

УДК 544.576: 546.62: 544.038: 54-145.15: 546.62'226

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ФОСФАТА АЛЮМИНИЯ И ВОДОРОДА ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО ЛОМА

Новиков Александр Станиславович<sup>1</sup>,  
asn36@tpu.ru

Мостовщиков Андрей Владимирович<sup>1,2,3</sup>,  
avmost@tpu.ru

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

<sup>2</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.

<sup>3</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.

**Актуальность** исследования обусловлена необходимостью разработки новых методик получения сырья из алюминиевого лома. Данное направление при применении различных интенсифицирующих воздействий позволяет реализовать процесс синтеза сырья из металлолома в ресурсосберегающем режиме, минимизирующем объемы затрат на подготовку исходного сырья, последующие переработку и производство.

**Цель:** изучить физико-химические закономерности процесса переработки алюминиевых отходов в поле ультразвука в кислотной среде, предложить механизм этого процесса и на основании установленных закономерностей и предложенного механизма разработать методику переработки алюминиевых отходов с получением востребованных в промышленности продуктов реакции.

**Объекты:** образцы алюминиевых отходов в виде пластинок и стружки.

**Методы:** волюмометрия, сонохимический синтез, оценка и анализ кинетических кривых процесса при разных температурах, рентгенофазовый анализ.

**Результаты.** Проведен анализ кинетических кривых, рассчитаны константы скоростей процесса при различных температурах, определен порядок химической реакции. По рассчитанной энергии активации процесса дана характеристика кинетической области процесса. Согласно полученным данным, воздействие на систему ультразвуком способствовало увеличению скорости химического процесса на 90 % при 303 К; на 5 % при 313 К. Сам процесс начинался в течение 10...30 секунд и завершился в течение нескольких минут, что подтверждает возможность переработки алюминиевых отходов с помощью кислотных растворов при невысоких температурах. Полученный водород можно использовать в водородной энергетике, поскольку он является единственным газообразным продуктом реакции, что снимает необходимость в его очистке перед транспортировкой. Синтезированный в ходе реакции раствор хлорида алюминия можно использовать при очистке сточных вод, обработке древесины, производстве антиперспирантов, а также перевести в фосфат или гидроксид алюминия и использовать в керамической промышленности.

### Ключевые слова:

Сонохимия, утилизация отходов, получение водорода, получение хлорида алюминия, получение фосфата алюминия, волюмометрия, изучение кинетики, рентгенофазовый анализ.

### Введение

Утилизация металлических отходов является одной из важнейших задач металлургии, которая позволяет решать экологические проблемы по переработке накопленного металлолома. Переплавка металлолома является энергозатратным процессом, так как требует предварительной очистки металлолома, перевода металла в жидкое состояние, отливки слитков и т. п. Вместе с тем, используя комплексные физико-химические подходы к переработке лома, можно получать целевые химические продукты, минуя стадию выплавки. Несомненным преимуществом такого подхода является возможность проведения данной переработки в условиях дефицита энергоресурсов, в частности, в условиях Крайнего севера, Арктики. Например, с помощью неё возможна переработка алюминиевого лома, что позволит получать водород, который может быть использован для производства тепла и

электроэнергии, а в качестве твёрдого остатка – различные соединения алюминия, которые можно использовать при производстве строительных материалов. Преимуществом этого подхода является возможность использования сырья-лома без его предварительной очистки или сложной пробоподготовки ввиду отсутствия жестких требований к чистоте конечных продуктов синтеза.

С конца XIX в. в мире произведено около 1 млрд т алюминия и около 75 % от всего этого объема используется до сих пор. Согласно данным Международного алюминиевого института (International Aluminium Institute), треть этого алюминия используется в автомобилестроении и авиации, треть – в электрических кабелях и электрооборудовании и треть – в различных зданиях и сооружениях [1].

Алюминий является одним из самых распространенных металлов на Земле (от 7,45 до 8,14 %) [1], а

также одним из самых активных ( $\varphi = -1,67$  В). Вследствие его высокой химической активности в чистом виде он не встречается, при этом его нельзя выделить непосредственно выплавкой, как это происходит с Ag, Fe, Cu и другими металлами. Данный процесс значительно сложнее и требует для своей реализации больших объёмов электроэнергии, что делает ресурсозатратной термическую переработку алюминиевого лома вдали от крупных энергогенерирующих объектов [2].

Следствием широкого использования алюминиевых изделий является образование больших объёмов его отходов. Согласно оценкам [3], 1 кг перерабатываемого алюминиевого лома позволяет сэкономить до 8 кг бокситной руды, ~4 кг фторидов, используемых в электролизе расплавов, и 14 кВт/ч электроэнергии. Вместе с тем при переработке алюминиевого лома в образцах рециркулируемых материалов накапливаются примеси, которые создают значительный композиционный барьер для использования переработанного алюминия в электронике или других отраслях, требующих применения алюминия высокой чистоты [2]. Алюминиевая стружка, в отличие от других типов алюминиевых отходов, содержит в себе алюминий, оксид алюминия, а также около 40 % различных примесей металлургических производств [4], в том числе и следы машинного масла, что не позволяет эффективно переработать её классическим способом – переплавкой. В случае, если такой загрязнённый примесями лом использовать для производства водорода, как топлива, а также соединений алюминия-сырья для строительных материалов, указанные выше проблемы примесей не являются существенными.

Алюминий является одним из активнейших металлов, химические реакции с которым зачастую являются экзотермическими. Одной из экзотермических реакций с участием алюминия является его химическое взаимодействие с кислотными растворами, например с раствором соляной кислоты. В результате данной химической реакции из одного килограмма алюминия выделяется ~1,2 м<sup>3</sup> газообразного водорода, а также ~15 МДж тепла [4]. Полученную энергию можно использовать как внутри производства по переработке алюминия, так и для обеспечения теплом других потребителей, что особенно актуально при реализации процесса в условиях дефицита энергоресурсов.

Продуктами реакции являются хлорид алюминия и водород, который является единственным газообразным продуктом реакции, что позволяет использовать его для нужд водородной энергетики без использования дополнительного оборудования для очистки или его выделения из газовых смесей. Раствор хлорида алюминия можно использовать при очистке сточных вод, обработке древесины, производстве антиперспирантов. К сожалению, перевозка растворов хлорида алюминия крайне затратная, поэтому целесообразнее выделить алюминий из раствора в виде другого полезного соединения в твёрдой форме.

При протекании в растворе реакции между хлоридом алюминия и фосфатами натрия (калия) образуется фосфат алюминия в виде геля  $AlPO_4 \cdot nH_2O$ , а сами реакции являются экзотермическими. Получаемый

гель не токсичен и безвреден: используется в качестве основы для получения медицинских препаратов. Ортофосфат алюминия образуется с высоким выходом (85–90 мас. %) и находит применение в качестве катализатора дегидратации спиртов в органическом синтезе, для весового определения алюминия в неорганической химии и т. п. Высокая температура плавления ортофосфата алюминия (2000 °С) позволяет использовать его при производстве строительных материалов: термостойких связующих, стекол и т. п. [5].

Для интенсификации протекания химических реакций при переработке алюминиевого лома возможно использование различных физико-химических методов: введение катализатора, нагрев, повышенное давление, ультрафиолетовое, микроволновое и ультразвуковое воздействие [6]. В частности, ультразвук вследствие его комплексного воздействия применяют для множества технологических процессов, начиная от очистки металлических поверхностей, синтеза полимеров, разложения различных загрязнителей и изготовления наночастиц до биомедицинского применения и применения в пищевой промышленности вследствие влияния на химические реакции [7–21].

Таким образом, химическая переработка алюминиевых отходов, интенсифицированных ультразвуковым излучением, является альтернативой действующим физическим способам переработки, поскольку они менее затратные, чем переплавка алюминия, при температурах начиная с 933 К [2]. Ранее была разработана методика по щелочной переработке алюминиевых отходов в поле ультразвука. Согласно полученным результатам, ультразвук ускорял процесс на 25–44 % [4], что делает перспективным использование ультразвука при разработке иных методик химической переработки алюминиевого лома.

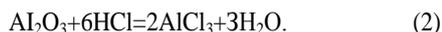
Цель данной работы заключалась в том, чтобы изучить физико-химические закономерности процесса кислотной переработки алюминиевых отходов в поле ультразвука, предложить механизм этого процесса и на основании выявленных закономерностей разработать методику кислотной переработки алюминиевых отходов с дальнейшим выделением продуктов реакции в виде ортофосфата алюминия.

#### Методики, оборудование и объекты исследования

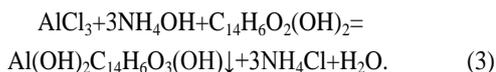
Алюминий, являясь крайне активным металлом ( $\varphi = -1,67$  В), способен вытеснять водород из растворов соляной кислоты в ходе химической реакции, продуктами которой являются газообразный хлорид алюминия и водород:



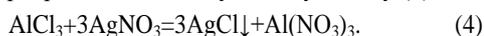
Помимо этого, из-за высокой активности на воздухе он быстро покрывается оксидной пленкой. В связи с этим для осуществления химической реакции (1) необходимо учитывать дополнительную стадию – химическое растворение оксида алюминия с внешней поверхности образца раствором неорганической кислоты [22]. Химическая реакция на примере взаимодействия с соляной кислотой выглядит следующим образом (2):



В качестве объектов исследования использовали отходы алюминия в виде стружки. Исследованные в работе образцы алюминиевых отходов металлургии представляют собой стружку длиной не более 1 см и толщиной не более 2 мм. Массовое содержание Al в образцах, а также кинетику реакции (1) изучали волюмометрическим методом, с помощью установки, представленной на рис. 1 [22]. Продукты реакции определяли по результатам качественных реакций. Ионы алюминия – реакция с 0,1 % раствором ализарина и 5 % раствором гидроксида аммония, дающая ярко-красный осадок (3):



Хлорид ион определяли реакцией с 5 % раствором нитрата серебра по выпавшему белому осадку (4):



Содержание чистого алюминия в образцах по данным волюмометрического анализа составляет 60...71 (мас. %), оставшееся приходится на оксид алюминия и примеси.

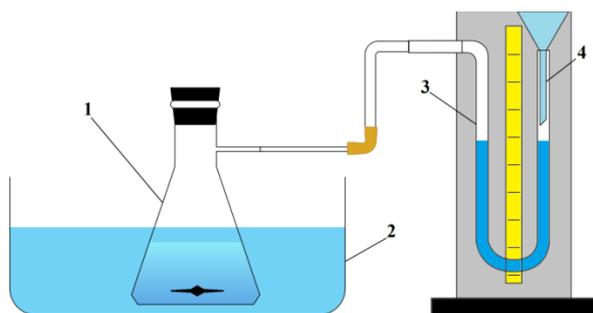


Рис. 1. Схема волюмометрической установки: 1 – круглодонная колба с анализируемым образцом; 2 – ультразвуковая ванна; 3 – градуированная бюретка; 4 – воронка

Fig. 1. Scheme of the volumetric installation: 1 – round-bottom flask with the analyzed sample; 2 – ultrasonic bath; 3 – graduated burette; 4 – funnel

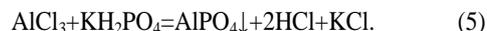
Навеску алюминиевых отходов массой  $30 \pm 2$  мг помещали в колбу (1) со  $100 \text{ см}^3$  10 % раствора соляной кислоты, закрепленную с помощью штатива в ультразвуковой ванне «ПСБ-Галс 8035-05» (2). Колба была присоединена к градуированной бюретке (4), заполненной водным раствором натрия хлористого. Изменения температуры регистрировали с помощью монитора на ультразвуковой ванне (3).

Данные эксперименты проводили в диапазоне температур 303–323 К. Вначале была рассчитана кинетика химической реакции, без акустического воздействия, затем, после введения в систему ультразвука с частотой 35 кГц, была рассчитана кинетика целевого сонохимического процесса.

В ходе химической реакции через равные временные промежутки с помощью градуированной бюретки (4) фиксировался выделившийся объем водорода.

да. Перед началом каждого опыта фиксировалась температура и давление в помещении.

После окончания химической реакции раствор фильтровали от примесей, которые не участвовали в реакции, а затем к полученному раствору хлорида алюминия добавляли 10 % раствор дигидрофосфата калия с целью получения осадка фосфата алюминия:



Так как фосфат алюминия растворим и в минеральных кислотах, и в щелочах, контроль pH является важным фактором успешного синтеза. Часть соляной кислоты, не вступившей в реакцию (1), а также образованная в ходе протекания реакции (5), требует нейтрализации, поскольку фосфат алюминия растворим в кислой среде. Для приведения pH к значениям 6,5–7,5 по каплям добавлялся 10 % раствор гидроксида калия, в ходе чего протекала реакция (6):



В результате был получен гель, содержащий в себе смесь фосфата алюминия и хлорида калия. Раствор пропускали через фильтр «Синяя лента», гель высушивали в течение суток. Поскольку фосфат алюминия обладает высокой сорбционной активностью, вместе с ним осаждаются и побочные продукты реакций [5]. Поэтому высушенный осадок промывали на фильтре горячей дистиллированной водой с целью вымывания хлорида калия до тех пор, пока качественная реакция отфильтрованного раствора на хлориды (4) не давала отрицательного результата. Состав полученного осадка анализировали с помощью рентгенофазового анализа.

### Результаты и обсуждение

Граница раздела фаз твердое тело – жидкость – область протекания химической реакции между алюминиевым ломом и кислотной средой. Локальная кавитация на поверхности твердой фазы (частиц алюминиевого лома) при схлопывании пузырьков приводит к формированию гидроударов по поверхности, что вызывает точечную эрозию поверхности и ускоряет разрушение пассивирующей оболочки на поверхности. Данные физико-химические эффекты также приводят к появлению дополнительных реакционных участков, что в свою очередь увеличивает скорость химической реакции.

На рис. 2 представлены кинетические кривые при различных температурах.

Согласно полученным зависимостям кислотную переработку алюминиевого лома можно представить в виде трёх стадий:

- 1) химическое растворение 10 % кислотным раствором оксидной пленки с активной поверхности образца – индукционный период основной химической реакции (1);
- 2) химическая реакция (1), протекающая до степени превращения алюминия 80 % – кинетическая кривая процесса близка к линейной форме;
- 3) завершение химического процесса – по мере уменьшения активной площади взаимодействия образца наблюдается плавное снижение скорости процесса.

Графическим способом был определен порядок химической реакции (1) – численные значения объемов выделенного водорода в различные временные промежутки подставлялись в уравнения нулевого, первого и второго порядков реакций, в ходе чего было выявлено, что данный химический процесс подчиняется уравнению нулевого порядка, так как зависимость принимала линейный вид, с квадратичным отклонением, близким к 1, именно при использовании уравнения (7) [23]:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = K, \quad (7)$$

где  $v$  – скорость реакции;  $C_A$  – концентрация исходного реагента;  $t$  – время химической реакции;  $K$  – константа скорости химической реакции при заданной температуре.

По уравнению Вант–Гоффа (8) рассчитывали температурный коэффициент для данного диапазона температур:

$$K_{T_2} = K_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (8)$$

где  $K_{T_2}$ ,  $K_{T_1}$  – константы скоростей при соответствующих температурах;  $\gamma$  – температурный коэффициент химической реакции.

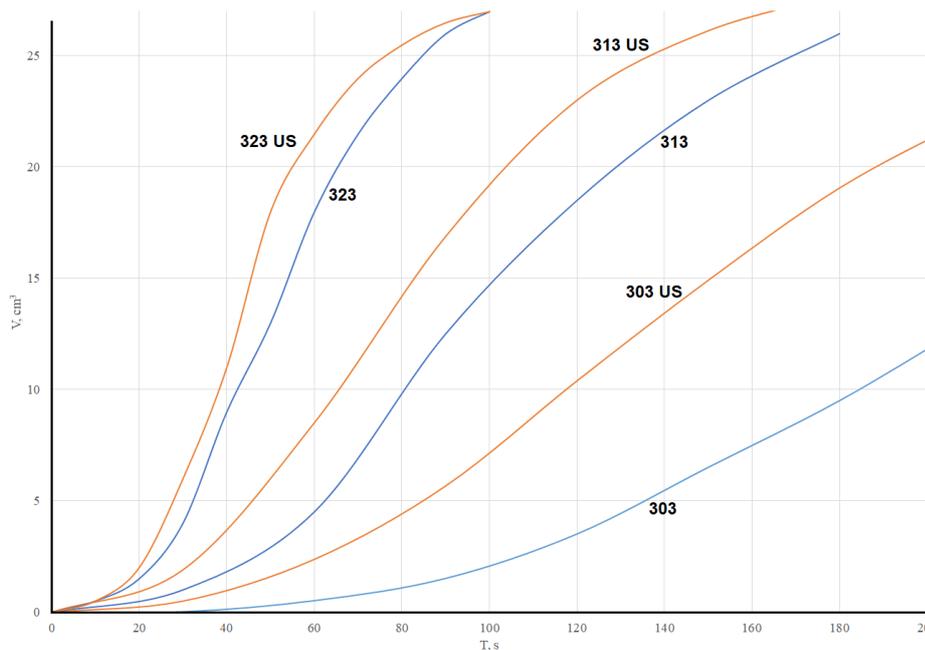


Рис. 2. Кинетические кривые при температурах 303, 313 и 323 К. Синие линии – кинетические кривые без УЗ воздействия, оранжевые – с УЗ воздействием

Fig. 2. Kinetic curves at 303, 313 and 323 K. Blue lines are kinetic curves without US exposure, orange lines are with US exposure

Преобразованное уравнение (9) позволяет рассчитать температурный коэффициент химической реакции:

$$\gamma = \left( \frac{K_2}{K_1} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}}. \quad (9)$$

Температурный коэффициент в данном диапазоне температур составил 2,25.

Эффективная энергия активации процесса, рассчитанная по уравнению Аррениуса (10):

$$E_a = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad (10)$$

составила  $66,1 \pm 1$  кДж/моль.

Данное значение энергии активации, а также дробное значение температурного коэффициента, находящегося между границ значений диффузионной и кинетической области:  $1,2 < 2,25 < 3-4$ , показывают, что реакция протекает в переходной внешнедиффузионно-кинетической области. Согласно особенностям данной кинетической области, скорость химической

реакции и скорость диффузии соизмеримы, соответственно, и интенсифицирующие воздействия для диффузионной среды (акустическое перемешивание и кавитация) и для кинетической (повышение температуры) будут практически в равной степени ускорять протекание реакции [23].

Полученные кинетические характеристики в интервале температур 303...323 К приведены в таблице.

Таблица. Экспериментальные результаты

Table. Experimental results

Характеристика Characteristic	Без УЗ Without US	С УЗ With US	Изменения, % Changes, %
Константа скорости при 303 К, с <sup>-1</sup> Rate constant at 303 K, s <sup>-1</sup>	0,0677	0,1285	89,8
Константа скорости при 313 К, с <sup>-1</sup> Rate constant at 313 K, s <sup>-1</sup>	0,1707	0,1792	5
Константа скорости при 323 К, с <sup>-1</sup> Rate constant at 323 K, s <sup>-1</sup>	0,3414	0,3431	0
Индукционный период, с Induction period, s	20...40	10...20	100

Воздействие на систему ультразвуком способствовало увеличению скорости химического процесса на 89,8 % при 303 К; на 5 % при 313 К. При дальнейшем увеличении температуры (до 323 К) роста значений скоростей обнаружено не было, длительность индукционного периода снизилась в 2 раза – с 20...40 до 10...20 с.

Увеличение скорости химического процесса при обработке реакционной смеси ультразвуком отчасти можно объяснить ультразвуковым перемешиванием реагентов и кавитационным разрушением пассивирующей алюминиевой оболочки. Также установлено, что при ультразвуковом воздействии происходил незначительный разогрев: в ходе экспериментов температура дополнительно увеличивалась на 3 К при начальной температуре обработки ультразвуком 303 К, а также на 1 К при начальной температуре 313 К, при 323 К дальнейшего роста температуры не наблюдалось. Константа скорости реакции при 303 К и облучении ультразвуком больше константы скорости при 303 К без ультразвука на ~90 %, при других температурах существенного изменения скорости реакции не обнаружено.

Возможный физико-химический механизм протекания процессов представляет собой последовательность следующих стадий:

1. После появления в системе ультразвукового излучения возникают механические эффекты, ускоряющие химический процесс: перемешивание (сопряженное с турбулентностью и массопереносом), соударение частиц лома между собой и т. п., вследствие чего происходит постепенный нагрев реакционной смеси.
2. После добавления в раствор образца алюминиевой стружки начинается химическое растворение внешнего слоя образца (оксидной пленки) – химическая реакция (2).
3. Одновременно с этапом 2, при наличии ультразвука, на границе жидкость – твердое тело начинается процесс локальной сонохимической кавитации на оксидной поверхности: сначала происходит зарождение пузырьков, их рост, а затем, после достижения пузырьками критических размеров, их микровзрывы. Известно [19], что это генерирует потоки жидкости, ударяющие по поверхности образца, что приводит к точечной эрозии пассивирующей лом оксидной оболочки, поскольку температура этих потоков может достигать 5000 К, а давление – 1000 атм, Это приводит к появлению новых реакционных участков на поверхности алюминиевого лома с раствором соляной кислоты раньше, чем без наличия ультразвука (уменьшается инкубационный период).
4. За короткое время оксидная пленка полностью разрушается вследствие взаимодействия с кислотой.
5. Затем, в процессе акустического перемешивания, образец постепенно растворяется в растворе HCl, количество активной поверхности образца уменьшается, что приводит к снижению скорости выделения водорода.

Конечный продукт – ортофосфат алюминия, полученный согласно методике, приведенной выше, анализировали с помощью рентгенофазового анализа

(рис. 3). Согласно данным рентгенофазового анализа наиболее интенсивные дифракционные максимумы соответствуют кристаллической решетке  $AlPO_4$ .

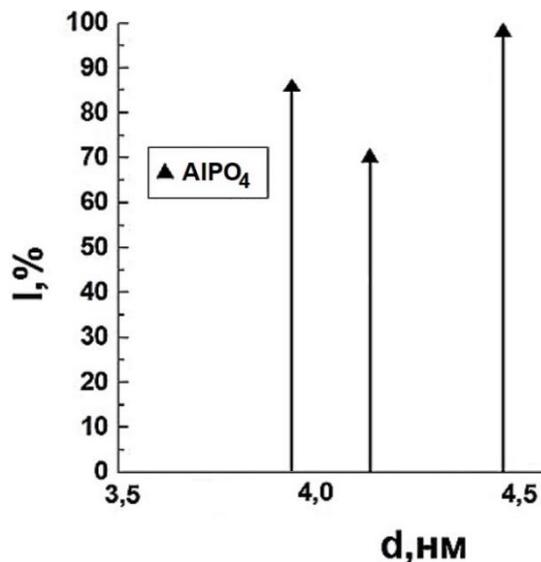


Рис. 3. Рентгенограмма  $AlPO_4$

Fig. 3.  $AlPO_4$  radiograph

Отсутствие дифракционных максимумов KCl на рентгенограмме у полученного по описанной выше методике фосфата алюминия подтверждает его чистоту и качество предлагаемой методики. Кроме того, использование данной методики позволяет получить и оксид алюминия. После получения раствора хлорида алюминия к нему добавляли 10 % раствор KOH, получая при этом гидроксид алюминия, который затем прокаливался при температуре 450–500 °С в течение часа.

#### Заключение

В результате проведенного исследования были изучены физико-химические особенности процесса переработки алюминиевого лома в кислотной среде при воздействии ультразвука. Установлено, что при небольшом нагреве (10 градусов относительно комнатной температуры) ультразвук способен увеличивать скорость химической переработки алюминиевых отходов до 90 %, при этом снижая индукционный период вдвое. Предложен механизм, согласно которому интенсифицирующее воздействие ультразвука объясняется сонохимической кавитацией пузырьков воздуха на поверхности частиц лома, перемешиванием реакционной среды и повышением температуры.

На основании полученных результатов предложена методика химической утилизации алюминиевых отходов, которая включает в себя химическую реакцию между водным 10 % раствором соляной кислоты и алюминиевой стружкой в ультразвуковом поле. Продуктами реакции являются водород и раствор хлорида алюминия, который может быть переведен в ортофосфат или оксид алюминия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект FEMN-2022-0003.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brooke J. A circularity case for aluminium compared with glass and plastic // *International Aluminium*. – 2022. – V. 2. – P. 1–4.
2. Митина Н.Н., Гнегов В.М. Утилизация промышленных отходов в России и в мире: проблемы и решения // «Neftegaz.RU». – 2020. – № 3. – С. 1–20.
3. Aljanabi Z., Carrere J., Cruz C. Opportunities for aluminium in a post-Covid economy // *International Aluminium*. – 2022. – V. 3. – P. 1–8.
4. Новиков А.С., Мостовщиков А. В. Влияние ультразвукового излучения на кинетику процесса щелочной переработки алюминиевых отходов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 3. – С. 49–56.
5. Вохидов Э.А., Джалилов А.Т., Саидов С.С. Получение высокотемпературного стойкого фосфата алюминия и дериватографический анализ // *Universum: технические науки* – 2020. – № 7. – С. 25–28.
6. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. – М.: Изд-во «Химия», 1990. – 208 с.
7. A comprehensive numerical analysis of heat and mass transfer phenomena during cavitation sono-process / A. Dehane, S. Merouani, O. Hamdaoui, A. Alghyamah // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105498.
8. Assessment of the olive oil extraction plant layout implementing a high-power ultrasound machine / A. Tamborrino, A. Taticchi, R. Romaniello, C. Perone, S. Esposto, A. Leone, M. Servili // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105505.
9. Electron paramagnetic resonance of sonicated powder suspensions in organic solvents / H. Laajimi, M. Mattia, R.S. Stein, C.L. Bianchi, D.C. Boffito // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105544.
10. Jonnalagadda U.S., Su X., Kwan J.J. Nanostructured TiO<sub>2</sub> cavitation agents for dual-modal sonophotocatalysis with pulsed ultrasound // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105530.
11. Recent advances in the application of ultrasound in dairy products: Effect on functional, physical, chemical, microbiological and sensory properties / L.M. Carrillo-Lopez, I.A. Garcia-Galicia, J.M. Tirado-Gallegos, R. Sanchez-Vega, M. Huerta-Jimenez, M. Ashokkumar, A.D. Alarcon-Rojo // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105467.
12. Self-cleaning of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coating: effect of sonochemical synthetic parameters on the morphological, mechanical, and photocatalytic properties of the films / A. Rosales, L. Ortiz-Frade, I.E. Medina-Ramirez, L.A. Godínez, K. Esquivel // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105483.
13. Ruiz-Baltazar A.J. Sonochemical activation-assisted biosynthesis of Au/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and sonocatalytic degradation of methyl orange // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105530.
14. Synergistic inactivation of bacteria based on a combination of low frequency, low intensity ultrasound and a food grade antioxidant / C.N. Huua, R. Raia, X. Yanga, R. Tikekarb, N. Nitina // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 74. – 105567.
15. Sonochemical effect and pore structure tuning of silica xerogel by ultrasonic irradiation of semi-solid hydrogel / Y. Maeda, Y. Hayashi, J. Fukushima, H. Takizawa // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105476.
16. Pradhan S.R., Colmenares-Quintero R.F., Quintero J.C. Designing microflowreactors for photocatalysis using sonochemistry: a systematic review article // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – 3315.
17. A review on recent advances in hydrogen energy, fuel cell, biofuel and fuel refining via ultrasound process intensification / U.K. Zore, S.G. Yedire, N. Pandi, S. Manickam, S.H. Sonawane // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105536.
18. Kerboua K., Hamdaoui O., Alghyamah A. Energy balance of high-energy stable acoustic cavitation within dual-frequency sonochemical reactor // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – 105471.
19. Suslick K.S. Sonochemistry // *Science*. – 1990. – V. 247. – P. 1493–1445.
20. Margulis M.A. Sonochemistry as a new promising area of high energy chemistry // *High Energy Chemistry*. – 2004. – V. 38. – P. 135–142.
21. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Астанкова А.П. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2007. – Т. 310. – № 1. – С. 102–104.
22. Макрокинетика взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с водой и водными растворами / А.В. Коршунов, Е.Б. Голушкова, Д.О. Перевезенцева, А.П. Ильин // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2008. – Т. 312. – № 3. – С. 5–10.
23. Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 280 с.

Поступила 03.08.2022 г.

Прошла рецензирование 30.09.2022 г.

## Информация об авторах

**Новиков А.С.**, аспирант отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Мостовщиков А.В.**, доктор технических наук, профессор отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета; профессор кафедры физической электроники Факультета электронной техники Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники; директор Научно-исследовательского института Строительных материалов Томского государственного архитектурно-строительного университета.

UDC 544.576: 546.62: 544.038: 54-145.15: 546.62'226

## DEVELOPMENT OF A METHOD FOR SYNTHESIS OF ALUMINUM PHOSPHATE AND HYDROGEN FROM ALUMINUM PRODUCTION WASTES

Alexander S. Novikov<sup>1</sup>,  
asn36@tpu.ru

Andrey V. Mostovshchikov<sup>1,2,3</sup>,  
avmost@tpu.ru

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic university,  
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

<sup>2</sup> Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,  
40, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

<sup>3</sup> Tomsk State University of Architecture and Building,  
2, Solyanaya square, Tomsk 634003, Tomsk, 634003, Russia.

*The relevance of the study is caused by the need to develop new methods for the disposal of metal waste. This direction, with the participation of various intensifying effects, refers to resource-saving, technological, minimizing the volume of capital costs for raw materials, production and subsequent sales.*

*Purpose: to study the physical and chemical laws of aluminum waste acid processing in the field of ultrasound, propose a mechanism for this process, and, based on the established laws and the proposed mechanism, develop a method for aluminum waste acid processing to obtain reaction products that are in demand in the industry.*

*Objects: samples of aluminum waste in the form of plates and shavings.*

*Methods: volumetry, differential thermal analysis, evaluation and analysis of the kinetic curves of the process at different temperatures.*

*Results. The kinetic curves were analyzed, the rate constants of the process at different temperatures were calculated, and the order of the chemical reaction was found. Based on the calculated activation energy of the process, a characteristic was given about the kinetic region of the process. The mass content of aluminum in the samples was found. According to the data obtained, exposure of the system to ultrasound contributed to an increase in the rate of the chemical process by 90 % at 303 K; by 5 % at 313 K. The process itself began within 10...30 seconds and completed within a few minutes, which confirms the possibility of recycling aluminum waste using acid solutions at low temperatures. The resulting hydrogen can be used in hydrogen energy, since it is the only gaseous product of the reaction, which eliminates the need for its purification before transportation. The aluminum chloride solution synthesized during the reaction can be used in wastewater treatment, wood processing, production of antiperspirants, as well as precipitated aluminum phosphate and used in the ceramic industry.*

### Key words:

*Sonochemistry, waste disposal, hydrogen production, aluminum chloride production, aluminum phosphate production, volumetry, kinetics study, X-ray phase analysis.*

*The research was partially financially supported by the Ministry of Education and Science of the RF, project FEMN-2022-0003.*

### REFERENCES

- Brooke J. A circularity case for aluminium compared with glass and plastic. *International Aluminium*, 2022, vol. 2, pp. 1–4.
- Mitina N.N., Gnetov V.M. Utilization of industrial waste in Russia and in the world: problems and solutions. *Neftegaz.RU*, 2020, no. 2, pp. 1–20. In Rus.
- Aljanabi Z., Carrere J., Cruz C. Opportunities for aluminium in a post-Covid economy. *International Aluminium*, 2022, vol. 3, pp. 1–8.
- Novikov A.S., Mostovshchikov A.V. Influence of ultrasonic radiation on the kinetics of the process of alkaline processing of aluminum waste. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 3, pp. 49–56. In Rus.
- Vokhidov E.A., Dzhaliyov A.T., Saidov S.S. Obtaining a high temperature resistant aluminum phosphate and derivative analysis] *Universum: tekhnicheskie nauki*, 2020, no. 7, pp. 25–28. In Rus.
- Kardashev G.A. *Fizicheskie metody intensivifikatsii protsessov khimicheskoy tekhnologii* [Physical methods of intensification of chemical technology processes]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 208 p.
- Dehane A., Merouani S., Hamdaoui O., Alghyamah A. A comprehensive numerical analysis of heat and mass transfer phenomenon during cavitation sono-process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105498.
- Tamborrino A., Taticchi A., Romaniello R., Perone C., Esposto S., Leone A., Servili M. Assessment of the olive oil extraction plant layout implementing a high-power ultrasound machine. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105505.
- Laajimi H., Mattia M., Stein R.S., Bianchi C.L., Boffito D.C. Electron paramagnetic resonance of sonicated powder suspensions in organic solvents. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105544.
- Jonnalagadda U.S., Su X., Kwan J.J. Nanostructured TiO<sub>2</sub> cavitation agents for dual-modal sonophotocatalysis with pulsed ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105530.
- Carrillo-Lopez L.M., Garcia-Galicia I.A., Tirado-Gallegos J.M., Sanchez-Vega R., Huerta-Jimenez M., Ashokkumar M., Alarcon-Rojo A.D. Recent advances in the application of ultrasound in dairy products: Effect on functional, physical, chemical, microbiological and sensory properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105467.
- Rosales A., Ortiz-Frade L., Medina-Ramirez I.E., Godínez L.A., Esquivel K. Self-cleaning of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coating: effect of sonochemical synthetic parameters on the morphological, mechanical, and photocatalytic properties of the films. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105483.
- Ruiz-Baltazar A.J. Sonochemical activation-assisted biosynthesis of Au/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and sonocatalytic degradation of methyl orange. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105530.

14. Huua C.N., Raia R., Yanga X., Tikekarb R., Nitina N. Synergistic inactivation of bacteria based on a combination of low frequency, lowintensity ultrasound and a food grade antioxidant. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 74, 105567.
15. Maeda Y., Hayashi Y., Fukushima J., Takizawa H. Sonochemical effect and pore structure tuning of silica xerogel by ultrasonic irradiation of semi-solid hydrogel. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105476.
16. Pradhan S.R., Colmenares-Quintero R.F., Quintero J.C. Designing microflowreactors for photocatalysis using sonochemistry: a systematic review article. *Molecules*, 2019, vol. 24, 3315.
17. Zore U.K., Yedire S.G., Pandi N., Manickam S., Sonawane S.H. A review on recent advances in hydrogen energy, fuel cell, biofuel and fuel refining via ultrasound process intensification. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105536.
18. Kerboua K., Hamdaoui O., Alghyamah A. Energy balance of high-energy stable acoustic cavitation within dual-frequency sonochemical reactor. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, vol. 73, 105471.
19. Suslick K.S. Sonochemistry. *Science*, 1990, vol. 247, pp. 1493–1445.
20. Margulis M.A. Sonochemistry as a new promising area of high energy chemistry. *High Energy Chemistry*, 2004, vol. 38, pp. 135–142.
21. Godymchuk A.Yu., Ilin A.P., Astankova A.P. Oxidation of aluminum nanopowder in liquid water during heating. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2007, vol. 310, no. 1. pp. 102–104. In Rus.
22. Korshunov A.V., Golushkova E.B., Perevezentseva D.O., Ilin A.P. Macrokinetics of interaction of electroexplosive aluminum nanopowders with water and aqueous solutions. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2008, vol. 312, no. 3. pp. 5–10. In Rus.
23. Kolpakova N.A., Romanenko S.V., Kolpakov V.A. *Sbornik zadach po khimicheskoy kinetike* [Collection of problems in chemical kinetics]. Tomsk, TPU Publ. house, 2009. 280 p.

Received: 3 August 2022.  
Reviewed: 30 September 2022.

#### Information about the authors

**Alexander S. Novikov**, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Andrey V. Mostovshchikov**, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University; professor, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics; Tomsk State University of Architecture and Building.