

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ И ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

А.В. Морозков, А.М. Норов

Алексей Владимирович Морозков* (ORCID 0000-0002-0533-7054), Андрей Михайлович Норов (ORCID 0009-0005-3100-6944)

АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова», Северное шоссе, 75, Череповец, Российская Федерация, 162622

E-mail: amorozkov@phosagro.ru*, anorov@phosagro.ru

Основной задачей данной работы является определение возможности получения фторида алюминия из кремнефтористоводородной кислоты – отхода производства экстракционной фосфорной кислоты и гидратированного оксида алюминия, который возможно получать кислотной или кислотно-солевой переработкой Кольского нефелинового концентрата. В статье проведен синтез гидратированного оксида алюминия из нефелинового концентрата способом гидросульфатной переработки. Определены фазовый и химический составы полученной пробы. Показано, что гидратированный оксид алюминия имеет аморфную структуру с тенденцией к появлению рефлексов кристаллизующейся фазы, а также повышенное содержание примеси сульфата аммония. Проведен синтез фторида алюминия из гидроксида алюминия марки ГД18 и из гидратированного оксида алюминия, полученного переработкой Кольского нефелинового концентрата. Фторид алюминия, полученный из ГД18, служил пробой сравнения. Проведено исследование по получению фторида алюминия из гидратированного оксида алюминия при технологических параметрах аналогичных применяемым в производстве. Выполнен рентгенофазовый и химический анализ наработанных образцов. Показано, что проба сравнения, полученная из гидроксида алюминия, соответствует высшему сорту фторида алюминия. Выявлено, что при использовании гидратированного оксида алюминия возможно получение фторида алюминия из кремнефтористоводородной кислоты. Показано, что фторид алюминия, полученный из гидратированного оксида алюминия, имеет отклонение от первого сорта по содержанию примесей сульфатов. Предложен способ усовершенствования технологии получения гидратированного оксида алюминия для снижения содержания примесей сульфата аммония. Предложен способ усовершенствования технологии получения фторида алюминия из гидратированного оксида алюминия для снижения содержания свободного Al_2O_3 и увеличения доли основного компонента. Сделан вывод о возможности применения гидратированного оксида алюминия в качестве замены гидроксида алюминия марки ГД18 при производстве фторида алюминия.

Ключевые слова: нефелиновый концентрат, гидросульфат аммония, серная кислота, гидроксид алюминия, алюмоаммонийные квасцы, фторид алюминия, кремнефтористоводородная кислота

PRODUCTION OF ALUMINUM FLUORIDE FROM FLUOROSILICIC ACID AND HYDRATED ALUMINUM OXIDES

A.V. Morozkov, A.M. Norov

Aleksey V. Morozkov (ORCID 0000-0002-0533-7054)*, Andrey M. Norov (ORCID 0009-0005-3100-6944)

Joint Stock Company «The Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov», Severnoye shosse, 75, Cherepovets, 162622, Russia

E-mail: amorozkov@phosagro.ru*, anorov@phosagro.ru

The main objective of this work is to determine the possibility of obtaining aluminum fluoride from fluorosilicic acid, a waste product of wet-process phosphoric acid production, and hydrated aluminum oxide, which can be obtained by acid or acid-salt processing of Kola nepheline

concentrate. The article presents a study on obtaining hydrated aluminum oxide from nepheline concentrate by hydrosulfate processing and determining the X-ray phase and chemical composition of the obtained sample. It is shown that hydrated aluminum oxide has amorphous structure with a tendency to exhibit crystallizing phase reflexes, as well as an increased content of ammonium sulfate impurity. A study was conducted on obtaining aluminum fluoride from aluminum hydroxide in order to develop a comparison sample. A study was conducted on obtaining aluminum fluoride from hydrated aluminum oxide under process parameters similar to those used in industrial production. X-ray phase and chemical analysis of the developed samples was performed. It is shown that the comparison sample obtained from aluminum hydroxide corresponds to the highest grade of aluminum fluoride. It is identified that when using hydrated aluminum oxide, it is possible to obtain aluminum fluoride from fluorosilicic acid. It is shown that aluminum fluoride obtained from hydrated aluminum oxide has a deviation from the first grade in the sulfate impurities content. A method for improving hydrated aluminum oxide technology to reduce the content of ammonium sulfate impurities is proposed. A method for improving aluminum fluoride from hydrated aluminum oxide technology is proposed to reduce the content of free Al_2O_3 and increase the main component content. The possibility of using hydrated aluminum oxide as a substitute for aluminum hydroxide grade GD18 in the aluminum fluoride production is confirmed.

Keywords: nepheline concentrate, ammonium hydrosulphate, sulphuric acid, aluminium hydroxide, ammonium alum, aluminium fluoride, fluorosilicic acid

Для цитирования:

Морозков А.В., Норов А.М. Получение фторида алюминия из кремнефтористоводородной кислоты и гидратированных оксидов алюминия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 5. С. 56–63. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.6f.

For citation:

Morozkov A.V., Norov A.M. Production of aluminum fluoride from fluorosilicic acid and hydrated aluminum oxides. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 5. P. 56–63. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.6f.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема утилизации кремнефтористоводородной кислоты (КФВК) становится все актуальней с ростом производства фосфорсодержащих минеральных удобрений. Существующие наилучшие доступные технологии переработки концентрированной КФВК предполагают получение фторидов алюминия, натрия, калия, а также кремнефторидов цинка, магния, натрия, калия и ряда других фтористых солей [1]. Способ получения фторида алюминия основан на нейтрализации КФВК гидроксидом алюминия металлургического качества, который получают либо из дефицитных в России бокситов, либо из нефелинового концентрата по способу спекания, который неприменим для строительства новых мощностей в современных условиях [2, 3]. За последнее время различными группами ученых проведено множество исследований по кислотным и кислотно-солевым способам переработки нефелинового концентрата и прочего низкосортного алюмосодержащего сырья [4-14, 22, 35-37]. Согласно [14-19], сернокислотной переработкой Кольского нефелинового концентрата возможно полу-

чать гидратированные оксиды алюминия (ГОА) состава $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($1 < n < 3$) путем обработки квасцов газообразным аммиаком с дальнейшим растворением продукта аммонизации в воде и фильтрованием нерастворимого остатка. Также согласно данным [10, 11, 20], алюмоаммониевые квасцы с низким содержанием примесей железа возможно выделять при гидросульфатной переработке нефелинового концентрата, что позволит получать более чистые гидратированные оксиды алюминия, которые могут представлять альтернативу гидроксиду алюминия марки ГД18 в производстве фторида алюминия.

Целью работы является определение возможности получения фторида алюминия из КФВК и ГОА.

Задачами работы являются: получение ГОА из Кольского нефелинового концентрата, получение фторида алюминия из КФВК и ГОА, рентгенофазовый и химический анализ полученных образцов, сравнение результатов анализа с данными для фторида алюминия, полученного из КФВК и гидроксида алюминия марки ГД18.

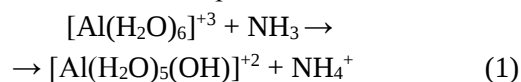
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе в качестве исходных компонентов для получения фторида алюминия применялся Кольский нефелиновый концентрат состава: % масс.: Al_2O_3 – 27,6; Fe_2O_3 – 3,09; CaO – 0,7; SiO_2 – 44,81; K_2O – 8,58; Na_2O – 12,28; H_2O – 0,15, концентрированная серная кислота состава: % масс.: H_2SO_4 – 95,14; Fe – 0,0005; сульфат аммония (ХЧ), аммиак водный (ЧДА), вода дистиллированная, гидроксид алюминия марки ГД18, кремнефтористоводородная кислота, отобранная на производстве фторида алюминия, состава: % масс.: H_2SiF_6 – 20,0; P_2O_5 – 0,011 и очищенный промышленный сток, также отобранный на производстве фторида алюминия.

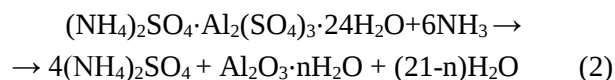
Разложение нефелинового концентрата осуществлялось при соотношении Ж:Т = 10:1 раствором гидросульфата аммония следующего состава: % масс.: NH_4HSO_4 – 50; H_2O – 46,9; H_2SO_4 – 3,1. В реактор из боросиликатного стекла объемом 1 л, снабженным рубашкой и донным клапаном, дозирувалось необходимое количество сульфата аммония, концентрированной серной кислоты и дистиллированной воды. Перемешивание раствора осуществлялось верхнеприводным перемешивающим устройством при 350 об/мин. Масса раствора разложения составляла 720 г. Полученный раствор нагревался помощью циркуляционного термостата, заполненного полиметилсилоксановым маслом. При достижении температуры в реакторе 105 °С начиналась подача нефелинового концентрата. Массовый расход составлял 0,4 г/мин, подача нефелина велась в течение 3 ч с постоянным перемешиванием при 400 об/мин. По окончании дозирования пульпа дополнительно перемешивалась в течение 30 мин. Для улучшения отделения SiO_2 в пульпу вносился полиакриламид в количестве 20 мг/л пульпы и снижалась скорость перемешивания до 120 об/мин. Далее пульпа сливалась через донный клапан в воронку Бюхнера. Фильтрование проводилось с помощью колбы Бунзена и вакуумного насоса при разрежении 60,8 кПа. Полученный фильтрат охлаждался до 23 °С при медленном перемешивании (50 об/мин) с выделением в твердую фазу смеси алюмоаммониевых, алюмокалиевых и алюмонатриевых квасцов, которые после завершения кристаллизации отделялись фильтрованием на воронке Бюхнера.

Наработанные при аналогичных условиях 6 проб квасцов объединялись и подвергались перекристаллизации в дистиллированной воде при соотношении Ж:Т = 1:1. Перекристаллизованные квасцы отделялись фильтрованием на воронке

Бюхнера и сушились при комнатной температуре в течение 1 сут. Полученная проба квасцов была обработана газообразным аммиаком согласно способу, описанному в [14]. Процесс гидролиза квасцов происходит ступенчато по механизму депротонирования аквакомплекса алюминия под действием газообразного аммиака по реакции:

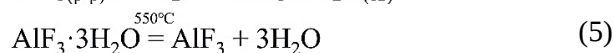
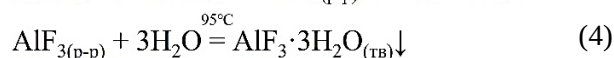


В общем виде для алюмоаммониевых квасцов реакция гидролиза имеет вид:



Продукт аммонизации подвергался двойной промывке от сульфата аммония репульпацией в дистиллированной воде при соотношении Ж:Т = 1:1. Полученный ГОА отделялся фильтрованием на воронке Бюхнера. Усредненная проба ГОА подвергалась химическому и рентгенофазовому анализу.

Для получения фторида алюминия, который являлся пробой сравнения, был наработан образец из гидроксида алюминия марки ГД 18 и КФВК по реакциям [21]:



Для приготовления суспензии с соотношением Ж:Т=1:1,45 гидроксид алюминия марки ГД18 вносился небольшими порциями в очищенный промышленный сток, нагретый до 80 °С, перемешивание производилось турбинной мешалкой при 500 об/мин для обеспечения высокой степени гомогенизации.

КФВК нагревалась до 72 °С в реакторе, оснащенном рубашкой и полипропиленовой вставкой, которая применялась для исключения коррозии и загрязнения примесями реакционной среды. Нагретая КФВК нейтрализовалась по реакции 3 внесением суспензии гидроксида алюминия в течение 18 мин до остаточного содержания КФВК менее 5 г/дм³. Контроль за степенью нейтрализации КФВК проводился анализом на остаточное содержание КФВК в маточном растворе согласно [24].

В результате реакции образуется пересыщенный раствор фторида алюминия и осадок гидратированного диоксида кремния. Пересыщенный раствор AlF_3 устойчив в течение 30 мин, что позволяет отделить его вакуум-фильтрацией от кремнегеля до того момента, когда начнется выделение кристаллов $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

После нейтрализации КФВК кремнегель отделялся фильтрацией на воронке Бюхнера под вакуумом и промывался наливом очищенным промышленным стоком с объединением насыщенного раствора фторида алюминия и промывной воды.

Кристаллизация $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по реакции 4 проводилась в реакторе, оснащённом рубашкой, при температуре 95°C в течение 5 ч. Скорость перемешивания поддерживалась в пределах 450–480 об/мин для исключения осаждения кристаллов на дно реактора. После окончания кристаллизации $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ отделялся фильтрованием на воронке Бюхнера.

Полученный $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ подвергался сушке в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение 2 ч для удаления гигроскопической влаги. Высушенная проба $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ прокаливалась в муфельной печи при температуре 550°C с получением фторида алюминия по реакции 5.

При получении фторида алюминия из ГОА проба ГОА сушилась до остаточной влажности 12% масс. в сушильном шкафу. Остальные стадии эксперимента проводились в аналогичных условиях, как для пробы сравнения.

Образцы фторида алюминия подвергались химическому и рентгенофазовому анализу, проведено сравнение полученных показателей.

Для ГОА содержание железа (Fe_2O_3) и кремния (SiO_2) определялось атомно-абсорбционным методом на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-2МТ» №164, содержание аммонийного азота и сульфатов (SO_3) определялось титриметрическим методом, массовая доля влаги определялась гравиметрическим методом, содержание алюминия (Al_2O_3), натрия (Na_2O) и калия (K_2O) определялось согласно [26, 27].

Для проб фторида алюминия химический состав определялся согласно методикам [28–34].

Качественный рентгенофазовый анализ выполнялся на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-700 в программном обеспечении PCXRD с применением порошковой базы дифракционных данных PDF-2014. Количественный рентгенофазовый анализ выполнялся в ПО SiroQuant по методу Ритвельда (полнопрофильный анализ). В основе метода лежит уточнение и расчет дифракционного спектра по заданной модели структуры и заданной форме профилей дифракционных линий. Параметры модели уточняются путем постоянного сближения рассчитанного профиля (теоретической дифрактограммы) с экспериментальным по всем точкам 2θ пространства, которое осуществляется варьированием структурных параметров модели методом наименьших квадратов [23, 24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены результаты рентгенофазового анализа для наработанного ГОА. Анализ показал, что проба имеет аморфную структуру, но также данное соединение имеет тенденцию к появлению рефлексов кристаллизующейся фазы, что соответствует имеющимся данным по свойствам ГОА при сернокислотной переработке Кольского нефелинового концентрата [14].

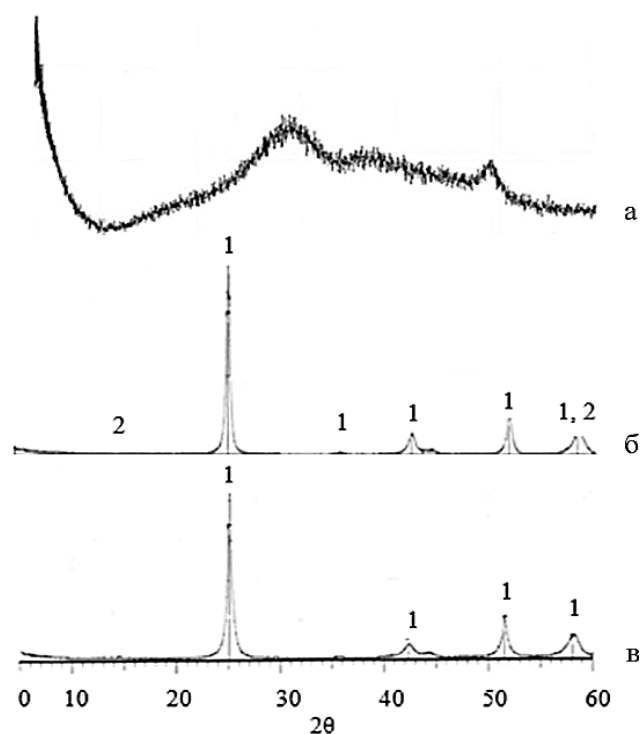


Рис. Дифрактограммы образцов: а – ГОА (рентгеноаморфная проба), б – AlF_3 , полученный из $\text{Al}(\text{OH})_3$ (1 – $\alpha\text{-AlF}_3$, 2 – $\beta\text{-AlF}_3$), в – AlF_3 , полученный из ГОА (1 – $\alpha\text{-AlF}_3$)
Fig. XRD patterns of samples: а – hydrated aluminum oxide, б – AlF_3 obtained from $\text{Al}(\text{OH})_3$ (1 – $\alpha\text{-AlF}_3$, 2 – $\beta\text{-AlF}_3$), в – AlF_3 obtained from hydrated aluminum oxide (1 – $\alpha\text{-AlF}_3$)

В табл. 1 представлен результат анализа химического состава пробы гидратированного оксида алюминия. Полученные данные показывают высокое содержание примесей сульфата аммония, даже несмотря на двойную промывку водой способом репульпации с Ж:Т = 1:1.

Таблица 1

Химический состав гидратированного оксида алюминия

Table 1. Chemical composition of hydrated oxide aluminum

Химический состав, масс. %							
Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	$\text{N}_{\text{амм}}$	SO_3	SiO_2	H_2O
0,02	15,1	0,013	0,024	1,6	2,9	0,002	69,0

Таблица 2

Количественный фазовый состав образцов AlF_3
 Table 2. Quantitative phase analysis of AlF_3 samples

Фаза, % масс.	AlF_3 из $\text{Al}(\text{OH})_3$	AlF_3 из ГОА
$\alpha\text{-AlF}_3$	90,2	100
$\beta\text{-AlF}_3$	9,8	-

На рис. 1б представлены результаты рентгенофазового анализа для фторида алюминия, полученного из гидроксида алюминия марки ГД18. Количественный анализ показал, что проба содержит: % масс.: $\alpha\text{-AlF}_3$ – 90,2; $\beta\text{-AlF}_3$ – 9,8. Данные по количественному фазовому составу проб представлены в табл. 2.

На рис. 1в представлены результаты рентгенофазового анализа для фторида алюминия, по-

лученного из ГОА. Количественный анализ показал, что проба содержит: % масс.: $\alpha\text{-AlF}_3$ – 100; $\beta\text{-AlF}_3$ – не идентифицируется. Данные по количественному фазовому составу проб представлены в табл. 2.

Из представленных данных следует, что из исследованного ГОА и КФВК возможно принципиальное получение фторида алюминия, который по фазовому составу отличается от пробы сравнения лишь отсутствием фазы $\beta\text{-AlF}_3$, что никакким образом не сказывается на возможности применения данного фторида алюминия в качестве флюса в алюминиевой промышленности.

В табл. 3 приведены результаты химического анализа проб фторида алюминия и требования по химическому составу для фторида алюминия высшего и первого сорта.

Таблица 3

Сравнение химического состава образцов фторида алюминия
 Table 3. Comparison of the chemical composition of aluminum fluoride samples

Компонент (% масс)	Сорт		AlF_3 из $\text{Al}(\text{OH})_3$	AlF_3 из $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Высший сорт	Первый сорт		
AlF_3 , не менее	93	88	$94,5 \pm 1,0$	$89,4 \pm 1,0$
Al_2O_3 , не более	4	7	2,6	5,5
$\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, не более	0,3	0,4	0,14	<0,1
SO_4 , не более	0,1	0,2	0,1	1,3
P_2O_5 , не более	0,05	0,05	0,030	0,024
Потери при прокаливании, не более	2,5	3,5	1,3	2,3

По данным табл. 3 возможно сделать вывод, что образец сравнения, полученный из гидроксида алюминия, по химическому составу соответствует фториду алюминия высшего сорта. Фторид алюминия, полученный из ГОА по всем показателям, кроме содержания сульфатов, соответствует фториду алюминия первого сорта, что вызвано примесью сульфата аммония в ГОА.

ВЫВОДЫ

Таким образом, по результатам представленной работы показана возможность получения фторида алюминия из КФВК (20% масс.) и ГОА, полученного гидросульфатной переработкой Кольского нефелинового концентрата.

Для достижения соответствия высшему сорту необходимо введение дополнительной отмывки ГОА от сульфата аммония, а также снижение температуры прокалики тригидрата фторида

алюминия с целью минимизации реакции пиролиза, что в свою очередь даст снижение содержания свободного Al_2O_3 и увеличение содержания основного компонента.

В дальнейшей перспективе, при увеличении мирового дефицита бокситов, возможно рассматривать ГОА, полученный кислотной либо кислотнo-солевой переработкой нефелинового концентрата, в качестве замены гидроксиду алюминия марки ГД18 для получения фторида алюминия из КФВК.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Цикин М.Н., Бризицкая Н.М., Долгов В.В., Норов А.М. Переработка кремнефтористоводородной кислоты – отхода производства ЭФК – в товарные продукты. Тр. НИУИФ 1919-2014: Сб. науч. тр. НИУИФ. М.: Галлея-Принт. 2014. С. 535-538.
2. Морозков А.В., Норов А.М. Перспективные способы переработки кольского нефелинового концентрата в современных условиях. Тр. Кольского науч. центра РАН. Химия и материаловедение. 2020. Вып. 4. № 3(11). С. 111-115. DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.024.
3. Морозков А.В., Норов А.М. Сравнительный анализ способов переработки Кольского нефелинового концентрата. Труды НИУИФ к 105-летию основания института. Вологда: Древности Севера. 2024. С. 314-319.
4. Лайнер А.И., Чижиков Д.М., Лайнер Ю.А. Комплексный сернокислотный способ переработки нефелинового концентрата на глинозем, соду и поташ. Цветные металлы. 1973. № 4. С. 25-30.
5. Арлюк Б.И., Лайнер Ю.А., Пивнев А.И. Комплексная переработка щелочного алюмосиликатного сырья. М.: Металлургия. 1994. С. 7-9.
6. Фирсов А.В., Матвеев В.А., Ильин А.П. Особенности строения нефелина и кинетика его взаимодействия с кислотами. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 39-43.
7. Майоров Д.В., Морозков А.В. Исследование кинетики сернокислотного разложения нефелина. Тр. Кольского науч. центра РАН. Сер.: Техн. науки. 2023. Т. 14. №1. С. 157-162. DOI: 10.37614/2949-1215.2023.14.1.028.
8. Веляев Ю.О., Майоров Д.В., Матвеев В.А. Изучение кинетики полимеризации кремниевой кислоты при сернокислотной переработке нефелина. Auditorium. 2014. № 1(1). С. 33-38.
9. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Чурушова О.В. Комплексная переработка нефелиновых концентратов гидрохимическим методом. Горный информ.-аналит. бюллетень. 2016. № 8. С. 346-359.
10. Хамизов Р.Х., Хамизов С.Х., Власовских Н.С. Результаты исследований и перспективы кислотно-солевой переработки низкокачественных бокситов и другого глиноземсодержащего сырья в замкнутом реагентном цикле. Сб. тр. Цветные металлы и минералы – 2019. Красноярск: ООО "Научно-инновационный центр". 2019. С. 163-172.
11. Khamizov R.Kh., Vlasovskikh N.S., Moroshkina L.P., Khamizov S.Kh. Scientific grounds and prospects for closed-circuit processing of alumina-containing raw materials with the decomposition of salt and acid-salt types, Proceedings of 32-th International ICSOBA Conference. "New Challenges of Bauxite, Alumina and Aluminium Industry and Focus on China". 2014. P. 249-258.
12. Веляев Ю.О., Майоров Д.В., КOMETIани И.Б. Структурные и кислотно-основные свойства алюмокремниевых соединений, полученных кислотной переработкой нефелина. Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 5. С. 597-606. DOI 10.31857/S0132665121100711.
13. Майоров Д.В., Морозков А.В. Исследование процесса автоклавного выщелачивания Кольского нефелинового концентрата раствором гидросульфата аммония. Труды НИУИФ к 105-летию основания института. Вологда: Древности Севера. 2024. С. 296-306.

REFERENCES

1. Tsikin M.N., Brizitskaya N.M., Dolgov V.V., Norov A.M. Processing of fluorosilicic acid – waste from the production of WPA – into marketable products. Transactions of the NIUIF 1919-2014: Collection of scientific papers. NIUIF. M.: Galleya-Print. 2014. P. 535-538 (in Russian).
2. Morozkov A.V., Norov A.M. Promising methods of processing Kola nepheline concentrate in the current situation. Trudy Kol'skogo Nauchnogo Tsentra RAN. Khim. Materialovedenie. 2020. V. 4. N 3(11). P. 111-115 (in Russian). DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.024.
3. Morozkov A.V., Norov A.M. Comparative analysis of methods for processing Kola nepheline concentrate. Transactions of the NIUIF on the 105th anniversary of the founding of the institute. Vologda: Drevnosti severa. 2024. P. 314-319 (in Russian).
4. Layner A.I., Chizhikov D.M., Layner Yu.A. Complex sulfuric acid method of processing nepheline concentrate into alumina, soda and potash. Tsvetnye Metally. 1973. N 4. P. 25-30 (in Russian).
5. Arlyuk B.I., Lainer Yu.A., Pivnev A.I. Complex processing of alkaline aluminosilicate raw materials. M.: Metallurgiya. 1994. P. 7-9 (in Russian).
6. Firsov A. V, Matveev V.A, Ilyin A.P. Features of the structure of nepheline and the kinetics of its interaction with acids. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2011. V. 54. N 5. P. 39-43 (in Russian).
7. Mayorov D.V., Morozkov A.V. Investigation of the kinetics of sulfuric acid decomposition of nepheline. Trudy Kol'skogo Nauchnogo Tsentra RAN: Tekhnich. Nauki. 2023. V. 14. N 1. P. 157-162 (in Russian). DOI 10.37614/2949-1215.2023.14.1.028.
8. Velyaev Yu.O., Mayorov D.V., Matveev V.A. Study of the kinetics of silicic acid polymerization during sulfuric acid processing of nepheline. Auditorium. 2014. N 1(1). P. 33-38 (in Russian).
9. Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Churushova O.V. Complex processing of nepheline concentrates by hydrochemical method. Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten. 2016. N 8. P. 346-359 (in Russian).
10. Khamizov R.Kh., Khamizov S.Kh., Vlasovskikh N.S. Results of research and prospects of acid-salt processing of low-quality bauxites and other alumina-containing raw materials in a closed reagent cycle. Collection of works Non-ferrous metals and minerals - 2019 [Cvetnye metally i mineraly – 2019]. Krasnoyarsk: OOO "Nauch.-innovats. tsentr". 2019. P. 163-172 (in Russian).
11. Khamizov R.Kh., Vlasovskikh N.S., Moroshkina L.P., Khamizov S.Kh. Scientific grounds and prospects for closed-circuit processing of alumina-containing raw materials with the decomposition of salt and acid-salt types, Proceedings of 32-th International ICSOBA Conference. "New Challenges of Bauxite, Alumina and Aluminium Industry and Focus on China". 2014. P. 249-258.
12. Velyaev Yu.O., Mayorov D.V., Kometiani I.B. Structural and acid-base properties of aluminum-silicon compounds obtained by acid processing of nepheline. Fizika Khim. Stekla. 2022. V. 48. N 5. P. 597-606 (in Russian). DOI: 10.31857/S0132665121100711.
13. Mayorov D.V., Morozkov A.V. Study of the process of autoclave leaching of Kola nepheline concentrate with ammonium hydrosulfate solution. Transactions of the NIUIF on the 105th anniversary of the founding of the institute. Vologda: Drevnosti severa. 2024. P. 296-306 (in Russian).

14. **Матвеев В.А., Майоров Д.В., Веляев Ю.О., Захаров В.И.** Сернокислотные способы комплексной переработки нефелинсодержащего сырья. Апатиты: Изд. КНЦ РАН. 2017. 155 с.
15. **Яковлев К.А., Соловьёв А.В.** Исследование поверхностных характеристик гидроокиси алюминия, полученной методом твердофазного гидролиза. *Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та*. 2014. № 2(102). С. 79-82.
16. **Матвеев В.А.** Особенности фазовых превращений аморфного гидроксида алюминия, полученного аммонизацией алюмокалиевых квасцов. *Хим. технология*. 2008. Т. 81. Вып. 8. С. 1253-1257. DOI: 10.1134/S107042720808003X.
17. **Матвеев В.А., Майоров Д.В.** Получение оксида алюминия с низким содержанием примесей на основе переработки алюмоаммониевых квасцов, выделенных из нефелина. *Цветные металлы*. 2018. № 11. С. 45-50.
18. **Матвеев В.А., Шуляк Д.В., Майоров Д.В., Князева А.И.** Исследование физико-химических свойств гидроксидов алюминия, полученных методом твердофазного гидролиза его солей. *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. № 9. С. 1263-1270. DOI: 10.1134/S1070427215090050.
19. **Яковлев К.А., Майоров Д.В.** Влияние поверхностного натяжения на структурно-поверхностные свойства гидратированного оксида алюминия, полученного взаимодействием солей алюминия с газообразным аммиаком. *Тр. Кольского науч. центра РАН. Сер.: Техн. науки*. 2023. Т. 14. № 2. С. 259-264. DOI: 10.37614/2949-1215.2023.14.2.049.
20. **Артамонов А.В., Морозков А.В., Норов А.М.** Содержание примесей в алюмоаммонийных квасцах при гидросульфатной переработке нефелинового концентрата. Тез. докл. Научн. кофн. Фундаментальные науки – специалисту нового века. Иваново: ИГХТУ. 2021. С. 167.
21. **Торочков Е.Л., Лисин С.В., Кочергин С.А., Петрова Н.К.** Совершенствование технологии фторида алюминия из кремнефтористоводородной кислоты. Тр. НИУИФ 1919-2014: Сб. науч. тр. НИУИФ. Галлея-Принт. 2014. С. 528-534.
22. **Xu, Dehua, Li, Huiquan, Bao, Weijun, Wang, Chenye.** A new process of extracting alumina from high-alumina coal fly ash in $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ mixed solution. *Hydrometallurgy*. 2016. V. 165. Pt. 2. P. 336-344. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.12.010.
23. **Mccusker L., Von Dreele R., Cox D.** Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* 1999. V. 32(1). P. 36-50. DOI: 10.1107/S0021889898009856.
24. **Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Потекаев А.И., Волокитин О.Г.** Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении: учебное пособие. Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та. 2012. С. 207-248.
25. МВИ № 421-А-114-04. Методика количественного химического анализа маточных растворов фтористого алюминия для определения массовой концентрации кремнефтористоводородной кислоты.
26. ГОСТ 10398-2016. Реактивы и особо чистые вещества.
27. ГОСТ 26726-2019. Реактивы. Пламенно-фотометрический метод определения натрия, калия и стронция.
28. МВИ № 1104-00209438-131-2011. МКХА Измерение массовой доли основного вещества (AlF_3) во фтористом алюминии меркуриметрическим методом.
29. МВИ № 1104-00209438-137-2012. МКХА Измерение массовой доли оксида алюминия (Al_2O_3) во фтористом алюминии комплексонометрическим методом.
30. МВИ № 1104-00209438-123-09. МКХА Определение массовой доли диоксида кремния во фтористом алюминии фотометрическим методом.
14. **Matveev V.A., Mayorov D.V., Velyaev Yu.O., Zakharov V.I.** Sulfuric acid methods for complex processing of nepheline-containing raw materials. Apatity: Izd. KNC RAN. 2017. 155 p. (in Russian).
15. **Yakovlev K.A., Solovyov A.V.** Study of surface characteristics of aluminum hydroxide obtained by solid-phase hydrolysis. *Vestn. Kuzbass. Gos. Tekhn. Univ.* 2014. N 2(102). P. 79-82 (in Russian).
16. **Matveev V.A.** Features of phase transformations of amorphous aluminum hydroxide obtained by ammonization of potassium alum. *Khim. Tekhnol.* 2008. V. 81. N 8. P. 1253-1257 (in Russian). DOI: 10.1134/S107042720808003X.
17. **Matveev V.A., Mayorov D.V.** Obtaining aluminum oxide with a low content of impurities based on the processing of aluminum ammonium alum isolated from nepheline. *Tsvetnye Metally*. 2018. N 11. P. 45-50 (in Russian).
18. **Matveev V.A., Shulyak D.V., Mayorov D.V., Knyazeva A.I.** Study of physicochemical properties of aluminum hydroxides obtained by solid-phase hydrolysis of its salts. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2015. V. 88. N 9. P. 1263-1270 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427215090050.
19. **Yakovlev K.A., Mayorov D.V.** Effect of surface tension on structural and surface properties of hydrated aluminum oxide obtained by the interaction of aluminum salts with gaseous ammonia. *Trudy Kol'skogo Nauchnogo Tsentra RAN: Tekhnicheskie nauki*. 2023. V. 14. N 2. P. 259-264 (in Russian). DOI: 10.37614/2949-1215.2023.14.2.049.
20. **Artamonov A.V., Morozkov A.V., Norov A.M.** Content of impurities in aluminum ammonium alum during hydrosulfate processing of nepheline concentrate. Abstracts of the conference reports. Fundamental sciences – for a specialist of the new century. Ivanovo: IGKhTU. 2021. P. 167 (in Russian).
21. **Torochkov E.L., Lisin S.V., Kochergin S.A., Petrova N.K.** Improvement of the technology of aluminum fluoride from fluorosilicic acid. Transactions of the NIUIF 1919-2014: Collection of scientific papers. NIUIF. M.: Galleya-Print. 2014. P. 528-534 (in Russian).
22. **Xu, Dehua, Li, Huiquan, Bao, Weijun, Wang, Chenye.** A new process of extracting alumina from high-alumina coal fly ash in $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ mixed solution. *Hydrometallurgy*. 2016. V. 165. Pt. 2. P. 336-344. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.12.010.
23. **Mccusker L., Von Dreele R., Cox D.** Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* 1999. V. 32(1). P. 36-50. DOI: 10.1107/S0021889898009856.
24. **Klopotov A.A., Abzaev Yu.A., Potekaev A.I., Volokitin O.G.** Fundamentals of x-ray structural analysis in materials science: a training manual. Tomsk: Izd-vo Tom. gos. arkhit.-stroit. univ. 2012. P. 207-248. (in Russian).
25. МВИ N. 421-A-114-04. A method of quantitative chemical analysis of mother liquor solutions of aluminum fluoride for determining the mass concentration of hydrofluoric acid. (in Russian).
26. GOST 10398-2016. Reagents and especially pure substances. (in Russian).
27. GOST 26726-2019. Reagents. Flame photometric method for the determination of sodium, potassium and strontium. (in Russian).
28. МВИ N. 1104-00209438-131-2011. MCHA Measurement of the mass fraction of the basic substance (AlF_3) in aluminum fluoride by the mercurimetric method. (in Russian).
29. МВИ N. 1104-00209438-137-2012. MCHA Measurement of the mass fraction of aluminum oxide (Al_2O_3) in aluminum fluoride by the complexometric method. (in Russian).

31. МВИ № 1104-00209438-124-09. МКХА Определение массовой доли оксида железа (Fe_2O_3) во фтористом алюминии фотометрическим методом.
32. ГОСТ 19181-78. Алюминий фтористый технический. Технические условия.
33. МВИ № 1104-00209438-126-09. МКХА Определение массовой доли фосфатов (P_2O_5) во фтористом алюминии фотометрическим методом.
34. МВИ № 1104-00209438-136-2012. МКХА Измерение массовой доли потерь при прокаливании во фтористом алюминии гравиметрическим методом.
35. **Смороков А.А., Кантаев А.С., Брянкин Д.В., Миклашевич А.А.** Разработка способа низкотемпературного обескремнивания полиметаллического шлака раствором NH_4HF_2 . *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 70-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6608.
36. **Медянкина И.С., Пасечник Л.А.** Гидрофторидная переработка отходов мокрой магнитной сепарации титаномагнетитов с получением аморфного диоксида кремния. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 70-77. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6706.
37. **Гордина Н.Е., Мельников А.А., Гусев Г.И., Гушин А.А., Румянцев Р.Н., Астраханцева И.А.** Использование механохимической и плазмохимической обработок при синтезе каталитических систем на основе вермикулита и оксихлорида циркония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 43-57. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6612.
30. MVI N. 1104-00209438-123-09. MCHA Determination of the mass fraction of silicon dioxide in aluminum fluoride by photometric method. (in Russian).
31. MVI N. 1104-00209438-124-09. MCHA Determination of the mass fraction of iron oxide (Fe_2O_3) in aluminum fluoride by photometric method. (in Russian).
32. GOST 19181-78. Technical aluminum fluoride. Technical specifications. (in Russian).
33. MVI N. 1104-00209438-126-09. MCHA Determination of the mass fraction of phosphates (P_2O_5) in aluminum fluoride by photometric method. (in Russian).
34. MVI N. 1104-00209438-136-2012. MCHA Measurement of the mass fraction of losses during calcination in aluminum fluoride. (in Russian).
35. **Smorokov A.A., Kantaev A.S., Bryankin D.V., Miklashevich A.A.** Development of a low-temperature desilicization method for the polymetallic slags with a solution of ammonium hydrogen fluoride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 70-76 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6608.
36. **Medyankina I.S., Pasechnik L.A.** Hydrofluoride processing of tailings from wet magnetic separation of titanomagnetite to obtain amorphous silicon dioxide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 2. P. 70-77 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6706.
37. **Gordina N.E., Melnikov A.A., Gusev G.I., Gushchin A.A., Rumyantsev R.N., Astrakhantseva I.A.** Mechanochemical and plasmachemical processing in the synthesis of catalytic systems based on vermiculite and zirconium oxychloride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 43-57 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6612.

Поступила в редакцию 04.12.2024

Принята к опубликованию 11.02.2025

Received 04.12.2024

Accepted 11.02.2025