

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2502141

(22) 16.07.2025

(46) Бюл. 226, 2025

(71) Маматов Эргаш Джумаевич (TJ)

(72) Маматов Э. Дж. (TJ); Ходжаев И.И. (TJ);

Мухторов П.А. (TJ); Назарзода С.Г. (TJ)

(73) Маматов Эргаш Джумаевич (TJ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА
АЛЮМИНИЯ

(56)

1. Троицкий И.А., Железнов В.А. Металлургия алюминия. - М.: Metallurgia, 1977, с.208-209.

2. Антошкина Н.Л., Меркулов В.А. «О производстве фтористого алюминия и криолита за рубежом) Труды УНИХИМ. - Свердловск, 1981. - Деп. в ОНИИТЭХИМа (г. Черкассы) 29.03.82, №706 XII-Д82.

3. Пат ⁽¹⁹⁾ РФ ⁽¹¹⁾ 2 421 401⁽¹³⁾ С1. Способ получения фторида алюминия. Давлетьяров Р.К., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Травин Б.М. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет. Опубликовано: 20.06.2011. Бюл. № 17.4. Пат ⁽¹⁹⁾ РФ ⁽¹¹⁾ 2 772 533⁽¹³⁾ С1. Способ получения фтористого алюминия. Туманов В.В., Старостин А.Г., Кузина Е.О. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Пермский национальный исследовательский политехнический университет". Опубликовано: 23.05.2022 Бюл. № 15.

5. Авторское свидетельство СССР № 394311, кл. С 01 F 7/50. Способ получения фтористого алюминия. Богачов Г.Н., Загудаев А.М., Кавнатская Б.С. Опубликовано 22.08.1973. Бюл. № 34.

6. Авторское свидетельство SU ⁽¹¹⁾ 431113⁽¹³⁾ А1. Способ получения фтористого алюминия. Морозов В.Г., Игнатьев О.С., Варлаков И.А., Коровин В.Н. Институт химии и технологии редких элементов и

2

минерального сырья. Опубликовано: 05.06.1974. Бюл. № 21.

7. Пат ⁽¹⁹⁾ РФ ⁽¹¹⁾ 2 172 718⁽¹³⁾ С1. Способ получения фтористого алюминия. Моисеенко В.Г., Римкевич В.С. Общество с ограниченной ответственностью "Геонанотехнология". Опубликовано: 27.08.2001.

(57) Изобретение относится к химической технологии и экологии и может быть использовано при промышленном производстве базового продукта для электролитического получения алюминия.

С начало кислотным разложением очищают каолин и смешают его содой и известняком спекают в температуре 900-950°C, спек измельчают и разлагая едким натром превращают в алюминат натрия. Алюминат натрия карбонизируют, выкручиванием разделяют гидроксид алюминия от маточного раствора и добавляют отходную смесь кремнийфтористоводородной и фтористоводородной кислот, являющийся отходом при производстве плавиковой кислоты в пропорции до 20% избытка от стехиометрически необходимого для получения фторида или гидрофторида алюминия. Смесь нагревают до 150-200°C и выдерживают в нагретом состоянии до полного фторирования всех порообразующих компонентов, отделяют фильтрованием твердый остаток, из которого после возгонки в восстановительной (или инертной) среде при температуре 550-600°C получают фторид алюминия высокой чистоты, в качестве нелетучего остатка.

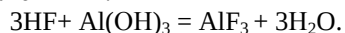
Обеспечивается непрерывность процесса получения фтористого алюминия (AlF₃), повышается его выход, улучшается экология за счёт использования отходов промышленного производства плавиковой кислоты.

Изобретение относится к области химической технологии получения фторсодержащих неорганических соединений, в частности, к способам получения фтористого алюминия и может быть использовано при промышленном его получении.

Способ позволяет использовать в качестве алюминийсодержащего сырья широкий спектр некондиционных высококремнистых видов сырья: каолиновых глин и концентратов, сиаллитов и нефелинов, в составе которых содержится оксид алюминия (глинозем).

Фтористый алюминий является базовым продуктом для получения первичного электролитического алюминия и используется во многих отраслях промышленности.

Известен способ получения фторида алюминия [1] нейтрализацией плавиковой кислоты гидроокисью алюминия:



Процесс ведут в кислой среде при $T=90-95^\circ\text{C}$ в течение 1-1,5 ч, и фторид алюминия кристаллизуется в виде $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полученную пульпу фильтруют на барабанном вакуумном фильтре, затем пасту $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обезвоживают при $350-400^\circ\text{C}$, причем полностью воду удалить не удается и кальцинированный продукт содержит до 6 мас. % H_2O . К недостаткам способа относится использование для получения фторида алюминия чистого $\text{Al}(\text{OH})_3$, вредного вещества - плавиковой кислоты и наличие воды в конечном продукте

Известен способ получения фтористого алюминия из отходящих фторсодержащих газов предприятий фосфорных удобрений [2], главным образом основанный на взаимодействии кремнефтористоводородной кислоты и гидроксида алюминия, разработанный австрийской фирмой Chemi Linz. В результате взаимодействия кремнефтористоводородной кислоты с гидроксидом алюминия образуются кремнегель и раствор фтористого алюминия с последующим отделением кремнегеля от раствора фтористого алюминия. Раствор фтористого алюминия направляют на кристаллизацию тригидрата фтористого алюминия. Полученную пасту фтористого алюминия фильтруют на ленточных вакуум-фильтрах с подачей пасты на обезвоживание фтористого алюминия в барабанной печи при температуре $250-300^\circ\text{C}$, до остаточной влажности 10-15% и при температуре $450-500^\circ\text{C}$ до остаточной влажности 1-2%. Способ обеспечивает продукт с содержанием, %, мас.: фтористого алюминия не менее 96%; SO_2 ; P_2O_5 ; Fe_2O_3 и SO_3 не более 0,15; 0,01; 0,07; 0,05, соответственно. Потеря веса при прокаливании не более 0,5%.

Недостатками данного способа является многостадийность технологии с большими количествами жидких технологических потоков. Большая продолжительность некоторых стадий технологии является препятствием для осуществления проведения технологии в непрерывном, интенсивном режиме. При получении фтористого алюминия по способу предполагает большие потери фтора и алюминия в составе сточных технологических вод.

Известен способ получения фтористого алюминия [3] включающий термическую обработку алюминийсодержащего соединения фторидом или гидродифторидом аммония с последующим термическим разложением аммонийного криолита, где в качестве алюминийсодержащего соединения используют гидроксид алюминия. Смешивают гидроксид алюминия с избытком до 20% фторида или гидродифторида аммония, смесь нагревают в интервале температур $126-238^\circ\text{C}$ и выдерживают при данной температуре до полного отделения газообразных аммиака и паров воды с получением аммонийного криолита. Аммонийный криолит подвергают термическому разложению при температуре выше 350°C до полного отделения газообразных аммиака и фтороводорода с получением фторида алюминия.

Недостатком известного способа является использование в качестве фторирующих реагентов твердых фторида или гидрофторида аммония, что значительно влияет на себестоимость и экономические показатели получаемого фтористого алюминия. Хотя процесс реализуют в безводном непрерывном режиме в трубчатой вращающейся печи с двумя зонами нагрева, при разложении аммонийного криолита при температуре выше 350°C выделение газообразных аммиака совместно с фтористоводородной кислотой в холодной зоне печи может приводить твердой фазы - фтористого аммония, что ведет к обратной реакции.

Известен способ получения фтористого алюминия [4], включающий взаимодействие фторсодержащих и алюминийсодержащих реагентов, отличающийся тем, что в качестве фторсодержащего реагента используют фтористый аммоний, полученный в результате обработки раствором аммиака отходной кремнийфтористоводородной кислоты промышленного производства фосфорной кислоты из апатитового концентрата, после предварительного отделения двуоксида кремния, а в качестве алюминийсодержащего реагента используют гидроксид алюминия, причем смесь реагентов в распыленном виде подают в зону с температурой $350-550^\circ\text{C}$.

Недостатком известного способа является применение растворов аммиака для обработки отходной кремнийфтористоводородной кислоты для получения фтористого аммония используемого в качестве фторирующего реагента в процессе получения фторида алюминия.

Известен способ получения фторида алюминия [5] из водного раствора кремнефтористоводородной кислоты, получаемого из отходов при производстве фосфорных удобрений и содержащего 110-140 г/л H_2SiF_7 . Раствор обрабатывают гидроксидом алюминия при $25-95^\circ\text{C}$. После реакции гель кремнекислоты промывают водой, затем промытый фильтрат смешивают с основным фильтратом, а из полученного раствора кристаллизуют тригидрат фторида алюминия. Суспензию тригидрата фторида алюминия разделяют на фракции, осадок сушат и прокалывают до получения фторида алюминия. Недостатком

способа является значительное загрязнение фторида алюминия примесью оксида кремния (0,25-0,40%), которая крайне вредна для производства алюминия электролитическим методом.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения фторида алюминия [6] (прототип 1) путем обработки алюминийсодержащего минерала фтористым соединением аммония в автоклаве при нагревании 175-260°C с последующим отделением аммонийного криолита и термическим его разложением. Недостатком способа является сложность аппаратного оформления процесса фторирования алюминийсодержащего минерала и способ получения фторида алюминия (прототип 2) путем нагрева смеси алюминийсодержащего сырья с фторидом или гидродифторидом аммония при 170-210°C [7], последующей очистки фторида алюминия возгонкой фторидных соединений кремния, титана и избыточного фторида или гидродифторида аммония в восстановительной среде при температуре не менее 400°C.

Недостатком способа является то, что нелетучий остаток повторно фторируют в том же режиме с последующей возгонкой и сложность аппаратного оформления процесса очистки фторида алюминия от примесей.

Задачей настоящего изобретения является разработка непрерывного и безводного способа получения фторида алюминия.

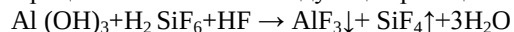
Техническая задача состоит из создания условий эффективного взаимодействия фторсодержащего реагента с алюминийсодержащим сырьем, которые позволяют осуществить непрерывный технологический процесс получения фтористого алюминия с высокими экономической эффективностью и выходом готового продукта.

Технический результат заключается в улучшении технологичности и обеспечении непрерывности процесса получения фтористого алюминия с повышенным выходом продукта, а также в экономической эффективности за счет использования отходов промышленного производства. От ближайшего аналога изобретение отличается тем, что в качестве фтористых соединений берут смесь кремнийфтористоводородной и фтористоводородной кислот являющейся отходом промышленного производства плавиковой кислоты.

Технический результат, достигаемый настоящим изобретением, заключается в возможности извлечения фторида алюминия (AlF_3) из алюминийсодержащего сырья: каолиновых глин и других видов сырья, тем что в качестве фторсодержащего реагента используют отходной смесь кремнийфтористоводородной и фтористоводородной кислот промышленного производства плавиковой кислоты из флюоритового концентрата, а в качестве алюминийсодержащего реагента используют гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$), которое получают из каолина после несколько стадий переработки. Реагенты в жидком виде подают

в реактор и разложение проводят 90-120°C. Смесь нагревают и выдерживают в нагретом состоянии, из продукта выделяют фторид алюминия в виде твердого осадка.

Процесс описывается следующей реакцией:



Использование в качестве фторсодержащего реагента отходов промышленного производства фосфорной кислоты из флюоритового концентрата после предварительного отделения двуокиси кремния SiO_2 обеспечивает высокий процент выхода готового продукта, непрерывность и эффективность технологического процесса в сочетании с утилизацией отходной продукции производства.

Выбор интервала восстановительной возгонки температур 500-600°C объясняется следующими подтвержденными данными. При температуре взаимодействия реагентов ниже 500°C порошок получается увлажненным, он содержит значительное количество фтористого кремния SiF_4 и низкое содержание основного продукта AlF_3 (менее 80% вес.).

Использование температуры выше 600°C нецелесообразно, т.к. не приводит к улучшению качества продукта и его свойств, а ведет лишь к дополнительным энергозатратам.

Подача реагентов в растворенном виде способствует повышению эффективности масса и теплообмена в процессе взаимодействия реагентов и обеспечивает их качественное и непрерывное смешивание.

Заявляемый способ осуществляется следующим образом.

С начала разложением 10-12%-ной соляной кислотой очищают каолин и смешают его содой и известняком (в соотношении 1:1:1,5) спекают в температуре 900-950°C, спек измельчают и выщелачивая с 20%-ным едким натром превращают в алюминат натрия. Алюминат натрия карбонизируют для получения гидроксид алюминия, осаждают и добавляют отходную смесь кремнийфтористоводородной и фтористоводородной кислоты, получаемого из отходов при производстве плавиковой кислоты в пропорции до 20% избытка от стехиометрически необходимого для получения фторида или гидродифторида алюминия. Смесь нагревают до 150-200°C и выдерживают в нагретом состоянии 4-5 часов до полного фторирования всех порообразующих компонентов. Твердый остаток отделяют фильтрованием, из которого после возгонки в восстановительной (или инертной) среде при температуре 450-600°C получают фторид алюминия высокой чистоты, в качестве нелетучего остатка.

Обеспечивается непрерывность процесса получения фтористого алюминия (AlF_3), повышается его выход, улучшается экология за счёт использования отходов промышленного производства плавиковой кислоты.

Полученный порошковый продукт в своем составе содержит AlF_3 в количестве 90,5 - 96,8 мас. %, остальное - Al_2O_3 + SiO_2 в количестве 3,5-9,5 мас. %.

Способ осуществляется чертежами, где на **фиг.1** представлена принципиальная технологическая схема получения фторида алюминия из каолина, на **фиг.2** представлена рентгенограмма фторида алюминия AlF_3 , полученного из каолина.

Ниже приведена пример конкретного выполнения способа.

Пример 1.

Берут 1000 г очищенного каолина (концентрата) имеющий химический состав, мас. %: SiO_2 – 60,01; Al_2O_3 – 36,27; Fe_2O_3 – 0,18; CaO – 0,34; TiO_2 – 0,47 и смешивают его 1000 г содой и 1,500 г известняком (в соотношении 1:1:1,5). Полученную смесь помещают в корундовый тигель и нагревают в муфельном печи при температуре 900-950°C в течение 1,5 – 2 часов. Образовавшийся спек, представляет собой каменную массу и по данным рентгенофазового анализа является смесью $CaSiO_3$, $Na_2Al_2O_4$ и SiO_2 .

Спек измельчают и выщелачивая с 20%-ным раствором едким натром ($NaOH$) алюминат натрия переводят в раствор и фильтрованием отделяют силикат кальция в виде твердого остатка. Алюминат натрия карбонизируют и получают гидроксид алюминия, осаждают и добавляют к нему отходную смесь кремнийфтористоводородной и фтористоводородной кислоты, получаемого из отходов при производстве плавиковой кислоты и

получают гидрофторид алюминия. Смесь нагревают до 150-200°C и выдерживают в нагретом состоянии в течение 4–5 часов до полного фторирования всех компонентов. Профторированную смесь в количестве 502,7 г помещают в фарфоровый испаритель и выдерживают в инертной среде в течение 1,5 – 2 часов при температуре 450-600°C для возгонки тетрафторсилката (фторида кремния).

При этом получают рыхлую порошкообразную массу – фторида алюминия высокой чистоты в виде нелетучего остатка (246,2 г), который по данным рентгенофазового анализа содержит нерастворимый в воде фторид алюминия и легко растворимые соединения: Na_2SiF_6 , фторид натрия и оксид алюминия.

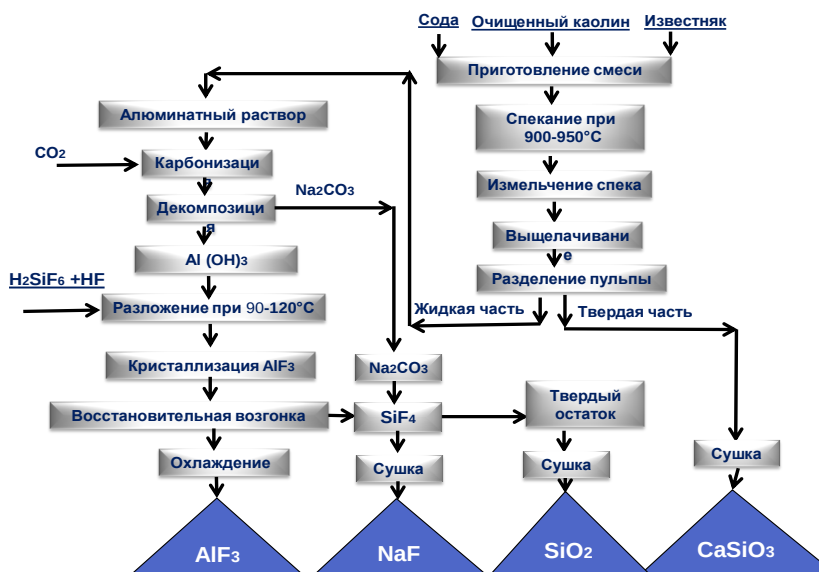
Фторид алюминия подвергают выщелачиванию горячей водой, при этом растворимые соединения переходят в раствор, а твердый осадок на фильтре сушат при температуре 105-120°C в течение 2,5 часов до постоянной массы. По данным рентгенофазового анализа твердый осадок в количестве 202,7 г представляет собой фторид алюминия высокой чистоты с содержанием примесей (данные рентгенофлуорентного анализа), мас. %: Si - 0,12; Fe -следы; Na - 0,07; K - не обн.; Ca - следы; Ti - не обн.

Формула изобретения

Способ получения фторида алюминия, включающий получение смеси глиноземсодержащего сырья с фтористыми соединениями, термическим разложением смеси, выдержку в нагретом состоянии и выделение фторида алюминия в виде твердого остатка, **отличающийся тем, что** с целью расширения сырьевой базы, в качестве алюминийсодержащего минерала берут очищенный каолинит, которого смешают содой и известняком спекают в температуре 900-950°C, спек измельчают и разлагают едким натром, полученную алюминат натрия карбонизируют и разделяют гидроксид

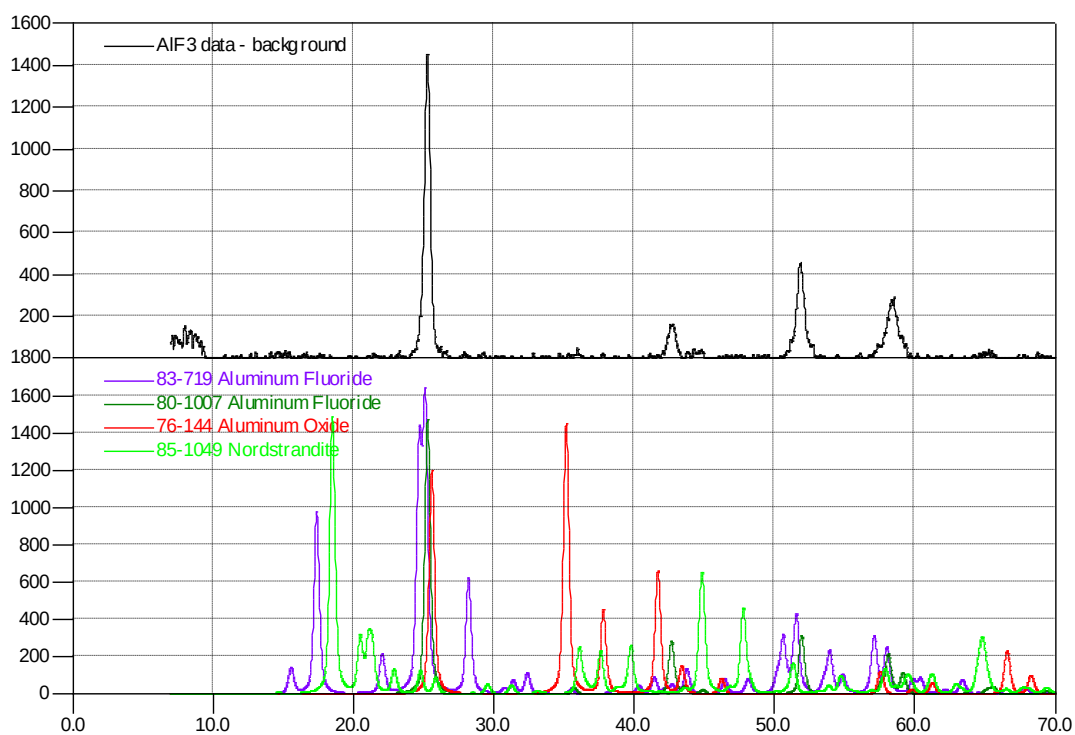
алюминия, добавляют к нему смесь кремнийфтористоводородной и фтористоводородной кислот, смесь нагревают до 150-200°C и выдерживают в нагретом состоянии до полного фторирования всех порообразующих компонентов, отделяют фильтрованием твердый остаток, из которого после возгонки в восстановительной (или инертной) среде при температуре 550-600°C получают фторид алюминия высокой чистоты, в качестве нелетучего остатка.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ



Фиг. 1.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ



Фиг. 2

Компьютерный набор: Газиев М.