

**СИНТЕЗ ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ ПО СУХОМУ СПОСОБУ
ИЗ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ФТОРИДА АММОНИЯ****А.Г. Старостин, С.В. Островский**

Андрей Георгиевич Старостин (ORCID 0000-0002-5359-9673)*, Сергей Владимирович Островский (ORCID 0000-0003-3336-1059)

Кафедра химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский просп., 29, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: starostin26@yandex.ru *, serostrovsky@gmail.com

Целью настоящего исследования было изучение взаимодействия гидроксида алюминия с фторидом аммония при нагревании как основной стадии предлагаемого сухого способа производства фторида алюминия. При исследовании поставлена задача - на основании аналитического обзора научно-технической литературы по изучению химических превращений в системах «оксидные соединения алюминия-фториды аммония» в условиях повышения температуры и результатов исследования поведения смеси гидроксид алюминия-фторид алюминия при нагревании, определить химизм и температурные интервалы протекающих при этом процессов. В работе показано, что химические превращения протекают в три стадии. На первой стадии в интервале температур 40-171,0 °С происходят процессы взаимодействия исходного фторида аммония с гидроксидом алюминия, разложения фторида аммония с выделением аммиака, плавления гидрофторида аммония и его взаимодействие с гидроксидом алюминия. При этом образуется гексафторалюминат аммония с выходом 64% от теоретически возможного. В газовую фазу выделяются аммиак и фтороводород, в твердой фазе остается непрореагировавший $Al(OH)_3$. На второй стадии содержащийся в твердой фазе гексафторалюминат аммония в интервале температур 202,6-260,0 °С разлагается с образованием NH_4AlF_4 и выделением в газовую фазу аммиака и фтороводорода. Выделяющийся фтороводород практически не взаимодействует с гидроксидом алюминия. Третья стадия протекает при температурах 260-350 °С и характеризуется разложением гидроксида алюминия до бемита и воды и разложением гидроксида фторида алюминия до его фторида, бемита и воды. Химизм подтверждается стехиометрическими расчетами и их сравнением с данными термогравиметрии, а также результатами рентгенофазового анализа. В работе даны рекомендации по температурному режиму синтеза фторида алюминия из гидроксида алюминия и фторида аммония в технологии, реализуемой по сухому способу.

Ключевые слова: фторид алюминия, гидроксид алюминия, фторид аммония, термический анализ, переработка кремнефтористоводородной кислоты

**DRY SYNTHESIS OF ALUMINUM FLUORIDE FROM ALUMINUM HYDROXIDE
AND AMMONIUM FLUORIDE****A.G. Starostin, S.V. Ostrovsky**

Andrey G. Starostin (ORCID 0000-0002-5359-9673)*, Sergey V. Ostrovsky (ORCID 0000-0003-3336-1059)

Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University, Komsomolsky ave., 29, Perm, 614990, Russia

E-mail: starostin26@yandex.ru*, serostrovsky@gmail.com

The purpose of this study was to study the interaction of aluminum hydroxide with ammonium fluoride during heating as the main stage of the proposed dry method for the production of aluminum fluoride. In the study, the task was set - on the basis of an analytical review of scientific and technical literature on the study of chemical transformations in systems of «oxide compounds of aluminum-ammonium fluoride» under conditions of increasing temperature and the results of studying the behavior of a mixture of aluminum hydroxide-aluminum fluoride upon heating, to determine the chemistry and temperature ranges of processes. It is shown in the work that chemical transformations proceed in three stages. At the first stage, in the temperature range of 40-171.0 °C, the processes of interaction of the initial ammonium fluoride with aluminum hydroxide, the decomposition of ammonium fluoride with the release of ammonia, the melting of ammonium hydrofluoride and its interaction with aluminum hydroxide occur. In this case, ammonium hexafluoroaluminate is formed with a yield of 64% of the theoretically possible. Ammonia and hydrogen fluoride are released into the gas phase; unreacted $\text{Al}(\text{OH})_3$ remains in the solid phase. In the second stage, ammonium hexafluoroaluminate containing in the solid phase decomposes in the temperature range of 202.6-260.0 °C to form NH_4AlF_4 and release ammonia and hydrogen fluoride into the gas phase. The released hydrogen fluoride practically does not interact with aluminum hydroxide. The third stage takes place at temperatures of 260-350 °C and is characterized by the decomposition of aluminum hydroxide to boehmite and water and the decomposition of aluminum hydroxyfluoride to its fluoride, boehmite and water. The chemistry is confirmed by stoichiometric calculations and their comparison with thermogravimetric data, as well as the results of X-ray phase analysis. The paper gives recommendations on the temperature regime for the synthesis of aluminum fluoride from aluminum hydroxide and ammonium fluoride in the technology implemented by the dry method.

Key words: aluminum fluoride, aluminum hydroxide, ammonium fluoride, thermal analysis, processing of hydrofluorosilicic acid

Для цитирования:

Старостин А.Г., Островский С.В. Синтез фторида алюминия по сухому способу из гидроксида алюминия и фторида аммония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 43–51

For citation:

Starostin A.G., Ostrovsky S.V. Dry synthesis of aluminum fluoride from aluminum hydroxide and ammonium fluoride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 3. P. 43–51

Основное применение фторид алюминия находит в производстве алюминия, получаемого электролизом расплава.

Объемы производства фторида алюминия, как правило, не раскрываются. По некоторым сведениям, во всем мире они составляют более 500 тыс. т в год [1].

В России дефицит фторида алюминия оценивается в размере 40-50% от имеющейся потребности. В стране реализованы три способа производства фторида алюминия. Все реализованные способы основаны на «мокрых» схемах. В этих схемах в качестве источника фтора используется плавиковая кислота, фтористый водород, полученный сернокислотным разложением флюоритового концентрата и кремнефтористоводородная кислота (КФВК). В качестве алюминиевого сырья во всех способах используют гидроксид алюминия.

«Мокрая» схема производства AlF_3 из КФВК включает следующие стадии: нейтрализацию кис-

лоты гидроксидом алюминия с образованием пересыщенного раствора фторида алюминия и геля оксида кремния, отделение оксида кремния от раствора, кристаллизацию тригидрата фторида алюминия из пересыщенного раствора, сушку и обезвоживание тригидрата фторида алюминия с получением продукта, дополнительную обработку раствора AlF_3 с целью более полного использования ценных компонентов.

Нами предложена «сухая» схема производства фторида алюминия из КФВК. Схема основана на нейтрализации кислоты аммиаксодержащими газами, отделении оксида кремния от раствора фторида аммония. Далее раствор фторида аммония упаривается, смешивается с гидроксидом алюминия и подвергается термической обработке в печи кипящего слоя (КС) при температуре 400-450 °C с получением продукта. Газы термообработки после охлаждения и выделения части воды идут снова на нейтрализацию КФВК.

В работе [2] рассмотрена модернизированная фтораммонийная технология получения фторида алюминия, в которой в качестве сырья используют плавиковый шпат, серную кислоту и гидроксид алюминия. После серноокислотного разложения плавикового шпата газообразный фтористый водород улавливают обратным фторидом аммония, получая гидрофторид аммония. Горячие газы, содержащие гидрофторид аммония, смешивают в барабанной вращающейся печи с гидроксидом алюминия и при 200 °С синтезируют гексафторалюминат аммония. Получаемый полупродукт направляют на разложение в барабанную вращающуюся печь, обогреваемую топочными газами. На этой стадии при температуре 400 °С получают конечный продукт – трифторид алюминия и обратные газы, содержащие аммиак и фтористый водород. Таким образом, в технологии осуществляется синтез в две стадии: образование гексафторалюмината аммония и его разложение с получением трифторида алюминия. Недостатком рассматриваемой технологии является наличие большого количества обратных агрессивных влажных газов, содержащих фтороводород. Достоинство технологии – возможность получения качественного фторида алюминия высокой плотности (high density).

Возможность получения чистого фторида алюминия при термическом разложении гексафторалюмината аммония убедительно доказана с точки зрения теории в работе [3].

За рубежом нашел широкое применение такой способ производства фторида алюминия путем фторирования оксида алюминия фтороводородом [4]. Основным недостатком этого способа – высокая стоимость фтороводорода.

Использование фторидов аммония в качестве фторирующего агента достаточно широко рассмотрено в научно-технической литературе как отечественной, так и зарубежной.

В работах Крайденко Р.И. с соавторами [5-7] приведены результаты исследований, посвященные разработке методов разделения силикатных систем путем фторирования фторидами аммония с получением индивидуальных фторидов и оксидов. Процессы фторирования протекают с образованием фторида кальция и фторометаллатов (фтороалюминатов, фтороферратов, фторотитанатов, фторокупратов и др.) аммония, которые в дальнейшем разлагаются на фториды. Путем пиролизом фторидов могут быть получены чистые оксиды. Кремний силикатных систем отделяется от оксидов металлов в виде летучего тетрафторида кремния.

Проблеме комплексной переработки «красных» шламов (КШ) – отхода глиноземного производства посвящена работа Медянкиной [8], в которой исследовано поведение оксидов кальция и алюминия, трехкальциевого гидроалюмината и КШ при нагревании с гидрофторидом аммония. В основных выводах, которые сделаны авторами по результатам исследований, отмечается, что взаимодействие индивидуальных оксидов кальция и алюминия с гидрофторидом аммония, как и взаимодействие этих оксидов в составе сложных оксидных фаз имеет схожий характер. В результате взаимодействия оксида алюминия, так же как и некоторых других оксидов (в частности оксида железа, содержащегося в КШ) с продуктами разложения гидрофторида аммония осуществляется с образованием промежуточных металлоалюминатов аммония.

В работах зарубежных авторов, посвященных аммоний фторидной технологии переработки оксидных минералов [9, 10], значительное место занимают исследования, связанные с получением материалов с уникальными свойствами, например, драгоценных минералов или пористой керамики.

Так, в работе [9] рассмотрены процессы термических и фазовых превращений при синтезе фторотопаза из корунда и кварца методом фторирования с помощью фторида аммония.

Фторотопаз $Al_2(SiO_4)F_2$ является полностью фторированным аналогом природного топаза $Al_2(SiO_4)[F_{0,9}(OH)_{0,1}]_2$ – очень популярного драгоценного камня.

В работе приведены результаты исследования методом дифференциально-термического анализа процесса синтеза фторотопаза спеканием оксидов алюминия и кремния (в виде корунда и кварца) с фторидом аммония. Изучены также влияние фторида аммония на тепловое поведение корунда и кварца в различных условиях и фазовый состав продуктов спекания – фторотопаза, муллита и корунда. Авторами установлено, что на промежуточной стадии протекают процессы образования гексафторалюмината и гексафторсиликата аммония, которые разлагаются в дальнейшем с образованием фторида алюминия и тетрафторида кремния и выделением фтороводорода и аммиака.

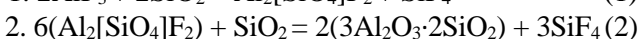
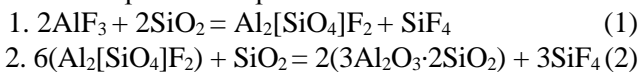
Пористая керамика широко используется в качестве газовых фильтров, изоляторов, фильтров для расплавленной стали, каталитических подложек и разделительных мембран. Растет интерес к пористой муллитовой керамике для таких применений из-за ее низкого коэффициента теплового

расширения, низкой проводимости, хорошей термостабильности, высокой стойкости к ползучести. Однако низкие механические свойства этого материала ограничивают его применение, и повышение прочности пористой муллитовой керамики по-прежнему остается главной проблемой для исследователей.

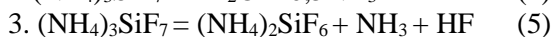
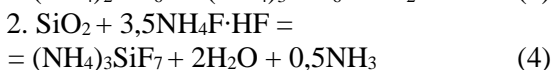
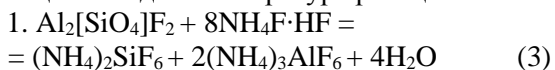
Авторами работы [10] была синтезирована игольчатая муллитовая керамика путем реакционного спекания *in situ* с использованием в качестве сырья каолинита и $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также крахмала как порообразующего агента и NH_4F в качестве фторирующей добавки. Пористая структура и жесткий скелет игольчатого муллита обеспечивали лучшую структуру пор и более высокую прочность на изгиб пористой керамики. По мере увеличения количества NH_4F увеличивалось содержание игольчатых муллитовых усов. В процессе спекания NH_4F вступает в реакцию с каолинитом и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Так как в системе содержалось много фтора, то в результате образовывался игольчатый топаз, который затем диссоциировал в игольчатый муллит.

Использование гидрофторида аммония с целью обескремнивания топазового концентрата с получением из него после концентрирования пористой муллитовой керамики подробно и изучалось Андреевым В.А. с соавторами [11].

Авторами показано, что образование муллита происходило в результате протекания при высоких температурах реакций – 697°C и $1100-1200^\circ\text{C}$ первой и второй соответственно:



Образование фторида алюминия и обескремнивание происходило при более низких температурах 108°C , 210°C и 300°C в результате разложения промежуточных фторометаллатов аммония, которые в свою очередь образуются по соответствующим каждой температуре реакциям:



Таким образом, в литературе достаточно широко освещены вопросы взаимодействия оксидов металлов, а также сложных оксидов с фторидом и гидрофторидом аммония при нагревании. Установлено еще Э.Г. Раковым [12] и подтверждено в рассмотренных нами выше работах, что многие оксиды, такие, как оксиды алюминия, железа, титана, марганца, меди и других металлов,

склонных к комплексообразованию, взаимодействуют с фторидами аммония, образуя фторметаллаты аммония. При разложении последних могут быть синтезированы достаточно чистые фториды. Взаимодействие оксида кремния и силикатов с фторидами аммония протекает с образованием фторосиликатов кремния, которые при нагревании образуют летучие соединения, что может быть использовано при обескремнивании сложных природных силикатов. Достоинства фторидов аммония как реагента для фторирования минерального сырья, который обладает высокой активностью при сравнительно низких температурах, селективностью действия, способностью к регенерации, убедительно показана в работе Медкова М.А. с соавторами [13].

Основной целью настоящего исследования является изучение поведения смеси исходных реагентов – гидроксида алюминия, а также фторида аммония в условиях нагревания для установления возможного химизма и температурных интервалов процессов взаимодействия и образующихся продуктов нагревания. Полученные результаты исследования предполагается использовать для уточнения оптимальных параметров при дальнейшей разработке технологии получения фторида алюминия по сухому способу без использования растворов фтористого аммония.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходных компонентов для получения фтористого алюминия предполагается использовать гидроксид алюминия и фтористый аммоний. При приготовлении образцов для исследования процесса синтеза фтористого алюминия использовали смеси гидроксида алюминия марки ЧДА и арбитражной пробы фторида аммония, взятые в стехиометрическом соотношении.

При исследовании термического поведения исследуемых смесей реагентов использовали прибор синхронного термического анализа «Netzsch Jupiter STA 449C» с погрешностью измерений $\pm 1,0\%$. Анализ проводили с помощью методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре «Shimadzu XRD 7000» (излучение $\text{CuK}\alpha$, интервал углов $10^\circ \leq \Theta \leq 270^\circ$, шаг съемки 0,03). Идентификацию фаз осуществили с помощью программы Siroquant v.4, основанной на методе Ритвельда.

С целью уточнения параметров технологических операций при синтезе фторида алюминия из

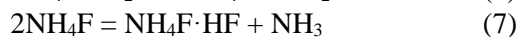
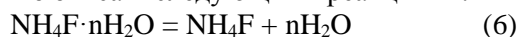
гидроксида алюминия и фторида аммония были проведены дополнительные опыты по изучению поведения смеси исходных твердых реагентов в условиях изотермического нагревания с последующим рентгенофазовым анализом продукта. В 1-м опыте была приготовлена и нагрета смесь гидроксида алюминия массой 5,0072 г и фторида аммония массой 14,2174 г, соответствующей молярному соотношению $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{NH}_4\text{F} = 1:6$ в предполагаемом синтезе гексафторалюмината аммония. Во 2-м опыте нагреванию при более высокой температуре подвергали полученный продукт из 1-го опыта с массой 7,1393 г. Для проведения 3-го опыта готовили смесь из продукта 2-го опыта массой 3,8682 г и гидроксида алюминия в количестве 0,8312 г, которое необходимо для превращения выделяющегося при разложении гексафторалюмината аммония фтористого водорода во фтористый алюминий. Условия проведения опытов и их результаты, найденные по изменению массы, стехиометрическим расчетам и рентгенофазовому анализу конечных продуктов приведены в таблице и на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа экспериментальных данных и выявления последовательности процессов, происходящих при нагревании смеси гидроксида алюминия с фторидом аммония, были рассмотрены данные по исследованию термического поведения исходных реагентов, приведенные в литературе [14, 15].

В нашей статье [14], посвященной разработке сухого способа производства фторида кальция на основе карбоната кальция и полученного из кремнефтористоводородной кислоты фторида аммония, приведена дериватограмма NH_4F .

Из результатов синхронного термического анализа установлено, что фторид аммония при нагревании со скоростью 3 °С/мин разлагается с тремя эндотермическими эффектами при 112,9 °С; 150,3 °С и 208,6 °С. Соответственно химизм протекающих процессов можно описать следующими реакциями:



Анализ данных, приведенных в работе [15], показал, что на термограмме гидроксида алюминия в форме гиббсита зафиксировано три эндотермических эффекта при температурах 80-200 °С, 300-400 °С и 530-570 °С, которые идентифицированы авторами как процессы удаления адсорбированной влаги, превращение гиббсита в бемит (AlOOH) и разложение бемита до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Далее нами был проведен термический анализ взаимодействия гидроксида алюминия и фторида аммония при скорости нагрева 3 °С/мин и температурах 40-400 °С. Термограмма проведенного эксперимента приведена на рис. 1.

Очевидно, что нагревание смеси $3\text{NH}_4\text{F} + \text{Al}(\text{OH})_3$ сопровождается серией эндотермических процессов. По аналогии с процессом взаимодействия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{F}$ [8], можно предположить, что в данном случае имеют место 3 стадии: первая стадия протекает в интервале температур 40,0-171,0 °С, вторая – 202,6-260,0 °С, третья – 260,0-340,0 °С.

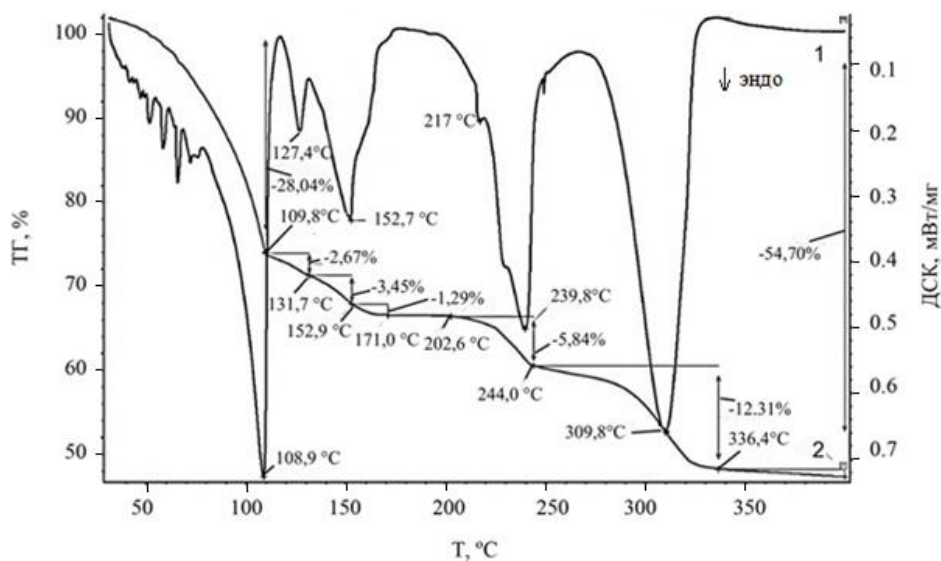


Рис. 1. Термограмма взаимодействия гидроксида алюминия и фторида аммония при нагревании со скоростью 3 °С/мин: 1 – ДСК; 2 – ТГ

Fig. 1. Thermogram of the interaction of aluminum hydroxide and ammonium fluoride when heated at a rate of 3 °С / min: 1 - DSC; 2 - TG

Результаты РФА конечного продукта термического нагревания смеси гидроксида алюминия и фторида аммония представлены на рис. 2.

Количественная оценка фазового состава с помощью программы *Siqquant* показала содержание в образце 35,53% фторида алюминия, 59,47% бемита и 5% фазы идентифицированной, как AlOHF_2 .

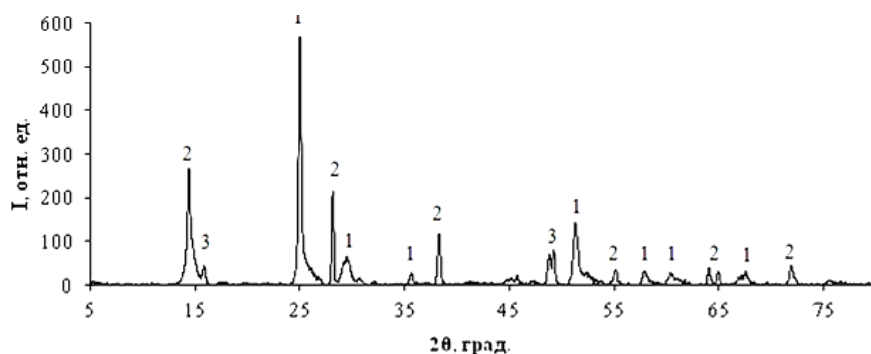


Рис. 2. Рентгенограмма продукта термографического исследования смеси $3\text{NH}_4\text{F} + \text{Al}(\text{OH})_3$ при нагревании со скоростью $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Фазы: 1 – AlF_3 , 2 – $\text{AlO}(\text{OH})$, 3 – AlOHF_2

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of thermogravimetric study of product of $3\text{NH}_4\text{F} + \text{Al}(\text{OH})_3$ mixture when heated at a rate of $3\text{ deg}/\text{min}$. Phases: 1 - AlF_3 , 2 – $\text{AlO}(\text{OH})$, 3 – AlOHF_2

Анализ проведенного термографического исследования с учетом изменения массы и результатов РФА позволил выдвинуть следующую гипотезу последовательности протекающих стадий.

Первая стадия начинается почти при комнатной температуре и сопровождается несколькими процессами. В начале этой стадии происходит взаимодействие твердых исходных реагентов с поглощением тепла и выделением аммиака. При температуре $127,4\text{ }^\circ\text{C}$ образовавшаяся смесь фторида и гидрофторида аммония плавится, после чего реакция гидроксида алюминия с продуктами плавления резко ускоряется и при температурах $150\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$ завершается. В результате образуется гексафторалюминат аммония, и часть гидроксида алюминия остается непрореагировавшей.

Теоретическая потеря массы при протекании первой стадии составляет $38,9\%$. Потеря массы на первой стадии по термограмме $35,45\%$, что действительно говорит о неполном взаимодействии гидроксида алюминия и выделении в газовую фазу фтористого водорода. Это значение достаточно близко к теоретической потере массы.

Если предположить, что на второй стадии разложение гексафторалюмината аммония происходит до фторида алюминия, а взаимодействие образующегося при этом фтороводорода с гидроксидом алюминия не происходит, вследствие блокирования поверхности фторидом алюминия, то теоретическое изменение массы составляет $18,8\%$. Эта величина намного превышает изменение массы по термограмме в пределах температур $202,6\text{--}260,0\text{ }^\circ\text{C}$, которое составляет 8% .

Следовательно, на второй стадии разложение гексафторалюмината аммония происходит с образованием промежуточного продукта – тетрафторалюмината аммония.

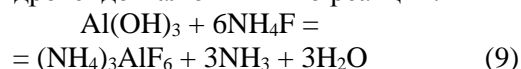
Убыль массы по этой реакции, отнесенная к исходному количеству реагентов, составляет $12,5\%$, что близко к убыли, найденной по термограмме.

На третьей стадии наиболее вероятно одновременное протекание процессов разложения тетрафторалюмината аммония до фторида алюминия и гидроксида алюминия до оксигидроксида алюминия – бемита. По литературным данным [15] этот последний процесс протекает при $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$. По данным термограммы – $260\text{--}340\text{ }^\circ\text{C}$. Однако по справочным данным фирмы «NETZSCH» и статьи [16] интервал протекания процесса $250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$.

Потеря массы на третьем этапе по термограмме составила $9,3\%$, расчет по стехиометрии показал результат – $12,7\%$. Это говорит о том, что выдвинутая гипотеза химизма 3-ей стадии верна.

Из данных научно-технической литературы [17] известно, что алюминий помимо фторида может образовывать, в частности, гидроксифторид с химической формулой AlOHF_2 , который может получаться на промежуточных стадиях синтеза фторида алюминия путем фторирования гидроксида алюминия фтороводородом. Можно предположить, что на второй или третьей стадиях возможно частичное взаимодействие фтористого водорода с гидроксидом алюминия, что подтверждает результат РФА. Этим же можно объяснить небольшое расхождение теоретической и практической убыли в массе.

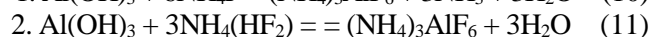
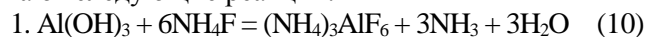
Результаты термического анализа смеси фторида аммония и гидроксида алюминия в стехиометрическом соотношении, показывают следующие наиболее вероятные химические процессы. При температурах до $100\text{ }^\circ\text{C}$, подобно взаимодействию кианитового концентрата и красных шламов глиноземного производства [18] с гидрофторидом аммония, начинается взаимодействие фторида аммония с гидроксидом алюминия по реакции:



Выделяющаяся в ходе химической реакции вода способствует началу растворения фторида аммония и слоя $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, образующегося на поверхности гидроксида алюминия.

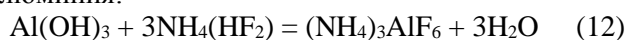
При температуре $108,9\text{ }^\circ\text{C}$ экстремум эндоэффекта свидетельствует о плавлении фторида аммония [19], что сопровождается реакцией образования гидрофторида аммония с выделением аммиака в газовую фазу. Плав фторида аммония продолжает

взаимодействовать с гидроксидом алюминия – на поверхности образуется слой $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Протекают следующие реакции:



При $127,4^\circ\text{C}$ зарегистрирован эндоэффект плавления гидрофторида аммония [12, 19]. Также следует учитывать, что $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ имеет температуру плавления $126,1^\circ\text{C}$. Расплав гидрофторида аммония реагирует с гидроксидом алюминия с образованием $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$.

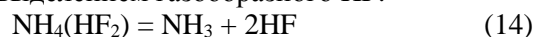
При температуре выше $152,7^\circ\text{C}$, вероятно, происходит разложение фторида аммония с образованием гидрофторида [12, 19]. Гидрофторид аммония активно взаимодействует с гидроксидом алюминия:



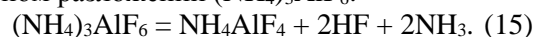
При $217,0^\circ\text{C}$ начинает разлагаться $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ [20, 21] по следующей реакции:



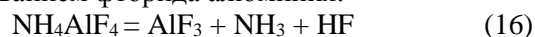
При $238,0^\circ\text{C}$ интенсивно разлагается гидрофторид аммония [12, 19] с выделением аммиака и фтористого водорода, что приводит к потере фтора с выделением газообразного HF:



Эндоэффект при $239,8^\circ\text{C}$ свидетельствует об активном разложении $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$:



При $309,8^\circ\text{C}$ протекает разложение NH_4AlF_4 с образованием фторида алюминия:



Для подтверждения предложенного алгоритма и определения фазового состава продуктов протекающих реакции проведены эксперименты взаимодействия гидроксида алюминия и фторида аммония в изотермических условиях при трех температурах: 210 , 310 и 400°C , которые по данным термограммы соответствуют выравниванию потери массы и окончанию пиков наибольших эндоэффектов при нагревании. Результаты РФА представлены на рис. 3.

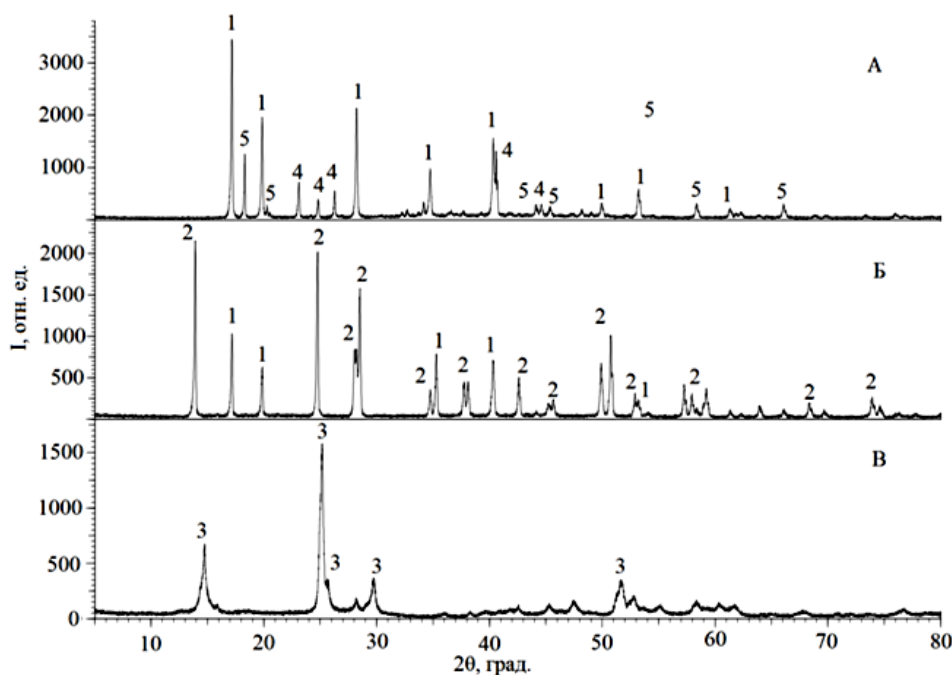


Рис. 3. Результаты РФА опытов №1-3: А – опыт № 1 при $T=210^\circ\text{C}$; Б – опыт № 2 при $T=310^\circ\text{C}$; В – опыт № 3 при $T=400^\circ\text{C}$; 1 – $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$; 2 – NH_4AlF_4 ; 3 – AlF_3 ; 4 – NH_4F ; 5 – $\text{Al}(\text{OH})_3$

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of experiments No. 1-3: А – experiment No. 1 at $T=210^\circ\text{C}$; В – experiment No. 2 at $T=310^\circ\text{C}$; С – experiment No. 3 at $T=400^\circ\text{C}$; 1 – $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$; 2 – NH_4AlF_4 ; 3 – AlF_3 ; 4 – NH_4F ; 5 – $\text{Al}(\text{OH})_3$

Результаты опытов показывают, что в условиях реализации 1-го опыта основной реакцией является реакция взаимодействия гидроксида алюминия с продуктами разложения фторида аммония, в основном гидрофторидом аммония с образованием гексафторалюмината аммония.

В условиях 2-го опыта происходит разложение гексафторалюмината до тетрафторалюми-

ната аммония. При этом образование фторида алюминия не происходит, что говорит о термической устойчивости NH_4AlF_4 . По данным работы [3] начало разложения гексафторалюмината аммония авторы наблюдали при температуре $194,9^\circ\text{C}$. Однако, по другим данным [9] температурный интервал интенсивного разложения гексафторалюмината аммония составляет $340-350^\circ\text{C}$.

Возможно, что в условиях опыта 2 образуется модификация с более устойчивой структурой. Это говорит о том, что для полного разложения гексафторалюмината аммония и образования фтороводорода, являющегося фторирующим агентом, необходимо процесс вести при более высокой температуре.

Для проверки последнего заключения был проведен 3-й опыт, в котором продукт 2-го опыта после смешения с гидроксидом алюминия был выдержан при температуре 400 °С в течение 150 мин. Как показал РФА, в результате был получен продукт, содержащий около 95% AlF_3 .

Таблица

Фазовый состав продуктов взаимодействия фторида аммония и гидроксида алюминия, полученных в изотермических условиях

Table. Phase composition of the products of the interaction of ammonium fluoride and aluminum hydroxide obtained under isothermal conditions

Опыт	Условия опыта		Потеря массы		Фазовый состав
	Температура, °С	Время, мин.	Практическая, % масс.	Теоретическая, % масс.	
1	210	45	31,1	35,0	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$
2	310	45	39,2	37,9	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, NH_4AlF_4
3	400	150	27,5	23,8	AlF_3

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство твердых и других неорганических веществ. ИТС НДТ 19-2016. М.: Бюро НДТ. 2016. 305 с.
2. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Петлин И.В., Травин Б.М. Модернизация производства получения фторида алюминия. *Изв. Томск. политех. ун-та*. 2010. Т. 317. № 3. С. 69-72.
3. Hu X., Li L., Gao B., Shi Z., Li H., Liu J., Wang Z. Thermal decomposition of ammonium hexafluoroaluminate and preparation of aluminum fluoride. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2011. V. 21. P. 2087-2092. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)60977-1.
4. Drevetov A. Manufacture of aluminium fluoride of high density and anhydrous hydrofluoric acid from fluosilicic acid. *Procedia Eng.* 2012. V. 46. P. 255-265. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.09.471.
5. Андреев А.А., Буйновский А.С., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Переработка алюмосиликатных руд фторидным методом. *Новые огнеупоры*. 2006. № 5. С. 8-11.
6. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фтороаммонийный способ переработки ильменита. *Хим. промышленность сегодня*. 2007. № 9. С. 13-17.
7. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Разделение кремний-, железо-, медно-никелевого концентрата фтороаммонийным методом на индивидуальные оксиды. *Изв. Томск. политех. ун-та*. 2007. Т. 11. № 3. С. 38-41.
8. Медянкина И.С., Пасечник Л.А., Скачков В.М., Яценко С.П., Бамбуров В.Г. Взаимодействие кальция и

Из результатов рентгенофазового и термического анализов можно сделать вывод о том, что на первом этапе расплав фторида и гидрофторида аммония взаимодействует с гидроксидом алюминия и при этом образуется гексафторалюминат аммония. Эта стадия протекает при температурах не выше 200 °С.

При дальнейшем нагревании гексафторалюминат аммония переходит в тетрафтораллюминат аммония и разлагается с образованием фторида алюминия (см. таблицу).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования и полученные результаты позволяют рекомендовать следующий режим синтеза фторида алюминия из гидроксида алюминия и фторида аммония: первая стадия – синтез гексафторалюмината аммония из стехиометрической смеси реагентов при температуре 190-210 °С и времени контакта 45 мин. Вторая стадия – синтез фторида алюминия из стехиометрической смеси продукта предыдущей стадии и второй части гидроксида алюминия при температуре 400-420 °С и времени 150 мин.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Production of solid and other inorganic substances. ITS NDT 19-2016. M.: Biuro NDT. 2016. P. 305 (in Russian).
2. Diachenko A.N., Kraidenko R.I., Petlin I.V., Travin B.M. Modernization of the production of aluminum fluoride. *Vestn. Tomsk. Politekh. Uni-ta*. 2010. V. 317. N 3. P. 69-72 (in Russian).
3. Hu X., Li L., Gao B., Shi Z., Li H., Liu J., Wang Z. Thermal decomposition of ammonium hexafluoroaluminate and preparation of aluminum fluoride. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2011. V. 21. P. 2087-2092. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)60977-1.
4. Drevetov A. Manufacture of aluminium fluoride of high density and anhydrous hydrofluoric acid from fluosilicic acid. *Procedia Eng.* 2012. V. 46. P. 255-265. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.09.471.
5. Andreev A.A., Buinovskii A.S., Diachenko A.N., Kraidenko R.I. Reprocessing of aluminosilicate ores using fluoride method. *Novye Ogneupory*. 2006. N. 5. P. 8-11 (in Russian).
6. Andreev A.A., Diachenko A.N., Kraidenko R.I. Fluoroammonium method of processing ilmenite. *Khim. Prom. Segodnya*. 2007. N 9. P. 13-17 (in Russian).
7. Diachenko A.N., Kraidenko R.I. Separation of silicon-, iron -, copper-nickel concentrate by the fluoroammonium method into individual oxides. *Vestn. Tomsk. Politekh. Uni-ta*. 2007. V. 11. N 3. P. 38-41 (in Russian).
8. Medyankina I.S., Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Yatsenko S.P., Bamburov V.G. Interactions of the phases containing calcium and aluminium as a part of red mud with ammonium hydrofluoride.

- алюминий содержащих фаз красных шламов с гидрофторидом аммония. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т. 2017. Вып. 9. С. 307-316. DOI: 10.26456/pcasenn/2017.9.307.
9. **Abdel-Rehim A.M.** Thermal and XRD analysis of synthesis of fluoro-topaz. *Thermochim. Acta.* 2012. V. 538. P. 29-35. DOI: 10.1016/j.tca.2012.03.006.
 10. **Yuan L., Yu J., Ye R., Zhang S.** Fabrication of self-reinforcement of porous mullite ceramic using NH_4F as additive from kaolinite. *J. Ceramic Proc. Res.* 2013. V. 14. N 4. P. 525-528. DOI: 10.36410/jcpr.2013.14.4.525.
 11. **Andreev V.A., Buinovskiy A.S., Andreev A.A., Dyachenko A.N.** Topaz concentrate desilicization with ammonium bifluoride. *Bull. Tomsk Polytech. Univ.* 2007. V. 311. N 3. P. 27-31.
 12. **Раков Э.Г.** Фториды аммония. Итоги науки и техники. Сер. неорг. химия. Т. 15. М.: ВИНТИ. 1988. 154 с.
 13. **Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г.** Гидрофторид аммония – перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья. *Вестн. ДВО РАН.* 2011. № 5. С. 60-65.
 14. **Островский С.В., Старостин А.Г., Потапов И.С., Туманов В.В., Кузьминых К.Г.** Синтез фторида кальция по сухому способу из карбоната кальция и фторида аммония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 81-89. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6156.
 15. **Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Мосин Ю.М., Красный А.Б., Омаров А.Ю.** Пористая проницаемая корундовая керамика из порошков гидроксида алюминия. Часть 1. Исследование свойств порошков гидроксида алюминия различных марок. *Новые огнеупоры.* 2014. № 1. С. 35-41. DOI: 10.1007/s11148-014-9653-8.
 16. **Redaoui D., Sahnoune F., Heraiz M., Raghdi A.** Mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ by thermogravimetric analysis. *Acta Phys. Pol. A.* 2017. V. 131. N 3. DOI:10.12693/APhysPolA.131.562.
 17. **Scholz G., Brehme S., Balski M., König R., Kemnitz E.** Structure and properties of mechanochemically synthesised aluminium hydroxide fluoride phases $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Solid State Sci.* 2010. V. 12. N 8. P. 1500-1506. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.06.017.
 18. **Римкевич В.С., Пушкин А.А., Гиренко И.В., Еранская Т.Ю.** Комплексная фторидная переработка кианитовых концентратов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2014. №3. С. 32-38. DOI: 10.17073/0021-3438-2014-3-32-38.
 19. **Усольцева И.О., Кантаев А.С.** Определение зависимости температуры плавления смеси фторида и гидрофторида аммония от их соотношения. Сб. тр. XVI Междунар. науч.-практ. конф. студ. и молод. уч., посв. 115-л. со дня рожд. проф. Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке». Т.1. Томск. 2015. С. 94-96.
 20. **Shinn D.B., Crockett D.S., Haendler H.** The thermal decomposition of ammonium hexafluoroferrate (III) and ammonium hexafluoroaluminate: A new crystalline form of aluminum fluoride. *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. N 11. P. 1927-1933. DOI: 10.1021/ic50045a020.
 21. **Scholz G., Kemnitz E.** Mechanochemical synthesis of AlF_3 with NH_4F as fluorinating agent – Does it work? *Solid State Sci.* 2009. V. 11. N 3. P. 676-682. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.011.
 9. **Abdel-Rehim A.M.** Thermal and XRD analysis of synthesis of fluoro-topaz. *Thermochim. Acta.* 2012. V. 538. P. 29-35. DOI: 10.1016/j.tca.2012.03.006.
 10. **Yuan L., Yu J., Ye R., Zhang S.** Fabrication of self-reinforcement of porous mullite ceramic using NH_4F as additive from kaolinite. *J. Ceramic Proc. Res.* 2013. V. 14. N 4. P. 525-528. DOI: 10.36410/jcpr.2013.14.4.525.
 11. **Andreev V.A., Buinovskiy A.S., Andreev A.A., Dyachenko A.N.** Topaz concentrate desilicization with ammonium bifluoride. *Bull. Tomsk Polytech. Univ.* 2007. V. 311. N 3. P. 27-31.
 12. **Rakov E.G.** Ammonium Fluorides. *Itoги nauki i tekhniki. Seriya neorganicheskaya khimiya.* V. 15. M.: VINITI. 1988. 154 p. (in Russian).
 13. **Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G.** Ammonium bifluoride – the perspective reagent for complex processing of mineral raw materials. *Vestn. DVO RAN.* 2011. N 5. P. 60-65 (in Russian).
 14. **Ostrovsky S.V., Starostin A.G., Potapov I.S., Tumanov V.V., Kuzminikh K.G.** Synthesis of calcium fluoride by dry method from calcium carbonate and ammonium fluoride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 8. P. 81-89 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6156.
 15. **Krasnyi B.L., Tarasovskii V.P., Krasnyi A.B., Mosin Y.M., Omarov A.Y.** Porous permeable corundum ceramic based on aluminum powder. Part 1. Study of different grades of aluminum hydroxide powder properties. *Refract. Ind. Ceram.* 2014. V. 55. N 1. P. 30-35. DOI: 10.1007/s11148-014-9653-8.
 16. **Redaoui D., Sahnoune F., Heraiz M., Raghdi A.** Mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ by thermogravimetric analysis. *Acta Phys. Pol. A.* 2017. V. 131. N 3. DOI:10.12693/APhysPolA.131.562.
 17. **Scholz G., Brehme S., Balski M., König R., Kemnitz E.** Structure and properties of mechanochemically synthesised aluminium hydroxide fluoride phases $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Solid State Sci.* 2010. V. 12. N 8. P. 1500-1506. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.06.017.
 18. **Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Girenko I.V., Eranskaya T.Yu.** Integrated fluoride treatment of cyaniteconcentrate. *Izv. Vuzov. Tsvet. Metallurgiya.* 2014. N 3. P. 32-38 (in Russian). DOI: 10.17073/0021-3438-2014-3-32-38.
 19. **Usoltseva I.O., Kantaev A.S.** Determination of the dependence of the melting temperature of a mixture of ammonium fluoride and hydrodifluoride on their ratio. Coll. of presentations of XVI International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists dedicated to the 115th birthday of Professor L.P. Kuleva "Chemistry and chemical technology in the XXI century". Tomsk. 2015. V. 1. P. 94-96 (in Russian).
 20. **Shinn D.B., Crockett D.S., Haendler H.** The thermal decomposition of ammonium hexafluoroferrate (III) and ammonium hexafluoroaluminate: A new crystalline form of aluminum fluoride. *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. N 11. P. 1927-1933. DOI: 10.1021/ic50045a020.
 21. **Scholz G., Kemnitz E.** Mechanochemical synthesis of AlF_3 with NH_4F as fluorinating agent – Does it work? *Solid State Sci.* 2009. V. 11. N 3. P. 676-682. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.011.

Поступила в редакцию (Received) 15.09.2021
Принята к публикации (Accepted) 22.12.2021