

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ  
№ 2752756

### УСТРОЙСТВО ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Патентообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-  
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ" (RU)**

Авторы: **Шариков Феликс Юрьевич (RU), Иванов Владимир  
Константинович (RU), Шариков Юрий Васильевич (RU)**

Заявка № 2020127595

Приоритет изобретения **19 августа 2020 г.**

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации **02 августа 2021 г.**

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает **19 августа 2040 г.**

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





(51) МПК  
*C01B 13/36* (2006.01)  
*C01G 1/02* (2006.01)  
*B01J 3/04* (2006.01)  
*B01J 8/18* (2006.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C01B 13/366* (2021.02); *C01G 1/02* (2021.02); *B01J 8/1809* (2021.02); *B01J 3/04* (2021.02); *B82Y 40/00* (2021.02); *C01P 2004/64* (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2020127595, 19.08.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
19.08.2020

Дата регистрации:  
02.08.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.08.2020

(45) Опубликовано: 02.08.2021 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
 федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Санкт-Петербургский горный  
 университет", отдел интеллектуальной  
 собственности и трансфера технологий  
 (Патентно-лицензионный отдел)

(72) Автор(ы):

Шариков Феликс Юрьевич (RU),  
 Иванов Владимир Константинович (RU),  
 Шариков Юрий Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
 БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
 УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
 ОБРАЗОВАНИЯ  
 "САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ  
 УНИВЕРСИТЕТ" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: RU 2698675 С2, 28.08.2019.

ЗАГАЙНОВ И.В. Синтез и каталитические  
 свойства мезопористых наноматериалов на  
 основе  $\text{CeO}_2$ , Диссертация на соискание  
 учёной степени кандидата химических наук,  
 Москва, ФГБУН Институт металлургии и  
 материаловедения им. А.А.Байкова РАН, 2013,  
 с.с. 18, 19, 27-29, 33, 34. WO 2010/062586 А2,  
 03.06.2010. RU 2549421 С2, (см. прод.)

(54) УСТРОЙСТВО ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

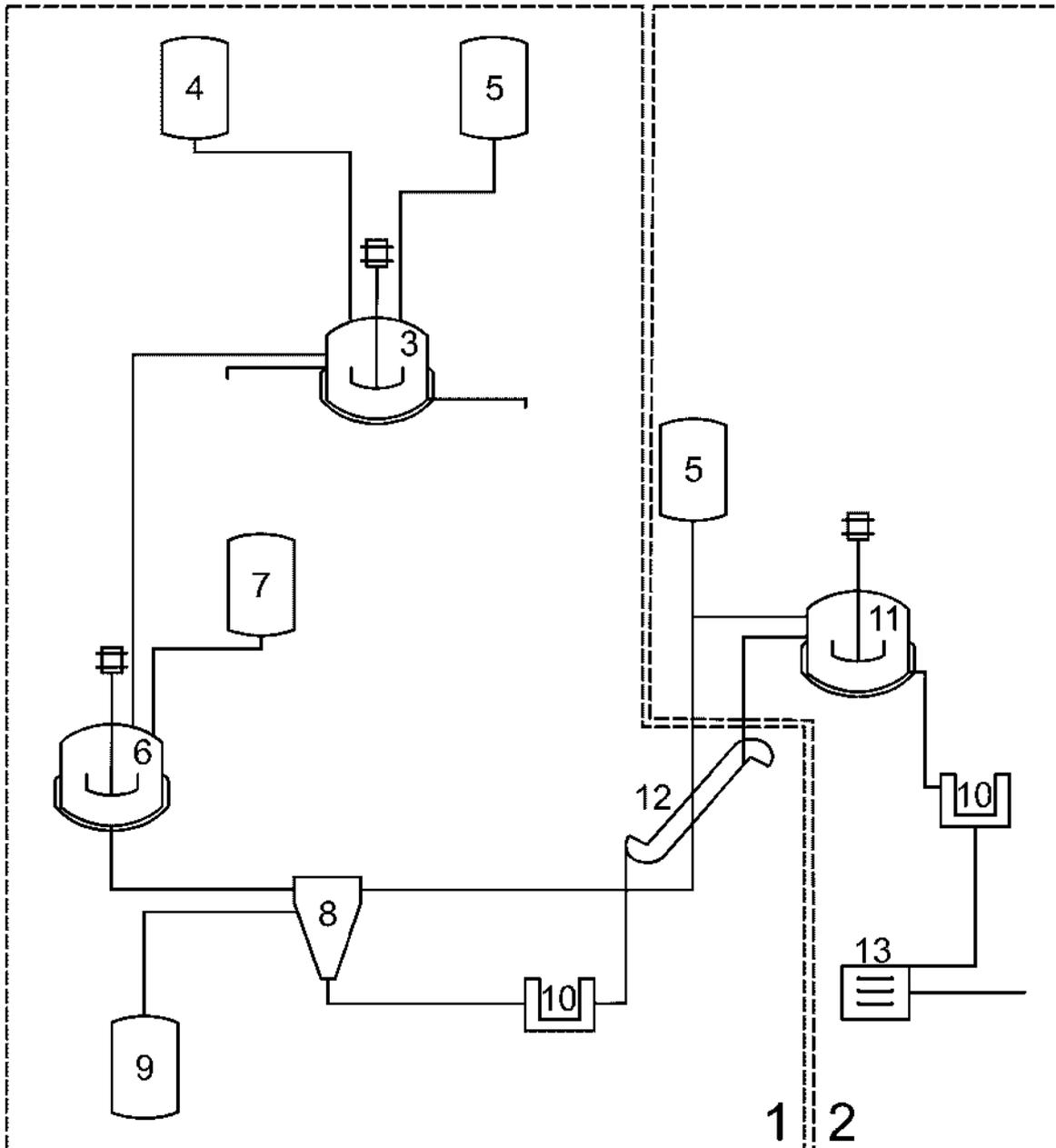
(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности и металлургии. Устройство для получения нанодисперсных оксидов металлов содержит линию 1 приготовления прекурсоров и линию 2 гидротермального синтеза, снабжённые реакторами, центрифугами и ёмкостями. Линия 1 включает первый реактор 3 - для приготовления раствора осадителя, соединённый со вторым реактором 6 - для приготовления суспензии прекурсора. К реактору 3 подключены ёмкость 4 с осадителем и ёмкость 5 с дистиллированной водой. К реактору 6 подключён мерник 7 с раствором нитратной соли. Реактор 6 соединён с декантатором 8, сообщённым, в свою очередь, с ёмкостью для декантата 9 и с первой

центрифугой 10. Линия 2 снабжена реактором 11 для гидротермального синтеза, соединённым посредством подъёмника 12 с первой центрифугой 10. К входу реактора 11 подключена ёмкость 5 с дистиллированной водой, соединённая с декантатором 8, а к выходу реактора 11 подключена вторая центрифуга 10, выход которой соединён с сушилкой 13. Реакторы 3 и 6 выполнены в виде закрытых емкостей, с наружных сторон которых смонтированы теплообменные рубашки, а внутри - мешалки якорного типа. Реактор 11 выполнен в виде автоклава, установлен на перемешивающем устройстве и подключен к контроллеру с возможностью задания и поддержания заданного

температурного режима. Устройство позволяет получать различные нанодисперсные оксиды металлов без его переоборудования,

поддерживать оптимальные технологические режимы и надёжно контролировать процесс. 6 з.п. ф-лы, 1 ил.



Фиг. 1

(56) (продолжение):

27.04.2015. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, КУРС ЛЕКЦИЙ, Екатеринбург, ГОУ ВПО "Уральский государственный университет им. А.М.Горького", 2007, с.с. 24, 25. JP 2013139378 A 18.07.2013. US 2010/0119829 A1, 13.05.2010. RU 2595682 C1, 27.08.2016. RU 173853 U1, 14.09.2017. CN 101532169 A, 16.09.2009.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C01B 13/36* (2006.01)  
*C01G 1/02* (2006.01)  
*B01J 3/04* (2006.01)  
*B01J 8/18* (2006.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C01B 13/366* (2021.02); *C01G 1/02* (2021.02); *B01J 8/1809* (2021.02); *B01J 3/04* (2021.02); *B82Y 40/00* (2021.02); *C01P 2004/64* (2021.02)

(21)(22) Application: **2020127595, 19.08.2020**(24) Effective date for property rights:  
**19.08.2020**Registration date:  
**02.08.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **19.08.2020**(45) Date of publication: **02.08.2021** Bull. № 22

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,  
federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj  
universitet", otdel intellektualnoj sobstvennosti i  
transfera tekhnologij (Patentno-litsenzionnyj otdel)

(72) Inventor(s):

**Sharikov Feliks Yurevich (RU),  
Ivanov Vladimir Konstantinovich (RU),  
Sharikov Yuriy Vasilevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE  
BYUDZHETNOE OBRAZOVATELNOE  
UCHREZHDENIE VYSSHEGO  
OBRAZOVANIYA  
"SANKT-PETERBURGSKIY GORNYJ  
UNIVERSITET" (RU)**

(54) **APPARATUS FOR PRODUCING NANODISPERSED METAL OXIDES**

(57) Abstract:

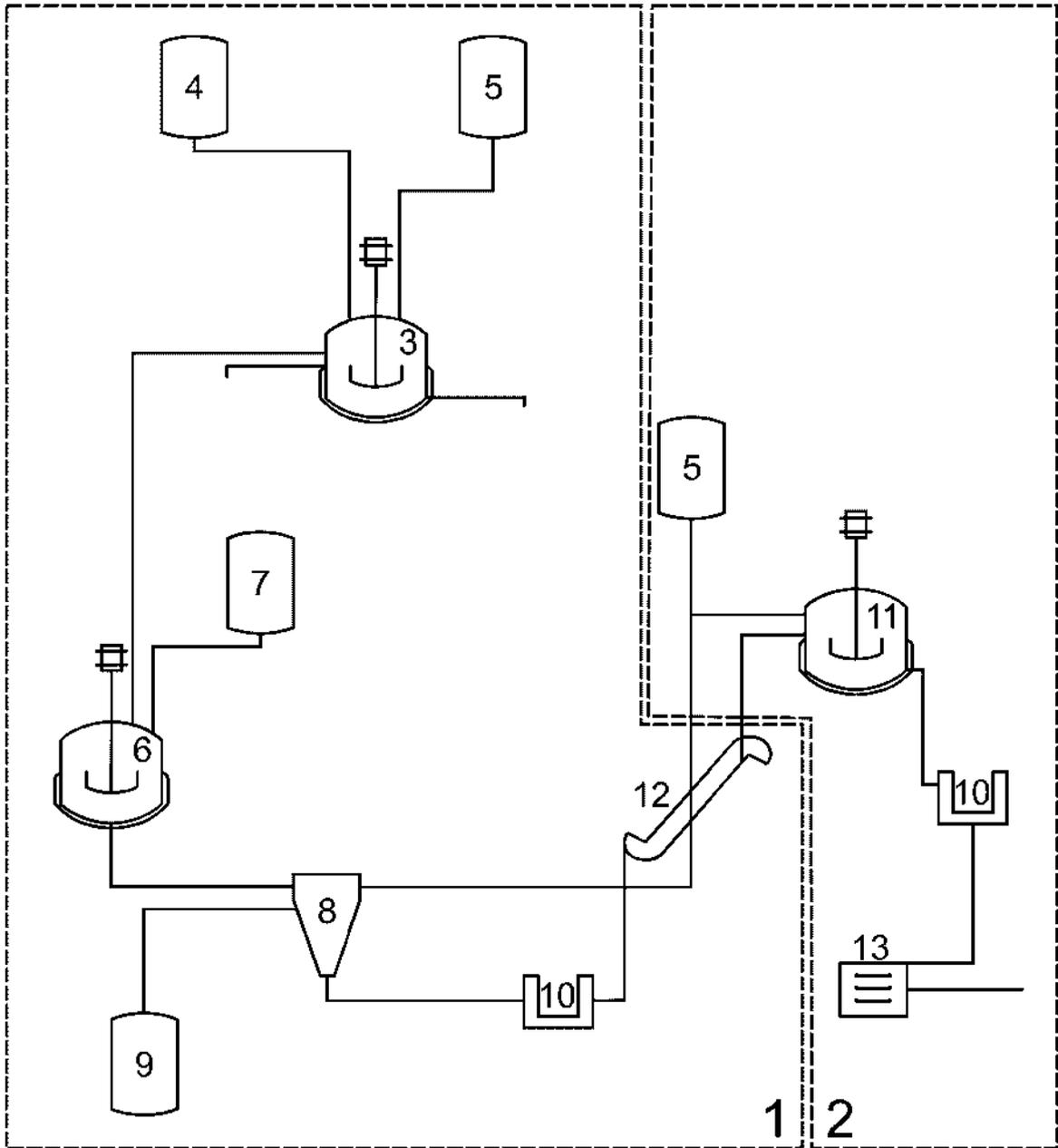
FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to the chemical industry and metallurgy. The apparatus for producing nanodispersed metal oxides comprises a precursor preparation line 1 and a hydrothermal synthesis line 2, equipped with reactors, centrifuges and containers. Line 1 includes a first reactor 3 for preparing a precipitant solution, connected with a second reactor 6 for preparing a precursor suspension. A precipitant container 4 and a distilled water container 5 are connected to the reactor 3. A measuring tank 7 with a nitrate salt solution is connected to the reactor 6. Reactor 6 is connected with a decanter 8, communicated, in turn, with a decantate container 9 and with a first centrifuge 10. Line 2 is equipped with a hydrothermal synthesis reactor 11 connected by means of an elevator 12 with the first centrifuge 10. The

distilled water container 5 is connected to the inlet of reactor 11, connected with the decanter 8, and a second centrifuge 10 is connected to the outlet of the reactor 11, the outlet whereof is connected with a dryer 13. Reactors 3 and 6 are made in form of closed containers, wherein heat exchange jackets are mounted on the outer sides, and anchor-type stirrers on the inside. Reactor 11 is made in form of an autoclave, installed on a stirring apparatus and connected to a controller, configured to set and maintain a predetermined temperature regime.

EFFECT: apparatus makes it possible to produce various nanodispersed metal oxides without re-equipment thereof, to maintain optimal processing conditions and to reliably control the process.

7 cl, 1 dwg



Фиг. 1

Изобретение относится к области химической промышленности и металлургии, а именно к устройствам для синтеза простых и сложных наноструктурированных оксидов методом гидротермального синтеза.

Известна установка для получения оксидов алюминия высокой чистоты (патент RU № 173853 U1, опубл.: 14.09.2017), включающая реактор высокого давления и средства для гидротермального окисления алюминия, отличающаяся тем, что реактор снабжен средствами для периодической загрузки и перемешивания реагентов, включающими блок для периодической стыковки реактора с блоком привода мешалки в его реакционной зоне, на входе реактора установлены блоки подачи реагентов - очищенного в ультразвуковой ванне гранулированного алюминия фракции 5-20 мм и водного раствора щелочи при рН 12-14 в массовом отношении 1/3-1/8, на выходе реактора установлен блок вывода суспензии гидроксида алюминия, соединенный через вакуумный фильтр, первый блок промывки, блок сушки и второй блок промывки с входом муфельной печи с рабочей температурой 600-1750°C, причем муфельная печь снабжена форвакуумным насосом, реактор выполнен с возможностью нагрева реакционной зоны до температуры 50-250°C при давлении 0,1-1 МПа, а блок вывода из реактора и осушки водорода соединен с блоком утилизации водорода.

Недостатком аналога является сложное аппаратное оформление и значительная трудоемкость получения оксида алюминия, а также необходимость использования высоких температур, что значительно усложняет процесс получения оксидов металлов. Кроме того, отсутствует возможность его использования в неизменном виде для получения оксидов других металлов и сложных оксидов.

Известно устройство для получения нанодисперсных оксидов металлов (заявка US № 2010/0119829), принятое за прототип, содержащее центрифугу, сушилку и линию приготовления прекурсоров, включающую реактор приготовления раствора осадителя, соединенный с реактором, приготовления суспензии прекурсора.

Технический результат заявленного устройства заключается в получении в нем различных нанодисперсных оксидов металлов.

Указанный технический результат достигается за счет того, что к первому реактору подключены емкости с осадителем и с дистиллированной водой, ко второму реактору подключен мерник с раствором нитратной соли, при этом данный реактор соединен с декантатором, сообщенным, в свою очередь, с емкостью для декантата и с первой центрифугой, причем устройство дополнительно содержит линию гидротермального синтеза, снабженную третьим реактором - для гидротермального синтеза, соединенным посредством подъемника с выходом указанной центрифуги, к входу третьего реактора подключена емкость с дистиллированной водой, соединенная с декантатором, а к выходу третьего реактора подключена вторая центрифуга, выход которой соединен с сушилкой. В частности, первый и второй реакторы выполнены в виде закрытых емкостей. В частности, с наружной стороны первого и второго реактора смонтированы теплообменные рубашки. В частности, что в первом и втором реакторах смонтированы мешалки якорного типа. В частности, третий реактор выполнен в виде автоклава. В частности, третий реактор установлен на перемешивающем устройстве. В частности, третий реактор подключен к контроллеру с возможностью задания и поддержания заданного температурного режима.

На фигуре показана технологическая схема получения нанодисперсных оксидов металлов методом гидротермального синтеза, на которой обозначены:

- 1 - линия приготовления прекурсоров,
- 2 - линия гидротермального синтеза,

- 3 - первый реактор,
- 4 - емкость с осадителем,
- 5 - емкости с дистиллированной водой,
- 6 - второй реактор,
- 5 7 - мерник,
- 8 - декантатор,
- 9 - емкость для декантата,
- 10 - центрифуги,
- 11 - третий реактор,
- 10 12 - подъемник,
- 13 - сушилка.

Устройство для получения нанодисперсных оксидов металлов содержит линию приготовления прекурсоров 1 и линию гидротермального синтеза 2.

Линия приготовления прекурсоров 1 содержит первый реактор 3 для приготовления раствора осадителя, к которому подключены емкости с осадителем 4 и с дистиллированной водой 5. Первый реактор 3 соединен с вторым реактором 6 для приготовления суспензии, к которому также подключен мерник 7 с раствором нитратной соли для синтеза простого оксида или раствором нескольких нитратных солей для синтеза сложного оксида. Второй реактор соединен с декантатором 8. К декантатору 8 8 подключена емкость для декантата 9 и первая центрифуга 10.

Линия гидротермального синтеза 2 содержит третий реактор 11 для гидротермального синтеза, к его входу подключена емкость с дистиллированной водой 5. Упомянутая емкость с дистиллированной водой 5 также соединена с декантатором 8.

Выход первой центрифуги 10 линии приготовления прекурсоров 1 соединен с третьим реактором 11 через подъемник 12.

К выходу третьего реактора 11 подключена вторая центрифуга 10 линии гидротермального синтеза 2. Выход упомянутой ранее второй центрифуги 10 соединен с сушилкой 13.

Первый реактор 3 и второй реактор 6 выполнены в виде закрытых емкостей с мешалками якорного типа и снабжены теплообменными рубашками для поддержания заданной температуры.

Третий реактор 11 выполнен в виде герметичного автоклава с перемешивающим устройством, выполненным с возможностью попеременного поворачивания относительно вертикальной оси упомянутого третьего реактора 11 в условиях гидротермального синтеза при повышенном давлении в упомянутом третьем реакторе 11. Третий реактор 11 снабжен нагревателями и контроллером с возможностью задания и поддержания заданного температурного режима.

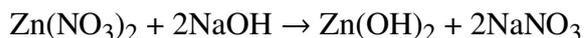
Способ получения нанодисперсного оксида металла реализуют следующим образом.

Процесс получения оксидов металлов (Me) методом гидротермального синтеза состоит из стадии приготовления прекурсоров на линии приготовления прекурсоров 1 и стадии гидротермального синтеза на линии гидротермального синтеза 2.

Для приготовления прекурсоров в первом реакторе 3 из емкости с дистиллированной водой 5 подают дистиллированную воду. Затем из емкости с осадителем 4 небольшим потоком постепенно перемешивая подают осадитель в виде концентрированной щелочи (NaOH, KOH, LiOH) или гидроксида аммония (NH<sub>4</sub>OH). Отвод тепла гидратации раствора осадителя осуществляют путем циркуляции охлаждающей жидкости в рубашке первого реактора 3.

Далее разбавленный раствор осадителя подают во второй реактор 6 и при малой

скорости перемешивания от 5 до 15 об/мин добавляют водный нитратный раствор металла (например,  $Zn(NO_3)_2$  для получения  $ZnO$ ), при этом разбавленный раствор осадителя в упомянутый второй реактор 6 подают в 3-10-кратном мольном избытке осадителя, по отношению к  $Me(NO_3)_2$ . Полученную суспензию после добавления всего расчетного количества  $Me(NO_3)_2$  выдерживают в реакторе приготовления суспензии 6 в течение 10-30 минут при температуре от 25 до 30°C; в процессе выдержки осуществляют перемешивание реакционной смеси при малой скорости вращения мешалки (5-10 об/мин). В результате химической реакции получают суспензию прекурсора в виде объемного осадка нерастворимого в воде гидроксида металла (осадок - твердая фаза) и раствора нитратной соли (нитрат Na, K, Li или аммония - жидкая фаза. Например, для осаждения  $Zn(OH)_2$ ):



Приготовленную таким образом суспензию прекурсора подают в декантатор 8, где производят декантацию суспензии прекурсора, в процессе которой промывают осадок прекурсора дистиллированной водой не менее 6 раз. Дистиллированную воду подают из емкости 5 линии гидротермального синтеза 2. При промывке раствор нитратной соли сливают в емкость для декантанта 9 и далее осадок промывают от остатка раствора 6 раз и сливают промывные воды также в емкость 9.

Декантированную твердую фазу прекурсора в виде концентрированной суспензии подают на первую центрифугу 10, где осуществляют ее отжим и с помощью подъемника 12 подают готовый прекурсор  $Me(OH)_2$  в третий реактор 11 линии гидротермального синтеза 2.

В третьем реакторе 11 готовят реакционную смесь из расчета 1.0-1.5 л дистиллированной воды, подаваемой из емкости 5 с дистиллированной водой линия гидротермального синтеза 2 на 200-250 г прекурсора  $Me(OH)_2$ , при этом общая степень заполнения реактора гидротермального синтеза устанавливается на уровне 0,70-0,75. Реакционную смесь в третьем реакторе 11 нагревают с постоянной линейной скоростью нагрева в интервале 0,1-1,0 град/мин до температуры изотермической выдержки в диапазоне от 105°C до 250°C и выдерживают от 1 до 24 часов, при этом скорость линейного нагрева, температуру и продолжительность изотермической выдержки для получения нанодисперсных оксидов различных металлов устанавливают в зависимости от реакционной способности прекурсора и определяют, например, с использованием *in situ* калориметрии теплового потока или других методов исследования кинетики гидротермальных реакций.

После окончания изотермической выдержки третьего реактора 11 охлаждают до комнатной температуры, реакционную смесь из него подают на вторую центрифугу 10 линии гидротермального синтеза 2, где происходит выделение твердой фазы нанодисперсного оксида металла ( $MeO$  ( $MeO_2$ )). Полученный нанодисперсный оксид  $MeO$  ( $MeO_2$ ) подвергают сушке в сушилке 13 при температуре 110°C в течение 2-3 часов.

Технический результат - обеспечение единого контролируемого способа получения различных нанодисперсных оксидов металлов достигается за счет универсальности способа получения нанодисперсных оксидов металлов, реализованного в одноименном устройстве, состоящем из линии приготовления прекурсоров 1 и линии гидротермального синтеза 2, объединяющие в себе первый реактор 3, второй реактор 6 и третий реактор 11, обеспечивающие возможность приготовления в рамках общей технологической схемы осадителя из раствора щелочи (NaOH, KOH, LiOH) или гидроксида аммония

различных концентраций, суспензии прекурсора в виде гидроксида или смеси гидроксидов получаемого оксида металла с последующим отделением промытого чистого осадка гидроксида металла или смеси гидроксидов, и осуществление гидротермального синтеза для получения нанодисперсного оксида металла в зависимости от подаваемого из мерника 7 раствора нитратной соли металла или смеси соответствующих нитратных солей, при этом наполнение упомянутых линии приготовления прекурсоров 1 и линии гидротермального синтеза 2 емкостями с осадителем 4, дистиллированной водой 5 и декантанта 9, декантатором 8, первой и второй центрифугами 10 и сушилкой 13, соединенных в общую технологическую схему, обеспечивают возможность реализации оптимального для каждого конкретного из нанодисперсного оксидного металла режима приготовления прекурсора и его последующей гидротермальной обработки.

В 2019 году авторами было изготовлено устройство получения нанодисперсных оксидов металлов и проведены его лабораторные исследования в возможности реализации соответствующих гидротермальных реакций с применением инструментальных методов и методов кинетического моделирования реакций. Описанное устройство позволило в полном объеме реализовать контролируемое протекание процессов и обеспечить поддержание оптимальных технологических режимов получения нанодисперсных оксидов различных металлов, что показало его высокую эффективность и универсальность технологической схемы.

#### (57) Формула изобретения

1. Устройство для получения нанодисперсных оксидов металлов, содержащее центрифугу, сушилку и линию приготовления прекурсоров, включающую первый реактор - для приготовления раствора осадителя, соединённый со вторым реактором - для приготовления суспензии прекурсора, отличающееся тем, что к первому реактору подключены ёмкости с осадителем и с дистиллированной водой, ко второму реактору подключён мерник с раствором нитратной соли, при этом данный реактор соединён с декантатором, сообщённым, в свою очередь, с ёмкостью для декантата и с первой центрифугой, причём устройство дополнительно содержит линию гидротермального синтеза, снабжённую третьим реактором - для гидротермального синтеза, соединённым посредством подъёмника с выходом указанной центрифуги, к входу третьего реактора подключена ёмкость с дистиллированной водой, соединённая с декантатором, а к выходу третьего реактора подключена вторая центрифуга, выход которой соединён с сушилкой.

2. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что первый и второй реакторы выполнены в виде закрытых емкостей.

3. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что с наружной стороны первого и второго реактора смонтированы теплообменные рубашки.

4. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что в первом и втором реакторах смонтированы мешалки якорного типа.

5. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что третий реактор выполнен в виде автоклава.

6. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что третий реактор установлен на перемешивающем устройстве.

7. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что третий реактор подключен к контроллеру с возможностью задания и поддержания заданного температурного режима.

