Ведущая организация:**

Общество с ограниченной  
ответственностью «Институт легких  
материалов и технологий», г. Москва

Защита диссертации состоится « 30 » мая 2018 г. в 12-00 часов в аудитории К-212 на заседании Диссертационного совета Д 212.132.05 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, Москва, Крымский вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 119049, Москва, Ленинский проспект д.4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.А. Лобова



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Оксид алюминия высокой чистоты или НРА (здесь и далее – high purity alumina) является ключевым продуктом на рынке неметаллургического глинозема. Оксид алюминия высокой чистоты используется для получения специальных видов керамики, широко востребован в производстве светодиодов, применяется для изготовления полупроводников и люминофоров. Основным назначением оксида алюминия высокой чистоты является производство монокристаллического корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), который в свою очередь применяется во многих областях гражданской и военной техники. В частности, монокристаллический корунд используется в качестве иллиминаторов в авиа- и ракетостроении, применяется для изготовления химически- и температуростойких конструкционных элементов, а также используется для производства износостойких стекол.

По химическому составу оксид алюминия высокой чистоты классифицируется на три категории – НРА категорий 6N, 5N и 4N с содержанием примесей от 1 ppm до 100 ppm соответственно. Наиболее востребованным продуктом на рынке является НРА категории 4N, что связано с его относительно низкой стоимостью (в сравнении с НРА категорий 5N и 6N), а также с удовлетворительными по чистоте характеристиками продукта для большинства сфер применения, к которым относятся производство монокристаллического корунда, полупроводниковая и химическая промышленность.

На фоне растущих рынков ЛЭД-техники и портативных мобильных устройств, потребность в оксиде алюминия высокой чистоты с каждым годом возрастает. В настоящее время в Российской Федерации нет крупнотоннажного производства оксида алюминия высокой чистоты, но существует огромный кластер отечественных промышленных предприятий, использующих в своем производстве данный продукт, в том числе производители монокристаллического корунда. В связи с необходимостью снижения импортозависимости от стратегически важного для инновационной промышленности России продукта, разработка технологии получения оксида алюминия высокой чистоты является актуальной задачей.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в соответствии с тематическими планами университета на НИР по следующим проектам:

1 Соглашение о предоставлении субсидии от «23» октября 2014 г. № 14.578.21.0072 на выполнение прикладных научных исследований по теме «Разработка технологии получения  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты», выполняемых в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

2 Договор от «08» сентября 2015 г. № 7304ГУ/2015 о предоставлении гранта на выполнение научно-исследовательских работ по теме «Реализация технологии получения альфа-оксида алюминия высокой чистоты с использованием электрохимического метода окисления алюминия», выполняемых в рамках программы «УМНИК» при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.



**Цель работы** – разработка технологии получения оксида алюминия с суммарным содержанием примесей до 100 ppm электрохимическим методом в водных растворах солей аммония.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

- изучение поведения алюминиевого анода и примесных металлов в процессе анодного растворения алюминия в водных растворах солей аммония;
- исследование механизма осаждения гидроксида алюминия в водных растворах солей аммония;
- определение оптимальных параметров и режимов технологического процесса получения оксида алюминия высокой чистоты;
- создание опытно–промышленной установки получения оксида алюминия высокой чистоты, проведение укрупнённых испытаний технологии с получением экспериментальной партии оксида алюминия высокой чистоты и исследование ее характеристик;
- разработка комплекта технологической документации, необходимой для реализации технологии получения оксида алюминия высокой чистоты в промышленном масштабе.

**Методы исследований.** Работа выполнялась с использованием современных физико–химических и электрохимических методов исследования. Изучение параметров электролиза в лабораторном масштабе осуществлялось с использованием импульсного источника питания АКИП–1105 (ЗАО «ПриСТ», Тайвань), снятие поляризационных кривых осуществлялось в гальваностатическом режиме с использованием трехэлектродной электрохимической ячейки и потенциостата PARSTAT 4000 (Princeton Applied Research, США), определение эксплуатационных параметров электролиза в опытно–промышленном масштабе проводилось с использованием реверсивного выпрямителя Flex Craft 12V/300A (KraftPowercon, Швеция) и мультиметра Fluke 190–202 (Fluke Industrial, США). Исследование количественного состава вещества осуществлялись методом масс–спектрометрии с использованием масс–спектрометров JMS–01–BM2 (Jeol, Япония), 7900 ICP–MS (Agilent Technologies, Япония) и XSeries II (Thermo Scientific, США) с индуктивно связанной плазмой и приставкой для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США), качественный состав определялся методом рентгеновского фазового анализа на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation IP3600 (Thermo Fisher Scientific, США), гранулометрический состав изучался с помощью лазерного анализатора Микросайзер 201С (ВА Инсталт, Россия) и электронного микроскопа FEI Quanta 650 SEM (Thermo Fisher Scientific, США).

**Достоверность и обоснованность** полученных результатов подтверждается использованием современного профильного оборудования, значительным объемом экспериментальных данных, применением статистических методов обработки данных, а также сходимостью результатов лабораторных и опытно–промышленных испытаний.



### **Научная новизна работы:**

1 Установлена оптимальная концентрация (25 масс. %) солей аммония, обеспечивающая переход примесей алюминия в электролит в виде водорастворимых солей при его электрохимическом окислении и ускорение достижения порога коагуляции гидроксида алюминия в объеме электролита более, чем в 10 раз (с 120 ч до 9 ч).

2 Обнаружено явление депассивации электродов в процессе анодного растворения алюминия в водных растворах солей аммония при комплексном воздействии реверсивного тока и анодной плотности тока 0,06–0,10 А/см<sup>2</sup>, что способствует увеличению эффективного выхода продукта.

### **Практическая значимость работы:**

1 Разработана электрохимическая технология получения оксида алюминия высокой чистоты, включающая анодное растворение алюминия при реверсивной подаче тока с получением гидроксида алюминия, фильтрацию и промывку гидроксида алюминия, термическую обработку гидроксида алюминия с получением оксида алюминия и позволяющая получать оксид алюминия со средним размером частиц 40 – 60 мкм и суммарным содержанием примесей (Si, K, Na, Fe, Ni, Cr, Ca, Mg, Ti, Cu, Zn, Zr, Y, Mn, Ga) до 50 ppm, что соответствует НРА категории 4N.

2 Разработана и изготовлена опытно–промышленная установка получения оксида алюминия высокой чистоты, обладающая производительностью 1,57 кг НРА / сут при расходе электроэнергии 40,51 кВт / 1 кг НРА и деионизированной воды 27,5 л / 1 кг НРА. Выбросы технологических газов составляют 0,26 кг / сут. Совместно с ООО НПП ВакЭТО и ООО «СУАЛ–ПМ» на разработанной установке проведены опытно–промышленные испытания в ходе которых было получено 150 кг НРА категории 4N, пригодного для производства монокристаллического корунда и прочих сфер применения.

### **На защиту выносятся:**

- результаты экспериментальных исследований поведения алюминиевого анода и примесных металлов в процессе анодного растворения алюминия в водных растворах солей аммония;
- оптимальные параметры процессов электрохимического растворения алюминия, промывки и термической обработки гидроксида алюминия;
- установленная зависимость распределения объемных зон, образующихся в пространстве электролита при анодном растворении алюминия, от концентрации солей аммония в электролите;
- способ рафинирования электролита в процессе анодного растворения алюминия с получением гидроксида алюминия;
- предложенная опытно–промышленная установка получения оксида алюминия высокой чистоты электрохимическим методом;
- результаты проведения опытно–промышленных испытаний разработанной технологии получения оксида алюминия высокой чистоты.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: 68, 69 и 70–е дни науки студентов НИТУ «МИСиС» (Россия, Москва, 2013–2015 гг.), 11–я международная научная конференция



«Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения» (Россия, Липецк, 2014 г.), XI, XII и XIII международные научно-практические конференции «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов» (Россия, Москва, 2014–2016 гг.). Результаты работы были представлены на Всероссийском конкурсе научно-технического творчества молодежи «НТТМ–2015» (Россия, Москва, 2015 г.) с проектом «Технология получения альфа-оксида алюминия высокой чистоты» (награжден Дипломом участника конкурса в номинации «Лучший научно-исследовательский проект») и на Международном форуме студентов, магистрантов и молодых ученых Кыргызской Республики и Российской Федерации (Киргизия, Иссык-Куль, 2017 г.) с проектом «Разработка технологии получения оксида алюминия высокой чистоты на основе электрохимического метода окисления алюминия» (награжден Дипломом победителя в номинации «За лучший инновационный продукт» по направлению «Рациональное природопользование»).

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 3, в сборниках тезисах докладов научных конференций – 7, получено 4 патента и 2 ноу-хау. Всего – 16 научных работ.

**Личный вклад автора** заключается в организации и проведении лабораторных, укрупненных и опытно-промышленных испытаний. Автор принимал ключевую роль в разработке и изготовлении опытно-экспериментальной установки, а также в обработке, интерпретации и обобщении экспериментальных данных. Диссертация является законченной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 108 библиографических источников, и содержит 144 страницы машинописного текста, включая 62 рисунка, 11 таблиц, 8 приложений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором приведены общие сведения о состоянии мирового рынка оксида алюминия высокой чистоты, а также рассмотрены современные способы его производства.

В промышленном производстве оксид алюминия получают путем переработки минерального сырья. Основными способами переработки минерального сырья с получением оксида алюминия являются классические технологии получения глинозема для нужд металлургической промышленности, к которым относятся щелочные, кислотные и термические. Производство оксида алюминия высокой чистоты с использованием классических технологий производства глинозема связано с модернизацией существующих технологических стадий и внедрением дополнительных операций очистки продукта, что требует существенных капитальных и эксплуатационных затрат и негативно сказывается



на конечной стоимости оксида алюминия высокой чистоты. В настоящее время для получения оксида алюминия высокой чистоты используются гидротермальный, алкоголятный и электрохимический методы, которые основаны на окислении металлического алюминия.

Алкоголятная технология заключается в растворении алюминия в изопропиловом спирте с получением металлоорганического соединения, которое затем подвергают дистилляции и гидролизу с образованием гидроксида алюминия, после чего гидроксид алюминия подвергают дальнейшей термообработке с получением оксида алюминия. За счет наличия в технологической схеме нескольких стадий очистки исходного сырья данный метод позволяет получать НРА категории 5N. Однако данный метод использует в качестве исходных материалов высокотоксичные химические реагенты, отравляющие окружающую среду и представляющие опасность для здоровья и жизни человека. Гидротермальный метод заключается в окислении металлического порошка алюминия водой под воздействием температур (200–400 °C) в реакторе высокого давления (20–40 МПа) с последующей термической дегидратацией. Электрохимический метод, в свою очередь, основан на анодном растворении алюминия в солевом растворе с образованием гидроксида алюминия. Данные методы не используют токсичные химические реагенты и не наносят вреда окружающей среде. Однако гидротермальный метод обладает рядом недостатков в сравнении с электрохимическим:

а) гидротермальный метод основан на химической реакции окисления алюминия и в нем отсутствует стадия очистки исходного алюминия, в то время, как при анодном растворении алюминия протекает независимый процесс рафинирования алюминия от электроположительных примесей, которые остаются в теле анода;

б) в процессе гидротермального окисления алюминия возможно неполное окисление алюминия, поскольку для корректного протекания химической реакции необходимо использовать алюминий с размером частиц менее 20 мкм, в то время, как электрохимический метод не предъявляет специальных требований к исходному сырью;

в) гидротермальный метод требует использование сложного аппарата окисления специальной конструкции, в то время, как электрохимический метод может быть осуществлен при атмосферном давлении в любой пластиковой емкости.

На основании вышеизложенного, электрохимический метод был выбран как наиболее перспективный для дальнейших исследований с целью разработки промышленной технологии получения оксида алюминия высокой чистоты.

**Во второй главе** описаны методики и результаты проведения исследований, направленных на выбор оптимального состава электролита и параметров процесса электролиза, а также рассмотрен механизм очищения алюминиевых электродов.

В процессе проведения лабораторных испытаний электрохимического метода получения оксида алюминия высокой чистоты, предложенного сотрудниками кафедры Цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» А.П. Лысенко и Ю.Г. Середкиным, были обнаружены следующие технологические проблемы:

а) сложность удаления соли (NaCl) в составе электролита из гидроксида алюминия, что связано с хорошими адсорбционными свойствами гидроксида алюминия;



б) низкая производительность по гидроксиду алюминия, которая определяется малым значением плотности тока ( $0,045 \text{ А/см}^2$ );

в) высокий расход электроэнергии, что связано с пассивацией алюминиевого анода и, как следствие, повышением напряжения на электролизной ванне.

Для решения проблемы, связанной с удалением  $\text{NaCl}$  из гидроксида алюминия, были проведены исследования по выбору оптимального химического состава электролита. Для проведения исследований были выбраны следующие вещества: хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ ), хлорид аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), нитрат аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). К электролитам предъявлялись следующие требования:

– хорошая растворимость в водных растворах с целью повышения эффективности последующей промывки гидроксида алюминия деионизированной водой;

– полная диссоциация в водных растворах, что является характеристикой сильных электролитов, обеспечивающих поддержание низкого напряжения на электролизной ванне.

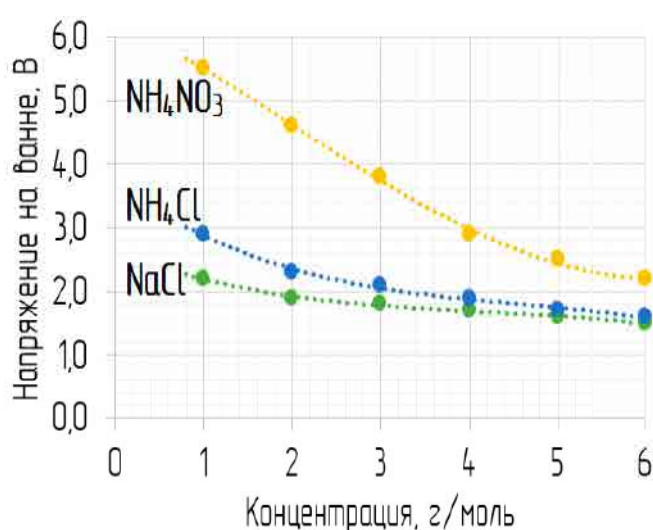
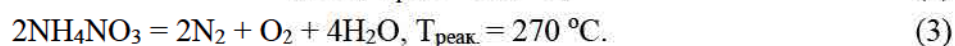
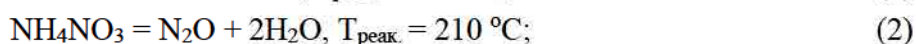
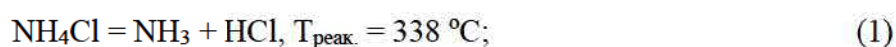


Рисунок 1 – Влияние концентрации соли в электролите на напряжение на ячейке

В процессе проведения исследований регистрировалось напряжение (через 30 с после начала процесса электролиза) на электрохимической ячейке при изменении концентрации соли в электролите. Исследования проводились при плотности тока  $0,08 \text{ А/см}^2$ , межэлектродном расстоянии 3 см и температуре электролита  $50^\circ\text{C}$ . Согласно полученным результатам (рисунок 1), наибольшей электропроводностью обладает хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ ), несмотря на то, что сумма подвижностей ионов

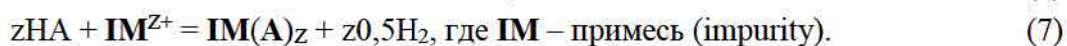
солей аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) больше суммы подвижностей ионов хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ),  $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль} \cdot \text{экв}$ :  $126,5 \lambda^0(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$ ;  $150,0 \lambda^0(\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-)$ ;  $145,1 \lambda^0(\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-)$ . Это объясняется тем, что в процессе растворения солей аммония в воде образуется гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), который не диссоциирует на ионы и не участвует в процессах токопереноса. Тем не менее, в высококонцентрированных растворах разница в напряжении на ячейке составляет менее  $0,5 \text{ В}$ , что является несущественной величиной в технологическом процессе. Кроме этого, соли аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) обладают низкой температурой термического разложения, что позволяет удалять остаточные примеси электролита из гидроксида алюминия при термической обработке последнего (1–3)





The diagram illustrates the chemical processes in a water treatment system. It shows a central water ( $H_2O$ ) distribution system. On the left, a vertical column of circles represents the anion exchange resin, with  $Al^{3+}$  ions at the top and bottom, and  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Mg$ ,  $Cu$  in the middle. A red '+' sign is at the top. On the right, a vertical column of circles represents the cation exchange resin, with  $H_2$  ions at the top and bottom, and  $H^+$  in the middle. A red '-' sign is at the top. In the center, a water ( $H_2O$ ) circle branches into two paths. The left path shows  $H^+$  ions reacting with anions ( $A^{x-}$ ) to form  $H_xA$ . The right path shows  $OH^-$  ions reacting with cations ( $C^{y+}$ ) to form  $C(OH)_y$ . A central circle labeled  $C_nA_m$  shows the exchange of anions and cations. A legend box at the bottom right defines  $A$ : Anion -  $Cl^-$  или  $NO_3^-$  and  $C$ : Cation -  $NH_4^+$ .

Взаимодействие будет происходить в том числе и с примесями алюминия ( $E^{\circ} = -1,67 \text{ В}$ ), которые имеют более электроположительный электродный потенциал и скапливаются в теле анода. К таким примесям относятся железо ( $E^{\circ} = -1,67 \text{ В}$ ), медь ( $E^{\circ} = 0,34 \text{ В}$ ), цинк ( $E^{\circ} = -0,76 \text{ В}$ ) и др. То есть, будет протекать процесс очищения алюминиевых электродов. Данный механизм описывается реакциями (4–7)





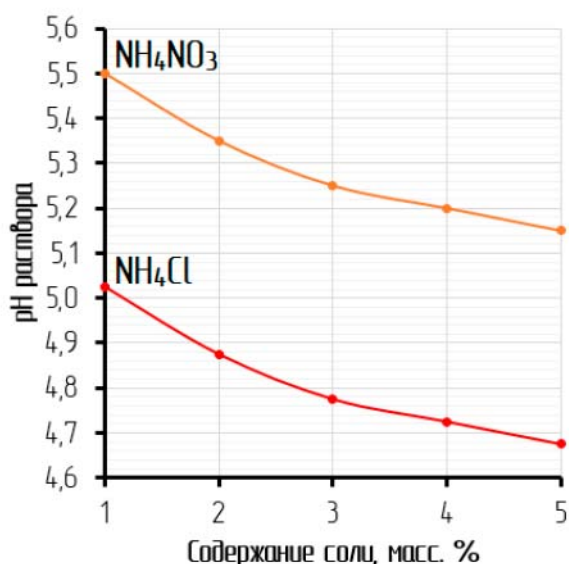


Рисунок 3 – Влияние концентрации солей аммония на pH электролита

При растворении солей аммония в воде образуется кислотный раствор ( $\text{pH} \ll 7$ ). В интервале концентраций 1–5 масс. %, pH электролита находится в интервале 4,5–5,5 (рисунок 3). Экспериментально установлено, что при увеличении концентрации до 20–25 масс. % и температуры до 50 – 75 °С (средний диапазон температуры при ведении процесса электролиза) pH электролита находится в интервале 1–2. При данном pH будет происходить подавление реакций гидролиза солей примесных металлов, что обеспечит нахождение примесей в электролите в растворенном виде. С учетом низких концентраций примесных металлов в растворе,

будет происходить смещение их электродного потенциала в более электроотрицательную сторону, что сделает их выделение на катоде в металлическом виде маловероятным. Тем не менее, для некоторых металлов, имеющих электродный потенциал больше потенциала выделения водорода, малоинтенсивный процесс образования металла на катоде остается возможным. В таком случае, используется избыток соли (20–25 масс. %) для повышения концентрации кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) в электролите с целью установления динамического равновесия, при котором соли примесных металлов всегда будут находиться в растворе, не оказывая влияние на чистоту образующегося гидроксида алюминия (рисунок 4).

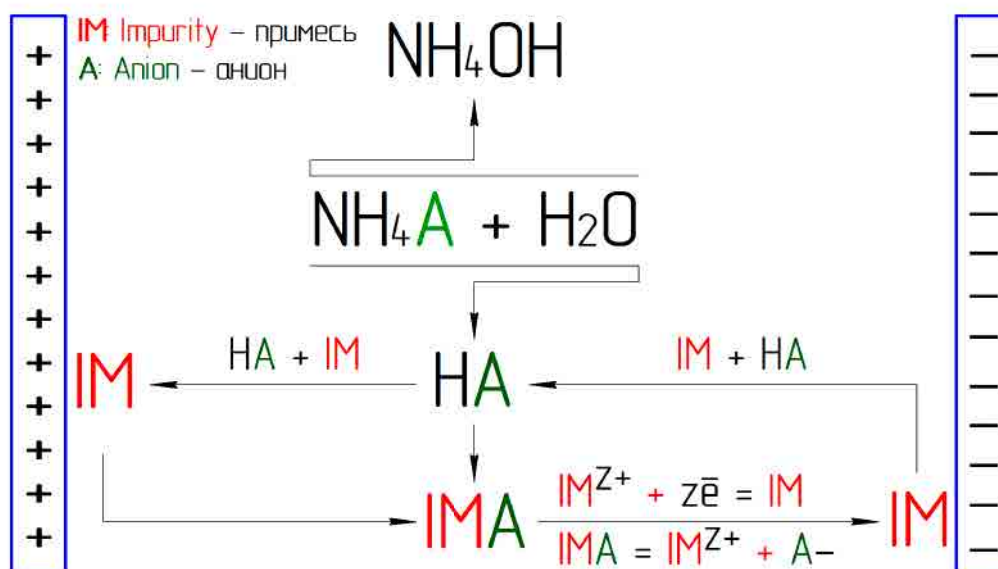


Рисунок 4 – Схема динамического равновесия в аммониевых электролитах

Для экспериментального подтверждения установленного механизма было проведено исследование изменения примесного состава поверхности алюминиевого анода (рисунок 5) при использовании в качестве электролита 25 масс. % водного раствора



хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). В качестве анода использовался алюминий с рабочей поверхностью  $20 \text{ см}^2$  следующего состава, %: 99,7 Al; 0,18 Fe; 0,05 Zn; 0,02 Cu; 0,05 прочие (марка А7 по ГОСТ 11069–2001). Плотность тока составляла  $0,1 \text{ А/см}^2$ . Контроль состава осуществлялся по 5 точкам на поверхности анода, определение химического состава алюминия проводилось на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation IP3600. Согласно проведенным исследованиям, можно сделать вывод, что при использовании в качестве электролита водных растворов солей аммоний снижение концентрации примесных металлов при анодном растворении алюминия может достигать до 39 %, что экспериментально подтверждает механизм очистки алюминиевых электродов.

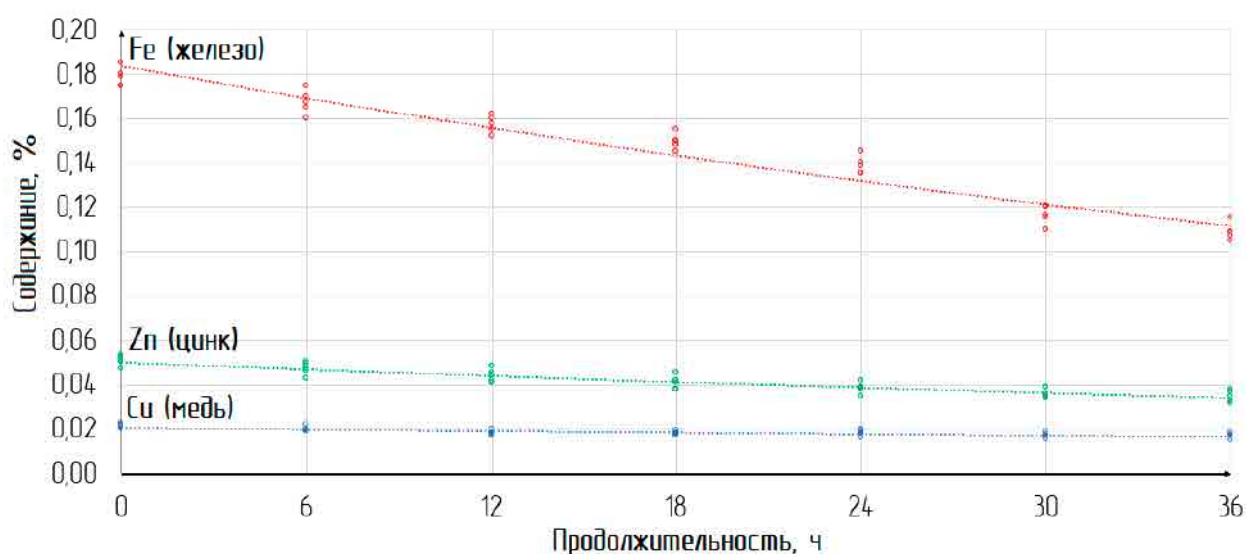


Рисунок 5 – Зависимость примесного состава поверхности алюминиевого анода от продолжительности электролиза

Для определения оптимальной плотности тока были сняты анодные поляризационные кривые (рисунок 6) в гальваностатическом режиме ( $E = f[i]$ ). Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной электролитической ячейке с разделенным катодным и анодным пространством при температуре  $25 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  и свободном доступе воздуха. В качестве вспомогательных электродов использовали алюминиевые катоды, а в качестве электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭСр–10108/3,5 ( $E = 0,201\text{В}$ ). Питание установки постоянным током и измерение потенциала исследуемого электрода относительно электрода сравнения осуществляется при помощи потенциостата PARSTAT 4000. Для изготовления электродов применялись прессованные алюминиевые гранулы с рабочей поверхностью  $1 \text{ см}^2$  следующего состава, %: 99,995 Al; 0,002 Ga; 0,0015 Fe; 0,0015 прочее.

Обобщённая по нескольким снятиям анодная поляризационная кривая условно разделена на три участка. На участке «I» полученной кривой, происходит образование трехвалентных ( $\text{Al}^{3+}$ ) и одновалентных ( $\text{Al}^+$ ) ионов алюминия. Окисление одновалентных ионов ( $\text{Al}^+$ ) до трехвалентных ( $\text{Al}^{3+}$ ) протекает с участием ионов водорода, затем трехвалентные ионы ( $\text{Al}^{3+}$ ) взаимодействуют с гидроксид-ионами воды с образованием гидроксида алюминия (8–9)



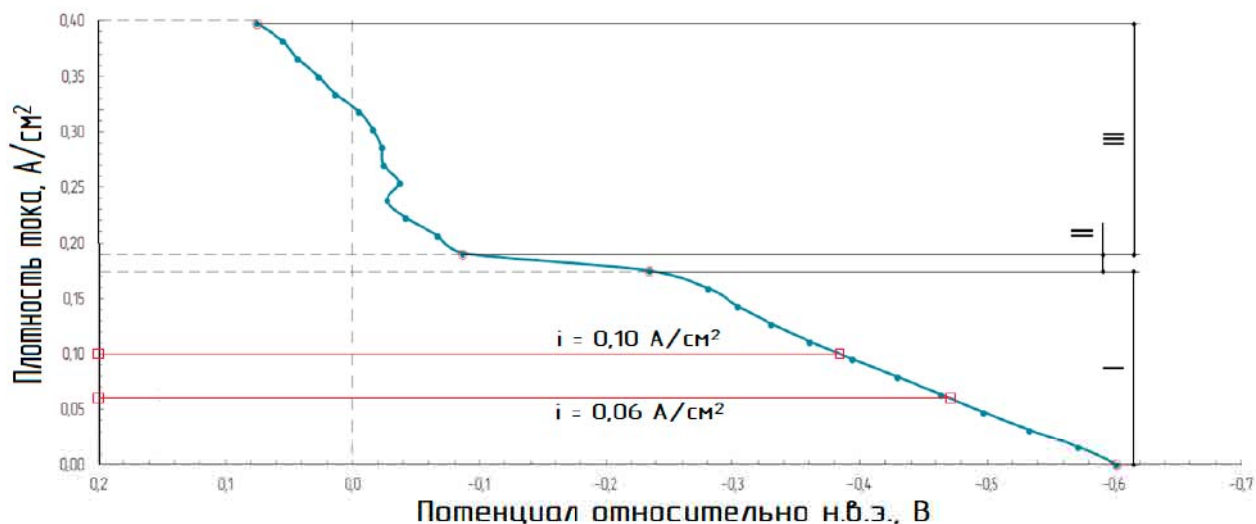


Рисунок 6 – Обобщенная анодная поляризационная кривая

Образующийся водород по реакции (8) диффундирует вглубь анода и срывает тонкую оксидно-гидроксидную пленку алюминия за счет механического давления внутри поверхностных слоев металла и занимает ее место.

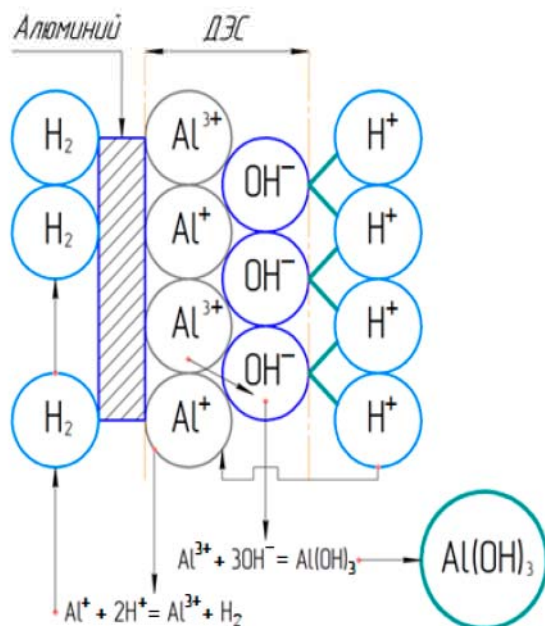


Рисунок 7 – Перекрывание поверхности анода газообразным водородом

На участке «I» происходит резкое возрастание потенциала (рисунок 7), что связано с перекрытием поверхности электрода адсорбированным водородом.

Согласно исследованиям, проведенным в диссертационной работе Ю.Г. Середкина «Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты – сырья для производства лейкосапфиров», доля одновалентных ионов алюминия на участке «I» составляет примерно 75 %, в том время как оставшиеся 25 % приходятся на ионы  $\text{Al}^{3+}$ . При выделении только одновалентных или только трехвалентных ионов алюминия электрохимический эквивалент будет равен соответственно:

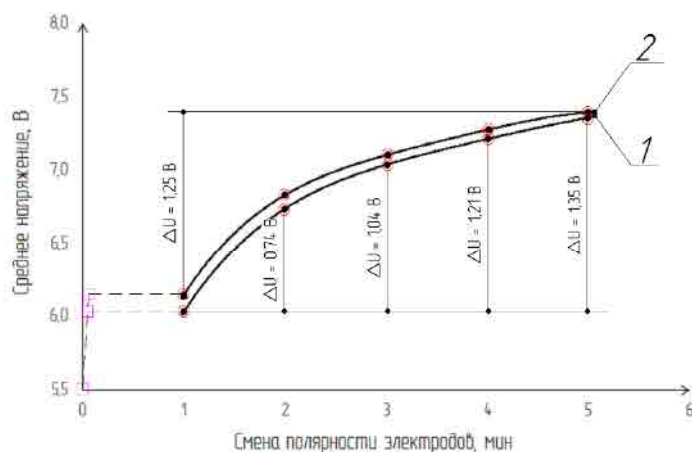
$k_{\text{Al}(+)} = 1,007 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$  и  $k_{\text{Al}(3+)} = 0,336 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$ . Как видно из представленных значений, при выделении ионов  $\text{Al}^+$  эффективный выход продукта почти в три раза больше, чем при выделении ионов  $\text{Al}^{3+}$ .

Участок «II» определяет предельный ток, который вызван пассивацией анода, а участок «III» относится к разряду ионов  $\text{OH}^-$ . В качестве оптимальный плотности тока для процесса анодного растворения алюминия принимается интервал  $0,06 - 0,10 \text{ А/см}^2$ , данный интервал обеспечивает наибольший эффективный выход продукта. При плотности тока



меньше  $0,06 \text{ A/cm}^2$  удельная производительность процесса электролиза будет меньше, нежели при больших плотностях тока, что определяется законом Фарадея. При плотности тока больше  $0,10 \text{ A/cm}^2$  присутствует вероятность перехода на участок «Ш», за счет уменьшения рабочей поверхности электродов в течение процесса электролиза. При этом, эффективный выход продукта будет снижаться, вследствие изменения приоритета электрохимической реакции.

С увеличением продолжительности ведения электролиза будет возрастать толщина оксидной пленки алюминия, за счет побочного химического взаимодействия металлического алюминия и гидроксид-иона воды, то есть будет происходить пассивация анода. Для снижения вероятности образования пассивирующей пленки и как следствие – повышения напряжения, на практике используется реверсивный режим подачи тока. Необходимо отметить, что подобный режим также обеспечивает равномерное расходование электродов разной полярности. Для выбора интервала смены полярности электродов был проведен ряд экспериментов, направленных на исследование изменения напряжения (увеличение толщины оксидной пленки) при реверсивной подаче тока разной



1 – прямой режим подачи тока;  
2 – реверсивный режим подачи тока  
Рисунок 8 – Зависимость напряжения на ванне от продолжительности периода смены полярности электродов

продолжительности (рисунок 8). В качестве электролита использовался 20 масс. % водный раствор хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), плотность тока составляла  $0,08 \text{ A/cm}^2$  при межэлектродном расстоянии 6 см. Регистрация напряжения на электролизной ванне осуществлялась каждые 5 с. Согласно полученной зависимости, при использовании интервала смены полярности электродов длительностью 2–5 мин напряжение на электролизной ванне увеличивается на 0,74–1,35 В. При реверсивном токе с интервалом менее

1 мин возможно снижение производительности электролизной ванны в связи с неполнотой протекания реакции окисления, поэтому оптимальным был принят интервал равный 1 мин.

В соответствии с вышеизложенным, использование реверсивного тока с интервалом смены полярности продолжительностью 1 мин и плотностью  $0,06\text{--}0,10 \text{ A/cm}^2$  обеспечивает наиболее эффективное анодное растворение алюминия с одновременным поддержанием стабильного напряжения на электролизной ванне за счет депассивации анода.

В процессе получения гидроксида алюминия электрохимическим растворением алюминия в водных растворах солей аммония наблюдается разделение электролизной ванны на три объемные зоны:

а) верхняя зона (зона золя). Большая часть этого слоя состоит из мелкодисперсного гидроксида алюминия – золя. Выделяющийся водород адсорбируется на только что образовавшейся частице  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и доставляет его на поверхность ванны. Там частицы



коагулируют до тех пор, пока плотность гидроксида алюминия не станет больше плотности среднего слоя;

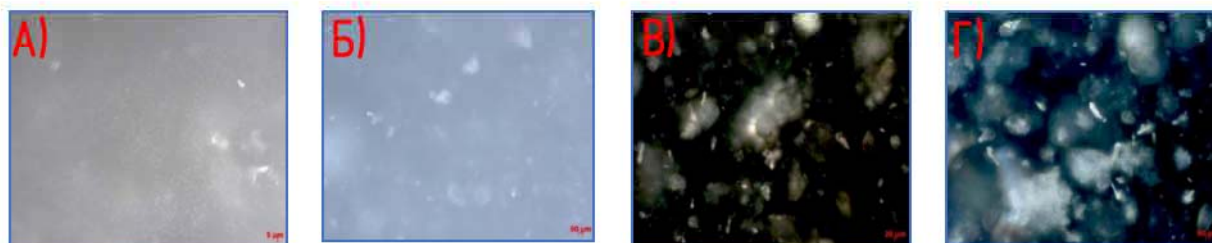
б) средняя зона (зона перехода). Большая часть этого слоя состоит из электролита. В данном слое осуществляется выпадение связанных между собой частиц гидроксида алюминия через электролит в осадок;

в) нижняя зона (зона осадка). Это осадок бело-серого цвета. В этом слое происходит накопление гидроксида алюминия с последующим уплотнением.

Гидроксид алюминия образуется в электролизере в виде шаровидных частиц размером 5–10 нм. Такие частицы в водном растворе электролита образуют дисперсную систему из которой осадок не выпадает. Частицы подвижны и могут свободно перемещаться в среде. Система является свободнодисперсной и для частиц размером 1–100 нм носит название ультрамикрорегетерогенной или коллоидной (золь).

На первом этапе гидроксид алюминия коагулирует и отслаивается от основной массы воды с образованием неустойчивой гелеобразной структуры. В процессе синерезиса происходит самопроизвольное уменьшение объема геля, сопровождающееся дополнительным отделением жидкости. При этом уплотняется пространственная структура и система переходит в более термодинамически устойчивое состояние геля. На втором этапе начинается седиментация, т.е. осаждение образовавшихся крупных частиц. Дальнейший рост их приводит к образованию флоккул, которые выпадают в осадок.

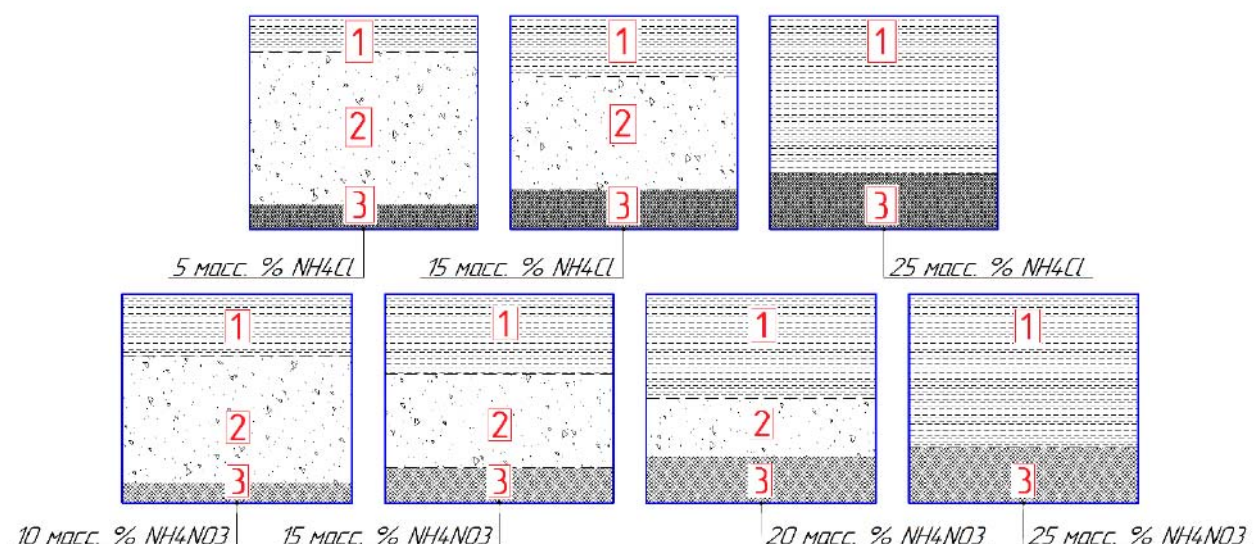
Для выгрузки продукта из ванны, необходимо, чтобы он имел необходимую плотность (больше 1,5–2,0 г/см<sup>3</sup>). Лимитирующей стадией уплотнения осадка является коагуляция. При содержании низком содержании соли в электролите и наличии зоны перехода, полное выпадение гидроксида алюминия в осадок с последующим его уплотнением происходит только спустя 5–6 суток (минимум 120 ч) непрерывной работы. Наибольшее влияние на коагуляцию оказывает состав и концентрация электролита. Сильный электролит уменьшает диффузионный слой частиц и он перестает предохранять частицы от слипания. Минимальная концентрация реагента в растворе, при которой начинается коагуляция золя называется порогом коагуляции. С целью определения оптимальной концентрации соли в электролите были проведены исследования, направленные на выявление зависимости наступления порога коагуляции и распределения рабочих зон в электролизере от концентрации электролита (рисунки 9 – 10).



- а – шаровидные частицы гидроксида алюминия (5  $\mu\text{m}$ ): концентрация соли 10 масс. %;  
б – шаровидные частицы гидроксида алюминия (10  $\mu\text{m}$ ): концентрация соли 15 масс. %;  
в – флоккулы гидроксида алюминия (30  $\mu\text{m}$ ): концентрация соли 20 масс. %;  
г – флоккулы гидроксида алюминия (50  $\mu\text{m}$ ): концентрация соли 25 масс. %

Рисунок 9 – Размер частиц гидроксида алюминия при различных концентрациях солей аммония





1 – зона золя; 2 – зона перехода; 3 – зона осадка

Рисунок 10 – Вид рабочего пространства электролизной ванны в зависимости от концентрации солей аммония в электролите

Согласно полученным данным при концентрации солей аммония в электролите в интервале 1–20 масс. % послойное разделение в ванне сохраняется, однако при увеличении концентрации соли доля зоны перехода уменьшается, а объем зоны золя увеличивается, что способствует более быстрому выделению осадка. При концентрации солей аммония в электролите в интервале 20–25 масс. % зона перехода перестает существовать и выпадение осадка наблюдается непосредственно из зоны золя в зону осадка, то есть происходит наступление порога коагуляции.

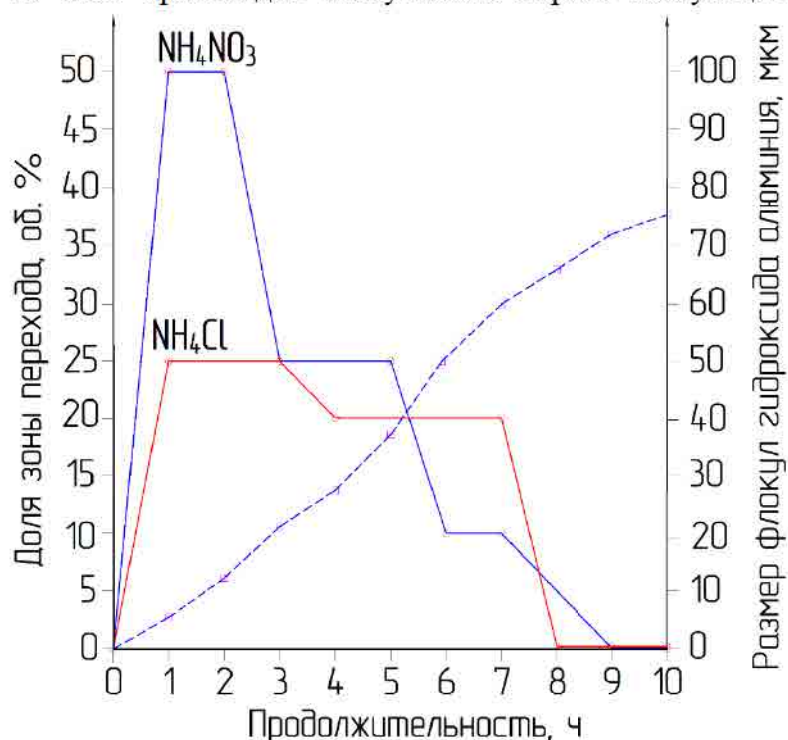


Рисунок 11 – Изменение объема зоны перехода и размера флоккул гидроксида алюминия при запуске электролизной ванны

Соответственно, при высоком содержании солей аммония в электролите выпадение осадка происходит быстрее и его плотность увеличивается до необходимых величин. Поскольку низкая плотность осадка приводит к полной остановке электролизной ванны при осуществлении ее разгрузки, оптимальной концентрацией соли аммоний ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) принимается 25 масс. %. При данной концентрации электролита обеспечивается наступление порога коагуляции в первые 8–9 ч работы с момента запуска электролизной ванны, при этом размер

выпадающих в осадок флоккул гидроксида алюминия достигает 70–75 мкм (рисунок 11).



В третьей главе описан процесс разработки опытно–промышленной установки получения оксида алюминия высокой чистоты. Предложены технические решения по проведению технологической операции рафинирования электролита и определены оптимальные параметры процессов обработки гидроксида алюминия.

Для отработки основных режимов и условий технологии получения оксида алюминия высокой чистоты на основе электрохимического метода окисления была разработана и изготовлена опытно–промышленная установка получения оксида алюминия высокой чистоты (рисунок 12), включающая в себя следующие функциональные блоки:

- блок окисления алюминия, состоящий из электролизной ванны, приемной емкости и реверсивного выпрямителя электрического тока;

- блок обработки промежуточного продукта, состоящий из промывного сепаратора, накопительной емкости, солевого фильтра умягчения и обратноосмотической установки подготовки воды

- блок термической обработки продукта, состоящий из сушильного шкафа и муфельной печи.

Процессы транспортировки промежуточного продукта и водных растворов в опытно–промышленной установке осуществлялись с использованием циркуляционных насосов, удаление технологических газов проводилось с помощью общеобменной вентиляции и вытяжных колпаков.



- 1 – выпрямитель; 2 – установка подготовки воды; 3 – сушильный шкаф;  
4 – муфельная печь; 5 – накопительная емкость; 6 – электролизная ванна;  
7 – технологическая лестница; 8 – приемная емкость; 9 – сепаратор

Рисунок 12 – Опытно–промышленная установка получения оксида алюминия высокой чистоты электрохимическим методом



В процессе проведения укрупненных испытаний была выявлена проблема, связанная с повышенным содержанием железа в оксиде алюминия (до 30 ppm). Наиболее вероятным источником загрязнения, влияющим на качество конечного продукта является электролит. В состав электролита входят два компонента: техническая вода, очищенная с помощью солевого фильтра умягчения SFS/0817/255/460 и обратноосмотической установки подготовки воды ДВС/М-1НА(18)-4, и соли аммония. При приготовлении электролита использовались соли аммония, соответствующие маркам «х.ч.» по ГОСТ 22867-77 (в случае с использованием  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) и ГОСТ 3773-72 (в случае с использованием  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). В обоих случаях концентрация примеси железа не превышала 0,0001 масс. %, что не могло оказать существенное влияние на качество оксида алюминия высокой чистоты. Следовательно, основным источником загрязнения является подготовленная техническая

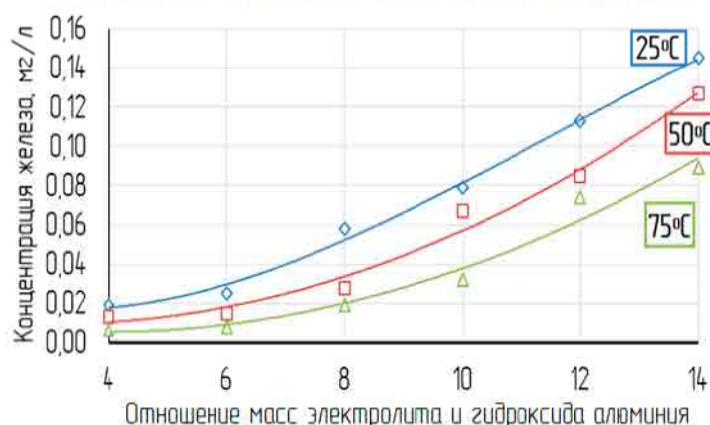


Рисунок 13 – Влияние количества удаляемого гидроксида алюминия на концентрацию железа в электролите

используемой технической воде составляла 3,2–3,6 мг/л, после проведения очистки с помощью установки подготовки воды – 0,5–0,8 мг/л.

Согласно полученным зависимостям можно сделать следующий вывод: при удалении 6–10 доли гидроксида алюминия от массы электролита, концентрация железа в электролите снижается в десятикратном размере. При этом, с увеличением температуры степень очистки электролита возрастает, что объясняется ускорением массопереноса при понижении вязкости раствора. На основании этого, было принято решение проводить рафинирование электролита в первые сутки работы электролизной ванны путем удаления первой партии гидроксида алюминия с последующим добавлением солей аммония до необходимой концентрации. При силе тока 300 А за 24 ч работы масса образовавшегося гидроксида алюминия будет составлять 8–10 долю от массы электролита, при этом температура раствора будет находится в интервале 50–60 °С.

Дальнейшие укрупненные испытания были направлены на определение оптимальных параметров процессов промывки и термической обработки гидроксида алюминия:

а) для достижения наиболее эффективного удаления остаточных примесей электролита из гидроксида алюминия промывку необходимо осуществлять



деионизированной водой в две стадии, при этом отношение гидроксида алюминия к промывной воде должно составлять 1 : 2 на каждой стадии;

б) для достижения равномерности фазового состава оксида алюминия, термическую обработку гидроксида алюминия необходимо осуществлять в две стадии: на первой стадии производится сушка продукта при температуре 250 °С продолжительностью до 12 ч, на второй стадии производится прокаливание в течение 15 – 21 ч при температуре 1200 °С с перемешиванием продукта каждые 3 ч.

**В четвертой главе** представлены результаты опытно–промышленных испытаний разработанной технологии, проведенные совместно с ООО НПП ВакЭТО и ООО «СУАЛ–ПМ». Представлен перечень технологической документации, разработанной совместно с ООО «СУАЛ–ПМ». Приведены результаты исследования физико–химических свойств оксида алюминия.

Опытно–промышленные испытания технологии получения оксида алюминия высокой чистоты на основе электрохимического метода окисления проводились совместно с ООО НПП ВакЭТО и ООО «СУАЛ–ПМ» на разработанной опытно–промышленной установке с использованием установленных оптимальных технологических параметров, в частности:

а) процесс электролиза осуществлялся при плотности тока 0,08 – 0,10 А/см<sup>2</sup> с интервалом смены полярности электродов равным 1 мин; в качестве электролита использовался 25 масс. % водный раствор нитрата аммония (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>); в качестве исходного сырья использовался чушковой алюминий состава, %: 99,99 Al; 0,003 Si; 0,0025 Fe; 0,003 Ga; 0,0015 прочее (марка А99 по ГОСТ 11069–2001); при запуске электролизера первая партия гидроксида алюминия, полученная в течение 24 ч, была удалена с целью рафинирования электролита.

б) процесс промывки гидроксида алюминия осуществлялся на промывном сепараторе в двухстадийном режиме с отношением гидроксида алюминия к промывной воде равным 1 : 2 на каждой стадии; процесс термической обработки осуществлялся путем предварительной сушки гидроксида алюминия в течение 12 ч при температуре 250 °С и последующего прокаливания в муфельной печи в течение 15 ч (без учета 2 ч выхода на рабочую температуру) при температуре 1200 °С с обеспечением ручного перемешивания продукта каждые 3 ч.

В процессе проведения опытно–промышленных испытаний были определены технические характеристики разработанной установки (таблица 1) и получена опытно–экспериментальная партия оксида алюминия высокой чистоты в количестве 150 кг.

Таблица 1 – Технические характеристики опытно–промышленной установки

Параметр	Единица измерения	Измеренное значение
Производительность по оксиду алюминия	кг / сутки	1,57
Расход электроэнергии	кВт / 1 кг оксида алюминия	40,51
Расход алюминия	кг / сутки	2,30
Расход дистиллированной воды	л / 1 кг оксида алюминия	27,5



В процессе проведения опытно–промышленных испытаний контролировался химический (аналитический комплекс ARL 9900 Workstation IP3600, масс–спектрометр XSeries II с приставкой UP266 MACRO) и гранулометрический состав (анализатор Микросайзер 201С, микроскоп FEI Quanta 650 SEM) продукта (рисунок 14). Фазовый состав продукта определялся на аналитический комплекс ARL 9900 Workstation IP3600.

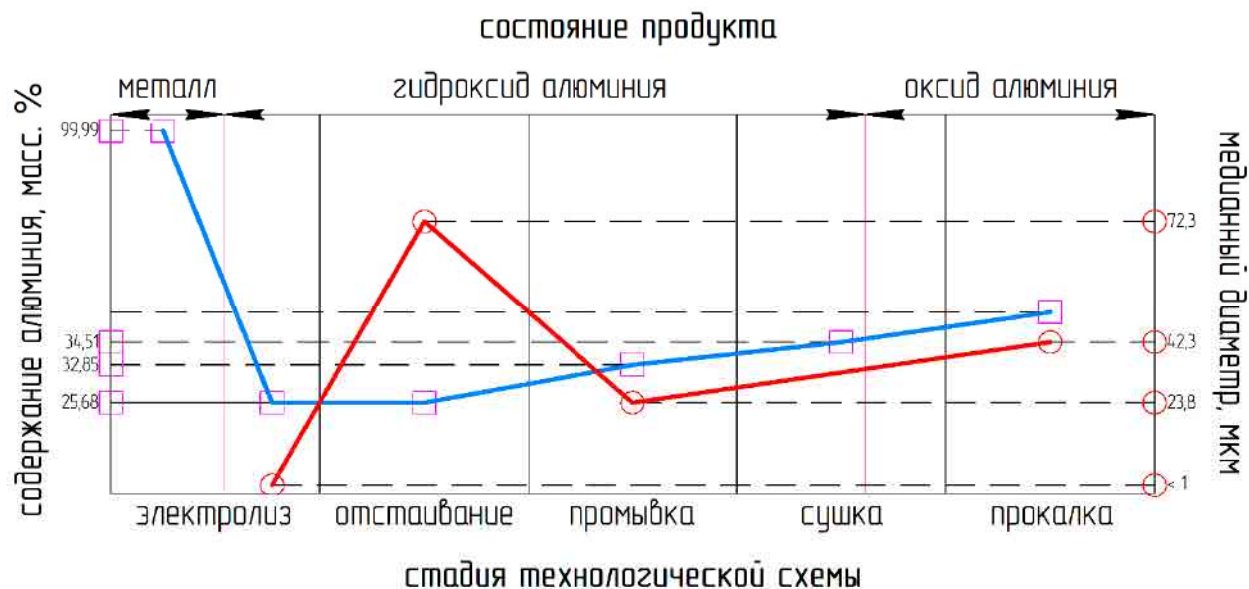
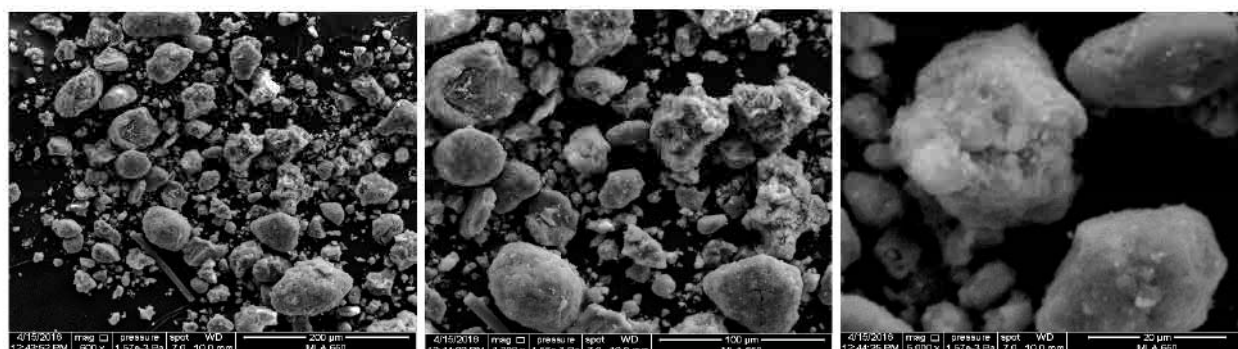


Рисунок 14 – Диаграмма изменения химического и гранулометрического состава продукта

Полученные экспериментальные данные подтверждают ранее сделанные выводы о увеличении дисперсности гидроксида алюминия с одновременным снижением в нем остаточных примесей электролита, при этом в процессе сушки гидроксида алюминия наблюдается существенная убыль массы (до 30 %), что характеризуется протеканием процессов дегидратации и термического разложения нитрата аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). В процессе прокаливании частицы оксида алюминия агрегируются с образованием агрегатов размером 40 – 60 мкм, размер частиц при этом варьируется от 3 до 20 мкм (рисунок 15). Фазовый состав оксида алюминия соответствует альфа–модификации, суммарное содержание контролируемых примесей (Si, K, Na, Fe, Ni, Cr, Ca, Mg, Ti, Cu, Zn, Zr, Y, Mn, Ga) не превышает 50 ppm (рисунок 16). Следовательно, полученный оксид алюминия можно классифицировать, как НРА категории 4N.



а – увеличение 600 крат; б – увеличение 1200 крат; в – увеличение 5000 крат  
Рисунок 15 – Микрофотографии частиц оксида алюминия высокой чистоты



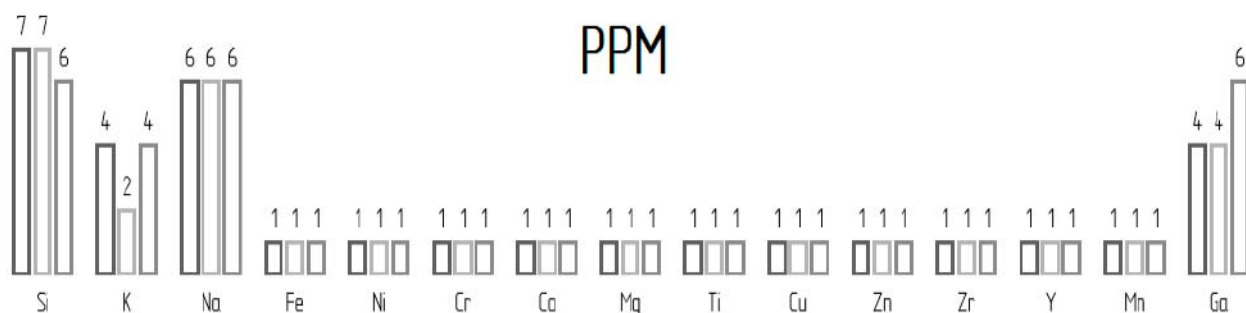


Рисунок 16 – Количественный состав оксида алюминия высокой чистоты

Полученный оксид алюминия по содержанию  $Al_2O_3$  (см. таблица 2) не уступает продуктам компаний Zibo Dongda Chemical Co. (Китай) и Sumitomo Chemical Co. (Япония).

Таблица 2 – Характеристики оксида алюминия высокой чистоты

Производитель	Категория НРА	Внутреннее обозначение	Содержание $Al_2O_3$ , не менее, %	Примесный состав, не более, ppm				
				Na	Si	Fe	Mg	Cu
Zibo Dongda Chemical Co. (Китай)	4N	4NA	99,99	10	15	15	2	2
	4N	4N5A-D3	99,995	25	15	1	1	1
	4N	4N5A-40B	99,995	25	15	1	1	1
Sumitomo Chemical Co. (Япония)	4N	AKP-300	99,995	10	20	10	10	10
	4N	AKP-G008	99,995	8	3	3	3	3
	4N	AKP-30	99,99	10	40	20	10	10
	4N	AKP-50	99,99	10	25	20	10	10
НИТУ «МИСиС» (Россия)	4N	—	99,995	6	6,5	1	1	1

Актом от «28» августа 2017 г. промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой чистоты (ООО НПП ВакЭТО) подтверждается пригодность полученной опытно-экспериментальной партии оксида алюминия для производства монокристаллического корунда и специальных типов керамики.

Актом от «11» декабря 2017 г. проведения опытно-промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой чистоты (ООО «СУАЛ-ПМ») подтверждается:

а) разработка комплекта технологической документации, обеспечивающей реализацию технологии в опытно-промышленном и промышленном масштабах, в том числе: эскизная конструкторская документация на экспериментальный образец установки получения оксида алюминия высокой чистоты Э.15.01.00.00; лабораторный технологический регламент синтеза оксида алюминия высокой чистоты ЛТР-3527202/ОАВЧ; программа и методика исследования физико-химических свойств образцов оксида алюминия 3527202.Э4.ФХС ПМ; маршрутная карта технологического процесса производства оксида алюминия высокой чистоты ПР.МК-3527202.ОАВЧ.

б) проведение оценки капитальных и эксплуатационных затрат разработанной технологии и подготовка технико-экономического обоснования производства оксида



алюминия высокой чистоты объемом 5 т/мес, результаты расчетов свидетельствуют о рентабельности и целесообразности промышленного внедрения разработанной технологии.

в) пригодность полученной опытно–экспериментальной партии оксида алюминия для основных сфер применения, к которым относятся: производство монокристаллического корунда; производство светодиодов и полупроводниковой техники; производство катализаторов и специальных огнеупорных материалов.

## **ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ**

1 В процессе анализа литературных данных было выявлено, что электрохимический метод окисления алюминия является наиболее перспективным для создания промышленной технологии получения оксида алюминия высокой чистоты.

2 Установлен и экспериментально подтвержден механизм очистки алюминиевых электродов, который заключается в растворении с поверхности алюминиевого анода примесей, электроположительнее алюминия, с образованием водорастворимых солей, при условии использования в качестве электролита концентрированных водных растворов солей аммония.

3 Определен оптимальный режим подачи электрического тока, обеспечивающий эффективное анодное растворение алюминия в водных растворах с одновременным поддержанием стабильного напряжения на электролизной ванне, который достигается путем использования реверсивной реверсивного тока полностью 0,06–0,10 А/см<sup>2</sup> со сменой полярности электродов продолжительностью 1 мин.

4 Установлено влияние концентрации солей аммония (NH<sub>4</sub>Cl и NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) в электролите на продолжительность наступления порога коагуляции и распределение объемных долей отдельных зон, образующихся в электролизной ванне.

5 Разработан и опробован способ рафинирования электролита в процессе анодного растворения алюминия, который заключается в удалении первой партии гидроксида алюминия в первые 24 ч работы с момента запуска электролизной ванны.

6 Определены оптимальные параметры процессов обработки гидроксида алюминия, которые позволяют наиболее полно удалить остаточные примеси электролита и обеспечивают равномерность фазового состава оксида алюминия.

7 Разработана и изготовлена опытно–промышленная установка получения оксида алюминия высокой чистоты, включающая в себя следующие функциональные блоки: блок окисления алюминия; блок обработки промежуточного продукта; блок термической обработки продукта. На разработанной установке проведены опытно–промышленные испытания с получением опытно–экспериментальной партии оксида алюминия с суммарным содержанием примесей (Si, K, Na, Fe, Ni, Cr, Ca, Mg, Ti, Cu, Zn, Zr, Y, Mn, Ga) до 50 ppm в количестве 150 кг.



**Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:**

1 Лысенко А.П. Механизм получения гидроксида алюминия в электролизере и коагуляция мелких частиц во время седиментации в токопроводящих солевых растворах / А.П. Лысенко, А.Ю. Наливайко // Цветные металлы. – 2015. – № 1. – С. 49–53.

2 Лысенко А.П. Оптимизация процесса электролиза при получении оксида алюминия высокой чистоты с использованием электрохимического метода окисления алюминия / А.П. Лысенко, А.Ю. Наливайко // Цветные металлы. – 2017. – № 1. – С. 28–32.

3 Наливайко А.Ю. Оценка пригодности оксида алюминия, полученного электрохимическим окислением, для производства лейкосапфира / А.Ю. Наливайко, А.П. Лысенко, В.И. Пак, М.А. Иванов // Новые огнеупоры. – 2018. – № 2. – С. 42–46.

4 Наливайко А.Ю. Подготовка сырья для производства лейкосапфиров – оксида алюминия высокой чистоты / А.Ю. Наливайко, А.К. Вдовина // 68-е дни науки студентов МИСиС. Материалы конференции НИТУ «МИСиС». – М., 2013 г. – С. 406.

5 Наливайко А.Ю. Усовершенствование технологии получения высокочистого оксида алюминия электрохимическим методом / А.Ю. Наливайко // 69-е дни науки студентов МИСиС. Материалы конференции НИТУ «МИСиС». – М., 2014 г. – С. 176–178.

6 Наливайко А.Ю. Реализация технологии получения альфа-оксида алюминия высокой чистоты с использованием электрохимического метода окисления алюминия / А.Ю. Наливайко // 70-е дни науки студентов МИСиС. Материалы конференции НИТУ «МИСиС» в рамках конкурса «У.М.Н.И.К.». – М., 2015 г. – С. 999.

7 Наливайко А.Ю. Выбор оптимального состава электролита для технологии получения высокочистого оксида алюминия электрохимическим методом / А.Ю. Наливайко, А.П. Лысенко // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. Материалы 11-й международной дистанционной научной конференции. – Липецк (Россия) 25 – 26 сентября. – 2014. – С. 14–19.

8 Наливайко А.Ю. Новая технология получения оксида алюминия, пригодного для производства искусственных кристаллов корунда / А.Ю. Наливайко, А.П. Лысенко // Цветная металлургия: материалы XI международной научно-практической конференции «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов» – М., 2014 – С. 44–46.

9 Наливайко А.Ю. Сравнительный анализ гидротермального и электрохимического способов получения  $Al_2O_3$  высокой чистоты из алюминия марки «АВЧ» / А.Ю. Наливайко, А.П. Лысенко // Цветная металлургия: материалы XII международной научно-практической конференции «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов» – М., 2015 – С. 22–23.

10 Наливайко А.Ю. Разработка и создание экспериментального образца установки получения оксида алюминия высокой чистоты, предназначенного для отработки электрохимической технологии / А.Ю. Наливайко, А.П. Лысенко // Цветная металлургия: материалы XIII международной научно-практической конференции «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов» – М., 2016 – С. 33–34.



11 Пат. 2538606 Российская Федерация МПК C01F 7/42. Способ получения высокочистого оксида алюминия электролизом / Лысенко А.П., Мурыгин А.Г., Наливайко А.Ю.; заявители и патентообладатели: ФГАОУ ВО «ННТУ «МИСиС», ООО «Альтаир». – 2013158518/04, 30.12.2013; опубл. 10.01.2015, Бюл. № 1. – 5 с.

12 Пат. 2608489 Российская Федерация МПК C01F 7/42. Устройство для получения гидроксида алюминия / Лысенко А.П., Наливайко А.Ю.; заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО «ННТУ «МИСиС». – 2015149046, 17.11.2015; опубл. 18.01.2017, Бюл. № 2 – 7 с.

13 Пат. 2630212 Российская Федерация МПК C25B 1/100. Способ получения альфа-оксида алюминия высокой чистоты / Лысенко А.П., Наливайко А.Ю.; заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО «ННТУ «МИСиС». – 2016149744, 19.12.2016; опубл. 06.09.2017, Бюл. № 25 – 7 с.

14 Пат. 2637843 Российская Федерация МПК C01F 7/42. Устройство для получения порошкообразного оксида алюминия высокой чистоты / Лысенко А.П., Наливайко А.Ю.; заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО «ННТУ «МИСиС». – 2016123092, 10.06.2016; опубл. 07.12.2017, Бюл. № 34 – 9 с.

15 Ноу-хау № 35–341–2014 ОИС от 20 ноября 2014. Устройство промывного сепаратора, предназначенного для обработки промежуточного продукта при получении  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты / Лысенко А.П., Наливайко А.Ю. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау ННТУ «МИСиС».

16 Ноу-хау № 06–341–2017 ОИС от 30 июня 2017. Способ рафинирования электролита в технологическом процессе получения высокочистого оксида алюминия электрохимическим методом / Лысенко А.П., Наливайко А.Ю. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау ННТУ «МИСиС».