

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Новиков Александр Станиславович

**Физико-химические закономерности жидкофазных
процессов переработки отходов, содержащих Al, Fe,
Cu**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1.4.4 – Физическая химия

Томск – 2024

Работа выполнена на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Мостовщиков Андрей Владимирович

д.т.н., профессор Отделения химической инженерии, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Официальные оппоненты:

Курзина Ирина Александровна

д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, старший научный сотрудник отдела новые материалы для электротехнической и химической промышленности, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск

Кудряшов Сергей Владимирович

д.х.н., заместитель директора по научной работе, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии нефти Сибирского отделения РАН», г. Томск

Защита состоится 17 сентября 2024 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ 30 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, ауд. 211.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ДС.ТПУ 30
к.т.н., доцент



Киргина М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В ходе химической переработки алюминиевых отходов возможно получение множества полезных для промышленности продуктов. Водород можно аккумулировать и применять в водородной энергетике без использования дополнительного оборудования для его очистки или его выделения из газовых смесей. Мелкодисперсный гидроксид алюминия используется при очистке воды, в медицине в качестве обволакивающего средства и при изготовлении вакцин, на полимерных производствах в качестве антипирена. Хлорид и фосфат алюминия – продукты кислотной переработки алюминиевых отходов широко используются в деревообрабатывающей промышленности, бытовой химии, высокотемпературной керамике и в фармацевтической отрасли.

Из отходов, содержащих медь и железо возможно получение множества полезных для микроэлектроники продуктов. Оксид меди (II) находит применение в производстве люминофоров и сухих аккумуляторных элементов - в батареях с жидкостными элементами в качестве катода, а также в качестве полупроводника р-типа, используется при изготовлении фотоэлементов в солнечных панелях. Порошок оксида железа (III) находит применение в электротехнике в составе высоковольтных резисторов для заземления нейтрали сетей, ионно-литиевых аккумуляторов, в качестве носителя аналоговой и цифровой информации. Из данных оксидов возможно получение феррита меди, который используется в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике (ферритовые поглотители электромагнитных волн, антенны, сердечники, элементы памяти, постоянные магниты).

Альтернативой данным технологиям является переплавка металлических отходов, которая не всегда подходит определенным типам отходов, ввиду содержания в них различных примесей металлургических производств, включающих в себя неорганические загрязнители, оксиды металлов, а также следы машинного масла. Актуальность работы заключается в необходимости разработки и совершенствования существующих технологических схем по химической переработке металлических отходов за счет описания закономерностей интенсификации участвующих физико-химических факторов и процессов.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время разработан ряд методик химической переработки металлосодержащих отходов. Из отходов, содержащих алюминий ранее были получены алюминиевые квасцы (Сабилов В.Х., Иркабаев Д.У., Амиров Ш.Ё., Жумаев М.Н., Юлдашев Л.Т.); из шлаков, содержащих в себе в качестве основного компонента оксид алюминия были получены сульфат, оксисульфат и оксихлорид алюминия (Мачульский В.А., Баранов М.В., Смирнов Б.Н.); из стружки, шлака и гидроксидного осадка,

содержащего в себе алюминий был получен гидроксихлорид алюминия, а также была изучена кинетика химического процесса взаимодействия отходов с 0,5-1.5 % раствором соляной кислоты в течении 3 часов (Тужилин А.С.); из алюминиевых и медно-аммиачных отходов был получен гидроксихлорид алюминия, было подобрано оптимальное соотношение реагентов и изучен тепловой эффект химической утилизации данных отходов (Конончук О.О., Алексеев А.И.); из отходов алюминиевых производств был получен фторид алюминия, который крайне востребован при производстве металлического алюминия (Ржечицкий, Э. П. Кондратьев, В. В. Карлина, А. И. Шахрай, С. Г.).

Из отходов производства медных электродов был получен хлорид меди (II) (Максикова А.В., Воропаева Т.К., Кириллова В.Ф., Ищенко О.В., Кривдин Л.Б.); из многокомпонентных сульфатных растворов был получен монооксид меди (Федосеев И.В., Васекин В.В., Марамыгина М.В., Ровинская Н.В.); из медной стружки был получен медный купорос (ООО «НПП Электрохимия»); из растворов, содержащих железо с помощью карбоната натрия был получен оксид железа (III) (Этуев Х.Х.); из промышленных стоков гальванических производств была получена смесь ферритов Ni, Co, Zn, Cd, Cu со значением магнитной проницаемости находящейся в диапазоне 14-200 emu/g в полях 0,33-0,44 Тл (Сажин В.Б., Половников А.Б.).

Несмотря на большое количество опубликованных работ по разработке методик химической переработки металлсодержащих отходов, на данный момент в литературе отсутствуют данные по разработке методик химической утилизации мелкодисперсных отходов алюминия в такие продукты как гидроксид, оксид, хлорид и фосфат алюминия с изучением кинетики основных химических стадий её переработки. Кроме того, в публикациях и патентах отсутствуют данные по химической переработке мелкодисперсных отходов меди и железа в соответствующие оксиды с дальнейшим получением феррита меди.

Цель и задачи работы. Целью диссертационного исследования является разработка технологических схем химической переработки отходов, содержащих алюминий, железо и медь на основе установленных физико-химических закономерностей, изучение структуры полученных продуктов и их физические свойства.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. изучить влияние ультразвукового излучения на кинетику щелочной и кислотной переработки алюминиевых отходов при различных температурах;
2. предложить схему протекающих физико-химических процессов;
3. синтезировать мелкодисперсные оксиды железа (III) и меди (II) из железных и медных отходов, получить из данных оксидов феррит меди и изучить его магнитные свойства.
4. разработать технологические схемы химической переработки данных отходов, на основе установленных физико-химических закономерностей основных химических стадий их

переработки, с учетом материального баланса и экономической эффективности.

Научная новизна:

1. Установлено, что ультразвуковое излучение увеличивает скорость щелочной переработки алюминиевых отходов на 44,1 % при 303 К; на 25,4 % при 313 К; при 323 К увеличения скорости обнаружено не было, длительность индукционного периода при этом снижалась в 2 раза с 2...6 до 1...3 с.

2. Установлено, что ультразвуковое излучение увеличивает скорость кислотой переработки алюминиевых отходов на 89,8 % при 303 К; на 5 % при 313 К, при 323 К изменения скорости не было, длительность индукционного периода снизилась в 2 раза с 20...40 до 10...20 с.

3. Установлено, что феррит меди, полученный из медных и железных отходов с помощью кислотной методики, обладает магнитным моментом 35 emu/g при температуре 300 К в полях от 0,1 Т.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых научных знаний о физико-химических закономерностях протекания химической переработки металлических отходов, включающих влияние ультразвукового излучения на кинетику данных процессов.

Практическая значимость диссертационной работы.

1. Разработана технологическая схема получения водорода и мелкодисперсного оксида алюминия из алюминиевых отходов, включая стадии щелочного растворения отходов в поле ультразвука, фильтрационной очистки получаемого раствора от различных загрязнителей, осаждение гидроксида алюминия в очищенном растворе, перевод его в оксидную форму с помощью термической обработки.

2. Разработана технологическая схема получения водорода и мелкодисперсного фосфата алюминия водорода и кристаллического шестиводного хлорида алюминия из алюминиевых отходов, включая стадии кислотного растворения отходов в поле ультразвука, фильтрационной очистки получаемого раствора от различных загрязнителей, осаждение фосфата алюминия с помощью химических реактивов и дальнейшую его сушку.

3. Разработана технологическая схема получения водорода и кристаллического шестиводного хлорида алюминия из алюминиевых отходов, включая стадии кислотного растворения отходов в поле ультразвука, фильтрационной очистки получаемого раствора от различных загрязнителей, осаждение хлорида алюминия с помощью химических реактивов и дальнейшую его сушку.

4. Разработана технологическая схема получения мелкодисперсного оксида меди (II) из медных отходов, включая стадии кислотного растворения отходов, фильтрационной очистки получаемого раствора от различных загрязнителей, осаждение гидроксида меди в очищенном

растворе, перевод его в оксидную форму с помощью термической обработки.

5. Разработана технологическая схема получения мелкодисперсного оксида железа (III) из железных отходов, включая стадии кислотного растворения отходов, фильтрационной очистки получаемого раствора от различных загрязнителей, осаждение гидроксида железа в очищенном растворе, перевод его в оксидную форму с помощью термической обработки.

6. Разработана технологическая схема получения феррита меди из ранее синтезированных оксида меди (II) и оксида железа (III), включая стадии гомогенизирования смеси оксидов, спекания в муфельной печи, магнитной сепарации и формования под прессом.

Методология диссертационного исследования.

В основу методологии диссертационного исследования положена гипотеза о том, что из металлических отходов, содержащих алюминий, медь и железо, с помощью физико-химической переработки, возможно извлечь данные металлы в виде востребованных в промышленности химических соединений, при этом избавившись от различных примесей и загрязнителей, находящихся в отходах.

Методы диссертационного исследования.

В качестве основных практических и экспериментальных методов, методик и оборудования использовались: рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М), синхронный термический анализ (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter), электронномикроскопический анализ (JEOL JCM 6000), изучение магнитных свойств (SQUID магнитометр).

Положения, выносимые на защиту.

1. Ультразвуковое излучение способствует увеличению скорости щелочной переработки алюминиевых отходов на 44,1 % при 303 К, на 25,4 % при 313 К; способствует увеличению скорости кислотной переработки алюминиевых отходов на 89,8 % при 303 К; на 5 % при 313 К, при этом в обоих случаях вдвое снижается индукционный период.

2. Щелочная и кислотная переработка алюминиевых отходов обладают нулевым кинетическим порядком реакции, температурный коэффициент, в диапазоне температур 303 – 323 К, составляет 1,7 для щелочной переработки и 2,25 для кислотной. Эффективная энергия активации, в данном диапазоне температур, составляет 43,3 кДж/моль для щелочной переработки и 66,1 кДж/моль для кислотной. Данные значения показывают, что реакции протекают в переходной внешнедиффузионно-кинетической области

3. С помощью щелочной методики переработки алюминиевых отходов возможно получение оксида алюминия с размером частиц от 5 до 100 мкм, а также газообразного водорода. С помощью кислотной методики переработки алюминиевых отходов возможно получение шестиводного хлорида алюминия с размерами частиц от 1 до 50 мкм, безводного фосфата алюминия с размерами частиц от 0,7 до 50 мкм, оксида алюминия с размером частиц от 1 до 70

м, а также газообразного водорода.

4. С помощью кислотных методик переработки железных отходов возможно получение оксида железа (III) с размерами частиц от 0,5 до 80 м, с помощью переработки медных отходов возможно получение оксида меди (II) с размерами частиц от 0,4 до 40 м, из которых возможно получение феррита меди с размерами частиц от 0,45 до 45 м.

Достоверность результатов работы обеспечена применением современных методов научного исследования, многократным повторением экспериментов и обработкой их результатов. В работе использован проверенное и современное научно-аналитическое оборудование, прошедшее аттестацию с применением эталонных образцов.

Личный вклад автора.

Автор принимал участие в постановке цели и задач научного исследования. Лично были проведены все экспериментальные исследования с применением инструментальных методов и разработка методик по химической утилизации алюминиевых, железных и медных отходов. Были проведены расчетные и экспериментальные исследования, результаты которых были проанализированы, интерпретированы и подготовлены к публикации. Анализ полученных результатов и формулирование выводов проводилось совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2022); XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2023).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 7 публикациях, из них 4 статьи опубликованы в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, включенных в библиографическую базу данных цитирования Scopus, 3 публикации в сборниках трудов конференций.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует научной специальности 1.4.4. - Физическая химия:

1) «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях» (п. 5);

2) «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» (п. 9).

3) «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» (п. 12).

Структура диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 122 источников. Всего 121 страница, в том числе 28 рисунков и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования; показана степень ее разработанности; сформулированы цель исследования и задачи, решение которых необходимо для ее достижения; приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; описаны методология и методы исследования; сформулированы положения, выносимые на защиту; обоснована степень достоверности и апробация результатов работы.

В первой главе приведены основные сведения о видах металлических отходов, существующих методах их переработки, а также альтернативные способы получения соединений на основе алюминия, меди и железа и их физико-химические характеристики.

Во второй главе носящей методический характер, описаны применяемые материалы и методы экспериментальных исследований. В работе в качестве материалов использовали промышленные отходы металлургии в виде алюминиевой стружки; медной стружки, проволоки и пластин; железной стружки, пластинок и небольших ржавых деталей. Описаны физико-химические основы процессов взаимодействия металлов с растворами щелочей и кислот, а также сонохимические эффекты в химических реакциях. Рассмотрены такие методы анализа как волюмометрический количественный анализ газообразных веществ, методы рентгенофазового анализа (ДРОН-3М), электронномикроскопического анализа (Jeol JCM6000), синхронного термического анализа с приставкой для масс-спектрометрии (NETZSCH STA 449 f3 Jupiter), а также анализ кинетических кривых.

Результаты экспериментальных исследований при переработке отходов алюминия, железа и меди (3 и 4 главы).

На Рисунке 1 представлены кинетические кривые щелочной переработки алюминиевых отходов в виде стружки при температурах 303-323 К, как с интенсифицирующим воздействием ультразвука, так и без него.

Согласно полученным зависимостям щелочную переработку алюминиевых отходов можно представить в виде трёх стадий:

- 1) химическое растворение 5% щелочным раствором оксидной пленки с активной поверхности образца – индукционный период основной химической реакции;
- 2) химическая реакция – перевод алюминия в гидроксидную форму, протекающая до степени превращения алюминия 70 % – кинетическая кривая процесса близка к линейной форме;
- 3) завершение химического процесса – по мере уменьшения активной площади

взаимодействия образца наблюдается плавное снижение скорости процесса.

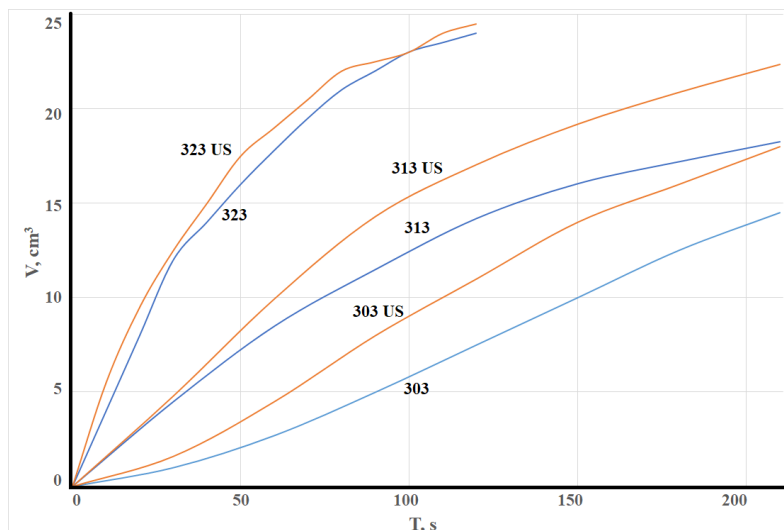


Рисунок 1. Кинетические кривые щелочной переработки алюминиевых отходов при различных температурах

Графическим способом был определен порядок данной химической реакции— 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 (1):

$$v = - \frac{dc_A}{dt} = K, \quad (1)$$

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 рассчитывали температурный коэффициент для данного диапазона температур:

$$K_{T_2} = K_{T_1} * \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (2)$$

где K_{T_2} , K_{T_1} — константы скоростей при соответствующих температурах; γ — температурный коэффициент химической реакции.

Преобразованное уравнение (2) позволяет рассчитать температурный коэффициент химической реакции:

$$\gamma = \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad (3)$$

Температурный коэффициент в данном диапазоне температур составил 1,7.

Эффективная энергия активации процесса, рассчитанная по уравнению Аррениуса:

$$E_a = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} * \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad (4)$$

составила $43,3 \pm 1$ кДж/моль.

Данное значение энергии активации, а также дробное значение температурного коэффициента, находящегося между границ значений диффузионной и кинетической области: $1,2 < 1,7 < 3-4$, 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 для кинетической (повышение температуры) будут практически в равной степени ускорять данный химический процесс.

Воздействие на систему ультразвуком способствовало увеличению скорости химического процесса на 44,1 % при 303 К; на 25,4 % при 313 К; при 323 К увеличения скорости обнаружено не было, длительность индукционного периода снизилась в 2 раза с 2...6 до 1...3 с.

Полученные кинетические характеристики в интервале температур 303...323 К приведены в Таблице 1:

Таблица 1. Экспериментальные результаты щелочной методики

Характеристика	Без УЗ	С УЗ	Изменения, %
Константа скорости при 303 К, c^{-1}	0.059 ± 0.004	0.085 ± 0.005	44,1
Константа скорости при 313 К, c^{-1}	0.075 ± 0.005	0.094 ± 0.006	25,4
Константа скорости при 323 К, c^{-1}	0.171 ± 0.008	0.172 ± 0.008	0,5
Индукционный период, с	2–6	1–3	100

Увеличение скорости химического процесса при обработке реакционной смеси ультразвуком, отчасти, можно объяснить ультразвуковым перемешиванием реагентов, а также тем, что в ходе экспериментов увеличивалась температура - на 4 градуса при 303 К, а также на 2 при 313 К, при 323 К роста температуры не наблюдалось. Но поскольку было выявлено, что константа скорости при 303 К с ультразвуком (учитывая рост температуры в ходе процесса до 307 К) больше константы скорости при 313 К без ультразвука на 13,3 % ($0,085$ и $0,075$ c^{-1}), то для лучшего объяснения данного сонохимического процесса его можно представить в виде следующей схемы:

1) После появления в системе ультразвукового излучения начинают появляться физические эффекты, ускоряющие химический процесс: перемешивание, турбулентность, массоперенос, ударные волны и другие. Частицы начинают быстрее двигаться, благодаря чему происходит постепенный нагрев реакционной смеси. После добавления в раствор образца

алюминиевой стружки начинается химическое растворение внешнего слоя образца (оксидной пленки).

2) В системе «жидкость–твердое» тело начинается процесс локальной сонохимической кавитации на оксидной поверхности: сначала происходит зарождение пузырьков, их рост, а затем, после перенасыщения ультразвуковой энергией, их схлопывание, что приводит к появлению новых реакционных участков. Таким образом запускается реакция алюминия с раствором щелочи раньше, чем без наличия ультразвука (уменьшается индукционный период).

3) За доли секунды оксидная пленка полностью разрушается раствором щелочи. Затем, в процессе акустического перемешивания, образец постепенно растворяется в щелочном растворе, количество алюминия уменьшается, что приводит к снижению скорости выделения водорода.

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 Рисунке 2 представлены кинетические кривые кислотной переработки алюминиевых отходов в виде стружки при температурах 303-323 К, как с интенсифицирующим воздействием ультразвука, так и без него.

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) основная химическая реакция – перевод алюминия в хлоридную форму, 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 – 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. Температурный коэффициент в данном диапазоне температур составил 2,25. Эффективная энергия активации процесса составила $66,1 \pm 1$

кДж/моль.

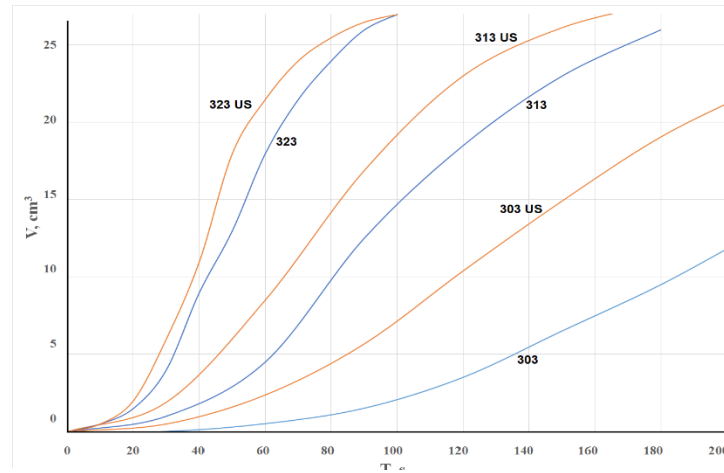


Рисунок 2. Кинетические кривые кислотной переработки алюминиевых отходов при различных температурах

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, как и у приведенной выше щелочной методики.

Полученные кинетические характеристики в интервале температур 303. . . 323 К приведены в Таблице 2:

Таблица 2. Экспериментальные результаты кислотной методики

Характеристика	Без УЗ	С УЗ	Изменения, %
Константа скорости при 303 К, с^{-1}	0.068 ± 0.003	0.129 ± 0.006	89,8
Константа скорости при 313 К, с^{-1}	0.171 ± 0.008	0.179 ± 0.008	5
Константа скорости при 323 К, с^{-1}	0.341 ± 0.015	0.343 ± 0.016	0
Индукционный период, с	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 росте температуры (до 323 К) увеличения скорости 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 имеет схожую структуру с механизмом щелочной переработки алюминиевых отходов.

Сравнительный анализ кинетических характеристик

На Рисунке 3 представлены кинетические кривые для целевых химических реакций щелочной (1) и кислотной (2) переработки при температурах 303-323 К без интенсификации ультразвуковым излучением. Обе реакции обладают нулевым порядком и проводились в одних и тех же условиях.

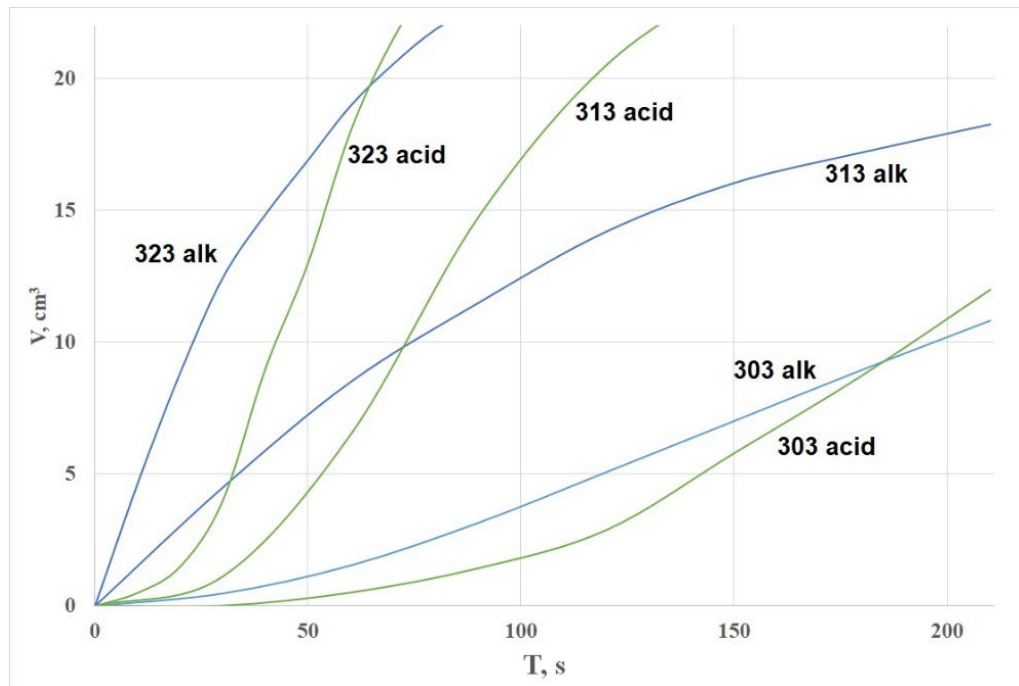


Рисунок 3. Кинетические кривые при различных температурах для щелочной (alk) и кислотной (acid) методик без УЗ

При 303 К скорость реакции (1) вначале (степень превращения ~25 %) процесса химической переработки несколько выше скорости реакции (2), однако к окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше на 15 %. При 313 К наблюдается значительный разрыв между скоростями реакций (1) и (2) после степени превращения алюминиевых отходов ~33 %. К окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше скорости реакции (1) на 128 %. При 323 К наблюдается разрыв между скоростями реакций (1) и (2) в сторону реакции (1) до степени превращения алюминиевых отходов ~67 % и в сторону реакции (2) после степени превращения ~67 %. К окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше скорости реакции (1) на 100 %.

Как видно из Таблицы 3, целевая реакция (2) кислотной методики по переработке алюминиевых отходов, из-за длительного индукционного периода, вначале процесса имеет более низкие значения скорости реакции чем целевая реакция (1) щелочной методики в диапазоне температур 303-323 К. Стоит отметить, что повышение температуры, хоть и оказывает интенсифицирующее воздействие на химические реакции обеих

методик, делает это неравномерно. С ростом температуры увеличивается продолжительность превалирования скорости реакции (1) над скоростью реакции (2) со степени превращения 25 до 67 %. Тем не менее, итоговое значение константы скорости всегда оказывалось выше у реакции (2), максимум в 128 % достигался при 313 К.

Таблица 3. Экспериментальные результаты для обеих методик

Характеристика	Щелочная без УЗ	Кислотная без УЗ	Изменения, %
Константа скорости при 303 К, с ⁻¹	0.059±0.004	0.068±0.003	15
Константа скорости при 313 К, с ⁻¹	0.075±0.005	0.171±0.008	128
Константа скорости при 323 К, с ⁻¹	0.171±0.008	0.341±0.015	100
Индукционный период, с	2–6	20–40	650

На Рисунке 4 представлены кинетические кривые для целевых химических реакций щелочной (1) и кислотной (2) переработки при различных температурах с интенсификацией ультразвуковым излучением. Обе реакции обладают нулевым порядком и проводились в одних и тех же условиях.

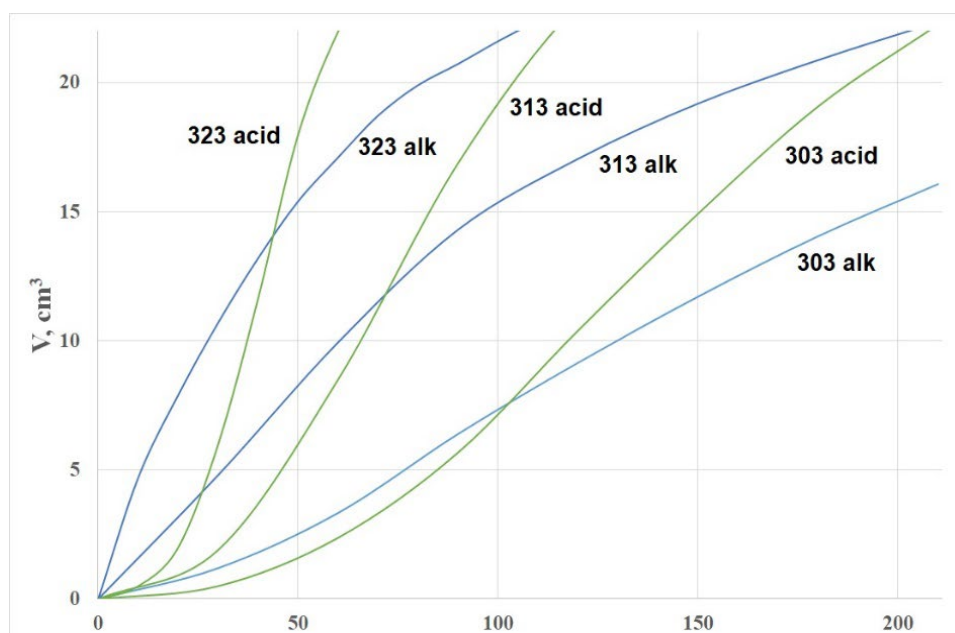


Рисунок 4. Кинетические кривые при различных температурах для щелочной (alk) и кислотной (acid) методик с УЗ

При 303 К скорость реакции (1) вначале (степень превращения ~20 %) процесса химической переработки несколько выше скорости реакции (2), однако к окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше на 51 %. При 313 К наблюдается значительный разрыв между скоростями реакций (1) и (2) после степени превращения алюминиевых отходов ~40 %. К окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше скорости реакции (1) на 91 %. При 323 К наблюдается разрыв между скоростями реакций (1) и (2) в сторону реакции (1) до степени превращения алюминиевых отходов ~50 % и в сторону реакции (2) после степени превращения ~50 %. К окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше скорости реакции (1) на 100 %.

Таблица 4. Экспериментальные результаты

Характеристика	Щелочная с УЗ	Кислотная с УЗ	Изменения, %
Константа скорости при 303 К, с ⁻¹	0.085±0.005	0.129±0.006	51
Константа скорости при 313 К, с ⁻¹	0.094±0.006	0.179±0.008	91
Константа скорости при 323 К, с ⁻¹	0.172±0.008	0.343±0.016	100
Индукционный период, с	1–3	10–20	650

Как видно из Таблицы 4, целевая реакция (2) кислотной методики по переработке алюминиевых отходов, из-за длительного индукционного периода, вначале процесса имеет более низкие значения скорости реакции чем целевая реакция (1) щелочной методики в диапазоне температур 303-323 К. С ростом температуры увеличивается продолжительность превалирования скорости реакции (1) над скоростью реакции (2) со степени превращения 20 до 50 %. Тем не менее, итоговое значение константы скорости всегда оказывалось выше у реакции (2), максимум в 100 % достигался при 323 К.

Ультразвуковое излучение оказывало существенное влияние на обе реакции. Максимальные приросты скоростей реакций наблюдались при 303 К при обеих методиках. При 313 К ультразвук существенно увеличивал скорость реакции (1), данного эффекта не наблюдалось со скоростью реакции (2). При 323 К ультразвук не оказывал никакого эффекта на скорость обеих реакций.

Стоит отметить, что ультразвуковое излучение оказывало влияние и на индукционный период, а именно уменьшило его вдвое для обеих реакций, что наглядно демонстрирует Рисунок 4. Благодаря этому, превалирование скорости реакции (2) при 303 К начиналось после степени превращение 20 %, вместо 25 %; при 323 К после степени превращение 40 %, вместо 33 %; при 323 К после степени превращение 50 %, вместо 67 %. Увеличение скорости реакции (1) при 313 К объясняется тем, что ультразвук одновременно оказывал влияние как на константу скорости реакции (1), так и на её индукционный период, а в случае с реакцией (2) он оказывал влияние лишь на её индукционный период.

Согласно результатам методики переработки алюминиевых отходов в щелочной среде, продуктами реакции являются водород и гидроксид алюминия, который в дальнейшем можно перевести в мелкодисперсную оксидную форму с размерами частиц от 5 до 100 мкм (Рисунок 6). Гидроксид алюминия определяли по результатам рентгенофазового анализа (РФА) полученного осадка (Рисунок 5) сравнивая дифракционную картину полученного образца со стандартом из библиотеки PDF-2.

Согласно результатам методики переработки алюминиевых отходов в кислотной среде, продуктами реакции являются водород и хлорид алюминия, который в зависимости от концентрации кислоты можно получать как в виде раствора, так и в виде твердого кристаллического вещества с размером частиц от 1 до 50 мкм (Рисунок 6). В дальнейшем его можно перевести в ортофосфат алюминия (Рисунок 6) с размерами частиц от 0,7 до 50 мкм. После получения кристаллов хлорида алюминия, их прокалывание при температуре 450-500 °С в течении часа, позволяет получить мелкодисперсный оксид алюминия с размерами частиц от 1 до 70 мкм

(Рисунок 6). Рентгенограммы полученного шестиводного хлорида алюминия и ортофосфата алюминия приведены на Рисунке 5.

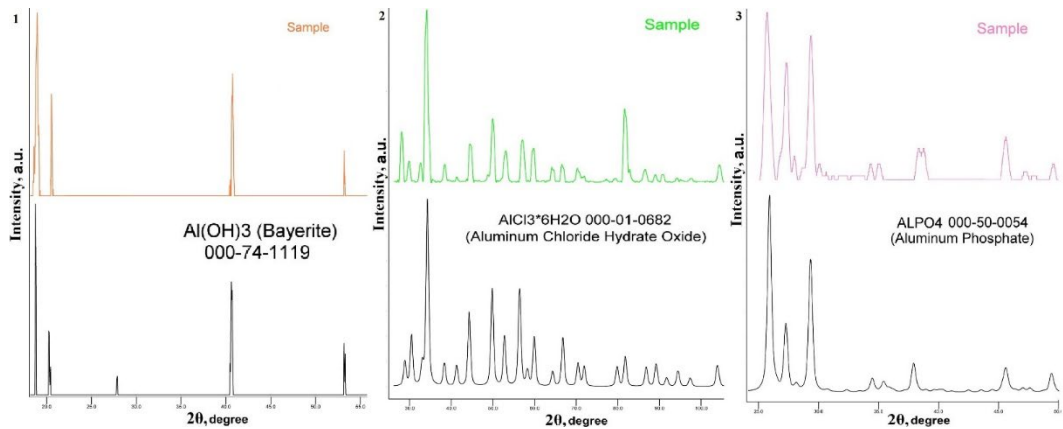


Рисунок 5. Рентгенограммы полученных образцов и стандартов из базы данных PDF-2: 1 - гидроксида алюминия; 2 - хлорида алюминия; 3 - фосфата алюминия

Железосодержащие отходы, помимо железа, имеют в своём составе различные продукты ржавления железа общего вида $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, углерод в стальных изделиях, а также разнообразные загрязнители в виде пыли, грязи и масел, приобретенные на бывших местах эксплуатации. Аналогично и медьсодержащие отходы имеют в своём составе, помимо меди, которая на воздухе быстро покрывается оксидной плёнкой монооксида меди Cu_2O , придающего ей характерный интенсивный желтовато-красный оттенок, разнообразные загрязнители в виде пыли, грязи и масел, приобретенные на бывших местах эксплуатации. Поэтому классическая переработка лома в виде переплавки в данном случае не подходит, данную проблему успешно решает химическая переработка металлов.

С помощью концентрированной азотной кислоты растворялись различные железосодержащие отходы в виде стружек, проволок и ржавых пластинок. После окончания химических превращений, образовывался раствор нитрата железа, примеси выпадали в осадок, для очистки от них раствор трижды отфильтровывали. Выделяющийся в ходе реакции диоксид азота собирался в отдельную ёмкость, что позволяет в дальнейшем применять его в качестве сырья для получения азотной кислоты, таким образом исключалось загрязнение окружающей среды и повышалась ресурсоэффективность методики.

К полученному раствору нитрата железа добавляли свежеприготовленный концентрированный раствор гидроксида калия до получения гидроксида железа. Полученный осадок отфильтровывали, затем оставляли на ночь под вытяжкой для удаления оставшейся влаги. Перед тем как перевести гидроксид железа в оксидную форму, высушенный осадок гомогенизировали в ступе. Состав полученного оксида железа исследовали с помощью рентгенофазового анализа (Рисунок 7), сравнивая дифракционную картину полученного

образца со стандартом из библиотеки PDF-2, размер частиц определяли с помощью электронной микроскопии (Рисунок 8).

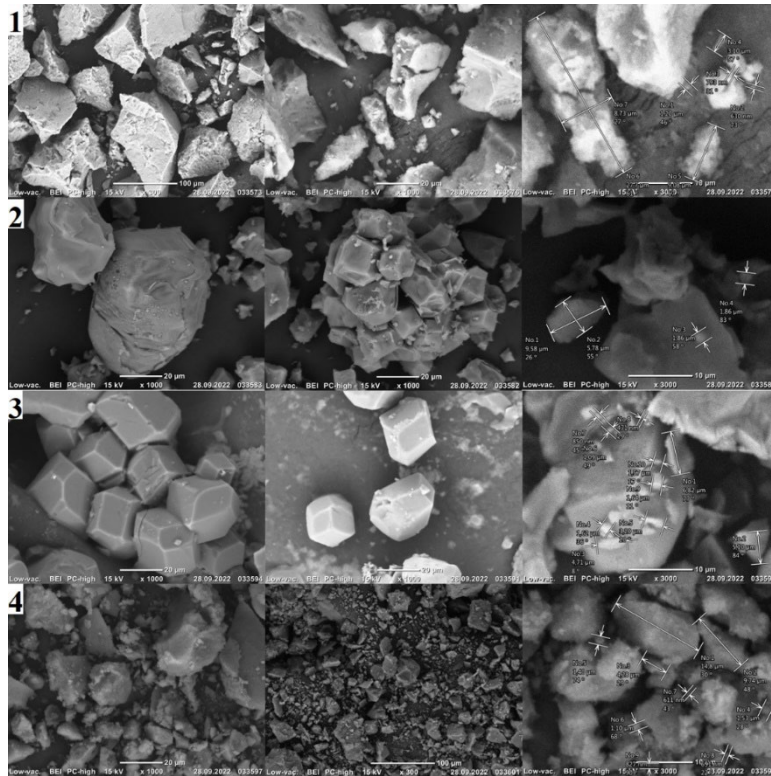


Рисунок 6. Микрофотографии частиц: 1 - Al_2O_3 полученного по щелочной методике; 2 - Al_2O_3 полученного по кислотной методике; 3 - AlCl_3 полученного по кислотной методике; 4 - AlPO_4 полученного по кислотной методике

С помощью концентрированной азотной кислоты растворялись различные медьсодержащие отходы в виде стружек, проволок и небольших пластинок. После окончания химических превращений, образовывался раствор нитрата меди, примеси оседали на дне колбы, для очистки от них раствор трижды отфильтровывали. Выделяющийся в ходе обеих реакций диоксид азота собирался в отдельную ёмкость, он дальнейшем может быть использован для получения азотной кислоты, таким образом исключалось загрязнение окружающей среды и повышалась ресурсоэффективность методики.

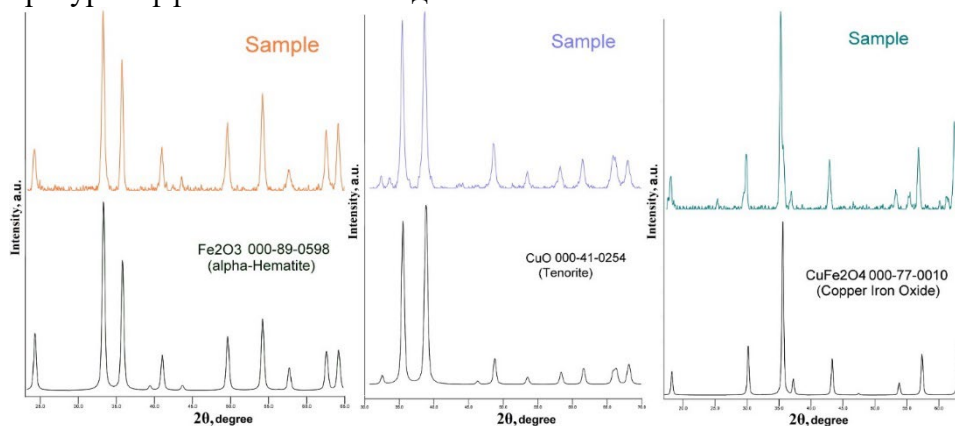


Рисунок 7. Рентгенограммы полученных образцов и стандартов из базы данных PDF-2: 1 - оксида железа 3; 2 - оксида меди 2; 3 – феррита меди

Аналогичные процедуры проводили и с медными отходами, растворяя их в концентрированной азотной кислоте, отфильтровывая полученный раствор нитрата меди от примесей, переводя нитрат меди в гидроксид, и прокаливая его до оксида в муфельной печи.

Несмотря на то, что оксид железа (III) и оксид меди (II) сами по себе крайне востребованы в микроэлектронике, возможно изготовление из их смеси очень перспективного в наше время материала – феррита меди.

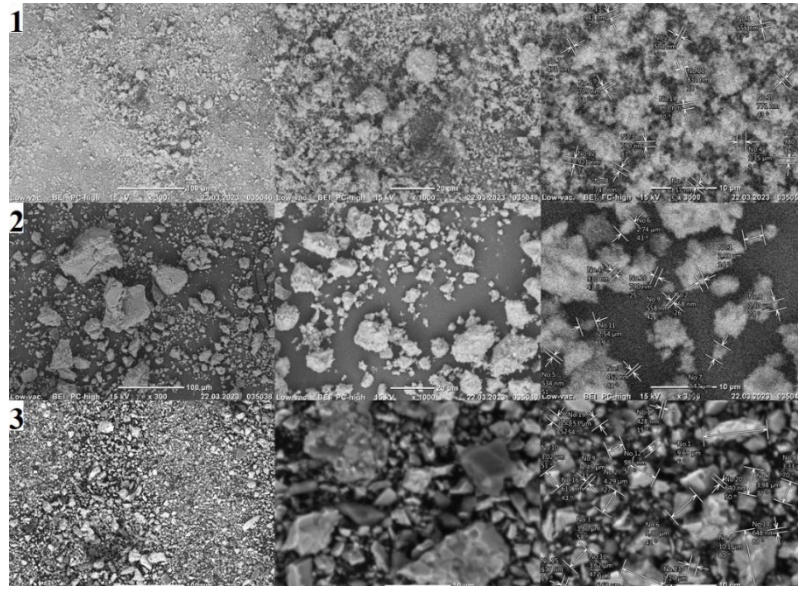


Рисунок 8. Микрофотографии частиц: 1 - CuO ; 2 - Fe_2O_3 ; 3 – CuFeO_4

Полученные оксиды железа и меди смешивались в мольных соотношениях 1:1, после чего прокаливались при температуре 900°C в течении 2 часов. Состав полученного на выходе феррита меди изучали с помощью РФА (Рисунок 7), размер частиц с помощью электронной микроскопии (Рисунок 8). При изучении магнитных свойств полученных образцов феррита меди (Рисунок 9) было установлено, что они обладают магнитным моментом 35 emu/g при температуре 300 K в полях от $0,1 \text{ T}$, что сопоставимо с экспериментальными данными полученными ранее (Сажин В.Б., Половников А.Б.).

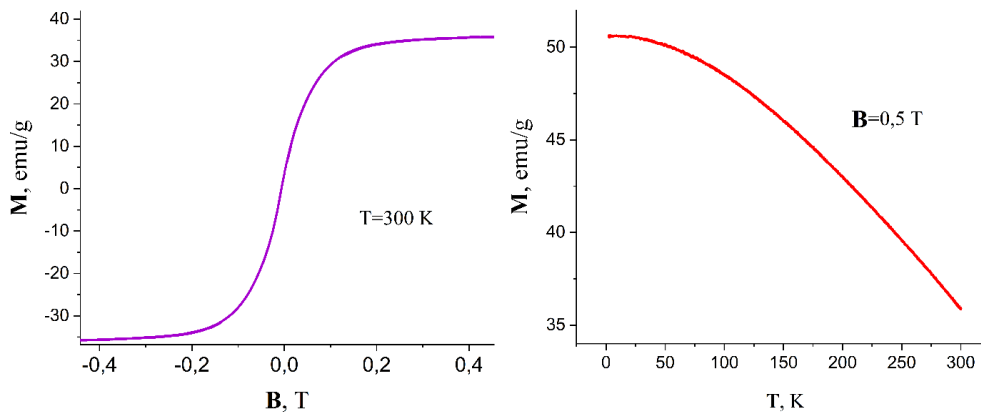


Рис. 9. Зависимость магнитного момента феррита меди от: а) величины индукции магнитного поля; б) температуры

На основании полученных экспериментальных данных о физико-химических особенностях химической переработки Al-, Fe- и Cu-содержащих отходов был разработан ряд технологических схем.

Щелочная переработка Al отходов. В химический реактор **P1** через верхний шлюз помещаются алюминиевые отходы. Затем, после герметизации, реактор продувается азотом. В реактор заливается холодный раствор щелочи. Открывается верхний клапан для вывода водорода из системы. Водород поступает в осушители **O1**, после чего уходит на линию.

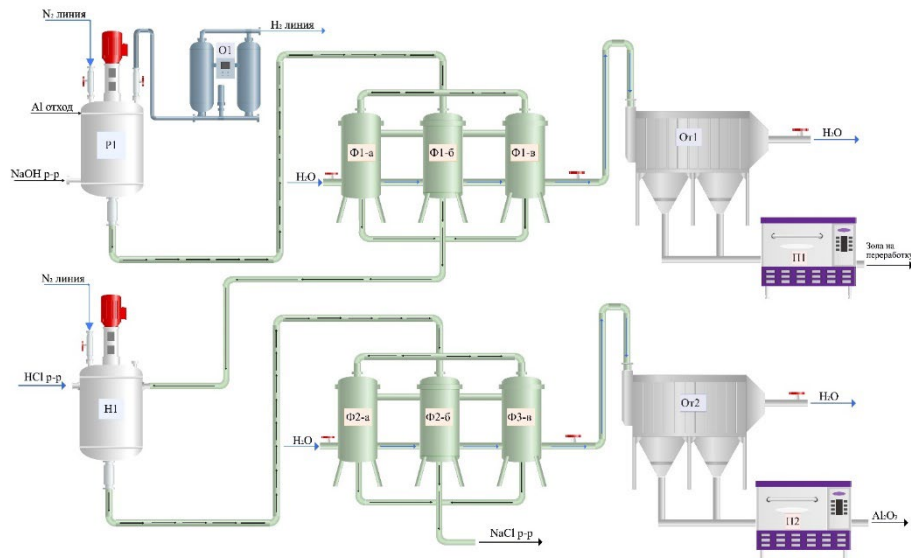


Рис.10. Технологическая схема щелочной переработки Al отходов

После окончания химической реакции смесь под давлением азота перекачивается на фильтры **Ф1**. Сквозь фильтры проходит щелочной раствор гидроксида алюминия, примеси остаются на фильтрах. После окончания фильтрации, фильтры сбоку промываются водой, при этом примеси уносятся с водой в отстойник **Oт1**, где и концентрируются, вода уходит на линию. Примеси пересыпаются на конвейер и поступают в печь **П1** для сжигания. Полученная зола уходит на дальнейшую переработку.

Щелочной раствор гидроксида алюминия переходит в нейтрализатор **H1**, в который подаётся раствор соляной кислоты. После окончания химической реакции, смесь под давлением азота поступает на фильтры **Ф2**, на которых она промывается тёплой водой для удаления солей. Затем гидроксид алюминия сбоку промываются водой, при этом он перетекает в отстойник **Oт2**, в котором и концентрируется, а вода уходит на линию. Гидроксид алюминия перемещается на конвейер и поступают в печь **П2** для обжига, в ходе которого получается оксид алюминия.

Кислотная переработка Al отходов. В химический реактор **P1** через верхний шлюз помещаются алюминиевые отходы. Затем, после герметизации, реактор продувается азотом. В реактор заливается холодный раствор соляной кислоты. Открывается верхний клапан для вывода водорода из системы. Водород поступает в осушители **O1**, после чего уходит на линию.

После окончания химической реакции смесь под давлением азота перекачивается на фильтры **Ф1**. Сквозь фильтры проходит кислый раствор хлорида алюминия, примеси остаются на фильтрах. После окончания фильтрации, фильтры сбоку промываются водой, при этом примеси уносятся с водой в отстойник **От1**, в котором и концентрируются, вода уходит на линию. Примеси пересыпаются на конвейер и поступают в печь **П1** для сжигания. Полученная зола уходит на дальнейшую переработку. После этого, в зависимости от требуемого конечного продукта, переработка отходов протекает по одной из двух схем.

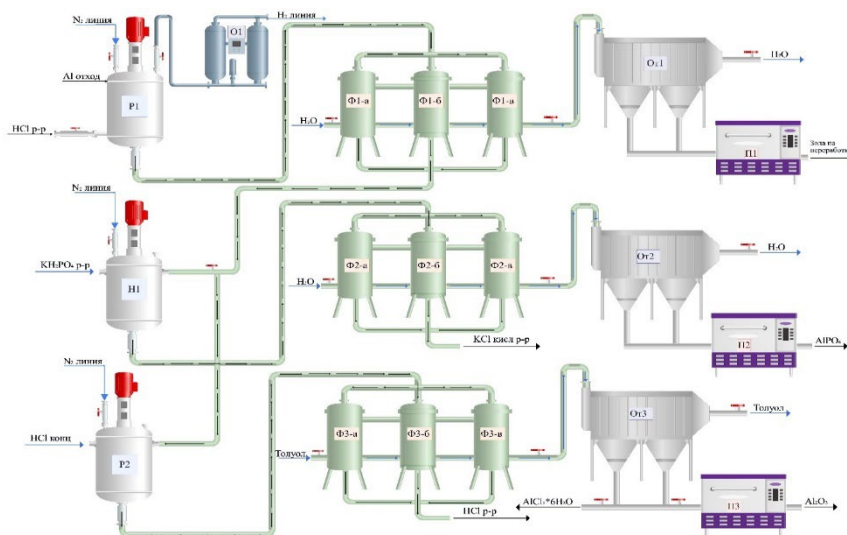


Рис.11. Технологическая схема кислотной переработки Al отходов

Схема 1. Кислый раствор хлорида алюминия переходит в нейтрализатор **Н1**, в которые подаётся раствор дигидрофосфата калия. После окончания химической реакции, смесь под давлением азота поступает на фильтры **Ф2**, на которых она промывается тёплой водой для удаления солей. Затем трёхводный фосфат алюминия сбоку промывается водой, при этом он перетекает в отстойник **От2**, в котором он концентрируется, а вода уходит на линию. Трёхводный фосфат алюминия перемещается на конвейер и поступают в печь **П2** для обжига, в ходе которого получается безводный фосфат алюминия.

Схема 2. Кислый раствор хлорида алюминия переходит в реактор **Р2**, в которые подаётся раствор концентрированной соляной кислоты. После высаживания шестиводного хлорида алюминия, смесь под давлением азота поступает на фильтры **Ф3**, на которых остаётся соль алюминия, кислота уходит на линию. Затем шестиводный хлорид алюминия сбоку промывается толуолом, при этом он перетекает в отстойник **От3**, в котором он концентрируется, а толуол уходит на линию. При необходимости шестиводный хлорид алюминия можно сразу отправить на отгрузку, либо перенаправить в печь **П3** для обжига с получением оксида алюминия.

Переработка Fe и Cu отходов.

Схема железных отходов. В химический реактор **Р1** через верхний шлюз помещаются железные отходы. Затем, после герметизации, реактор продувается азотом. В реактор

заливается холодный раствор азотной кислоты. Открывается верхний клапан для вывода NO_2 из системы. Диоксид азота поступает в реактор **P3**, куда также поступает кислород и вода, под давлением азота происходит синтез азотной кислоты, после чего она уходит на линию.

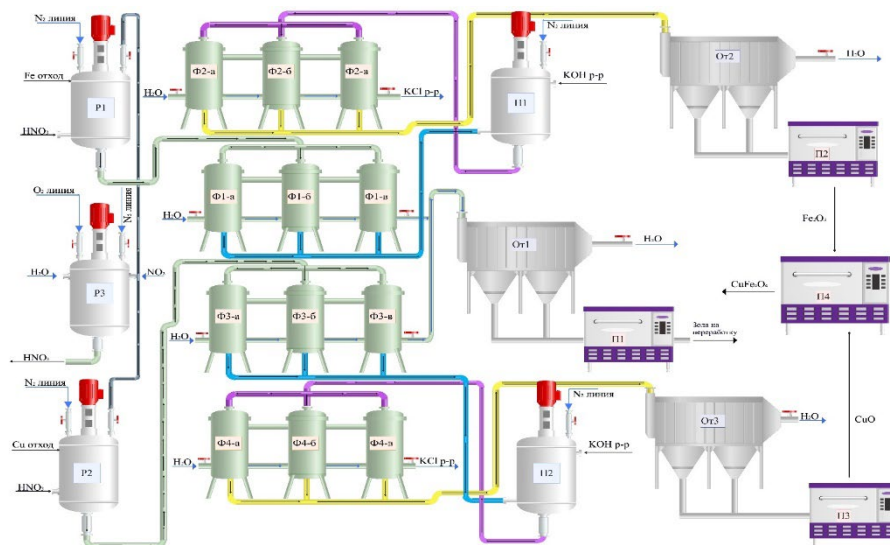


Рис.12. Технологическая схема переработки Fe и Cu отходов

После окончания химической реакции смесь под давлением азота перекачивается на фильтры **Ф1**. Сквозь фильтры проходит кислый раствор нитрата железа, примеси остаются на фильтрах. После окончания фильтрации, фильтры сбоку промываются водой, при этом примеси уносятся с водой в отстойник **От1**, в котором и концентрируются, вода уходит на линию. Примеси пересыпаются на конвейер и поступают в печь **П1** для сжигания. Полученная зола уходит на дальнейшую переработку.

Кислый раствор нитрата железа переходит в нейтрализатор **Н1**, в который подаётся раствор щелочи. После окончания химической реакции, смесь под давлением азота поступает на фильтры **Ф2**, на которых она промывается тёплой водой для удаления солей. Затем гидроксид железа сбоку промывается водой, при этом он перетекает в отстойник **От2**, в котором он концентрируется, а вода уходит на линию. Гидроксид железа перемещается на конвейер и поступают в печь **П2** для обжига, в ходе которого получается оксид железа.

Схема медных отходов. В химический реактор **P2** через верхний шлюз помещаются медные отходы. Затем, после герметизации, реактор продувается азотом. В реактор заливается холодный раствор азотной кислоты. Открывается верхний клапан для вывода NO_2 из системы. Диоксид азота поступает в реактор **P2**, куда также поступает кислород и вода, под давлением азота происходит синтез азотной кислоты, после чего она уходит на линию.

После окончания химической реакции смесь под давлением азота перекачивается на фильтры **Ф3**. Сквозь фильтры проходит кислый раствор нитрата меди, примеси остаются на фильтрах. После окончания фильтрации, фильтры сбоку промываются водой, при этом примеси уносятся с водой в отстойник **От1**, в котором концентрируются, вода уходит на линию. Примеси

пересыпаются на конвейер и поступают в печь **П1** для сжигания. Полученная зола уходит на дальнейшую переработку.

Кислый раствор нитрата меди переходит в нейтрализатор **Н2**, в который подаётся раствор щелочи. После окончания химической реакции, смесь под давлением азота поступает на фильтры **Ф4**, на которых она промывается тёплой водой для удаления солей. Затем гидроксид меди сбоку промывается водой, при этом он перетекает в отстойник **От3**, в котором он концентрируется, а вода уходит на линию. Гидроксид меди перемещается на конвейер и поступают в печь **П3** для обжига, в ходе которого получается оксид меди.

Схема феррита меди. Полученные оксиды с помощью конвейера перемещаются в печь **П4** для спекания, в ходе которого образуется феррит меди.

Экономическое обоснование

Были проведены базовые экономические расчеты данных производств:

1. Щелочная переработка 1 тонны алюминиевых отходов с получением оксида алюминия и водорода имеет разницу приход/расход в 2,8 млн. р.

2. Кислотная переработка 1 тонны алюминиевых отходов с получением фосфата алюминия и водорода имеет разницу приход/расход в 2,4 млн р. с получением шестиводного хлорида алюминия и водорода – в 4,45 млн. р.

3. Кислотная переработка 1 тонны железных отходов с получением оксида железа (III) имеет разницу приход/расход в 0,3 млн р. Кислотная переработка 1 тонны медных отходов с получением оксида меди (II) имеет разницу приход/расход в 0,75 млн р. Экономический потенциал резко возрастает при добавлении стадии получения феррита меди – получение 1 его тонны имеет разницу приход/расход в 7,5 млн. р.

Таким образом, при многотоннажной переработке данных отходов, возможна организация производства, которое будет не только улучшать экологическую обстановку за счёт утилизации отходов, но способного превысить порог самоокупаемости.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Ультразвуковое излучение увеличивает скорость щелочной переработки алюминиевых отходов до 44 %, кислотной переработки до 90 %, в температурном диапазоне 303–323 К, в следствии кавитационного разрушения пассивирующей алюминиевой оболочки, ультразвукового перемешивания реагентов и нагрева реакционной смеси на 1–3 К.

2. Щелочная переработка алюминиевых отходов позволяет получить газообразный водород и гидроксид алюминия, который является основой для получения порошка оксида алюминия с размером частиц от 5 до 100 мкм.

3. Кислотная переработка алюминиевых отходов позволяет получить газообразный водород, фосфат алюминия с размерами частиц от 0,7 до 50 мкм и шестиводный хлорид алюминия

с размерами частиц от 1 до 50 μm .

4. Химическая переработка железных отходов позволяет получить оксид железа (III) с размерами частиц от 0,5 до 80 μm , из медных отходов оксид меди (II) с размерами частиц от 0,4 до 40 μm , из данных оксидов возможно получение феррита меди с размерами частиц от 0,45 до 45 μm , обладающего магнитным моментом 35 emu/g при температуре 300 К в полях от 0,1 Т.

5. На основании полученных экспериментальных данных о физико-химических особенностях протекания химической переработки Al-, Fe- и Cu-содержащих отходов был разработан ряд новых технологических схем.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, Scopus, WoS:

1. **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.

2. **Новиков А. С.,** Мостовщиков А. В. Разработка методики синтеза фосфата алюминия и водорода из алюминиевого лома // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2022. — Т. 333, № 11. — С. 24—31.

3. **Новиков А. С.,** Мостовщиков А. В., Сударев Е. А. Сравнительный анализ физико-химических методик переработки алюминиевых отходов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2023. — Т. 334, № 4. — С. 53—61.

4. **Новиков А. С.,** Мостовщиков А. В., Сударев Е. А. Методика получения феррита меди из отходов микроэлектроники // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2023. — Т. 334, № 12. — С. 134—142.

Другие публикации:

1. Новиков А.С. Влияние ультразвукового воздействия на кинетику процесса щелочной переработки алюминиевых отходов. Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXII Международной н.п. конференции студентов и молодых ученых, Томск, 16-19 мая 2022 г. : в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2022, Т. 1, С. 380-381.

2. Новиков А.С. Сравнительный анализ физико-химических методик переработки алюминиевых отходов. Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIII Международной н.п. конференции студентов и молодых ученых, Томск, 15-19 мая 2023 г. : в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2023, Т. 1, С. 138-139.

3. Новиков А.С. Разработка методики получения феррита меди из отходов микроэлектроники. Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIII Международной н.п. конференции, Томск, 15-19 мая 2023 г. : в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2023, Т. 1, С. 139-140.