



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015117107/02, 06.05.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.05.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.05.2015

(45) Опубликовано: 10.07.2016 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2174060 C1, 27.09.2001. RU 2115514
C1, 20.07.1998. RU 52749 U1, 27.04.2006. RU
2157298 C1, 10.10.2000. WO 1992005903 A1,
16.04.1992. JP 62253705 A, 05.11.1987.

Адрес для переписки:

111250, Москва, ул. Красноказарменная, 14,
ФГБОУ ВО "НИУ "МЭИ", НИЧ, патентный
отдел, Лобзовой Т.А.

(72) Автор(ы):

Анкудинов Василий Борисович (RU),
Марухин Юрий Александрович (RU),
Огородников Владимир Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский университет "МЭИ"
(ФГБОУ ВО "НИУ "МЭИ") (RU)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ**

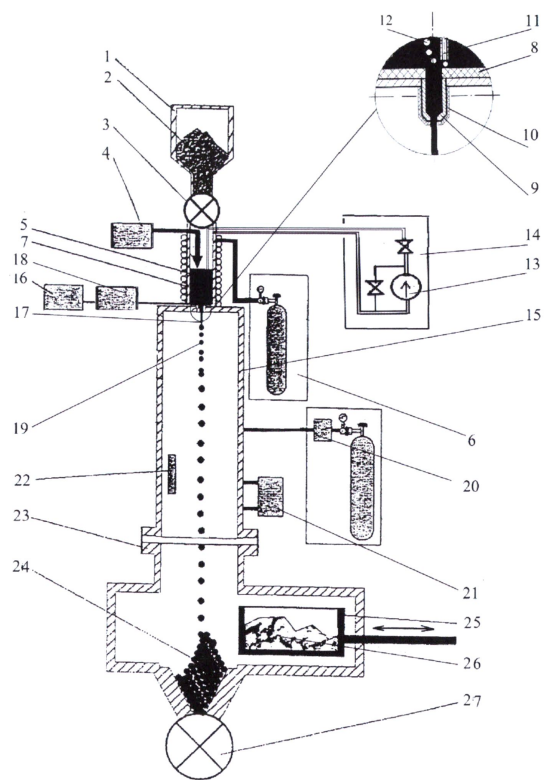
(57) Реферат:

Изобретение относится к получению монодисперсных сферических гранул. Расплавляют в тигле химически активный материал, содержащий по крайней мере один металл из группы редкоземельных металлов, формируют ламинарную струю при истечении расплава через фильеру, выполненную из тугоплавкого металла, формируют поток монодисперсных капель при распаде струи под действием накладываемых на струю возмущений с заданной частотой и амплитудой и собирают гранулы, образовавшиеся в результате соединения монодисперсных капель. При этом

на внешнюю поверхность фильеры наносят пленку окисла диспергируемого редкоземельного металла, а расплав в тигле перед подачей в фильеру перемешивают и очищают от механических примесей, перед подачей расплава в фильеру на ее внешнюю поверхность наносят слой окисла диспергируемого редкоземельного металла, проводят барботаж расплава гелием и очистку его от механических примесей. Обеспечивается улучшение качества гранул при длительном времени гранулирования. 5 ил., 1 табл.

RU 2 590 360 C1

RU 2 590 360 C1



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015117107/02, 06.05.2015**(24) Effective date for property rights:
06.05.2015

Priority:

(22) Date of filing: **06.05.2015**(45) Date of publication: **10.07.2016** Bull. № 19

Mail address:

111250, Moskva, ul. Krasnokazarmennaja, 14,
FGBOU VO "NIU "MEI", NICH, patentnyj otdel,
Lobzovoj T.A.

(72) Inventor(s):

**Ankudinov Vasilij Borisovich (RU),
Marukhin YUrij Aleksandrovich (RU),
Ogorodnikov Vladimir Pavlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
universitet "MEI" (FGBOU VO "NIU "MEI")
(RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING MONODISPERSE SPHERICAL GRANULES**

(57) Abstract:

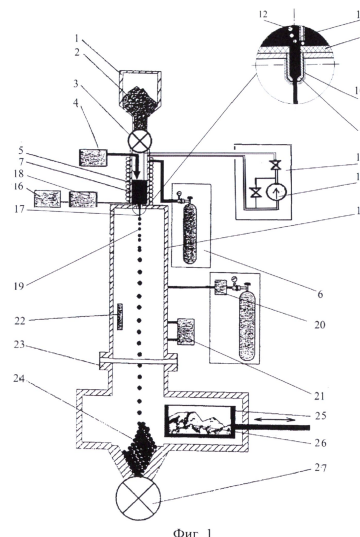
FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to production of monodisperse spherical granules. Fused in crucible chemically active material containing at least one metal from group of rare-earth metals, laminar jet of melt through die hole made of refractory metal, stream of monodisperse droplets during decay of jet under action of disturbances with preset frequency and amplitude applied on jet and pellets formed by connection of monodisperse droplets are collected. At that, outer surface of spinneret film of dispersed rare-earth metal oxide is applied, and melt in crucible before feeding into die is stirred and cleaned from mechanical impurities, before feeding melt into die on its outer surface of layer of oxide dispersed rare-earth metal, melt is bubbled with helium and cleaning from mechanical impurities.

EFFECT: improved quality of granules during long

time granulation.

1 cl, 5 dwg, 1 tbl



Фиг. 1

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности к способу производства монодисперсных сферических гранул, применяемых в регенеративных теплообменниках криогенных газовых машин.

Известен способ получения монодисперсных сферических гранул (патент РФ №2115514, МПК 6 В22F 9/06, опубл. 20.07.1998 г.), основанный на физическом эффекте вынужденного капиллярного распада струи под действием накладываемых на нее возмущений. Способ заключается в диспергировании струи расплава химически активного материала, вытекающей из фильеры, под действием возмущений, накладываемых на струю при оптимальной температуре охлаждающего инертного газа и сборе гранул после выхода на стационарный режим генерации в выходной части теплообменной камеры, при этом инертный газ очищают от кислорода до величины не более 0,0001 мол. %, фильеру изготавливают из тугоплавкого металла.

Недостатком такого способа является низкое качество гранул, производимых в мелкодисперсной и крупнодисперсной областях.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению является способ получения монодисперсных сферических гранул (патент РФ №2174060, МПК В22F 9/06, опубл. 27.09.2001 г.), заключающийся в диспергировании струи расплава, формируемой при помощи фильеры, изготовленной из тугоплавкого металла, под действием возмущений с заданной частотой, накладываемых на струю химически активного материала, содержащего по крайней мере один элемент из группы редкоземельных элементов. Распад струи и формирование потока капель производят в электрическом поле, при этом поток разделяют, по крайней мере, на два, контролируют уровень расплава в тигле и при его уменьшении производят дозагрузку тигля диспергируемым химически активным материалом до восстановления первоначального значения.

Недостатком способа является низкое качество гранул при увеличении времени диспергирования более одного часа (диаметр гранул отклоняется от заданного значения, часть гранул не имеет сферической формы и изменяется их химический состав). При этом уменьшается выход годного продукта (менее 50%).

Технической задачей изобретения является расширение функциональных возможностей способа получения монодисперсных гранул из химически активного материала.

Технический результат заключается в увеличении производительности способа получения монодисперсных гранул из химически активного материала и улучшении качества гранул при длительном времени гранулирования.

Это достигается тем, что в известном способе получения монодисперсных сферических гранул, включающем нагрев диспергируемого химически активного материала, содержащего по крайней мере один металл из группы редкоземельных металлов, и получение его расплава в тигле, формирование ламинарной струи при истечении расплава через фильеру, выполненную из тугоплавкого металла, формирование потока монодисперсных капель при распаде струи под действием накладываемых на струю возмущений с заданной частотой, сбор гранул после выхода на стационарный режим гранулирования, перед подачей расплава в фильеру на ее внешнюю поверхность наносят слой окисла диспергируемого химически активного материала, проводят барботаж гелия в расплаве и очищают его от механических примесей, при этом амплитуду накладываемых на струю возмущений выбирают из выражения

$$U_i = U[1 - c(1 - n_i/N)],$$

где U - максимальное значение амплитуды возмущения струи;

c - безразмерный коэффициент, значение которого находится в диапазоне $0,3 < c < 0,7$, определяющий глубину модуляции амплитуды возмущения струи;

n_i - 0, 1, ..., N - порядковый номер капли;

N - количество соединяемых капель.

5 Сущность способа получения монодисперсных сферических гранул заключается в применении физического эффекта вынужденного капиллярного распада ламинарной струи. Диспергируемый химически активный материал плавят в нагреваемом тигле. Затем пропускают расплав через фильеру. Под действием накладываемых на
10 вытекающую из фильеры струю расплава химически активного материала возмущений с заданной частотой она распадается на поток монодисперсных капель. После кристаллизации капель в теплообменной камере получают монодисперсные гранулы, которые накапливаются в выходной части камеры.

Распад струи на монодисперсные капли происходит под действием возмущений синусоидальной формы. Каждый период синусоидального возмущения соответствует
15 образованию одной капли при распаде струи. Модулирование амплитуды возмущения струи позволяет циклически менять условия при отрыве капли от струи и в соответствии с количеством периодов в цикле модуляции производить слияние капель при дальнейшем падении в теплообменной камере. В соответствии с этим увеличивается расстояние
20 между образовавшимися после слияния каплями и устраняется возможность их коагуляции за счет случайных флуктуаций скорости. Опытным путем получено, что в диапазоне диаметров гранул от 50 мкм до 500 мкм количество соединяемых капель не должно превышать 4 штук. Глубина модуляции должна находиться в диапазоне от $0,3U$ до $0,7U$ (где U - максимальное значение амплитуды возмущения). При возмущении
25 струи амплитудой $U_i < 0,3U$ ухудшаются характеристики вынужденного капиллярного распада струи, а при $U_i > 0,7U$ циклическое слияние капель не происходит.

В процессе диспергирования на входе проточного канала фильеры накапливаются нерастворимые в расплаве диспергируемого материала частицы. При этом возникают
30 гидравлические шумы в ламинарной струе расплава и ухудшаются характеристики вынужденного капиллярного распада. Кроме того, к ухудшению характеристик вынужденного капиллярного распада струи расплава приводит искажение профиля скорости струи при смачивании внешней поверхности фильеры расплавом химически
35 активного материала. В соответствии с этим, при длительном процессе гранулирования наблюдается увеличение разброса относительно среднего значения диаметра, скорости капель и частичное спонтанное их слияние.

С течением времени в расплаве химически активного материала, состоящем из нескольких металлов, возникает расслоение, что приводит к изменению химического
40 состава расплава по высоте тигля и, соответственно, к изменению во времени химического состава капель.

Все это приводит к тому, что при увеличении времени диспергирования (более одного
45 часа) происходит ухудшение качества гранул (диаметр гранул отклоняется от заданного значения, часть гранул не имеет сферической формы и изменяется их химический состав). При этом уменьшается выход годного продукта (менее 50%).

Сущность изобретения поясняется чертежами, где на фиг. 1 изображено устройство, реализующее предлагаемый способ, на фиг. 2 показаны гранулы из NiCu_2 , полученные
без слияния капель при отсутствии фильтрации расплава перед фильерой и без пленки окисла на ее внешней поверхности (время, которое прошло после начала
45 диспергирования, составляет $T=2$ часа), на фиг. 3 показаны монодисперсные гранулы

из HoCu_2 диаметром 250 мкм, полученные при слиянии по две капли, покрытии внешней поверхности фильеры пленкой окисла Ho_2O_3 толщиной $H=0.7$ мкм и фильтрации расплава ($T=12$ часов), на фиг. 4 показаны гранулы из Nd, полученные без слияния капель при отсутствии фильтрации расплава перед фильерой и без пленки окисла на ее внешней поверхности ($T=12$ мин), на фиг. 5 показаны монодисперсные гранулы из Nd диаметром 270 мкм, полученные при слиянии по две капли, при покрытии внешней поверхности фильеры пленкой окисла Nd_2O_3 толщиной $H=0.9$ мкм и фильтрации расплава ($T=11$ часов).

Устройство, реализующее предлагаемый способ получения монодисперсных сферических гранул, содержит емкость 1 для дозагрузки исходного диспергируемого химически активного материала 2, включающего по крайней мере один из группы редкоземельных металлов: Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, верхний затвор 3, установленный на выходе емкости 1, блок измерения уровня 4 расплава 5 диспергируемого химически активного материала 2, подавливаемого газом с помощью блока 6. Расплав 5 диспергируемого химически активного материала 2 находится в нагреваемом тигле 7, на дне которого закреплены фильтр 8 и фильера 9, выполненные из тугоплавкого металла, например молибдена, вольфрама или тантала. Фильера 9 имеет на внешней поверхности пленку 10 окисла диспергируемого химически активного материала 2. Внутри тигля 7 расположена барботажная трубка 11 для подвода пузырей гелия 12 в расплав 5 диспергируемого химически активного материала 2 от компрессора 13 блока барботажа 14. Нижняя часть тигля 7 соединена с входом теплообменной камеры 15. Устройство содержит блок возмущения 16 струи 17, вытекающей из фильеры 9 и распадающейся на капли 19, и блок модуляции амплитуды возмущения 18. Теплообменная камера 15 соединена с блоком очистки 20 охлаждающего инертного газа и регулятором его температуры 21 и имеет блок контроля 22 размера монодисперсных сферических гранул 19. Выходная часть 23 теплообменной камеры 15 служит для сбора монодисперсных гранул 24 и имеет расположенный внутри сепаратор 25 для сбора некондиционного материала 26, образующегося в пусковой период работы устройства, и нижний затвор 27.

Устройство, реализующее способ получения монодисперсных гранул, работает следующим образом.

Загружают исходный диспергируемый химически активный материал 2 в емкость для дозагрузки 1 и тигель 7 при закрытых верхнем 3 и нижнем 29 затворах. Заполняют тигель 7, емкость для дозагрузки 1, блок барботажа 14 и теплообменную камеру 15 с выходной ее частью 23 через блок очистки 20 инертным газом с содержанием кислорода не более 0,0001 мол. %. В качестве инертного газа используется гелий. Расплавляют исходный монодисперсный материал 2 в тигле 7. Измеряют уровень расплава 5 диспергируемого химически активного материала 2 при помощи блока измерения 4 и из емкости дозагрузки 1 в тигель 7 дополняют диспергируемый химически активный материал 2 до заданного уровня. Подводят гелий от блока барботажа 14 в нижнюю часть тигля 7 через трубку 11 и перемешивают расплав 5 диспергируемого химически активного материала 2 при помощи барботажа пузырей гелия 12. Блоком подавливания 6 подают расплав 5 диспергируемого химически активного материала 2 через фильтр 8 в фильеру 9, на внешнюю поверхность которой предварительно нанесена пленка окисла 10 и формируют ламинарную струю 17 расплава диспергируемого химически активного материала 2, которая распадается на монодисперсные капли, которые сливаются по крайней мере по две под действием возмущений, с заданной частотой и

с амплитудой U , формируемой блоком модуляции 18 и определяемой из условия $U_i = U[1 - c(1 - n_i/N)]$,

где U - максимальное значение амплитуды возмущения струи;

c - безразмерный коэффициент, значение которого находится в диапазоне $0,3 < c < 0,7$, определяющий глубину модуляции амплитуды возмущения струи;

n_i - 0, 1, ..., N - порядковый номер капли;

N - количество соединяемых капель.

Собирают в сепаратор 25 некондиционные гранулы 26, образующиеся в начальный пусковой период работы устройства.

После стабилизации всех режимных параметров устройства и установления стационарного режима генерации и слияния монодисперсных капель 19 происходит формирование монодисперсных сферических гранул 24, размер которых определяют блоком контроля 22, а собирают их в выходной части 23 теплообменной камеры 15. Производят разгрузку монодисперсных гранул 24 через нижний затвор 27.

Поскольку заданное значение химического состава соответствует максимальному значению теплоемкости материала гранул, то отклонение химического состава от заданного значения приводит к уменьшению теплоемкости гранул и ухудшению их качества. Высокий уровень теплоемкости является одним из основных условий эффективного применения гранул в качестве насадок регенеративных теплообменников криогенных газовых машин с рабочей температурой ниже ТМОК. Перемешивание расплава 5 химически активного материала 2 и поддержание постоянного химического состава по всему объему производится путем барботажного гелия, подводимого в нижнюю часть тигля 7 через барботажную трубку 11. Гелий к барботажной трубке 11 подводится от компрессора 13, включенного по схеме замкнутого циркуляционного контура. Использование барботажного гелия позволяет устранить расслоение жидких сплавов редкоземельных металлов и обеспечивает постоянство химического состава с погрешностью не более 1% в течение всего времени гранулирования, которое может превышать 10 час.

Фильтр 8, через который подается расплав 5 диспергируемого химически активного материала 2 в фильеру 9, задерживает нерастворимые в расплаве частицы. Это позволяет стабилизировать характеристики вынужденного капиллярного распада струи расплава 5 диспергируемого химически активного материала 2 в течение длительного времени и обеспечить требуемое качество монодисперсных гранул. В качестве фильтра 8 могут использоваться сетки, материалом которых является тугоплавкий металл (например, вольфрам, молибден или тантал). Размер проходного сечения сетки h должен быть в диапазоне $h < 0,5d$, где d - диаметр отверстия фильеры. Это условие определяется тем, что при большом проходном сечении фильеры 9 нерастворимые частицы проходят через фильтр 8 и накапливаются на входе в фильеру 9. Нижняя граница размера проходного отверстия сетки фильтра 8 определяется технологическими возможностями изготовления сеток.

На внешнюю поверхность фильеры 9 наносится пленка окисла 10 с толщиной H , значение которой должно находиться в диапазоне $0,1 \text{ мкм} < H < 1 \text{ мкм}$. Тонкие пленки окисла 10 ($H < 0,1 \text{ мкм}$) в процессе диспергирования размываются под действием расплава 5. При толщине $H > 1 \text{ мкм}$ может происходить разрушение пленки окисла 10 по причине отличия коэффициентов линейного расширения пленки окисла 10 и материала фильеры 9. Кроме того, толстая пленка окисла нарушает геометрию выходной части проточного канала фильеры, за счет чего ухудшаются характеристики вынужденного капиллярного распада струи 17. Особенность однокомпонентного расплава 5 редкоземельного металла

закljučается в том, что он сильно смачивает внешнюю поверхность фильеры 9. Расплав 5 диспергируемого химически активного материала 2 растекается по торцу фильеры 9 и даже может подниматься по ее внешней поверхности вверх на несколько мм. На первом этапе процесса гранулирования (время этапа не превышает 15 мин) струя искривляется, и ухудшаются характеристики вынужденного капиллярного распада струи 17 расплава 5. Затем происходит переход в капельный режим истечения и процесс гранулирования прекращается.

Пленка окисла 10 диспергируемого химически активного материала позволяет свести к минимуму смачивание расплавом 5 материала фильеры 9. При этом устраняется растекание расплава 5 по внешней поверхности фильеры 9, стабилизируются характеристики вынужденного капиллярного распада струи и обеспечивается требуемое качество гранул в течение длительного времени.

Таблица

Материал	D мкм	T час	G кг	H мкм	h мкм	X %	N	c	$\delta 1$ %	$\delta 2$ %	K %
HoCu2	240	12	26	0.7	30	0.4	2	0,5	1.7	1.01	96
Nd	270	11	28	0.9	30	---	2	0,6	1.5	1.01	97

Опытные данные получения монодисперсных сферических гранул из сплава HoCu₂ и однокомпонентного расплава Nd показаны в таблице. В таблице приводятся: заданное значение диаметра гранул - D, время гранулирования - T, количество полученных за время гранулирования монодисперсных гранул - G, толщина пленки окисла - H, размер проходного сечения сетки фильтра - h, максимальное отклонение химического состава гранул от заданного значения - X, количество объединяемых капель - N, безразмерный коэффициент, определяющий глубину модуляции амплитуды возмущения струи - c, среднее квадратичное отклонение диаметра гранул от заданного значения - $\delta 1$, максимальное значение отношения большого и малого диаметров гранул $\delta 2$, выход годного продукта - K.

Использование изобретения позволяет повысить качество гранул при длительном гранулировании и, кроме того, дает возможность получения монодисперсных сферических гранул из однокомпонентных расплавов редкоземельных металлов. Расширяется диапазон, в котором можно регулировать диаметр производимых гранул без замены фильеры (так, например, при слиянии четырех капель диаметр монодисперсных гранул увеличивается на 60%). При этом среднее квадратичное отклонение диаметра гранул от заданного значения не превышает 2%, отношение большого диаметра гранул к малому не более 1.02, отклонение химического состава от заданного не более 1%, а выход годного продукта при гранулировании свыше 10 часов составляет не менее 95%.

Формула изобретения

Способ получения монодисперсных сферических гранул, включающий нагрев диспергируемого химически активного материала, содержащего по крайней мере один металл из группы редкоземельных металлов, и получение его расплава в тигле, формирование ламинарной струи при истечении расплава через фильеру, выполненную из тугоплавкого металла, формирование потока монодисперсных капель при распаде

струи под действием накладываемых на струю возмущений с заданной частотой с обеспечением выхода на стационарный режим гранулирования и сбор гранул, полученных путем соединения монодисперсных капель, отличающийся тем, что перед подачей расплава в фильеру на ее внешнюю поверхность наносят пленку окисла диспергируемого химически активного материала, проводят барботаж расплава гелием и очистку его от механических примесей, при этом накладываемые на струю возмущения имеют амплитуду, определяемую из соотношения:

$$U_i = U[1 - c(1 - n_i/N)],$$

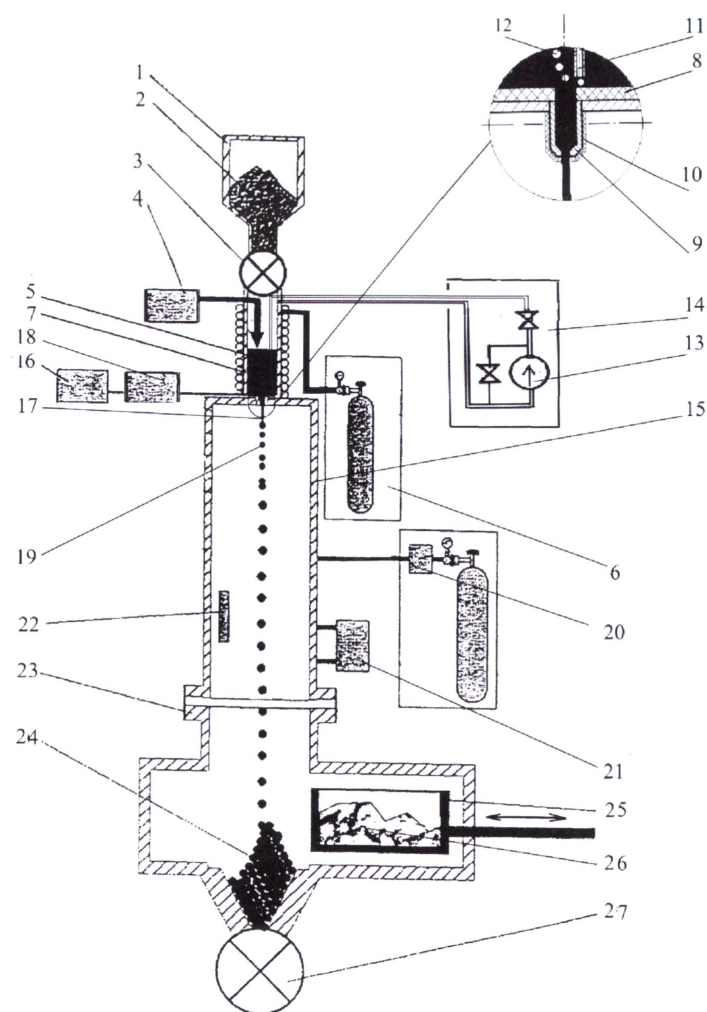
где U - максимальное значение амплитуды возмущения струи;

c - безразмерный коэффициент, значение которого находится в диапазоне $0,3 < c < 0,7$, определяющий глубину модуляции амплитуды возмущения струи;

n_i - 0, 1, ..., N - порядковый номер капли;

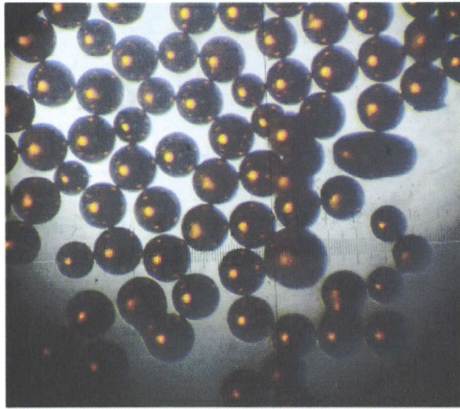
N - количество соединяемых капель.

Способ получения монодисперсных сферических гранул

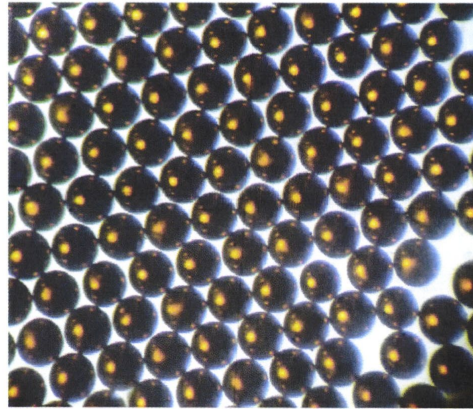


Фиг. 1

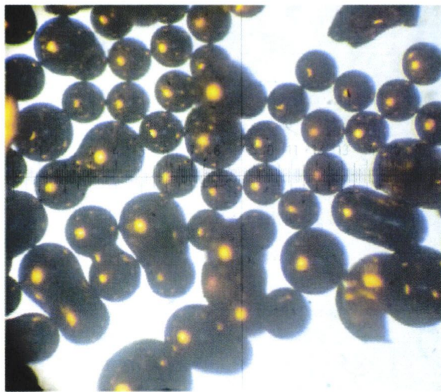
Способ получения монодисперсных сферических гранул



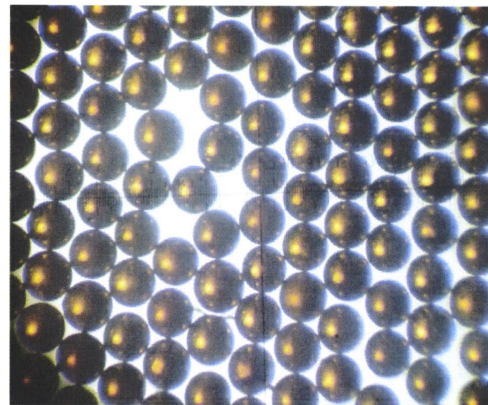
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5