

Термогравиметрическое исследование химических реакций взаимодействия фторидов аммония с оксидами алюминия, кальция, марганца, железа, никеля и меди

© Дьяченко^{1*} Александр Николаевич, Дьяченко² Елена Николаевна

¹ Кафедра химии и технологии редких элементов. МИРЭА – Российский технологический университет. пр. Вернадского, 78. г. Москва, 119454. Россия.

² Кафедра геотехнологических способов и физических процессов горного производства Российский государственный геологоразведочный университет им. С. Орджоникидзе. ул. Миклухо-Маклая, 23. г. Москва, 117485. Россия. E-mail: dyachenko@mirea.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: фториды аммония, оксид алюминия, оксид кальция, оксид марганца, оксид железа, оксид никеля, оксид меди, термогравиметрический анализ.

Аннотация

Объектами настоящих исследований являются составляющие многокомпонентного полиметаллического минерального сырья Al_2O_3 , CaO , MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO , CuO . Результаты термогравиметрических исследований химических реакций взаимодействия фторидов аммония с оксидами алюминия, кальция, марганца, железа, никеля и меди могут быть использованы при разработке технологий переработки оксидного минерального сырья указанных элементов для расчёта материальных и тепловых балансов промышленных процессов. Методом термогравиметрического анализа определено, что взаимодействие оксидов Al, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu с дифторидом аммония протекают через образования промежуточных фторометаллатов аммония, которые при нагревании разрушаются до простых фторидов, что позволяет вычислить необходимое количество фторидов аммония для полного реагирования. На основании термогравиметрических анализов найдены температуры разложения фторидных соединений, образующихся в результате гидрофторирования в расплаве гидродифторида аммония. Показано, что оптимальная температура для гидрофторирования многокомпонентных оксидных систем составляет 500 ± 20 К. Температуры получения простых фторидов при взаимодействии оксидов с дифторидом аммония различны: трифторид алюминия образуется при температуре 335 °С, дифторид кальция при 240 °С, тетрафторид марганца при 215 °С, трифторид железа при 365 °С, дифторид никеля – при 295 °С, дифторид меди при 260 °С. При этом некоторые фториды при нагревании в атмосфере воздуха не устойчивы и при нагревании за счёт пиролизной атмосферной влагой переходят в оксиды, так трифторид алюминия переходит в оксид при температуре 665 °С, трифторид железа при 365 °С, дифторид никеля при 295 °С. Предложены последовательности химических реакций, позволяющие получить, как индивидуальные фториды указанных элементов, так и фторометаллаты аммония указанных элементов. Получение промежуточных продуктов реакций – фторометаллатов аммония, имеет практическое значение в связи с высокой растворимостью фторометаллатов аммония в отличие от истинных фторидов. Различия в свойствах фторидов позволяют разделить многокомпонентные полиметаллические минеральные смеси на индивидуальные вещества.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Дьяченко А.Н., Дьяченко Е.Н. Термогравиметрическое исследование химических реакций взаимодействия фторидов аммония с оксидами алюминия, кальция, марганца, железа, никеля и меди. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.86. №5. С.77-86. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-77

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Дьяченко А.Н., Дьяченко Е.Н. Термогравиметрическое исследование химических реакций взаимодействия фторидов аммония с оксидами алюминия, кальция, марганца, железа, никеля и меди. *Бутлеровские сообщения В*. 2026. Т.13. №2. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-77/ROI-jbc-B/26-13-2-6 (Russian)

The output for citing the English online version of the article:

Alexander N. Dyachenko, Elena N. Dyachenko. Thermogravimetric study of chemical reactions of interaction of ammonium fluorides with oxides of aluminum, calcium, manganese, iron, nickel and copper. *Butlerov Communications В*. 2026. Vol.13. No.2. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-77/ROI-jbc-B/26-13-2-6

Литература

- [1] A.N. Dyachenko. Ammonium fluorides in mineral processing. Volume chapter «Fluoride». *Intech Open*. **2022**. DOI: 10.5772/intechopen.101822
- [2] Крысенко Г.Ф., Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г. Влияние условий синтеза диоксида кремния на состав и свойства получаемого продукта. *Журнал неорганической химии*. **2008**. Т.53. №7. С.1094-1098. [G.F. Krysenko, E.I. Melnichenko, D.G. Epov. Influence of silicon dioxide synthesis conditions on the composition and properties of the resulting product. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **2008**. Vol.53. No.7. P.1094-1098. (Russian)]
- [3] Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Савельев С.Б. Способ получения аморфного диоксида кремния. *Патент RU 2280614 C1*. 27.07.2006. [E.I. Melnichenko, D.G. Epov, S.B. Savelyev. Method for producing amorphous silicon dioxide. *Patent RU 2280614 C1*. July 27, 2006]
- [4] Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ получения диоксида кремния. *Патент RU 2357925 C1*. 10.06.2009. [A.N. Dyachenko, R.I. Kraidenko. Method for producing silicon dioxide. *Patent RU 2357925 C1*. 10.06.2009 (Russian)]
- [5] Федин А.С., Ворошилов Ф.А., Кантаев А.С., Ожерельев О.А. Исследование процесса сублимации гексафторосиликата аммония. *Известия Томского политехнического университета*. **2013**. Т.323. №3. С.26-32. [A.S. Fedin, F.A. Voroshilov, A.S. Kantaev, O.A. Ozherelyev. Study of the sublimation process of ammonium hexafluorosilicate. *Bulletin of Tomsk Polytechnic University*. **2013**. Vol.323. No.3. P.26-32. (Russian)]
- [6] Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Киселев А.Д., Петлин И.В. Исследование поведения примеси бора при сублимационной очистке $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. *В мире научных открытий*. **2010**. №4-15(10). С.39-41. [V.A. Borisov, A.N. Dyachenko, A.D. Kiselev, I.V. Petlin. Study of the behavior of boron impurity during sublimation purification of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. In the world of scientific discoveries. **2010**. No.4-15(10). P.39-41. (Russian)]
- [7] Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Мельниченко М.Н. Испарение $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в присутствии SiO_2 . *Журнал неорганической химии*. **2006**. Т.51. №1. С.33-42. [E.I. Melnichenko, G.F. Krysenko, M.N. Melnichenko. Evaporation of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ in the presence of SiO_2 . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **2006**. Vol.51. No.1. P.33-42. (Russian)]
- [8] Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Кайдалова Т.А. Оксофторосиликаты аммония. *Журнал неорганической химии*. **2007**. Т.52. №6. С.903-906. [E.I. Melnichenko, G.F. Krysenko, D.G. Epov, T.A. Kaidalova. Ammonium oxofluorosilicates. *Journal of Inorganic Chemistry*. **2007**. Vol.52. No.6. P.903-906. (Russian)]
- [9] Y. Wang, Y. Zhang, X. Zhao, G. Liang. Fluorination and properties of amorphous silica particles by fluorination of zircon using ammonium bifluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*. **2020**. Т.232. С.109467. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109467
- [10] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, A.A. Malovitskii, Yu.N. Demyanova, I.V. Girenko. Fluoride processing of non bauxite ores. *Russian Journal of Applied Chemistry*. **2009**. №82. P.6-11. DOI: 10.1134/S1070427209010029
- [11] E.G. Rakov, E.I. Mel'nichenko. The properties and reactions of ammonium fluorides. *Russian Chemical Reviews*. **1984**;53(9):851-869. DOI: 10.1070/RC1984v053n09ABEH003126
- [12] Alexander N. Dyachenko, Elena N. Dyachenko. Thermogravimetric study of chemical reactions of interaction of ammonium fluorides with oxides of aluminum, calcium, manganese, iron, nickel and copper. *Butlerov Communications B*. **2026**. Vol.13. No.2. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-77/ROI-jbc-B/26-13-2-6
- [13] Дьяченко А.Н., Дьяченко Е.Н. Термогравиметрическое исследование химических реакций взаимодействия фторидов аммония с оксидами алюминия, кальция, марганца, железа, никеля и меди. *Бутлеровские сообщения B*. **2026**. Т.13. №2. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-77/ROI-jbc-B/26-13-2-6 (Russian)

The English version of the article has been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications B
Advances in Chemistry & Thermophysics

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-B/26-13-2-6

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-77/ROI-jbc-B/26-13-2-6

**Thermogravimetric study of chemical reactions of interaction
of ammonium fluorides with oxides of aluminum, calcium,
manganese, iron, nickel and copper**

Alexander N. Dyachenko,^{1*+} Elena N. Dyachenko²

¹ *Department of Chemistry and Technology of Rare Elements. MIREA – Russian Technological University.
Vernadsky Ave., 78. Moscow, 119454. Russia.*

² *Department of Geotechnological Methods and Physical Processes of Mining Production.
S. Ordzhonikidze Russian State Geological Prospecting University. Miklukho-Maklay St., 23.
Moscow, 117485. Russia.*

*Supervising author; +Corresponding author

Keywords: ammonium fluorides, aluminum oxide, calcium oxide, manganese oxide, iron oxide, nickel oxide, copper oxide, thermogravimetric analysis.

Abstract

The objects of this research are the components of multicomponent polymetallic mineral raw materials: Al₂O₃, CaO, MnO₂, Fe₂O₃, NiO, and CuO. The results of thermogravimetric studies of the chemical reactions of ammonium fluorides with oxides of aluminum, calcium, manganese, iron, nickel, and copper can be used in the development of technologies for processing oxide mineral raw materials of these elements to calculate material and heat balances for industrial processes. Thermogravimetric analysis revealed that the interaction of Al, Ca, Mn, Fe, Ni, and Cu oxides with ammonium difluoride proceeds through the formation of intermediate ammonium fluorometalates, which decompose to simple fluorides upon heating. This allows the calculation of the required amount of ammonium fluorides for a complete reaction. Based on thermogravimetric analysis, the decomposition temperatures of the fluoride compounds formed during hydrofluorination in molten ammonium bifluoride were determined. It has been shown that the optimum temperature for hydrofluorination of multicomponent oxide systems is 500±20 K. The temperatures for obtaining simple fluorides during the interaction of oxides with ammonium difluoride are different: aluminum trifluoride is formed at a temperature of 335 °C, calcium difluoride at 240 °C, manganese tetrafluoride at 215 °C, iron trifluoride at 365 °C, nickel difluoride at 295 °C, copper difluoride at 260 °C. At the same time, some fluorides are unstable when heated in an air atmosphere and when heated due to pyrohydrolysis by atmospheric moisture they turn into oxides, so aluminum trifluoride turns into oxide at a temperature of 665 °C, iron trifluoride at 365 °C, nickel difluoride at 295 °C. Chemical reaction sequences are proposed that allow the production of both individual fluorides of the elements listed above and ammonium fluorometallates of these elements. The production of intermediate reaction products – ammonium fluorometallates – is of practical importance due to the high solubility of ammonium fluorometallates, unlike true fluorides. Differences in the properties of fluorides allow the separation of multicomponent polymetallic mineral mixtures into individual substances.