

УДК 546.621'185'161+543.266

**В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Р. Я. МЕЛЬНИКОВА, М. Н. РЫЕР,  
Т. В. ЧАДОВИЧ, Н. И. ГАВРИЛЮК**

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ФОСФАТ-ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ И АММОНИЯ

Методами ДТА, ТГА, ИК спектроскопического, рентгенофазового и химического анализов изучены состав и свойства комплексного фосфат-фторида алюминия и аммония брутто-состава  $\text{Al}_2(\text{NH}_4)_2\text{HF}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , полученного в системе  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{NH}_4\text{F}$  (при трехкратном избытке фосфорной кислоты по сравнению с эквимоллярным соотношением) с последующей кристаллизацией в автоклаве при  $190^\circ\text{C}$  в течение 30 ч. Установлено, что удаление фтора и аммиака из исследуемого соединения происходит в широком температурном интервале — от  $200$  до  $470^\circ\text{C}$ . Отмечено присутствие фторфосфат-аниона в продуктах термообработки, полученных при температурах  $200-350^\circ\text{C}$ , что объясняется фторированием образующейся в процессе разложения аморфной фазы выделяющимися фтористыми соединениями. Конечным продуктом термообработки ( $t > 500^\circ\text{C}$ ) является кристаллический ортофосфат алюминия модификации тридимит.

Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) обычно содержит примеси соединений фтора, кремния, железа, алюминия, магния, переходных элементов [1, 2]. Указанные примеси отрицательно влияют на процессы получения из ЭФК сложных удобрений, снижают их качество, связывая пятиокись фосфора в водонерастворимые и цитратонерастворимые соединения [3—5]. Одновременно с требованием повышения содержания усвояемых форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  в удобрениях, сельское хозяйство предъявляет определенные требования к содержанию в них фтора и, особенно, в кормовых средствах. Поэтому проблема выделения фтористых соединений при производстве сложных удобрений является весьма актуальной. С другой стороны, фторсодержащие отходы фосфатных производств становятся важным сырьем для получения фтористых солей. Соединения фтора, содержащиеся в производственной фосфорной кислоте, могут быть выделены из нее путем осаждения в виде кремнефторидов щелочных металлов [2, 4]. Имеется также ряд работ по изучению условий осаждения соединений фтора при аммонизации кислот с различным содержанием примесных ионов, определению состава образующихся осадков и возможности утилизации из них фтора [6—13]. Так, в работах [10, 11] описаны комплексные соединения  $\text{AlNH}_4\text{HF}_2\text{PO}_4$  и  $\text{FeNH}_4\text{HF}_2\text{PO}_4$ , входящие в состав гелеобразного осадка, образующегося при аммонизации ЭФК до низких значений pH. В работе [12] приведены сведения о комплексных фосфат-фторидах состава  $(\text{Fe}, \text{Al})\text{Mg}_n(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2(\text{F}, \text{OH})_{2n+1}$ , где  $n=1, 2$ . Вопрос о поведении этих соединений при нагревании, температурах выделения фтора и составе конечных продуктов разложения в этих работах не рассматривался.

В данной работе приведены результаты исследования условий образования индивидуальных водонерастворимых комплексных фтористых соединений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HF}$ , определения состава и свойств продуктов их термического разложения.

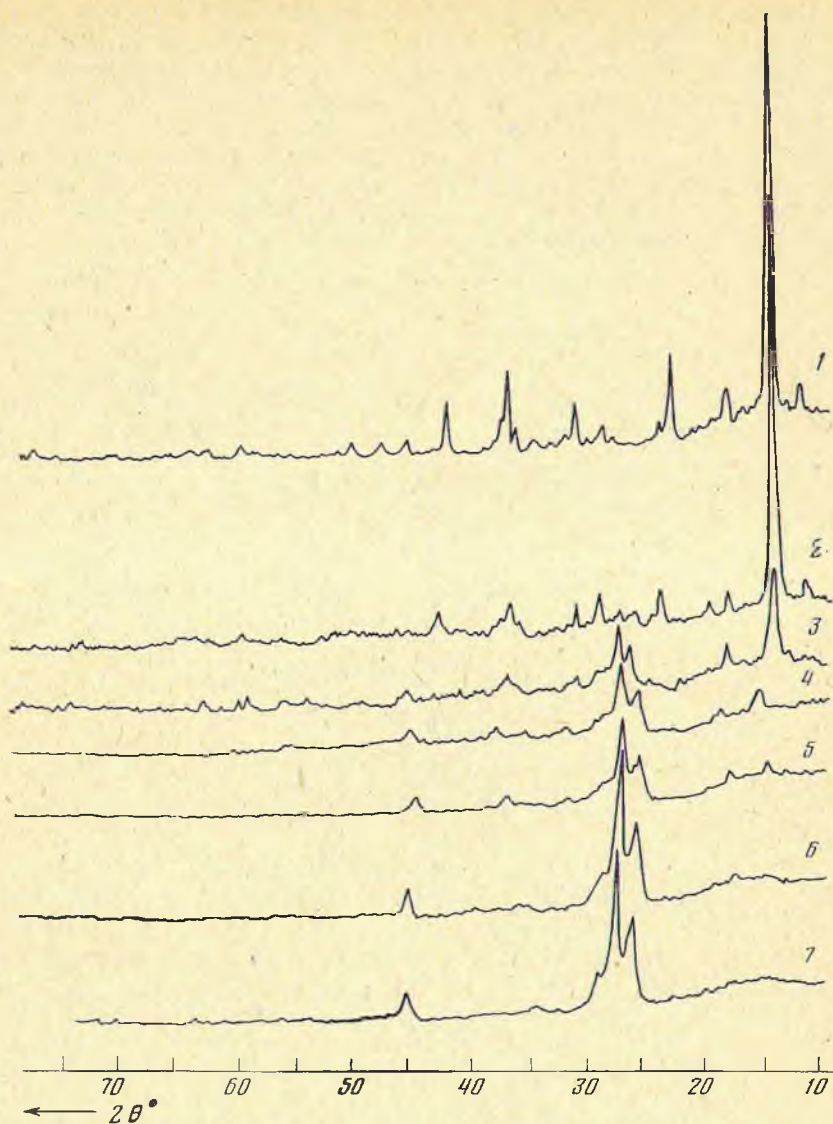


Рис. 1. Рентгенограммы  $\text{Al}_4(\text{NH}_4)_2\text{HF}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его термообработки при температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 — исходный; 2 — 230; 3 — 260; 4 — 310; 5 — 350; 6 — 400; 7 — 900

В качестве исходных веществ использовали свежесажденную гидроокись алюминия, полученную из сульфата алюминия, концентрированную фосфорную кислоту и фторид аммония. Гидроокись алюминия растворяли в фосфорной кислоте, затем к пульпе (при мольном соотношении  $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 : 1$ ) или к раствору (при трехкратном избытке фосфорной кислоты) при постоянном перемешивании приливали раствор фторида аммония. Полученные аморфные осадки выдерживали в автоклаве при температуре  $190^{\circ}\text{C}$  в течение 30 ч, затем тщательно промывали водой, сушили при температуре  $80^{\circ}\text{C}$ , анализировали на содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и F по известным методикам [13, 14] и исследовали с помощью методов рентгенографического, дифференциально-термического анализ, инфракрасной спектроскопии и бумажной хроматографии.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре ДРОН-0,5 с железным излучением, инфракрасные спектры поглощения регистрировали на спек-

трофотометре UR-20 с использованием методики прессования образцов в бромистом калии, дериватограммы снимали на дериватографе системы «Паулик, Паулик, Эрдей» при скорости нагревания  $\sim 10$  град/м (образцом сравнения служила прокаленная  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); хроматографию на бумаге проводили по методике, приведенной в работе [15].

Проведенные опыты показали, что при мольном соотношении исходных компонентов ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) равном единице, и концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворе 5,5% образуется соединение, рентгенограмма которого идентична представленной в работе [11] для  $\text{AlNH}_4\text{HF}_2\text{PO}_4$ .

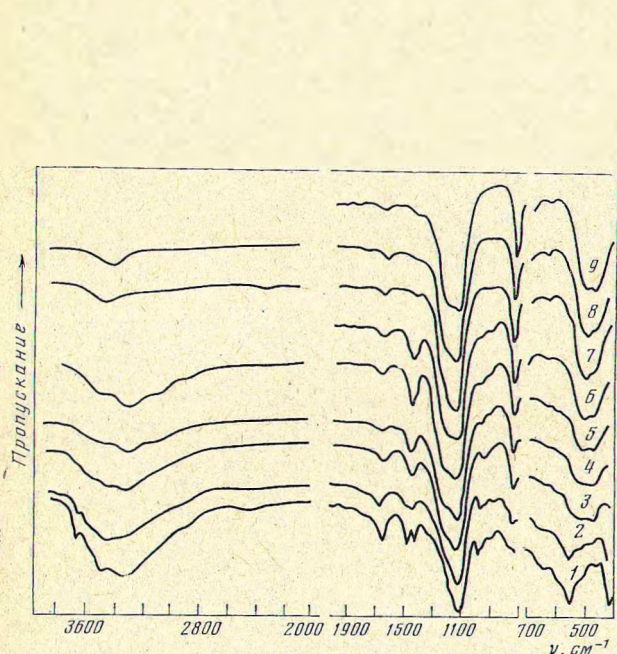


Рис. 2

Рис. 2. ИК спектры  $\text{Al}_4(\text{NH}_4)_2\text{HF}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его термообработки при температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 — исходный; 2 — 230; 3 — 260; 4 — 285; 5 — 310; 6 — 350; 7 — 400; 8 — 470; 9 — 900

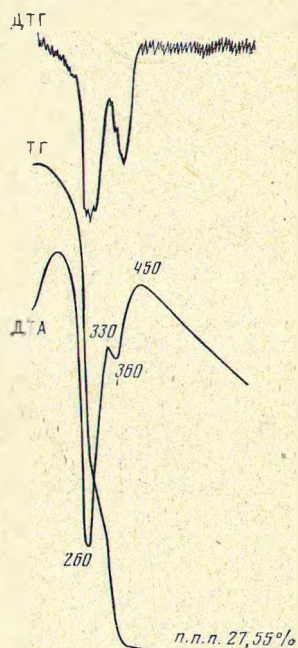


Рис. 3

Рис. 3. Дериватограмма соединения  $\text{Al}_4(\text{NH}_4)_2\text{HF}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Химический анализ полученного соединения показал более низкое содержание фтора по сравнению с теоретически рассчитанным для формулы  $\text{AlNH}_4\text{HF}_2\text{PO}_4$ , при этом содержание фтора не было постоянным для образцов, полученных в различных опытах, в то время как содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменялось в меньших пределах. Это может быть связано с возможным изоморфным замещением  $\text{F}^-$ -иона на  $\text{OH}$ -группу при гидротермальной обработке. При трехкратном избытке фосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{Al}(\text{OH})_3 = 3 : 1$ ) и концентрации компонентов в растворе 9,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,7%  $\text{F}$  осаждается соединение, отличное по своим свойствам от полученного при эквимолярном соотношении исходных компонентов и имеющее индивидуальную рентгенограмму (рис. 1, кривая 1) и ИК спектр поглощения (рис. 2, кривая 1). Данные химического и термогравиметрического анализов позволяют предложить для данного соединения брутто-формулу  $\text{Al}_4(\text{NH}_4)_2\text{HF}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :

Найдено, масс. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 29,4;  $\text{NH}_3$  — 5,60;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 39,1,  $\text{F}$  — 8,50.  
Вычислено, масс. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 30,4;  $\text{NH}_3$  — 5,06;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 42,3;  $\text{F}$  — 8,49.

Полная потеря массы при прокаливании до температуры  $900^{\circ}\text{C}$  составляет 27,5% против теоретически рассчитанной для предполагаемого

состава 27,2% при удалении пяти молей воды, двух молей  $\text{NH}_4\text{F}$  и одного моля  $\text{HF}$ .

Термическое разложение синтезированного соединения носит сложный характер. На дериватограмме (рис. 3) имеются два эндоэффекта при 260 и 360°С, отвечающих одновременному удалению воды, аммиака и фтора (по данным ТГА температурный интервал удаления этих компонентов составляет 200–470°С). Анализ промежуточных фаз, образующихся при термообработке исходного соединения, показал, что разложение начинается при 200°С и рентгенофазовый анализ продуктов обжига, полученных при температурах от 200 до 260°С, позволил обнаружить в них

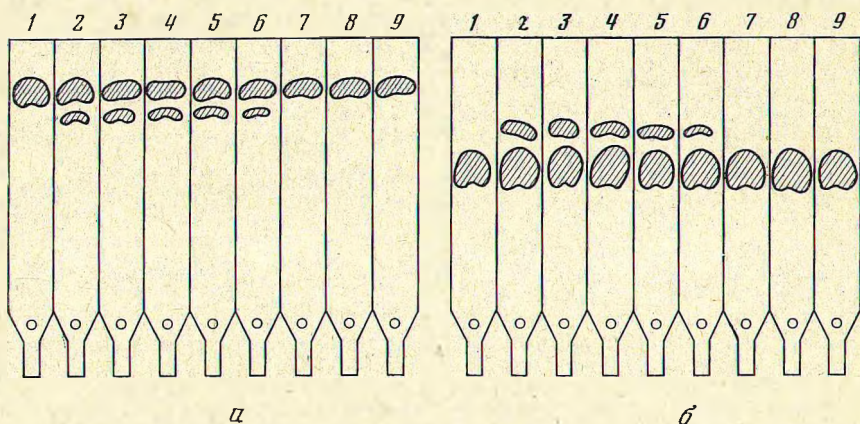


Рис. 4. Хроматограммы  $\text{Al}_4(\text{NH}_4)_2\text{HF}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его термообработки при температурах (°С): 1 – исходный; 2 – 230; 3 – 260; 4 – 285; 5 – 310; 6 – 320; 7 – 350; 8 – 400; 9 – 900; а – кислотный элюент; б – щелочной элюент

присутствие ортофосфата алюминия наряду с еще не разложившимся исходным соединением (рис. 2, кривые 2, 3). При температуре прокаливания выше 260°С ортофосфат алюминия модификации тридимит является единственной кристаллической фазой, находящейся в продуктах термообработки.

По данным хроматографического анализа, исследуемое соединение и продукты его термообработки, полученные при температуре до 200°С, представляют собой ортофосфат. В продуктах термообработки, полученных в интервале температур от 200 до 350°С, хроматографически обнаруживаются фторфосфатные анионы, наряду с ортофосфатными (рис. 4). Образование ортофосфатов, очевидно, является следствием вторичных процессов взаимодействия выделяющихся фтористых соединений с аморфной фазой. Выше температуры 350°С продукты представляют собой ортофосфаты.

Широкий температурный интервал удаления аммиака из синтезированного соединения  $\text{Al}_4(\text{NH}_4)_2\text{HF}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  может быть обусловлен наличием неравноценных по прочности связи аммонийных групп. Это подтверждается данными ИК спектроскопии – расщеплением полосы, соответствующей колебаниям  $\text{NH}_4^+$ -группы (рис. 2, кривая 1) и сравнительно высоким значением максимума этой полосы. По мере удаления аммиака изменяется форма полосы  $\delta\text{NH}_4^+$ , остается только максимум при  $1440\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которого уменьшается с повышением температуры. В области валентных и деформационных колебаний связей P–O наблюдается ряд полос при 890, 925, 960, 980, 1110 и 1170 (плечо)  $\text{см}^{-1}$ ; 450, 505, 642  $\text{см}^{-1}$ . Полосы с максимумом при  $890\text{ см}^{-1}$  могут свидетельствовать о наличии в исследуемом соединении кислых фосфатных групп [16]. Большое число валентных и деформационных полос  $\text{PO}_4^{3-}$ -групп может быть следствием как понижения симметрии фосфат-ионов, так и

наличия в структуре соединения неэквивалентных фосфатных групп [17].

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить следующую стадийность термического разложения исследуемого в данной работе соединения  $Al_4(NH_4)_2HF_3(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ : на первом этапе от 200 до 350° С удаляются 5 молей воды и один моль  $NH_4F$ ; затем моль  $NH_4F$ ; второй моль  $NH_4F$  удаляется в температурном интервале от 350 до 470° С.

#### Литература

1. А. А. Соколовский. Изв. высш. учебн. завед. СССР. Химия и хим. технолог., **9**, 76 (1966).
2. М. Е. Позин. Технология минеральных солей. Л., «Химия», 1974, т. 2, стр. 884.
3. С. Я. Шпунт. Ст. в сб. «Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей». М., «Наука», 1966, стр. 32.
4. М. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк, Б. Д. Гуллер, М. А. Шапкин, Л. А. Саркиц, В. А. Копылев, И. А. Худoley. Ж. прикл. хим., **49**, 2593 (1976).
5. С. Я. Шпунт, О. В. Васильева. Тр. НИУИФ. Минеральные удобрения и серная кислота, вып. 228, 122 (1976).
6. М. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк, В. А. Хамидов, В. К. Гаркун, И. К. Шиллинг, К. И. Терентьева, Л. Н. Сыркин, Е. А. Фомина, Л. П. Шляпникох. Бюлл. изобр. № 20, 60 (1975).
7. Г. Я. Попова. Автореф. канд. дисс., Л., 1969.
8. В. А. Хамидов, Р. Я. Якубов, В. И. Коростелева, К. Г. Гафуров. Фосфорная промышленность. Реф. научн.-техн. сб., Л., 1974, вып. 3 (15), 28.
9. J. Ando, T. Akiyama. Kagaku kagaku zasshi, **68**, 1056 (1965).
10. J. Ando, T. Akiyama. Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 2915 (1972).
11. J. Ando, J. Smith. J. Agr. and Food Chem., **16**, 691 (1968).
12. Е. Б. Колюхова, Б. М. Масленников, А. В. Полесская, З. А. Ленева. Четвертая Всесоюзная конференция «Физико-химическое исследование фосфатов», Тезисы докладов, Минск, 1976, стр. 143.
13. М. М. Винник, Л. Н. Ербанова и др. Методы анализа фосфатного сырья фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов, М., «Химия», 1975, стр. 33.
14. В. А. Красножен, И. Б. Мойжес. Фосфорная промышленность, Реф. научн.-техн. сб., А., 1974, вып. 1 (13), 60.
15. П. Г. Рокова, В. В. Ширяк, С. И. Ванько. Хим. пром., **5**, 362 (1970).
16. A. C. Chapman, L. Z. Thirwell. Spectrochim. acta, **20**, 937 (1964).
17. A. Hesel, S. D. Ross. Spectrochim. acta, **22**, 1949 (1966).

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
19 апреля 1978 г.