

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Новиков Александр Станиславович

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

Специальность:
1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук
Мостовщиков Андрей Владимирович

Томск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛЕЗНЫХ ПРОДУКТОВ.....	13
1.1 Проблема металлических отходов.....	14
1.2 Виды алюминиевых отходов.....	14
1.3 Виды медных отходов.....	16
1.4 Виды железных отходов.....	16
1.5 Методы переработки металлических отходов.....	18
1.5.1 Методы переработки алюминиевых отходов.....	18
1.5.2 Методы переработки медных отходов.....	20
1.5.3 Методы переработки железных отходов.....	24
1.6 Способы получения полезных соединений, содержащих алюминий.....	28
1.6.1 Получение, физико-химические свойства и применение гидроксида алюминия.....	28
1.6.2 Получение, физико-химические свойства и применение оксида алюминия.....	31
1.6.3 Получение, физико-химические свойства и применение хлорида алюминия.....	33
1.6.4 Получение, физико-химические свойства и применение фосфата алюминия.....	34
1.7 Способы получения полезных соединений, содержащих медь.....	35
1.7.1 Получение, физико-химические свойства и применение нитрата меди (II).....	35
1.7.2 Получение, физико-химические свойства и применение оксида меди (II).....	36
1.8 Способы получения полезных соединений, содержащих железо.....	37
1.8.1 Получение, физико-химические свойства и применение нитрата железа (III).....	37

1.8.2	Получение, физико-химические свойства и применение оксида железа (III).....	39
1.9	Получение, физико-химические свойства и применение феррита меди.....	41
1.10	Получение, физико-химические свойства и применение водорода.....	42
1.11	Выводы по первой главе.....	45
ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ.....		46
2.1	Физико-химические основы процесса взаимодействия металлов с растворами щелочей и кислот.....	46
2.2	Сонохимические эффекты в химических реакциях.....	47
2.3	Волюмометрический количественный анализ газообразных веществ.....	50
2.4	Рентгенофазовый анализ.....	50
2.5	Сканирующая электронная и оптическая микроскопия.....	50
2.6	Изучение магнитных свойств материалов.....	51
2.7	Выводы по второй главе.....	51
ГЛАВА 3 ОПИСАНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДИК ПО ПЕРЕРАБОТКЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ.....		52
3.1	Методика щелочной переработки алюминиевых отходов.....	52
3.1.1	Получение гидроксида алюминия и водорода.....	53
3.1.2	Физико-химические особенности сонохимического процесса.....	55
3.1.3	Схема процесса.....	57
3.1.4	Перевод гидроксида алюминия в оксидную форму.....	58
3.1.5	Анализ полученных продуктов.....	58
3.2	Методика кислотной переработки алюминиевых отходов.....	59
3.2.1	Получение хлорида алюминия и водорода.....	60
3.2.2	Физико-химические особенности сонохимического процесса.....	61
3.2.3	Схема процесса.....	63
3.2.4	Перевод хлорида алюминия в ортофосфатную форму.....	64
3.2.5	Анализ полученных продуктов.....	65

3.3	Сравнение методик.....	66
3.4	Методика кислотной переработки медных отходов.....	72
3.4.1	Получение нитрата железа (III).....	74
3.4.2	Перевод нитрата железа (III) в оксидную форму	74
3.4.3	Получение нитрата меди (II).....	75
3.4.4	Перевод нитрата меди (II) в оксидную форму.....	76
3.4.5	Получение феррита меди.....	77
3.4.6	Анализ полученных продуктов.....	78
3.5	Выводы по третьей главе.....	80
ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОЦЕССА.....		83
4.1	Получение гидроксида алюминия.....	83
4.1.1	Материальный баланс.....	83
4.1.2	Тепловой баланс.....	85
4.1.3	Реагентные затраты.....	85
4.1.4	Расчет производства.....	86
4.2	Получение фосфата алюминия.....	86
4.2.1	Материальный баланс.....	86
4.2.2	Тепловой баланс.....	89
4.2.3	Реагентные затраты.....	89
4.2.4	Расчет производства.....	90
4.3	Получение хлорида алюминия.....	90
4.3.1	Материальный баланс.....	90
4.3.2	Тепловой баланс.....	92
4.3.3	Реагентные затраты.....	92
4.3.4	Расчет производства.....	93
4.4	Получение оксида железа (III).....	93
4.4.1	Материальный баланс.....	93
4.4.2	Тепловой баланс.....	96
4.4.3	Реагентные затраты.....	97
4.4.4	Расчет производства.....	97

4.5	Получение оксида меди (II).....	98
4.5.1	Материальный баланс.....	98
4.5.2	Тепловой баланс.....	101
4.5.3	Реагентные затраты.....	101
4.5.4	Расчет производства.....	102
4.6	Получение феррита меди.....	102
4.6.1	Материальный баланс.....	102
4.6.2	Реагентные затраты.....	102
4.6.3	Расчет производства.....	103
4.7	Выводы по четвертой главе.....	107
	ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	109
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

ВВЕДЕНИЕ

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 металлсодержащих отходов. Из отходов, содержащих алюминий ранее были получены алюминиевые квасцы (Сабиров 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 медный 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 мкм, 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 мкм, с помощью переработки медных отходов возможно получение оксида меди (II) с размерами частиц от 0,4 до 40 мкм, из которых возможно получение феррита меди с размерами частиц от 0,45 до 45 мкм.

Достоверность результатов работы обеспечена применением современных методов научного исследования, многократным повторением экспериментов и обработкой их результатов. В работе использовано 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 использованных источников. Всего 121 страница, в том числе 28 рисунков и 15 таблиц.

ГЛАВА 1 МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛЕЗНЫХ ПРОДУКТОВ

1.1 Проблема металлических отходов

Растущее развитие технологий ежегодно приводит к увеличению количества отходов, образующихся при производстве электрического и электронного оборудования, которые содержат такие ценные металлы, как алюминий, железо, медь, и опасные материалы, которые при неправильной утилизации могут привести к истощению природных ресурсов и представлять угрозу для окружающей среды. В современном мире технологии переработки отходов уже эволюционировали от примитивных методов к более сложным, таким как химическое выщелачивание, электролиз и т.д., что позволило повысить эффективность извлечения цветных и ценных металлов. Следует отметить, что методы извлечения металлов с использованием выщелачивающих веществ, пригодных для вторичной переработки, в настоящее время являются традиционными.

Применение традиционных методов, таких как пирометаллургия и химическое выщелачивание (без цианидов, с пониженным содержанием сточных вод), приводит к активному и безопасному извлечению меди, железа и алюминия для повторного использования. По сравнению с переплавкой металлического сырья достигли значительных успехов в области защиты окружающей среды новые технологии, такие как биометаллургическое криофильтрование, сидерофоры и технологии сверхкритической экстракции. Однако применение этих технологий ограничено вследствие неоднородности отходов, содержащих перечисленные металлы. Альтернативой данным технологиям является переплавка металлических отходов, которая не является оптимальным способом переработки вторичного металлосодержащего сырья, ввиду содержания в нем примесей металлургических производств, включающих в себя неорганические примеси, посторонние тугоплавкие оксиды металлов, а также остатки технологических материалов.

Особо следует отметить возможность совместного получения оксидов из отходов металлов, что существенно снижает стоимость технологической схемы за счет отсутствия необходимости разделения и очистки оксидов. Например, из смеси

оксидов меди и железа 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).

1.2 Виды алюминиевых отходов

Алюминий — это цветной металл, который не обладает магнитными свойствами и может быть идентифицирован по его серебристо-белому цвету. Алюминий универсален и используется в различных продуктах, поскольку он не подвержен коррозии и является отличным проводником тепла и электричества.

Как и в случае с медью, алюминий имеет несколько марок, которые могут иметь разные цены, когда речь идет об утилизации этого металла. Ниже перечислены все марки алюминия, которые принимаются в качестве лома [1-5].

Краткий список марок алюминия: чистый HE9, окрашенный HE9, алюминиевый композит, чистые диски, коммерческий чистый, дюраль, алюминиевый кабель, алюминиевые квадранты, алюминиевая стружка, литой алюминий, старый прокат алюминия, алюминиевые токарные изделия, железный алюминий.

Чистый алюминий HE9 является наиболее предпочтительным для утилизации. Он очень похож на алюминиевый сплав 6063, который используется в производстве различных изделий из-за его способности принимать сложные формы с гладкими поверхностями. Часто используется в производстве оконных и дверных рам, а также вывесок.

HE9 из-за его долговечности и универсальности часто окрашивается в различных изделиях. Из-за этого он становится менее ценным при переработке. Стоимость данного лома ниже, чем чистый HE9.

Алюминиевый композит — это алюминиевый лист, скрепленный полиэтиленовым покрытием, наклеенным с одной или двух сторон. Этот материал также известен как алюминиевый композит или сэндвич-панели. Часто используемый в вывесках, этот материал труднее перерабатывать, и поэтому данный лом обладает низкой стоимостью.

Благодаря своей прочности и долговечности алюминий уже давно используется для создания дисков для автомобилей. В процессе утилизации транспортного средства их можно легко отделить от колёс и легко переработать. Это одна из самых популярных категорий алюминиевого лома.

Коммерческий чистый алюминий имеет 99% чистого алюминия и также известен как алюминиевый сплав 1100. Этот материал легко перерабатывается, и он является одной из самых прочных форм алюминия, часто используемого в строительных материалах, что делает его одним из самых дорогих видов лома [6-7].

Дюраль — это торговое название алюминиево-медного сплава. Он широко используется в авиационной промышленности из-за своей прочности и веса. Он также известен как дюралюминий. Медь увеличивает его прочность, но делает подверженным коррозии.

Благодаря тому, что алюминий является отличным проводником электричества, он широко используется в кабелях. В то время как медь используется для большинства бытовых кабелей, алюминий часто используется для более крупных кабелей, таких как воздушные силовые кабели.

Алюминиевые квадраты часто используются в качестве закругленной кромки для защиты твердых поверхностей, таких как плитка или твердые поверхности в изоляции пола или стен.

Алюминиевая стружка — это обрезки алюминия, часто их приходится очищать от различных примесей, поскольку содержание в них алюминия достигает около 70 %.

Литой алюминий. Литье — самый простой способ превратить алюминий в изделия, используемые населением. Он включает в себя расплавку и заливку в форму. Это сохраняет качество металла, поэтому этот тип алюминия крайне востребован в пунктах приема.

Старый прокат может состоять из чистого неокрашенного сплава в виде листов, труб или отрезков. Он должен быть свободен от литых насадок и любого железа.

Железный алюминий представляет собой смешанный сплав, который содержит другие элементы, включая такие материалы, как железо, а также дерево и пластик. Для этой марки металл должен содержать не менее 70% алюминия и не более 30% железа.

1.3 Виды медных отходов

Медный лом является одним из наиболее ценных отходов, пригодных для вторичной переработки. Цена медного лома высокая, поскольку его можно использовать повторно по назначению без изменения качества металла. Фактически около 80 % всей используемой сегодня меди. Медный лом обычно можно классифицировать как просто медный металл или медный кабель с содержанием меди от 85 до 95 % [8–12].

Идентифицировать медный лом легче, чем лом латуни и бронзы. Переработка лома латуни и бронзы намного сложнее, чем переработка лома меди. Многие марки латуни и бронзы имеют схожие области применения, однако их химический состав может существенно различаться [13–15].

1.4 Виды железных отходов

Сталь — универсальный строительный материал, он используется для создания многих вещей, включая здания, железнодорожные пути и каркас или опоры для больших конструкций. Причина, по которой он настолько универсален, заключается в его уникальном составе, который позволяет придавать ему полезную форму с помощью методов нагрева или охлаждения. Он также прочен, способен противостоять экстремальным температурам и ветрам [16-19].

Сталь состоит из комбинации железа и углерода, существует более 3500 различных марок стали. Марка определяется количеством углерода, наличием других сплавов в стали и способом ее обработки. Сталь делится на четыре группы: углеродистая, легированная, нержавеющая и инструментальная [1-7].

Углеродистые стали содержат только незначительные количества элементов, кроме углерода и железа. Около 90% стали попадает в эту категорию, что делает ее наиболее распространенной. Однако углеродистая сталь также делится на три подгруппы в зависимости от количества углерода в металле: низкоуглеродистые

стали/мягкие стали, средние и высокоуглеродистые.

Легированные стали содержат легирующие элементы, такие как никель, медь, хром и/или алюминий, для изменения прочности, пластичности, коррозионной стойкости и обрабатываемости металла.

Нержавеющие стали являются одним из самых популярных перерабатываемых материалов. Они содержат около 10–20% хрома в виде сплава и обладают высокой устойчивостью к коррозии. Эти стали обычно используются в медицинском оборудовании, трубопроводах, режущих инструментах и оборудовании для пищевой промышленности, а также являются популярным выбором для кухонной техники.

Инструментальные стали содержат вольфрам, молибден, кобальт и ванадий для повышения термостойкости и долговечности. Это делает их идеальными для инструментов, особенно для резки и сверления.

Когда дело доходит до определения того, какого типа сталь, следует использовать систему классификации SAE или AISI. Система марок стали SAE является наиболее распространенным способом классификации стали. Это стандартная система нумерации сплавов, используемая для марок стали, созданная и поддерживаемая SAE International.

Система классификации SAE использует четырехзначное число для классификации. Первые две цифры обозначают тип стали и концентрацию легирующих элементов, а последние две цифры обозначают концентрацию углерода в металле. AISI (Американский институт чугуна и стали) следует аналогичной системе.

Мягкие стали обычно содержат менее 0,25% углерода и незначительное количество легирующих элементов. Их цена, как правило, низкая, что делает их очень распространенным, они используются во многих областях, включая изготовление строительных конструкций.

Сталь с высоким пределом текучести — это еще одна низкоуглеродистая сталь (также обычно содержащая менее 0,25% углерода). Однако она прочнее благодаря добавлению марганца и/или ванадия. Иногда также добавляют

небольшое количество молибдена, ниобия и титана для повышения прочности и долговечности.

Углеродистые стали, как правило, являются очень прочными материалами с высоким уровнем износостойкости. Их можно использовать для создания инструментов, особенно стали с высоким содержанием углерода, которые используются для изготовления вещей, требующих большей прочности или долговечности, таких как струнная сталь или мощные буровые инструменты.

Борсодержащую сталь можно обрабатывать при высоких температурах, нагревая в печи и прессуя в горячем состоянии с помощью охлаждаемого инструмента. Поскольку она быстро остывает, её микроструктура меняется, и получается очень твердая, прочная и долговечная сталь. Она часто используется для изготовления деталей, подверженных сильному износу, или для защиты других частей конструкции от износа.

Инженерные стали иногда называют сталями особого качества. Они часто содержат более качественный углерод и сплавы и часто используются в промышленности для производства автомобильных деталей, ручных инструментов, валов электродвигателей и клапанов.

1.5 Методы переработки металлических отходов

1.5.1 Методы переработки алюминиевых отходов

Переработка алюминия имеет много преимуществ как для окружающей среды, так и для экономики. Переработка алюминия экономит энергию: поскольку для переработки необработанной руды в пригодный для использования алюминий требуется огромное количество энергии. Когда вы перерабатываете алюминий, вы фактически снижаете потребность в вырубке лесов и расчистке земель для добычи сырой руды для переработки алюминия. Бокситы – первичная руда, содержащая смесь водных оксидов алюминия, необходима для рафинирования алюминия для производства продуктов и товаров в различных отраслях промышленности [20–24].

Алюминий можно многократно перерабатывать: возможности переработки алюминия неисчерпаемы, поскольку возможно перерабатывать любой продукт, изготовленный, как из нового, так и бывшего в употреблении алюминия. Это делает

его чрезвычайно устойчивым металлом. Около 95–98 % алюминия может быть переработано.

При переработке по замкнутому циклу алюминий повторно используется для создания того же продукта, что и поступил на переработку, что позволяет избежать потери свойств. В случае вторичной переработки по замкнутому циклу некоторые алюминиевые изделия, например консервные банки, собираются, сортируются, а затем переплавляются и, таким образом, производятся новые банки. С экологической точки зрения не имеет значения, перерабатывается ли алюминий в открытом или замкнутом цикле.

Поскольку алюминий не теряет своей атомарной структуры в процессе плавления, его можно многократно перерабатывать, а во многих случаях снова получать тот же продукт. Самый распространенный способ вторичной переработки металла — его переплавка. Примером того, как перерабатывается алюминий, является случай переработки алюминиевых банок. Они собираются, проверяются на загрязнение и упаковываются в тюки. Тюки банок разбиваются и измельчаются на мелкие кусочки. Печатный декор удаляется с банок обдувом горячим воздухом при температуре около 500°C. Затем чистые крошки расплавляют в печи, нагретой до 750°C. Расплавленный металл стекает в глубокую яму, где происходит процесс литья. Охлажденный при прямом контакте с водой, металл затем затвердевает и образуется слиток (Рисунок 1).

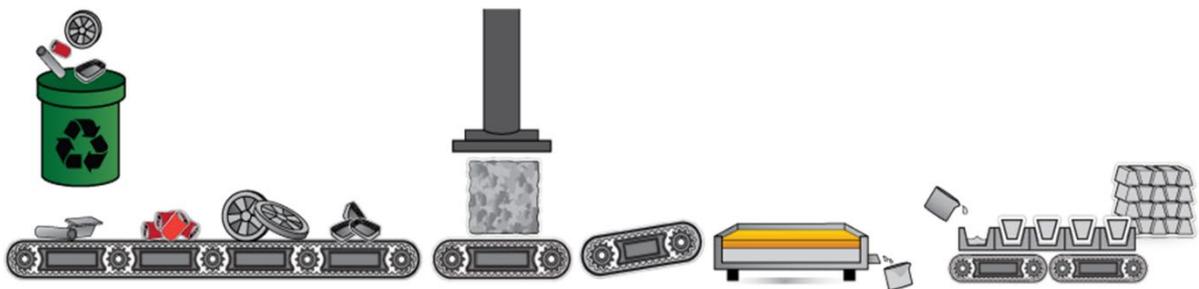


Рисунок 1. Схема переработки алюминия

Слитки транспортируются на прокатный стан, где они предварительно нагреваются до 600°C и подвергаются первой «горячей прокатке». Затем они подвергаются «холодной прокатке» до толщины, требуемой производителем банок. Следующий этап — подача переработанного алюминиевого листа через

«формовочный пресс», который штампует тысячи неглубоких чашек, помогая придать банке форму. Затем они обрезаются и стираются, чтобы быть готовыми к печати. Банки очищаются водой и воздухом под высоким давлением. Воздух удаляется, и в то же время баллон наполняется углекислым газом (CO_2) и жидким содержимым.

1.5.2 Методы переработки медных отходов

Все большее внимание привлекает ответственная переработка отработанных отходов электрического и электронного оборудования (WEEE/Директива ЕС об отходах электрического и электронного оборудования) в рамках переработки металлов, в частности, меди. Было подсчитано, что количество отходов электрического и электронного оборудования, генерируемых во всем мире, в настоящее время составляет около 50 млн. т/г, что представляет собой серьезную проблему утилизации, но в то же время открывает огромные возможности для воспроизводства природных ресурсов (Рисунок 2), особенно если учесть, что текущие показатели рециркуляции довольно низкие [25–30].

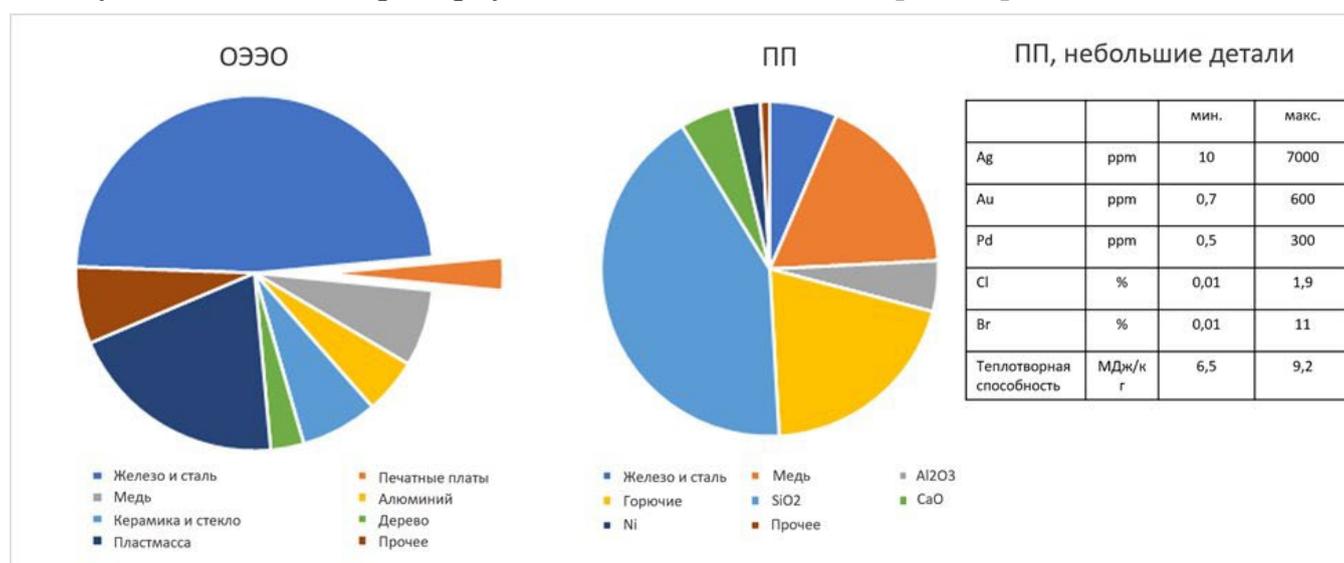


Рисунок 2. Средний состав отходов электрического и электронного оборудования и обломков ПП на основе материалов, прошедших опыты в Metso Outotec

Первым стратегически важным этапом обработки отходов электрического и электронного оборудования после сбора у потребителей является разделение или предварительная обработка различного оборудования на разные категории, например, пластмасса, лом черных металлов, отходы цветных металлов и печатные

платы (ПП). Термин «электронные отходы» обычно используется для описания лома цветных металлов и ПП, которые могут быть переработаны на плавильных заводах, где установлено соответствующее оборудование. Анализ таких отходов, как отходы электрического и электронного оборудования, а также лом ПП, является непростой задачей, которая усложняется по мере развития технологий.

Стратегия переработки данных отходов сочетает в себе проверенные в этой области пирометаллургические и гидрометаллургические технологии для производства разнообразных высококачественных изделий из рафинированного металла, полученного из сложного вторичного медного сырья эффективным и экологически чистым способом (Рисунок 3).

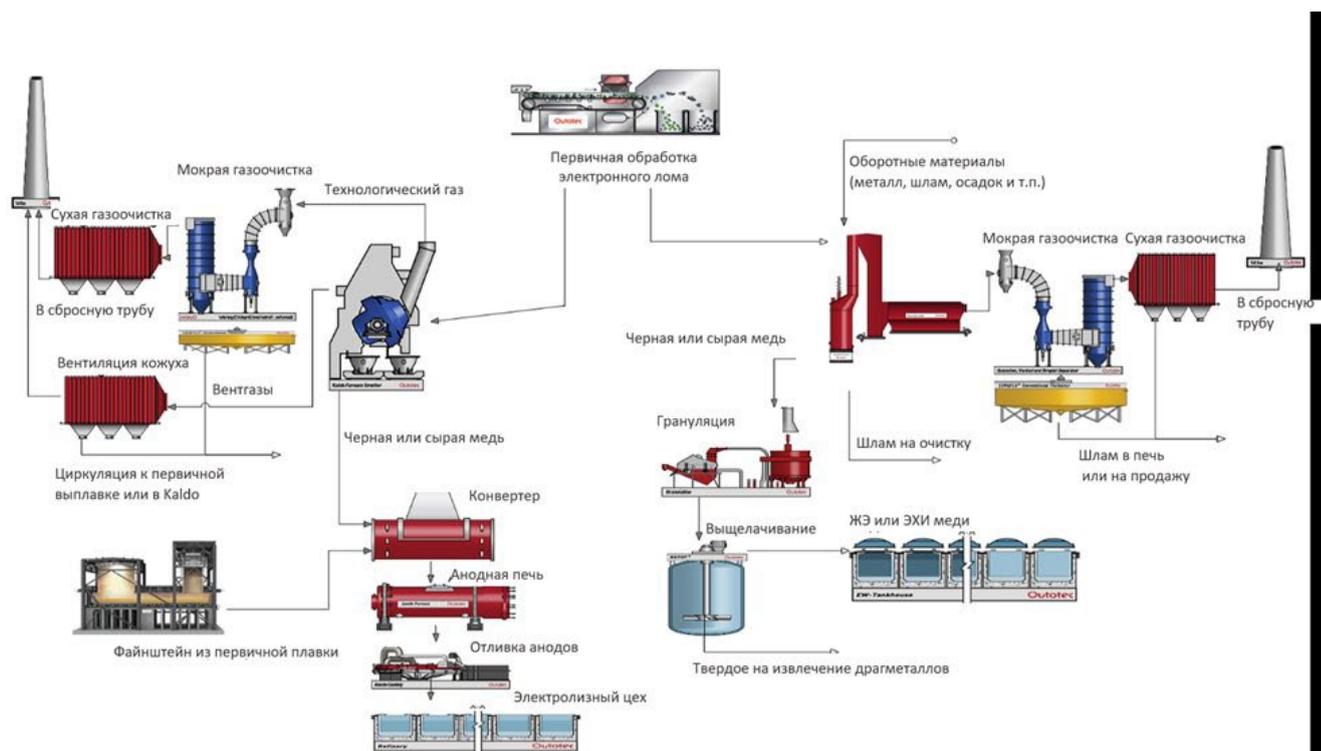


Рисунок 3. Примеры схем обработки отходов электрического и электронного оборудования в сочетании с первичным производством (слева) и отдельно (справа)

Обработка отходов электрического и электронного оборудования может быть выполнена с использованием различных комбинаций процессов. Общая схема переработки медьсодержащего лома может быть интегрирована в первичную производственную линию, в которой дополнительные примеси от вторичной обработки могут быть разбавлены потоками материалов из первичной выплавки. В качестве альтернативы, переработка отходов электрического и электронного оборудования может проводиться отдельно, при этом только вторичные сырьевые

материалы обрабатываются для получения изделий из металла особо высокой чистоты.

Энергия, выделяющаяся при сгорании пластмасс, может быть использована для удовлетворения потребности в энергии из ископаемых видов топлива при первичной плавке некоторых концентратов. С другой стороны, серьезная проблема может возникнуть из-за дополнительного объема и тепловой нагрузки от газов сгорания пластмасс на газоходы плавильного цеха, что во многих случаях является ограничивающим фактором для существующих плавильных предприятий. Кроме того, следует учитывать потенциальный риск образования диоксинов и фуранов при вторичном синтезе в тракте газоочистки отходящих газов плавильной установки.

Технология плавки Metso Outotec в печи Ausmelt успешно применяется для переработки вторичного медного сырья. Этот процесс реализован на заводе Косака в Японии (Kosaka Smelting & Refining Co., Ltd.) с применением многостадийной плавки, которая предназначена для переработки широкого спектра несulfидных вторичных сырьевых материалов. Еще одно предприятие, использующее печь Metso Outotec Ausmelt для плавки вторичной меди, — это компания GRM Co. Ltd, которая начала эксплуатацию печи Ausmelt для вторичной плавки меди в 2011 году в г. Танян, Корея. Оба завода расположены в странах с очень строгими нормативами по охране окружающей среды.

Другой вариант переработки вторичного медного сырья из линейки решений Metso Outotec — это процесс Metso Outotec Kaldo, который является универсальной технологией, и она может быть использована для выплавки и переработки различного вторсырья до 100% загрузки. Печь Kaldo для электронных отходов используется на плавильном заводе Boliden Rönnskär в Швеции с 1980 года.

Вторичные медные отходы обычно представлены различными типами компонентов с содержанием пластика, переработка которых в определенных условиях связана с возможностью образования опасных веществ. Кроме возможного образования полихлорированных соединений типа диоксинов и фуранов, в газе присутствуют пары и частицы металлов (Pb, Hg, Cd и т.д.), а также

пыль, галогениды и, возможно, диоксид серы, все это требует обработки отходящих газов на комплексной линии обработки отходящих газов после печи по плавке вторсырья. Интеграция наиболее подходящей системы очистки газов печей относится к сфере специализации Metso Outotec. Решения Metso Outotec для газоочистки варьируются от систем сухой/мокрой очистки газа до производства серной кислоты из потоков газа, насыщенного диоксидом серы. Технология мокрой очистки газа Metso Outotec для обработки электронных отходов — это надежное решение для удаления твердых частиц, галогенидов и следов SO_2 из технологических газов при эффективном использовании необходимых инженерных сетей. Образование диоксида сводится к минимуму на стадии проектирования системы. Технологический газ разбуживается воздухом, очищается, охлаждается и фильтруется для эффективного удаления таких загрязняющих веществ, как диоксины, ртуть и сера.

Медь, полученная в процессе плавки, вместе с сопутствующими драгоценными металлами может быть дополнительно рафинирована с помощью хорошо зарекомендовавших себя гидрометаллургических процессов. Определяющим фактором, при котором следует использовать путь гидрометаллургической обработки, является качество промежуточного медного продукта, полученного в процессе пирометаллургии меди, таким образом, решается, следует ли рафинировать высококачественную анодную медь, или низкокачественное сырье, или черную медь. Что касается высококачественной анодной меди, можно использовать стандартную схему электролитического рафинирования с получением медных катодов высокого качества, при этом благородные металлы концентрируются в анодном шламе. Если производство высококачественных анодов является нерентабельным решением с точки зрения экономии, предлагается другой вариант — перевод черновой меди в раствор с последующей жидкостной экстракцией и электроэкстракцией меди. Основными преимуществами этой технологии являются более высокая устойчивость к примесям в материале питания и большая масштабируемость инвестиционного процесса. Эта технология переработки обеспечивает такое же качество медного

катода и полупродукта для аффинажа драгоценных металлов, как и традиционный маршрут электролитическим рафинированием.

Выбор наиболее подходящей комбинации пирометаллургических и гидрометаллургических процессов поможет спроектировать схему предприятия таким образом, чтобы оптимизировать эксплуатационную гибкость и экономические показатели, а также обеспечить безопасную и экологичную переработку электронных отходов.

1.5.3 Методы переработки железных отходов

Сталь является одним из самых перерабатываемых материалов в мире. Почти 40% мирового производства стали производится из металлолома. Переработка стали требует на 75% меньше энергии, чем ее производство из сырья – это экономит производителям времени и деньги.

Изделия из черных металлов (железо и сталь) могут быть переработаны как внутренними, так и внешними способами. Некоторые методы внутренней переработки очевидны. Металлическая стружка или некачественные продукты перерабатываются путем переплавки и перетягивания полностью на сталелитейном заводе. Этот процесс намного дешевле, чем производство нового металла из основной руды. Большинство предприятий черной металлургии производят собственный кокс. Побочные продукты коксовой печи включают многие органические соединения, сероводород и аммиак. Органические соединения очищают и продают. Аммиак продается в виде водного раствора или смешивается с серной кислотой с образованием сульфата аммония, который затем высушивают и продают в качестве удобрения [31-35].

В черной металлургии также существует множество применений внешнего рециклинга. Стальной лом составляет значительную долю сырья для электродуговых и кислородно-конвертерных печей. Лом поступает из различных производственных операций, в которых сталь используется в качестве основного материала, а также из выброшенных или устаревших товаров, изготовленных из железа и стали.

Одним из крупнейших источников стального лома являются старые

автомобили. По данным ISRI, в 2014 году в Соединенных Штатах было переработано около 12 миллионов автомобилей, а по данным Statistica в 2014 году было продано всего 7,7 миллиона автомобилей. Такие детали, как трансмиссия и электрические компоненты, могут быть восстановлены и проданы, а блок цилиндров снимается и переплавляется для повторного литья. После дробления и расплющивания кузовов автомобиля измельчается на мелкие кусочки молотковыми мельницами. Черные металлы отделяются от остатков измельчителя мощными магнитами, а другие материалы отделяются вручную или струями воздуха. Только пластик, текстиль и резина из остатков не используются повторно. Те же основные процедуры восстановления применимы к стиральным машинам, холодильникам и другим крупным и громоздким предметам из стали или железа. Более легкие предметы, такие как стальные банки, также перерабатываются в больших количествах. Кроме того, чугунные сковороды, также сделаны из черного металла, который можно переработать.

Сталь на 100 % подлежит вторичной переработке и, в зависимости от срока службы, может использоваться снова и снова. Только в 2017 году во всем мире было потреблено 600 миллионов метрических тонн черных металлов. Переработка этих черных металлов помогает снизить потенциальные экологические риски, связанные с выбрасыванием этих предметов на свалки. Благодаря использованию переработанного лома черных металлов, а не первичных материалов, выбросы CO₂ сокращаются на 58%.

Переработка одного автомобиля может сэкономить более 1100 килограмм необработанного железа, 635 килограмм угля и 54 килограмм известняка. А учитывая, что в 2014 году в США было переработано железных отходов эквивалентно 12 миллионам автомобилей, можно только представить, какой положительный эффект это оказало на окружающую среду.

Лом черных металлов, такой как автомобильные кузова и старая сельскохозяйственная техника, содержит много токсичных химических веществ, включая масло, бензин и дизельное топливо, аккумуляторные кислоты, трансмиссионные и тормозные жидкости, а также охлаждающую жидкость

радиатора, которая может попасть в окружающую среду при захоронении.

Этот металлолом также создает опасность возгорания. Острые зазубренные края ржавого металла могут нанести вред людям и животным, а химические вещества могут стать причиной лесных пожаров. Незаконно сброшенный металлолом дорого обходится местным органам власти. Эти расходы будут включать сбор и уничтожение материалов, усиленное правоприменение и надзор, уголовное преследование, программы обучения по повышению осведомленности.

Сегодня использование лома черных металлов стало основной частью деятельности большинства сталелитейных компаний, поскольку это помогает повысить экономическую эффективность компании и одновременно снизить воздействие на окружающую среду. Другая причина заключается в том, что по сравнению с добычей руды использование лома черных металлов снижает потребление энергии, выбросы CO₂, потребление воды и загрязнение воздуха.

Вторичное использование черных металлов помогает уменьшить количество твердых отходов, вывозимых на свалки, многие из которых уже переполнены. Поскольку эти металлы являются магнитными, лом можно собрать с помощью магнита и отправить на переработку. Исследования показали, что переработанная сталь имеет такую же прочность, как и новая. Сегодня большинство приборов содержат около 75% переработанной стали.

Вывоз, сбор и переработка металлолома состоит из 7 основных стадий.

Стадия 1: Сбор. Ежедневно собирается весь металлолом на пунктах сдачи металлолома и из специальных контейнеров. Очень важно, чтобы существовало централизованное и выделенное место для сбора лома черных и цветных металлов в жилых районах.

Стадия 2: Разделение. Если вы выбрасываете металлолом в специальный контейнер, то разделите как можно больше металлов. Это важно для качественной переработки. Отсортируйте все черные металлы от цветных металлов. Эмпирическое правило гласит, что большинство черных металлов, таких как сталь, обладают магнитными свойствами. Нержавеющая сталь является исключением, потому что этот металл содержит более низкий процент железа. Поэтому она не

всегда хорошо реагирует на магниты.

Стадия 3: Сортировка. Отсортированные металлы более ценны, чем смешанные. Для получения высокой цены за ваш лом в пунктах приёма металлолома рекомендуется сортировать металлы отделяя друг от друга легированную сталь, углеродистую сталь, ковкое железо, латуни, медь, алюминий, свинец, цинк, олово, бронзу и драгоценные металлы, такие как золото и серебро. Некоторые металлы трудно идентифицировать. Существуют инструменты для идентификации металлов, такие как рентгенофлуоресцентный анализатор (XRF).

Стадия 4: Очистка. Удалите все, что не является металлом, например, стекло, дерево или пластик. Зачистите медные электрические провода с помощью инструментов, чтобы удалить пластиковый слой. Основным преимуществом очищенного металлолома является более прозрачное ценообразование.

Стадия 5: Резка. Если возможно, нарежьте большие куски металлолома, чтобы уменьшить объем материала. Это сэкономит место, и вам будет проще эффективно заполнять контейнеры металлоломом.

Стадия 6: Взвешивание. После сортировки и очистки металлолома рекомендуется взвесить отсортированные металлы, чтобы вы точно знали, сколько металлолома вы отделили. Это также дает вам представление о том, как сократить количество металлов, которые вы используете и тратите впустую в своём быту.

Стадия 7: Продажа – Каждый вид металлолома имеет свою рыночную цену, и эти цены меняются ежедневно. При продаже металлолома рекомендуется знать текущие рыночные цены на металлолом. Вес и рыночная цена определяют доход от материала. Чистый и разделенный единый поток металлолома, например, отсортированной меди, приносит больше дохода, чем контейнер со смешанным металлоломом.

1.6 Способы получения полезных соединений, содержащих алюминий

1.6.1 Получение, физико-химические свойства и применение гидроксида алюминия

Гидроксид алюминия — неорганическое соединение с химической формулой $\text{Al}(\text{OH})_3$. Белое студенистое вещество, плохо растворимое в воде, обладает амфотерными свойствами, слабый электролит.

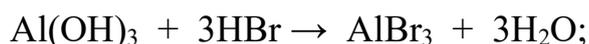
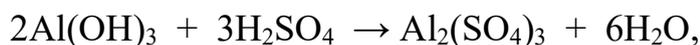
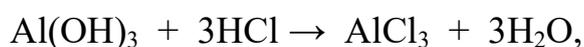
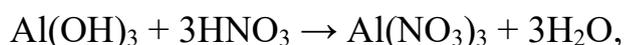
Наиболее распространенным в современной промышленности способом получения гидроксида алюминия является метод Байера, который относится к гидрохимическим щелочным процессам и заключается в гидролизе алюминатных растворов с образованием гидроксида алюминия в форме кристаллического осадка [36-41].

Сухой гидроксид алюминия производят путем фильтрации, промывания и выпаривания полученного осадка до получения вещества в сухом виде.

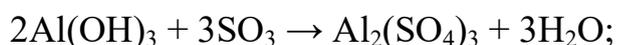
Использование различных типов гидроксидов алюминия, специальных технологий термообработки, высушивания, измельчения, размалывания, просеивания и прокаливания позволяет получать широкий ассортимент специализированных материалов с необходимыми свойствами.

Химические свойства

1. Гидроксид алюминия реагирует с растворимыми кислотами. При этом образуются средние или кислые соли, в зависимости от соотношения реагентов и типа соли:



2. Гидроксид алюминия взаимодействует с кислотными оксидами сильных кислот:

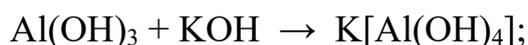


3. Гидроксид алюминия взаимодействует с растворимыми основаниями

(щелочами). При этом в расплаве образуются соли — алюминаты, а в растворе — комплексные соли. При этом гидроксид алюминия проявляет кислотные свойства:

$$2\text{KOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{KAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$$

Гидроксид алюминия растворяется в избытке щелочи с образованием тетрагидроксоалюмината:



4. Гидроксид алюминия разлагается при нагревании:



Гидроксид алюминия благодаря способности адсорбировать различные вещества используется в процессах очистки воды, в медицине как адъювант для изготовления вакцин, также служит антацидным средством. Соединение применяется как антипирен в составе пластиков и многих других материалов, поглощает тепло, подавляет горение, адсорбирует горючие газы, исключает нагрев и дальнейшее разложение полимеров, снижает горючесть материалов [42-48].

В промышленности сухой гидроксид алюминия служит минеральным наполнителем в процессах производства пластических масс, используется как мелкодисперсный наполнитель для изготовления лакокрасочных материалов, заменитель пигментов, ускоритель затвердевания и схватывания в составе сухих и растворных смесей, применяемых в строительстве. После прохождения термохимической активации гидроксид применяется в виде носителя — структурообразующего элемента для производства катализаторов гидроочистки, риформинга, а также осушителей и сорбентов.

Сухой гидроксид алюминия используется как наполнитель в производстве огнеупоров, абразивов, герметиков, клеев, шлифовальных паст. Соединение находит применение в стекольной, резиновой, химической промышленности, производстве износостойкой, технической, электротехнической керамики, обладающей специальными свойствами.

1.6.2 Получение, физико-химические свойства и применение оксида алюминия

Оксид алюминия (глинозем) является наиболее часто используемым

оксидным керамическим материалом, и области его применения чрезвычайно широки. Кирпичи из глинозема имеют крайне низкую деформацию под нагрузкой. Высокая степень чистоты зерна обеспечивает минимальные химические реакции (как правило, это примеси в зерне, которые вступают в реакцию с загрязнителями печи и снижают рабочую температуру конечного продукта).

Огнеупоры на основе оксида алюминия представляют собой чрезвычайно прочный материал с высокой твердостью, высокой устойчивостью к истиранию и высокой прочностью на сжатие. Оксид алюминия обладает высокой устойчивостью к тепловому удару и химическому воздействию даже при повышенных температурах. Именно благодаря этим свойствам оксид алюминия выделяется в качестве предпочтительного материала для недорогостоящего производства [49–53].

Процесс Байера с последующим прокаливанием — хорошо зарекомендовавший себя рабочий процесс для получения оксида алюминия из боксита. Сначала перерабатывается бокситовая руда, содержащую максимум 55% глинозема, в горячем растворе гидроксида натрия. При температуре около 175°C алюминий растворяется и образует алюминат натрия. Высокочистый глинозем отфильтровывается от компаунда, а полученный раствор направляется в отстойник для охлаждения. По мере охлаждения в растворе появляются мелкозернистые кристаллы гидроксида алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Эти кристаллы перемещают в печь для обжига при температурах, приближающихся к 1260°C, с получением порошка оксида алюминия. Огнеупоры с высоким содержанием оксида алюминия являются основой нефтехимии, в частности, реакторов синтез-газа, которые имеют сложные термохимические и термомеханические условия процесса. Для достижения наилучших характеристик и предотвращения нежелательных реакций восстановления требуется оксид алюминия высокой чистоты.

Еще одним важным применением Al_2O_3 керамики является автотермический риформинг (АТР), ключевой процесс при производстве синтез-газа путем частичного окисления углеводородов с последующим каталитическим риформингом. Выдающаяся химическая инертность чистого оксида алюминия

делает его идеальным для применения как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере, что делает его ключевым материалом для множества процессов в промышленной нефтехимии.

Химические свойства оксида алюминия:

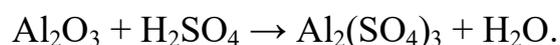
1. Реакция с гидроксидом натрия

Оксид алюминия реагирует с гидроксидом натрия с образованием алюмината натрия и воды. Реакция протекает при температуре 900-1100°C с получением соли и воды:



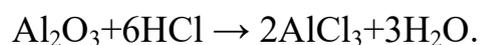
2. Реакция с серной кислотой

Оксиды металлов обычно являются основными по своей природе, но оксид алюминия является амфотерным оксидом. Следовательно, он действует и как кислота, и как основание. В этом случае он выступает в качестве основания:



3. Реакция с соляной кислотой

Оксид алюминия содержит оксид-ионы и поэтому реагирует с кислотами так же, как оксиды натрия или магния. Оксид алюминия реагирует с горячей разбавленной соляной кислотой с образованием раствора хлорида алюминия.



Оксид алюминия является одним из распространенных ингредиентов солнцезащитных средств, а также присутствует в таких косметических средствах, как лак для ногтей, румяна и губная помада. Также он используется в рецептурах стекла, в качестве катализатора, при очистке воды для удаления воды из газовых потоков, в наждачной бумаге в качестве абразива, в натриевых лампах.

Оксид алюминия представляет собой электрический изолятор, используемый в качестве подложки для интегральных схем. Он обладает отличными диэлектрическими свойствами, химически нейтрален и имеет хорошие трибологические характеристики. Нанесение покрытий на основе этого материала на поверхность микронных устройств стало возможным благодаря использованию форвакуумных плазменных источников электронов, способных

создавать электронный пучок с плотностью мощности 50 кВт/см^2 , достаточной для эффективного испарения любых керамических мишеней при высоких давлениях газа (1–100 Па). В этом методе можно предотвратить чрезмерный нагрев микроэлектронных устройств, так как источник нагрева является точечным, а осаждаемая поверхность может быть удалена от испаряемого объекта. Эта особенность является основанием для отнесения предлагаемого способа нанесения керамических покрытий к низкотемпературным. При распространении в газе форвакуумного давления (1–100 Па) электронный пучок генерирует плазму, которая снимает проблему накопления электрического заряда на диэлектрической мишени. Электронно-лучевое испарение керамики позволяет достигать скоростей осаждения покрытий до десятков мкм/мин, что делает его реальной альтернативой существующим методам [54-57].

Электронно-лучевое испарение керамики в химически активных газовых средах позволяет в широких пределах варьировать свойства и параметры создаваемых покрытий путем изменения удельных и интегральных параметров электронного пучка: энергии электронного пучка, силы тока, плотности тока, давления и тип газа, электрического потенциала облучаемой поверхности. Что касается задач микроэлектроники, то при создании теплопроводных керамических покрытий важным является изучение условий и определение оптимальных параметров электронно-лучевого испарения, обеспечивающих высокую степень однородности покрытия, требуемую толщину, высокие адгезионные свойства на полупроводниковой (кремниевой и др.) пластине; коэффициент линейного расширения, близкий к кремнию и другим полупроводникам; низкие значения относительной диэлектрической проницаемости, что важно для СВЧ-электроники. Хорошо известно, что наилучшее сочетание диэлектрических и теплопроводных свойств может быть достигнуто при использовании оксидно-алюминиевых покрытий, поскольку эти покрытия пригодны для многих приложений в микроэлектронике.

Электрохимическая технология оксида алюминия используется для создания широкого спектра электронных устройств с улучшенными массовыми, тепловыми

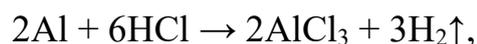
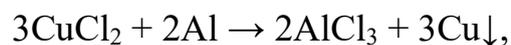
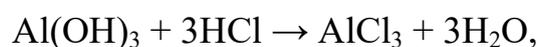
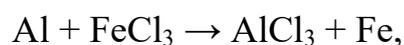
и механическими характеристиками, высокой надежностью и стабильностью параметров, а также устойчивостью к различным электромагнитным излучениям. По данной технологии могут быть изготовлены следующие электронные блоки: Al-анодированные подложки, многоуровневые системы взаимосвязи, устройства на основе регулярных наноразмерных структур, приборы СВЧ миллиметрового диапазона, тонкопленочные датчики температуры, тонкопленочные нагревательные элементы на основе Al-анодированных подложек.

1.6.3 Получение, физико-химические свойства и применение хлорида алюминия

Хлорид алюминия (хлористый алюминий) — соль алюминия и соляной кислоты. Химическая формула — AlCl_3 . При обычном давлении возгоняется при $183\text{ }^\circ\text{C}$ (под давлением плавится при $192,6\text{ }^\circ\text{C}$). В воде хорошо растворим ($44,38\text{ г}$ в $100\text{ г H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$); вследствие гидролиза дымит во влажном воздухе, выделяя HCl . Из водных растворов выпадает кристаллогидрат $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — желтоватобелые расплывающиеся кристаллы. Хорошо растворим во многих органических соединениях (в этаноле, в ацетоне, дихлорэтане, диэтиленгликоле, нитробензоле, тетрахлоруглероде и др.); однако практически не растворяется в бензоле и толуоле. Важнейший способ получения хлорида алюминия в промышленности — действие смеси Cl_2 и CO на обезвоженный каолин или боксит в шахтных печах:



Существуют также другие способы получения хлорида алюминия:



Безводный хлорид алюминия образует продукты присоединения со многими неорганическими (например, NH_3 , H_2S , SO_2) и органическими (хлорангидриды кислот, эфиры и др.) веществами, с чем связано важнейшее техническое применение AlCl_3 как катализатора при переработке нефти и при органических

синтезах (например, реакция Фриделя — Крафтса). Гексагидрат и его растворы используются при очистке сточных вод, обработке древесины, производстве антиперспирантов, но следует помнить, что хлорид алюминия может раздражать кожу из-за вяжущего действия кислотного раствора с рН. В результате может возникнуть местное покраснение, зуд и жжение. Возможно образование экземы («дезодорирующая экзема») и развитие стойкой аллергической реакции. Ранее предполагалось, что рак груди напрямую связан с хлоргидратами алюминия в дезодорантах, поскольку алюминий накапливается в опухолевой ткани. Однако прямая связь с развитием опухолей молочной железы до сих пор является недоказанной. Исследование 2012 г. с культурами клеток молочной железы человека показало повреждающее действие хлорида алюминия в лабораторных условиях. Клетки проявляли ненормальное поведение, сопоставимое с первой фазой опухолевидных изменений. Хлориды алюминия, использованные в исследовании, вводили непосредственно в культуру клеток, не учитывая естественный барьер кожи человека. Поэтому с точки зрения профилактики здоровья, такие косметические средства нельзя вводить в только что поврежденную кожу [58-59].

1.6.4 Получение, физико-химические свойства и применение фосфата алюминия

Фосфат алюминия – это неорганическая соль с химической формулой $AlPO_4$, молярная масса 121,9523 г/моль. В природе она существует преимущественно в виде безводной соли $AlPO_4$. Также в природе существуют дигидратная и пентагидратная форма: $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ и $AlPO_4 \cdot 5H_2O$. Фосфат алюминия существует в виде белого кристаллического порошка без запаха с плотностью 2,567 г/мл. Его температура плавления составляет 1800 °С, при более высокой температуре он разлагается. Он слабо растворим в соляной и азотной кислотах и нерастворим в воде.

Кроме того, структура безводной соли похожа на другие минералы, такие как кварц, который имеет тригональную кристаллическую систему, его основная структура похожа на цеолиты. Но форма дигидрата похожа на структуру $NaCl$, где

6 катионов соответствуют 6 анионам, и наоборот.

Его химические свойства и структура близки к кварцу SiO_4 . Кроме того, он обладает пьезоэлектрическими свойствами и проявляет хиральность (характеристика, которая характерна для органических соединений, но редко для неорганических солей). Кристаллический AlPO_4 , может превращаться в формы кристобалита и тридимита, которые повторяют поведение диоксида кремния.

В природе он существует в виде соли алюминия в форме берлинита. Более того, может быть найдена его дигидратная форма в таких минералах, как варисцит и метаварисцит. Его основные запасы в Австралии и Южной Африке

Используется в основном в электронной и электротехнической промышленности благодаря свойствам пьезоэлектрического материала. применяется в производстве резины и клея. Кроме того, это наиболее часто используемый антацид, в промышленности его используют в керамике, стоматологическом цементе, косметике, красках, бумаге и фармацевтике.

Фосфат алюминия похож на гидроксид алюминия, поэтому он используется для нейтрализации желудочной кислоты (соляной кислоты), образуя с ней AlCl_3 . Желудочно-кишечный тракт поглощает до 20% алюминия из проглоченных солей антацидов, несмотря на некоторые непроверенные опасения по поводу неврологических эффектов алюминия. Считается, что гидроксидные соли и фосфат алюминия безопасны в качестве антацидов при нормальном применении и даже во время беременности и кормления грудью.

1.7 Способы получения полезных соединений, содержащих медь

1.7.1 Получение, физико-химические свойства и применение нитрата меди (II)

Нитрат меди (II) представляет собой неорганическое кристаллическое соединение синего цвета с молекулярной формулой $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Его получают в двух формах: тригидратной и гексагидратной. При сжигании соединения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ образуются токсичные оксиды азота. Другие названия нитрата меди (II) — нитрат меди и динитрат меди. Он существует в природе и частично встречается в некоторых минералах, таких как руаит и герхардит. Нитрат меди (II) растворим в

воде, этаноле и аммиаке. Температура кипения и плавления нитрата меди (II) составляет 170°C и 114,5°C соответственно. Плотность $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ составляет 3,05 г/см³ [60-63].

Нитрат меди (II) получают реакцией металлической меди и азотной кислоты:

$$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2.$$

Другой способ получения нитрата меди (II) — обработка меди четырехокисью азот:



Нитрат меди (II) используется в процессе пиролиза при температуре выше 180 °С для получения оксида меди:



Динитрат меди используют с уксусным ангидридом, чтобы ускорить процесс нитрования ароматических соединений, таких как бензол.

Когда нитрат меди (II) синего цвета реагирует с бесцветным гидроксидом натрия, образуется светло-голубой осадок:



Вредное воздействие нитрата меди (II)

Нитрат меди (II) раздражает глаза, кожу, горло и легкие. Это негорючий состав, но в сочетании с деревом и бумагой приводит к сильному возгоранию. Нитрат меди (II) используется как инсектицид, в производстве лекарств и светочувствительной бумаги, для получения оксида меди, из него производят пиротехнику, одежду и синего цвета.

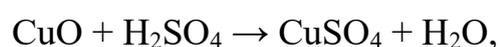
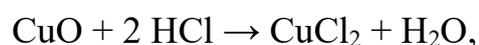
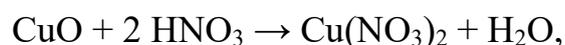
1.7.2 Получение, физико-химические свойства и применение оксида меди (II)

Оксид меди представляет собой неорганическое соединение с формулой CuO . Это черноватый порошок, который кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами решетки $a = 4,6837 \text{ \AA}$, $b = 3,4226 \text{ \AA}$, $c = 5,1288 \text{ \AA}$ и $\beta = 99,54^\circ$. CuO представляет собой полупроводник p-типа с узкой запрещенной зоной в диапазоне от 1,2 до 1,8 эВ и обладает важными физическими свойствами [64-67].

Оксид меди можно синтезировать различными методами такими как атомно-

слоевое осаждение, совместное осаждение, распыление и молекулярно-лучевая эпитаксия, или химическими методами, такими как химическое осаждение из паровой фазы, пиролиз распылением, центрифугирование и золь-гель. Пиролиз распылением имеет ряд преимуществ: низкая цена и простота реализации, при этом возможность получения однородных покрытий на больших площадях.

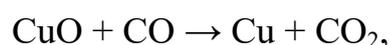
Оксид меди (II) растворяется в минеральных кислотах, таких как соляная, серная или азотная кислота, с образованием соответствующих солей меди (II):



Реагирует с концентрированной щелочью с образованием соответствующих купратных солей:



Её также можно восстановить до металлической меди с помощью водорода, монооксида углерода или углерода:



Оксид меди (CuO) считается одним из лучших оксидов полупроводниковых металлов из-за его химических и физических свойств, таких как большая площадь поверхности, отличное поглощение солнечного света и узкая запрещенная зона (1,2 эВ). CuO имеют моноклинную структуру, высокую стабильность, сверхтеплопроводность, фотогальванические свойства и антимикробную активность.

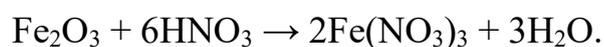
1.8 Способы получения полезных соединений, содержащих железо

1.8.1 Получение, физико-химические свойства и применение нитрата железа (III)

Нитрат железа (III) также называют тринитратом железа, химическая формула которого $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Это неорганическое соединение, которое выглядит как кристаллическое твердое вещество фиолетового цвета. Нонагидрат является

наиболее распространенной формой гидрата с химической формулой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$. Температура плавления $47,2^\circ\text{C}$, температура кипения 125°C . Полностью растворим в воде, спирте и ацетоне, мало растворим в холодной концентрированной азотной кислоте. Является сильным окислителем и негорючим химическим соединением. Легковоспламеняющийся – увеличивает интенсивность огня при контакте с горючими материалами. Растворы нитрата железа вызывают коррозию большинства металлов [68–71].

Нитрат железа (III) можно получить обработкой гематита (Fe_2O_3) азотной кислотой:



Действие азотной кислоты на порошок металлического железа может привести к образованию нитрата железа (III):



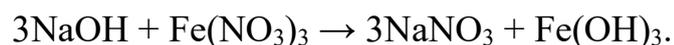
Когда нитрат железа (III) растворяется, он образует желтый раствор из-за гидролиза. При термическом разложении нитрата железа(III) образуются оксид железа(III), диоксид азота и кислород:



При растворении в расплавленной стеариновой кислоте соединение разлагается при температуре около 120°C с образованием оксида-гидроксида железа (III) $\text{FeO}(\text{OH})$.

При нагревании до температуры, близкой к температуре кипения, азотная кислота из раствора испарится, а все железо выпадет в осадок в виде оксида железа (III) (Fe_2O_3).

Нитрат железа (III) реагирует с гидроксидом натрия (NaOH) с образованием нитрата натрия (NaNO_3) и гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

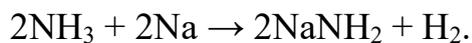


Нитрат железа (III) реагирует с медью с образованием нитрата меди (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) и нитрата железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$):



Поскольку нитрат железа (III) не имеет широкомасштабного применения, он

действует как катализатор при производстве амида натрия из раствора натрия в аммиаке.

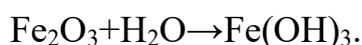


Ювелиры и мастера по металлу травят серебро и серебряные сплавы растворами азотнокислого железа (III). В органическом синтезе в качестве окислителей используют некоторые глины, пропитанные нитратом железа (III). Он используется в качестве протравы при крашении, утяжелении шелка, дублении и замедлении коррозии, а также как удобрение и пищевая добавка, в качестве реагента в аналитической химии.

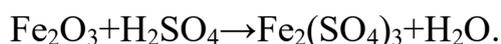
1.8.2 Получение, физико-химические свойства и применение оксида железа (III)

Оксид железа представляет собой соединение, состоящее из железа и кислорода. Известно 16 оксидов и оксигидроксидов железа, наиболее известным из которых является ржавчина. Оксиды и оксигидроксиды железа широко распространены и играют важную роль во многих геологических и биологических процессах. Они используются в железной руде, пигментах, катализаторах, термитах и содержатся в гемоглобине. Оксид железа — дешевый и стойкий пигмент, содержащийся в красках, покрытиях и цветном бетоне. Общедоступные цвета находятся на «почвенном» краю желтого/оранжевого/красного/коричневого/черного диапазона. При использовании в качестве пищевого красителя номер E равен E172 [72-73].

Оксид железа реагирует с водой с образованием гидроксида железа:



Оксид железа (III) реагирует с серной кислотой с образованием сульфата железа (III) и воды:



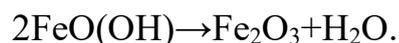
Получение оксида железа

Оксид железа (III) представляет собой окисленное в 2 стадии железо:



Полученный гидратированный оксид железа (III), который обезвоживается при

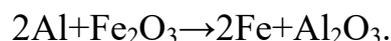
температуре около 200 °С, можно записать как FeO(OH):



Одной из важнейших реакций оксидов железа является его карботермическое восстановление, дающее железо, используемое в сталеплавильном производстве:

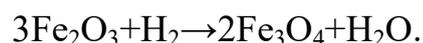


Другая окислительно-восстановительная реакция происходит с алюминием, это чрезвычайно экзотермическая термитная реакция:



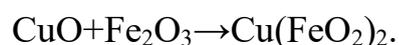
Используется этот процесс для сварки толстых металлических изделий, включая рельсы железнодорожных путей, с помощью керамического контейнера, чтобы направить расплавленное железо между двумя секциями рельса. Термит также можно использовать для изготовления небольших чугунных скульптур, оружия и инструментов.

Частичное восстановление вместе с соединением водорода при температуре около 400 °С приведет к образованию магнетита, который называют черным магнитным материалом. Он содержит Fe (III), и Fe (II):



Оксид железа (III) не растворяется в воде, но легко растворяется в сильной кислоте, например в серной или соляной. Он также хорошо растворяется в растворах хелатирующих агентов, таких как щавелевая кислота и ЭДТА.

Нагревание оксида железа (III) с другими карбонатами или оксидами металлов дает материалы, называемые ферритами:



Оксид железа является основным компонентом продуктов в фармацевтической, лакокрасочной, пластмассовой, красочной и косметической промышленности. Он используется в качестве природного пигмента, содержащего диоксид титана, а также в качестве абразива в ювелирной промышленности.

Оксида железа (III) применяется в качестве сырья в черной металлургии, например, при производстве стали, железа и некоторых сплавов.

Лосьон Каламин, который используется для лечения легкого зуда, в основном

состоит из комбинации оксида цинка, действующего как вяжущее средство, и около 0,5% оксида железа (III), активного ингредиента продукта, действующего как противозудное средство.

Наночастицы функционализированного оксида железа успешно встраиваются в матрицу для создания магнитной подложки. Субстрат после изготовления характеризуется магнитостатическими и микроволновыми свойствами. Напечатанная патч-антенна с перестройкой частоты демонстрируется с использованием магнитных и собственных серебряно-органокислородных чернил. Это шаг к недорогим, полностью напечатанным, управляемым электронным компонентам.

Несмотря на большое количество исследований новых материалов, оксиды железа всё ещё привлекают внимание ученых из-за своей универсальности, стабильности, простоты изготовления, низкой стоимости, природного изобилия и экологичности. Благодаря своим магнитным, оптическим и электрическим свойствам оксиды железа являются многофункциональными материалами, которые можно интегрировать в различные устройства.

1.9 Получение, физико-химические свойства и применение феррита меди

Ферриты в виде шпинелей представляют собой важный класс магнитомягких материалов, состоящих из оксида железа и оксида металла в качестве основного соединения. Феррит меди (CuFe_2O_4) является одним из таких ферритов-шпинелей с большим потенциалом технологического применения. Ферриты-шпинели описываются формулой AFe_2O_4 (где А — ионы двухвалентных металлов, такие как Co, Ni, Zn, Cd, Mg, Cu и т. д.). За последние несколько десятилетий ряд исследователей выполнили качественную работу по исследованию структурных, электрических и магнитных свойств ферритов-шпинелей. Наночастицы феррита со структурой кубической шпинели способствовали новым достижениям в области нанонауки и нанотехнологии. Поскольку такие новые материалы развиваются с новыми структурными, электрическими, магнитными и диэлектрическими свойствами, они имеют большое значение в научном применении ферритовых

материалов в различных областях. Сферы использования ферритов включают газовые датчики, катализ, магнитно-резонансную томографию (МРТ), магнитные носители записи, системы доставки лекарств, феррожидкости, микроволновые устройства, антенные стержни, устройства хранения, очистка воды и многие другие [74-79].

Ферриты одновременно обладают важными магнитными и диэлектрическими свойствами, которые интересны в современной технике и науке не только с точки зрения физики твердого тела, но и благодаря разнообразным областям применения в электронике, датчиках, фотокатализаторах и системах очистки воздуха. Ферриты-шпинели демонстрируют исключительные магнитные свойства, особенно для применения на высоких частотах. Наноструктурированные ферриты могут быть синтезированы с помощью различных методов, таких как механическое сплавление, механохимический процесс, гидротермальный, гидротермальный с помощью микроволн, совместное осаждение, золь-гель, термическая обработка, сжигание и микроэмульсия. В литературе сообщается, что для малых частиц тепловой энергии достаточно, чтобы изменить результирующую ориентацию магнитного момента частицы. В настоящее время исследования физических свойств CuFe_2O_4 показывают, что он обладает хорошими магнитными и электрическими свойствами. Таким образом, феррит меди в основном используется в магнитных устройствах, таких как магнитные носители записи, термический катализ и литий-ионные батареи. Он также используется в энергетических устройствах благодаря высокой проницаемости, высокому удельному электрическому сопротивлению и магниторезистивным свойствам [80-85].

1.10 Получение, физико-химические свойства и применение водорода

Водород - бесцветное, без запаха и вкуса, легковоспламеняющееся газообразное вещество, которое является простейшим членом семейства химических элементов. Элементарный водород находит свое основное промышленное применение в производстве аммиака и в гидрировании окиси углерода и органических соединений.

Чрезвычайно низкие температуры плавления и кипения являются результатом слабых сил притяжения между молекулами. На существование этих слабых межмолекулярных сил указывает также тот факт, что, когда газообразный водород расширяется от высокого давления до низкого при комнатной температуре, его температура повышается, тогда как температура большинства других газов падает. В соответствии с термодинамическими принципами это означает, что силы отталкивания превышают силы притяжения между молекулами водорода при комнатной температуре, иначе расширение привело бы к охлаждению водорода.

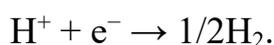
Одна молекула водорода диссоциирует на два атома ($H_2 \rightarrow 2H$), когда поступает энергия, равная или превышающая энергию диссоциации (т. е. количество энергии, необходимое для разрыва связи, удерживающей вместе атомы в молекуле). Энергия диссоциации молекулярного водорода составляет 104 000 калорий на моль, что записывается как 104 ккал/моль (моль: молекулярная масса, выраженная в граммах, которая в случае водорода равна двум граммам). Достаточная энергия получается, например, при соприкосновении газа с раскаленной добела вольфрамовой нитью или при установлении в газе электрического разряда. Если атомарный водород генерируется в системе при низком давлении, атомы будут иметь значительное время жизни — например, 0,3 секунды при давлении 0,5 миллиметра ртутного столба. Атомарный водород крайне реакционноспособен, он соединяется с большинством элементов с образованием гидридов (например, гидрид натрия, NaH) и восстанавливает оксиды металлов, в результате реакции образуется металл в его элементарном состоянии. Поверхности металлов, которые не соединяются с водородом с образованием устойчивых гидридов (например, платина), катализируют рекомбинацию атомов водорода с образованием молекул водорода и, таким образом, нагреваются до накала за счет энергии, выделяемой в результате этой реакции.

Молекулярный водород может реагировать со многими элементами и соединениями, но при комнатной температуре скорость реакции обычно настолько мала, что ею можно пренебречь. Эта кажущаяся инертность отчасти связана с очень

высокой энергией диссоциации молекулы. Однако при повышенных температурах скорость реакции высока.

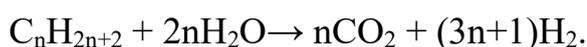
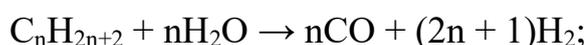
Некоторые гидриды с ковалентной связью имеют атом водорода, связанный одновременно с двумя отдельными электроотрицательными атомами, о которых говорят, что они связаны водородной связью. Самые прочные водородные связи с наиболее электроотрицательными атомами фтора, кислорода и азота.

Водород в сильной кислоте, такой как соляная или азотная, ведет себя совершенно иначе. При растворении этих кислот в воде водород в форме протона H^+ полностью отделяется от отрицательно заряженного иона, аниона (Cl^- или NO_3^-), и взаимодействует с молекулами воды. Протон прочно связан с одной молекулой воды (гидратируется) с образованием иона оксония (H_3O^+ , иногда называемого ионом гидроксония), который, в свою очередь, связан водородной связью с другими молекулами воды, образуя частицы с такими формулами, как $H(H_2O)_n^+$ (индекс n указывает на количество вовлеченных молекул H_2O). Восстановление H^+ (восстановление — это химическое изменение, при котором атом или ион получает один или несколько электронов) можно представить в виде полуреакции:

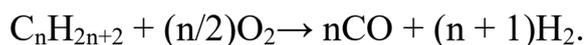


Энергия, необходимая для осуществления этой реакции, может быть выражена как восстановительный потенциал.

Важнейшим промышленным способом получения водорода является каталитический пароуглеводородный синтез, при котором газообразные или испаренные углеводороды обрабатывают паром под высоким давлением над никелевым катализатором при температуре 650–950°C с образованием оксидов углерода и водорода:



Первичные продукты реакции далее перерабатываются различными способами, в зависимости от желаемого применения водорода. Другим важным процессом получения водорода является некаталитическое парциальное окисление углеводородов при повышенных давлениях:



1.11 Выводы по первой главе

1. Алюминий — это цветной металл, который не обладает магнитными свойствами и может быть идентифицирован по его серебристо-белому цвету. Возможно перерабатывать любой продукт, изготовленный, как из нового, так и бывшего в употреблении алюминия. Около 95-98% алюминия может быть переработано.

2. Медный лом является одним из наиболее ценных отходов, пригодных для вторичной переработки. Медный лом продается по высоким ценам, поскольку его можно использовать повторно по назначению без изменения качества металла. Фактически, около 80 % всей используемой сегодня меди перерабатывается.

3. Сталь — универсальный строительный материал, он используется для изготовления многих вещей, включая здания, железнодорожные пути и каркас или опоры для больших конструкций. Причина, по которой он настолько универсален, заключается в его уникальном составе, который позволяет придавать ему полезную форму с помощью методов нагрева или охлаждения. Он также прочен, способен противостоять экстремальным температурам и ветрам. Сталь на 100 % подлежит вторичной переработке и, в зависимости от срока службы, может использоваться снова. Только в 2017 году во всем мире было потреблено 600 миллионов метрических тонн черных металлов.

4. Из металлических отходов возможно, путём ряда химических превращений, получить крайне востребованные для различных отраслей промышленности нашей страны материалы. Одной из таких областей является микроэлектроника, в которой возможно применение оксидов данных металлов.

5. Получаемый в ходе химических превращений водород можно использовать в водородной энергетике, в производстве аммиака и органических соединений.

ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

2.1 Физико-химические основы процесса взаимодействия металлов с растворами щелочей и кислот

При взаимодействии металлов с разбавленными кислотами (за исключением разбавленной азотной кислоты) окислителем является ион водорода H^+ . К числу таких кислот, содержащих в качестве окислителя ион H^+ , относятся кислоты, не содержащие кислорода в анионе (бескислородные кислоты): HF, HCl, HBr, HI, H_2S , H_2Se , H_2Te или кислоты с устойчивыми анионами, имеющие низкие окислительно-восстановительные потенциалы (H_2CO_3 , H_3BO_3 , H_3PO_4 и др.), а также разбавленная серная кислота H_2SO_4 .

Разбавленные кислоты, содержащие в качестве окислителя только ионы водорода H^+ , могут взаимодействовать с относительно сильными восстановителями. В таких кислотах растворяются только металлы, окислительно-восстановительный потенциал которых ниже потенциала водородного электрода $2H^+/H_2$, то есть металлы, стоящие в ряду стандартных потенциалов левее водорода [86].

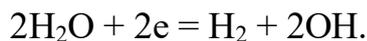
Не совсем обычно действует на металлы азотная кислота. Даже разбавленные водные растворы азотной кислоты окисляют металлы без выделения водорода. Так же, как и в концентрированной серной кислоте, в азотной кислоте любой концентрации окислителем будет анион- NO_3^- в силу значительно большего потенциала нитрат-иона по сравнению с потенциалом водородного электрода.

Восстановление нитрат-иона NO_3^- может протекать следующим образом:



Потенциал электродного процесса $2H^+ + 2e = H_2$ зависит от pH среды и определяется соотношением $E = E^{0+} - 0,059pH$. В нейтральной среде при pH=7,

когда окислителем является вода, для реакции:



потенциал водородного электрода будет равен: $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В}$.

Рассматривая взаимодействие металлов с водой, нельзя не учитывать, что большинство металлов имеют на своей поверхности прочную оксидную пленку, обладающую защитными функциями. Чаще всего именно она является причиной невозможности протекания реакции между достаточно активным металлом и водой.

Например, алюминий, судя по потенциалу $E_{\text{Al}(\text{OH})_3}/\text{Al} = -1,88 \text{ В}$, должен энергично реагировать с водой, но этого не происходит из-за наличия на поверхности металла прочной, нерастворимой в воде оксидной пленки. В условиях атмосферного воздуха пассивирующие пленки образуются на хrome, никеле, алюминии, кадмии, цинке [87-88].

В случае с растворами щелочей, окислителем является вода. В щелочной среде при концентрации ионов водорода $[\text{H}^+] = 10^{-14}$ моль/л потенциал водородного электрода $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 14 = -0,826 \text{ В}$. Поэтому в растворах щелочей с выделением водорода растворяются металлы, потенциалы которых в щелочной среде отрицательнее $-0,826 \text{ В}$ [89-90].

2.2 Сонохимические эффекты в химических реакциях

Ультразвук может производить такие же высокие температуры, как на поверхности Солнца, и давление, такое же высокое, как на дне океана. В некоторых случаях это также может увеличить химическую активность почти в миллион раз.

Химическое применение ультразвука (сонохимия) стало новой захватывающей областью исследований за последние десятилетия. История сонохимии начинается в конце 19 века. Во время полевых испытаний первых скоростных торпедных катеров в 1894 году сэр Джон И. Торникрофт и Сидней В. Барнаби обнаружили сильную вибрацию и быструю эрозию гребного винта корабля. Они наблюдали образование больших пузырей (или полостей) на вращающемся пропеллере и постулировали, что образование и схлопывание этих пузырей были источником их проблем. Увеличив размер винта и уменьшив

скорость его вращения, они смогли свести к минимуму эту трудность кавитации. Однако по мере увеличения скорости кораблей это стало серьезной проблемой, и Королевский флот поручил лорду Рэлею провести исследование. Он подтвердил, что эти эффекты были вызваны огромной турбулентностью, теплом и давлением, возникающими при схлопывании кавитационных пузырьков на поверхности пропеллера. В той же работе он объяснил, что кавитация также является причиной шума чайника [91-95].

Явление кавитации возникает в жидкостях не только при турбулентном течении, но и при высокоинтенсивном ультразвуковом воздействии. Она отвечает как за эрозию гребного винта, так и за химические последствия ультразвука. Альфред Л. Лумис заметил первые химические эффекты ультразвука еще в 1927 году, но область сонохимии не использовалась почти 60 лет. Ренессанс сонохимии пришелся на 1980-е годы, вскоре после появления недорогих и надежных лабораторных генераторов ультразвука высокой интенсивности.

Современные ученые знают, что химические эффекты ультразвука разнообразны и включают существенные улучшения, как в стехиометрических, так и в каталитических химических реакциях. В некоторых случаях ультразвуковое облучение может увеличить реактивность почти в миллион раз. Химические эффекты ультразвука делятся на три области: гомогенная сонохимия жидкостей, гетерогенная сонохимия систем жидкость-жидкость или жидкость-твердое вещество и сонокатализ (который перекрывает первые две). Поскольку кавитация может иметь место только в жидкостях, химические реакции обычно не происходят при ультразвуковом облучении твердых тел или систем твердое тело-газ.

При сжатии газа выделяется тепло. Сжатие полостей, когда они взрываются в облученных жидкостях, происходит настолько быстро, что при схлопывании из полости может уйти мало тепла. Однако окружающая жидкость все еще холодная и быстро гасит нагретую полость. Таким образом, создается кратковременная локализованная горячая точка в холодной жидкости. Такая горячая точка является источником температуры примерно 5000 °С, давления около 1000 атмосфер, время жизни значительно меньше микросекунды, а скорость нагрева и охлаждения

превышает 10 миллиардов °C в секунду. При грубом сравнении, это соответствует температуре поверхности солнца, давлению на дне океана, времени жизни удара молнии и в миллион раз более быстрому охлаждению, чем раскаленный железный стержень, погруженный в воду. Таким образом, кавитация служит средством концентрации рассеянной энергии звука в химически полезной форме [96-99].

Определение температур, достигаемых в кавитирующем пузырьке, оставалось сложной экспериментальной задачей. Переходный характер явления кавитации препятствует прямому измерению условий, возникающих при схлопывании пузырьков. Однако сами химические реакции можно использовать для исследования условий реакции. Для определения эффективной температуры системы можно использовать конкурирующие мономолекулярные реакции, зависимость скорости которых от температуры уже измерена. Эта методика «сравнительной химической термометрии» использовалась К.С. Сусликом, Д.А. Хаммертоном и Р. Э. Клайном младшим из Университета Иллинойса, чтобы определить эффективную температуру, достигаемую при схлопывании полости. Для ряда металлоорганических реакций были измерены относительные сонохимические скорости. В сочетании с известным температурным поведением этих реакций можно определить условия, присутствующие во время схлопывания полости. Эффективная температура этих горячих точек составляла 5200 К. Конечно, сравнительные данные по скорости представляют собой только составную температуру: во время коллапса температура имеет высокодинамичный профиль, а также пространственный градиент в окружающей жидкости.

Когда жидкость подвергается воздействию ультразвука, происходят не только химические процессы, но и может выделяться свет. Такая сонолюминесценция обеспечивает альтернативную меру температуры высокоэнергетических частиц, образующихся во время кавитации. Спектры сонолюминесценции высокого разрешения были опубликованы и проанализированы Э.Б. Флинтом и Сусликом. При сравнении смоделированных и наблюдаемых спектров эффективная температура кавитации излучающих частиц составила 5100 К. Согласованность между этим спектроскопическим

определением температуры кавитации и данными, полученными с помощью сравнительной термометрии скорости сонохимических реакций, удивительно близки [100-103].

2.3 Волюмометрический количественный анализ газообразных веществ

Определение содержания металлического алюминия в смесях можно осуществлять несколькими способами. Наиболее удобным из них является волюмометрический анализ. Суть метода заключается в растворении алюминия раствором соляной кислоты в первом случае, раствором гидроксида натрия во втором случае, и последующем определении объема выделившегося водорода.

2.4 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ — это неразрушающий метод, который предоставляет подробную информацию о кристаллографической структуре, химическом составе и физических свойствах материала. Он основан на конструктивной интерференции монохроматического рентгеновского излучения и кристаллического образца. Рентгеновские лучи — это электромагнитное излучение с более короткой длиной волны, которое генерируется при торможении электрически заряженных частиц с достаточной энергией. Интенсивность дифрагированных лучей, рассеянных под разными углами материала, наносят на график для отображения дифракционной картины [104].

2.5 Сканирующая электронная и оптическая микроскопия

Электронная микроскопия – один из методов исследования микроструктуры твердых тел, их электрических и магнитных полей, локального состава с применением совокупности электронно-зондовых методов. Данная технология была запатентована в 1931 году Р. Руденбергом, который создал первый в мире электронный микроскоп. Сегодня – это один из наиболее эффективных и передовых методов исследования, который широко используется на предприятиях, в научных, учебных лабораториях.

2.6 Изучение магнитных свойств материалов

СКВИД (сверхпроводящее устройство квантовой интерференции) позволяет точно измерять магнитный поток и, следовательно, намагниченность образцов кристаллов. Основная операция заключается в следующем: образец помещается в систему таким образом, чтобы он находился внутри четырех приемных катушек. Эти катушки электрически соединены со СКВИДом, который изолирован от любого приложенного магнитного поля и обычно находится при температурах жидкого гелия. Затем образец перемещается вертикально внутри четырех приемных катушек, и измеряется напряжение на СКВИДе в зависимости от положения образца. Использование четырех катушек компенсирует внешнее магнитное поле и помогает изолировать поток от самого образца.

2.7 Выводы по второй главе

1. В разбавленных кислотах растворяются только металлы, окислительно-восстановительный потенциал которых ниже потенциала водородного электрода $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Не совсем обычно действует на металлы азотная кислота. Даже разбавленные водные растворы азотной кислоты окисляют металлы без выделения водорода

2. В растворах щелочей с выделением водорода растворяются металлы, потенциалы которых в щелочной среде отрицательнее $-0,826$ В. Причем гидроксиды этих металлов должны растворяться в щелочах, иначе растворение металла практически остановится из-за образования пленки гидроксида.

3. Ультразвук может производить такие же высокие температуры, как на поверхности Солнца, и давление, такое же высокое, как на дне океана. В некоторых случаях это также может увеличить химическую активность почти в миллион раз. Химические эффекты ультразвука делятся на три области: гомогенная сонохимия жидкостей, гетерогенная сонохимия систем жидкость-жидкость или жидкость-твердое вещество и сонокатализ.

ГЛАВА 3 ОПИСАНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДИК ПО ПЕРЕРАБОТКЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

3.1 Методика щелочной переработки алюминиевых отходов

Алюминиевая стружка является смесью алюминия, оксида алюминия и различных примесей с металлургических производств. Алюминий, находящийся в образце, является одним из самых активных металлов, а химические реакции с ним, как правило, являются экзотермическими. Одним из главных преимуществ экзотермических реакций является тот факт, что после подачи необходимой для начала реакции энергии, в дальнейшем её вводе в систему нет необходимости, поскольку выделяемое в ходе реакции тепло в первую очередь расходуется на поддержание химического процесса, что существенно повышает экономическую эффективность процесса [105].

Одной из наиболее простых в реализации экзотермических реакций с участием алюминия является его химическое взаимодействие с раствором щелочи. В результате данной химической реакции из одного килограмма алюминия выделяется более 1,2 м³ газообразного водорода. Образовавшегося тепла хватит, чтобы нагреть до кипения почти 40 м³ воды, поскольку количество образовавшейся энергии превышает 15 МДж. Полученную энергию можно использовать как внутри самого производства, где происходит процесс, так и для обеспечения теплом других потребителей, учитывая возможность перевода тепловой энергии в электрическую, механическую и другие виды энергий.

Продуктами данной реакции являются гидроксид алюминия и водород, который являясь единственным газообразным продуктом реакции, 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. После прокаливания осадок представляет собой мелкодисперсный оксид алюминия, который востребован в силикатной промышленности для получения пористой корундовой керамики и в

качестве носителей для катализаторов.

3.1.1 Получение гидроксида алюминия и водорода

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



В тоже время, благодаря высокой активности он быстро покрывается оксидной пленкой. В связи с этим для протекания данной химической реакции (Уравнение 1) необходимо учесть еще одну стадию – химическое растворение оксида алюминия с внешней поверхности образца. Наиболее простые способы – это кислотное и щелочное растворение. Химическая реакция на примере взаимодействия с гидроксидом натрия выглядит следующим образом [19]:



В качестве объектов исследования использовали отходы алюминия в виде металлической 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 целевой химической реакции (Уравнение 1) изучали волюмометрическим методом, с помощью установки, представленной на Рисунке 4. Продукты реакции определяли по результатам дифференциально термического анализа (ДТА) полученного осадка в ходе химической реакции. Содержание чистого алюминия в образцах по данным волюмометрического анализа составляет 60...71 % (мас.), оставшееся приходится на оксид алю]

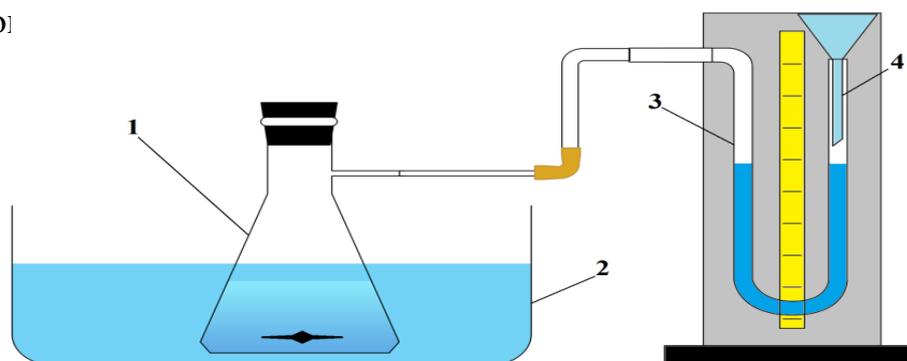


Рисунок 4. Схема волюмометрической установки:

1 – круглодонная колба с анализируемым образцом; 2 – ультразвуковая ванна; 3 – градуированная бюретка; 4 – воронка.

раствором щелочи, закрепленную с помощью штатива в ультразвуковой ванне «ПСБ-Галс 8035-05» (2). Колба была присоединена к градуированной бюретке (3), заполненной водным раствором натрия хлористого. Изменения температуры регистрировали с помощью монитора на ультразвуковой ванне (2).

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 проградуированной бюретки (3) фиксировался выделившийся объем водорода. После окончания реакции осадок высушивали и анализировали с помощью ДТА. Перед началом каждого опыта фиксировалась температура и давление в помещении. Гидроксид алюминия определяли по результатам рентгенофазового анализа (РФА) полученного осадка (Рисунок 5).

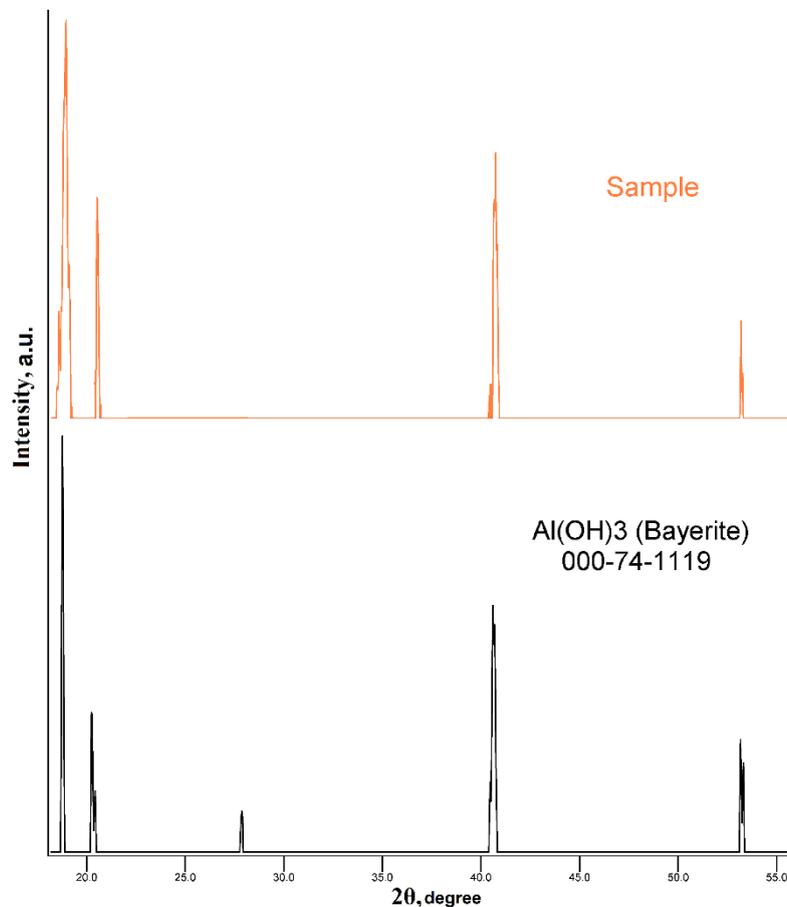


Рисунок 5. Рентгенограмма гидроксида алюминия

Согласно методике, продуктами реакции являются водород и гидроксид

алюминия, который в дальнейшем можно перевести в мелкодисперсную оксидную форму с размерами частиц от 0,6 до 100 м (Рисунок 8).

3.1.2 Физико-химические особенности сонохимического процесса

На Рисунке 6 представлены кинетические кривые при различных температурах.

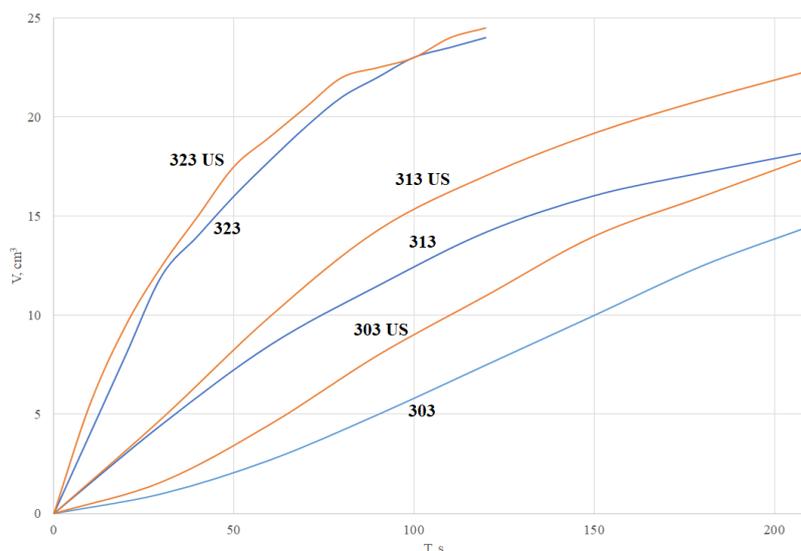


Рисунок 6. Кинетические кривые щелочной переработки алюминиевых отходов

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 химической реакции (1);
- 2) химическая реакция (1), 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.

Эффективная энергия активации процесса, рассчитанная по уравнению Аррениуса (Уравнение 2):

$$E_a = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} * \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad (2)$$

составила $43,3 \pm 1$ кДж/моль, сопоставимые значения энергии активации были получены в работах [51-52] для нанопорошков алюминия.

Данное значение энергии активации, а также дробное значение температурного коэффициента, находящегося между границами 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.

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

Таблица 1. Экспериментальные данные

Характеристика	Без УЗ	С УЗ	Изменения, %
Константа скорости при 303 К, с^{-1}	0.059 ± 0.004	0.085 ± 0.005	44
Константа скорости при 313 К, с^{-1}	0.075 ± 0.005	0.094 ± 0.006	25
Константа скорости при 323 К, с^{-1}	0.171 ± 0.008	0.172 ± 0.008	0.5
Индукционный период, с	2–6	1–3	100

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.

Увеличение скорости химического процесса при облучении 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 $0,075 \text{ с}^{-1}$), то для лучшего объяснения данного сонохимического процесса его можно представить в виде схемы.

3.1.3 Схема процесса

Предлагаемая схема представляет собой последовательность следующих процессов:

1) После возникновения 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.

2) Химический эффект до начала химической реакции: при ультразвуковом излучении увеличивается диссоциация молекул воды – образуется большее количество частиц OH^- , повышается рН реакции, что также увеличивает скорость процесса [102].

3) После добавления в раствор образца алюминиевой стружки начинается химическое растворение внешнего слоя образца (оксидной пленки).

4) Одновременно с этапом 3, при наличии ультразвука, 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. Известно [102], что это приводит к высвобождению струй жидкости, в которых температура может достигать до 5000 К, а давление до 1000 атм, ударяющих по поверхности образца, создавая эрозию и точечную коррозию. Точечная коррозия приводит к появлению новых реакционных участков, которые за доли секунды превращаются в микрореакторы, тем самым запуская реакцию алюминия с раствором щелочи раньше, чем без наличия ультразвука (уменьшается инкубационный период).

5) За доли секунды оксидная пленка полностью разрушается, будучи химически растворенной щелочью. Подобные результаты ранее были получены в работе [102] для оксидных покрытий с Zn, Ni и Cu.

6) Затем, в процессе акустического перемешивания, образец постепенно растворяется щелочью, количество алюминия уменьшается, что приводит к снижению скорости выделения водорода.

3.1.4 Перевод гидроксида алюминия в оксидную форму

Далее гидроксид алюминия переводился в оксидную форму прокаливанием в муфельной печи при температуре 900 °С. Сам процесс анализировали с помощью дифференциально термического анализа (ДТА). Термограмма продуктов реакции представлена на Рисунке 7.

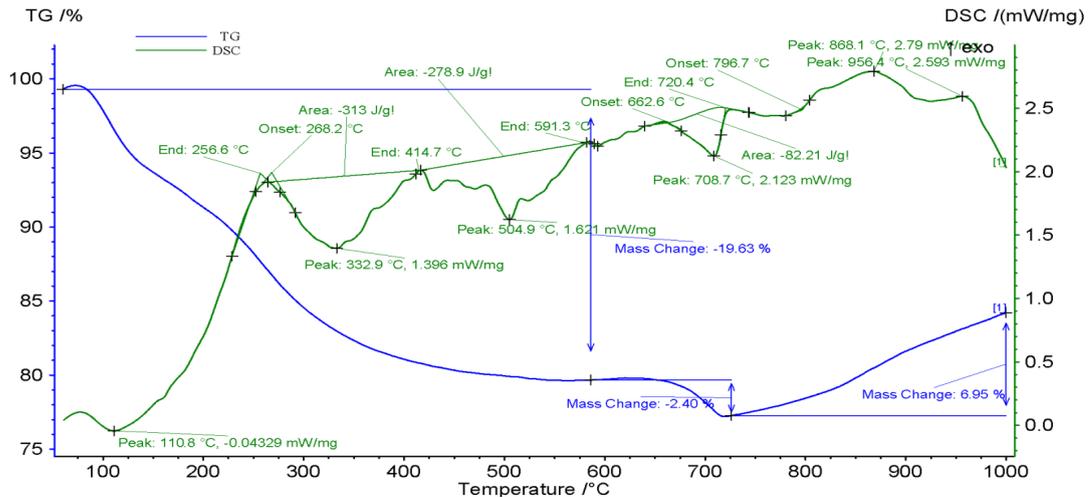


Рисунок 7. Термограмма продуктов реакции

Эндотермический эффект, наблюдаемый на термограмме в диапазоне температур 80—150, °С, соответствует удалению физически связанной воды. Эндотермические эффекты, наблюдаемые при температурах 270—350 °С, 470—520 °С и 660—720 °С сопровождаются значительной потерей массы и соответствуют пошаговой дегидратации гидроксида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (гиббсита, байерита) в фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.1.5 Анализ полученных продуктов

Согласно полученным микрофотографиям, размер частиц гидроксида алюминия составил от 0,7 до 12 μm (Рисунок 8), размер частиц оксида алюминия составил от 0,6 до 100 μm (Рисунок 9).

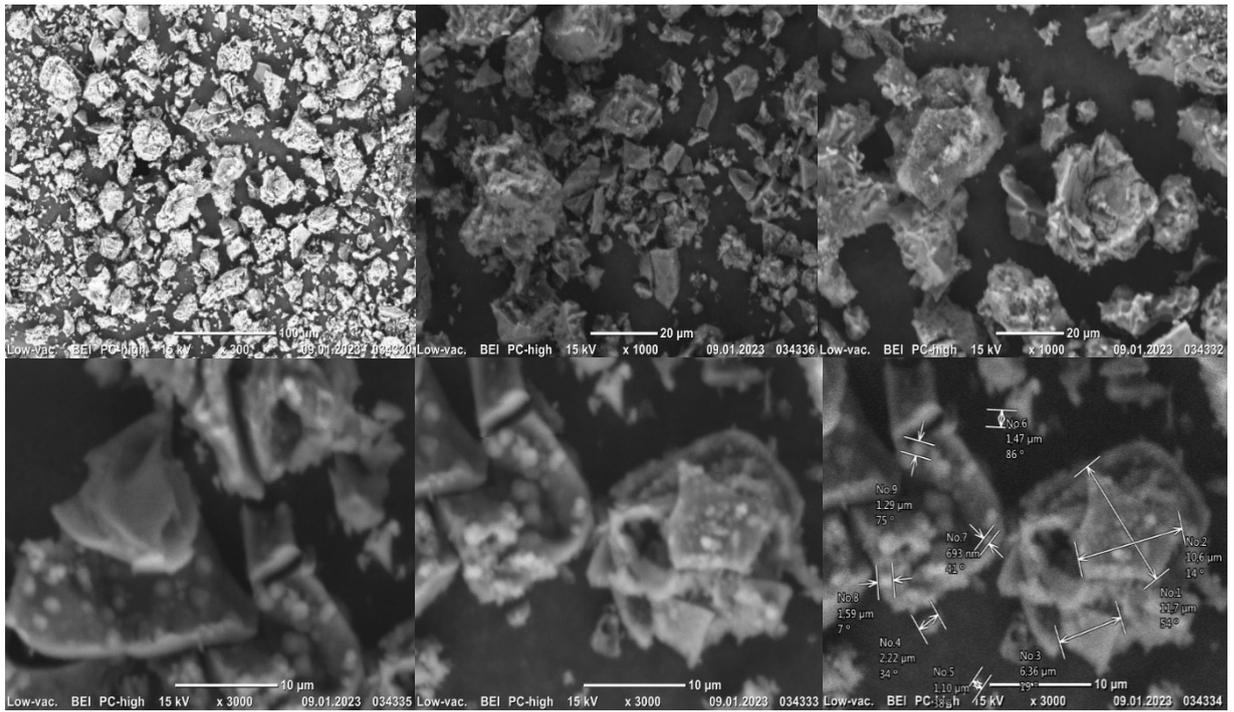


Рисунок 8. Микрофотографии гидроксида алюминия

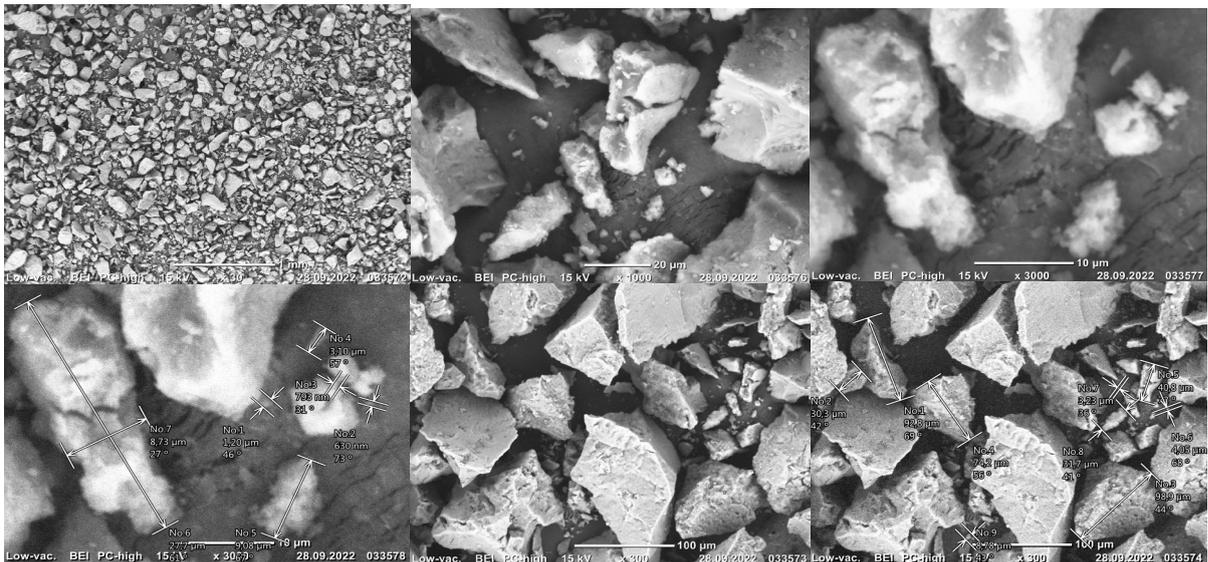


Рисунок 9. Микрофотографии оксида алюминия

Алюминий - один из активнейших металлов, химические реакции с которым зачастую являются экзотермическими. Одна из экзотермических реакций с участием алюминия - его химическое взаимодействие с кислотными растворами, например, с раствором соляной кислоты. В результате данной химической реакции из одного килограмма алюминия выделяется $\sim 1,2 \text{ м}^3$ газообразного водорода, а также $\sim 15 \text{ МДж}$ тепла. 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

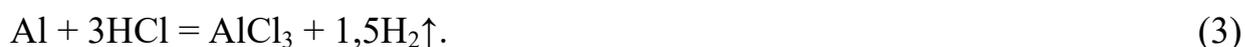
дефицита энергоресурсов.

Продуктами реакции являются хлорид алюминия и водород, который, будучи единственным газообразным продуктом реакции, можно аккумулировать и применять в водородной энергетике без использования дополнительного оборудования для его 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 [106].

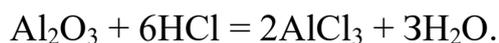
При протекании в растворе реакции между хлоридом алюминия с фосфатами натрия (калия) образуется фосфат алюминия в виде геля $AlPO_4 \cdot nH_2O$, а сами реакции являются экзотермическими. Получаемый гель не токсичен и безвреден: используется в качестве основы для получения медицинских препаратов. Ортофосфат 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.

3.2.1 Получение хлорида алюминия и водорода

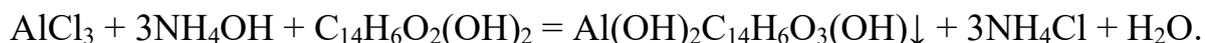
Алюминий, являясь крайне активным металлом ($\varphi = -1,67$ В), способен вытеснять водород из растворов соляной кислоты в ходе химической реакции, продуктами которой являются газообразный хлорид алюминия и водород:



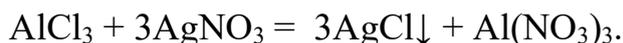
Помимо этого, из-за высокой активности на воздухе он быстро покрывается оксидной пленкой. В связи с этим для осуществления целевой химической реакции (Уравнение 3) необходимо учитывать дополнительную стадию – химическое растворение оксида алюминия с внешней поверхности образца раствором неорганической кислоты [68]. Химическая реакция на примере взаимодействия с соляной выглядит следующим образом:



В качестве объектов исследования использовали отходы алюминия в виде стружки. Массовое содержание Al в образцах, а также кинетику целевой реакции (Уравнение 3) изучали волюмометрическим методом, с помощью установки, представленной на Рисунке 4 [105]. Продукты реакции определяли по результатам качественных реакций. На ион алюминия - реакция с 0,1 % раствором ализарина и 5 % раствором гидроксида аммония, дающая ярко-красный осадок:



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



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

Навеску алюминиевых отходов массой 30 ± 2 мг помещали в колбу (1) с 100 см³ 10 % раствора соляной кислоты, закрепленную с помощью штатива в ультразвуковой ванне «ПСБ-Галс 8035-05» (2). Колба была присоединена к градуированной бюретке (3), заполненной водным раствором натрия хлористого. Изменения температуры регистрировали с помощью монитора на ультразвуковой ванне (2). Дальнейшие процедуры проводили аналогично щелочной методике (Глава 3.1.1).

3.2.2 Физико-химические особенности сонохимического процесса

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 10 представлены кинетические кривые при различных температурах.

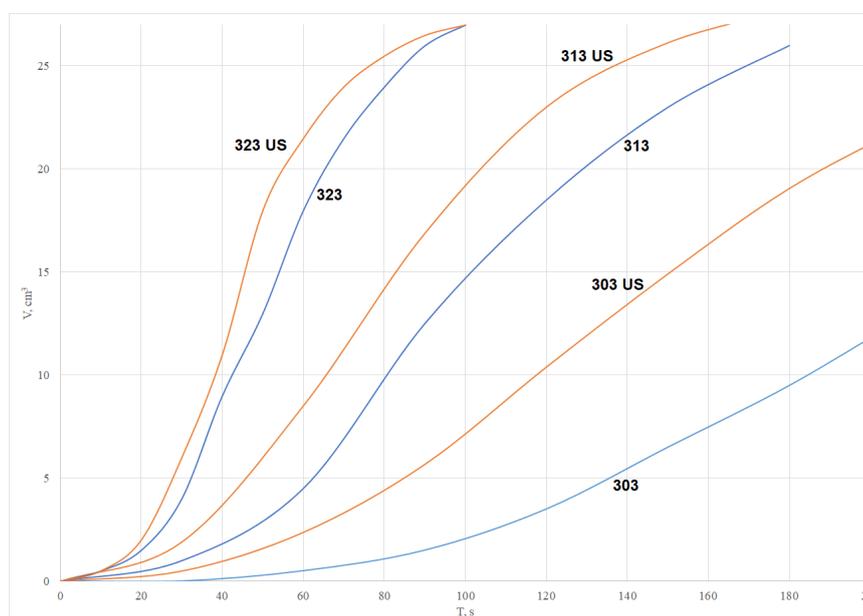


Рисунок 10. Кинетические кривые кислотной методики

Согласно полученным зависимостям кислотную переработку алюминиевых отходов 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.

Эффективная энергия активации процесса, рассчитанная по уравнению Аррениуса (Уравнение 2), составила $66,1 \pm 1$ кДж/моль.

Данное значение энергии активации, а также дробное значение температурного коэффициента, находящегося между границами 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 [106].

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) 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 реакционной смеси, 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.

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

Таблица 2. Экспериментальные данные

Характеристика	Без УЗ	С УЗ	Изменения, %
Константа скорости при 303 К, с ⁻¹	0.068±0.003	0.129±0.006	90
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

3.2.3 Схема процесса

Возможная физико-химическая схема 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).

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 приводит к высвобождению потоков жидкости, в которых температура может достигать 5000 К, а давление до 1000 атм, ударяющих по поверхности образца, что приводит к точечной эрозии пассивирующей лом оксидной оболочки. В следствии этого появляются новые реакционные участки на поверхности алюминия 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 алюминия уменьшается, что приводит к снижению скорости выделения водорода.

3.2.4 Перевод хлорида алюминия в ортофосфатную форму

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 (Уравнение 3), а также образованная в ходе реакции осадения (Уравнение 4), 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:

В ходе чего был получен гель, содержащий в 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.

3.2.5 Анализ полученных продуктов

Согласно кислотной методике, 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 12). В дальнейшем его можно перевести в ортофосфат алюминия (Рисунок 13) с размерами частиц от 0,7 до 50 мкм. Рентгенограммы полученного шестиводного хлорида алюминия и ортофосфата алюминия приведены на Рисунке 11.

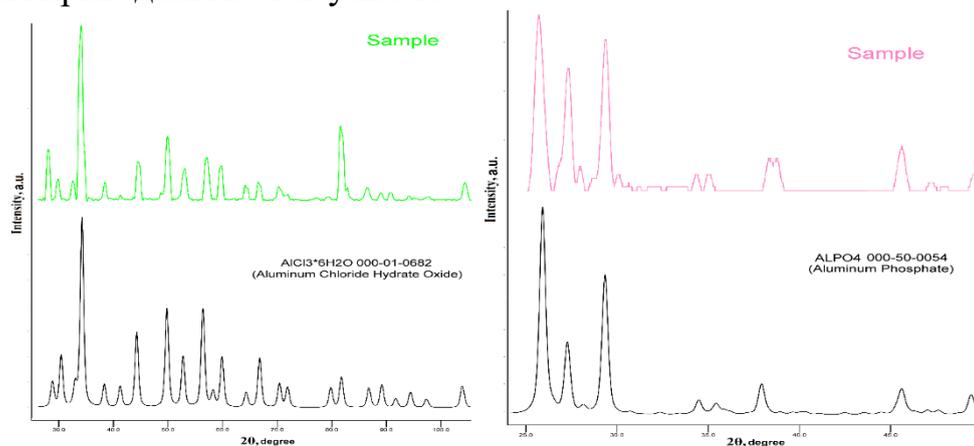


Рисунок 11. Рентгенограммы полученных образцов и стандартов из базы данных PDF-2: 1 - хлорида алюминия; 2 - фосфата алюминия.

После получения кристаллов хлорида алюминия, их прокаливание при температуре 450-500 °С в течении часа, позволяет получить мелкодисперсный оксид алюминия с размерами частиц от 1 до 70 мкм (Рисунок 14).

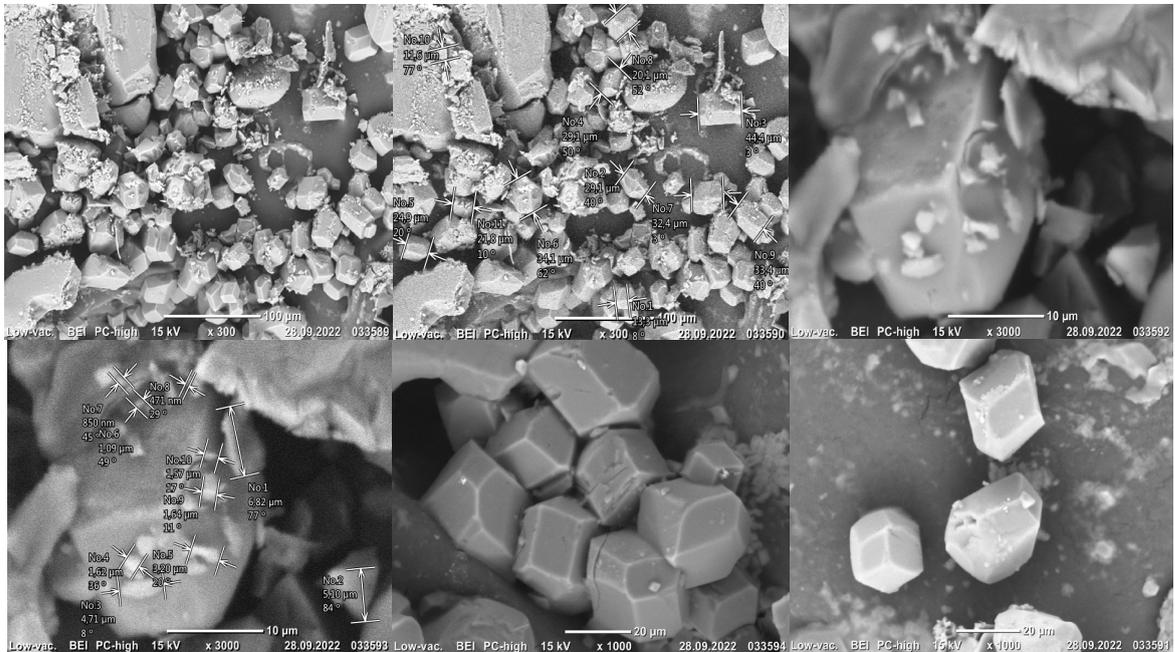


Рисунок 12. Микрофотографии частиц хлорида алюминия

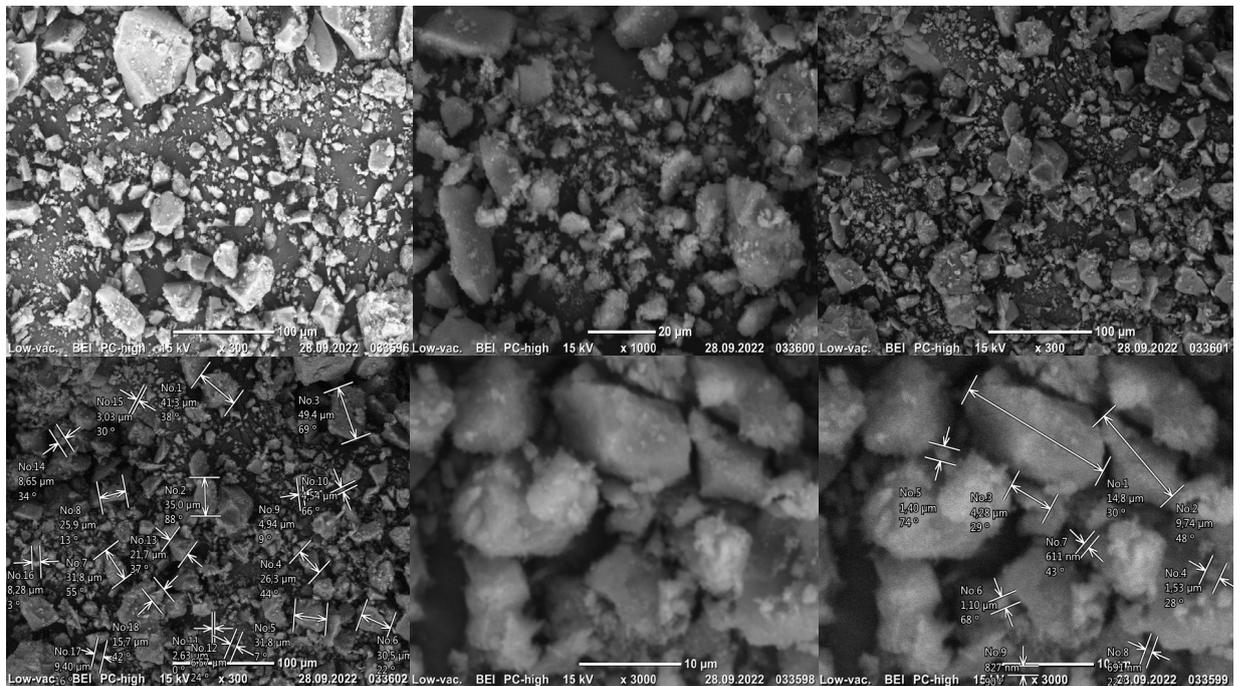


Рисунок 13. Микрофотографии частиц фосфата алюминия

3.3 Сравнение методик

На Рисунке 15 представлены кинетические кривые для целевых химических реакций 1 - щелочной (Уравнение 1) и 2 - кислотной (Уравнение 3) переработки при различных температурах без интенсификации ультразвуковым излучением.

Обе реакции обладают нулевым порядком и проводились в одинаковых условиях.

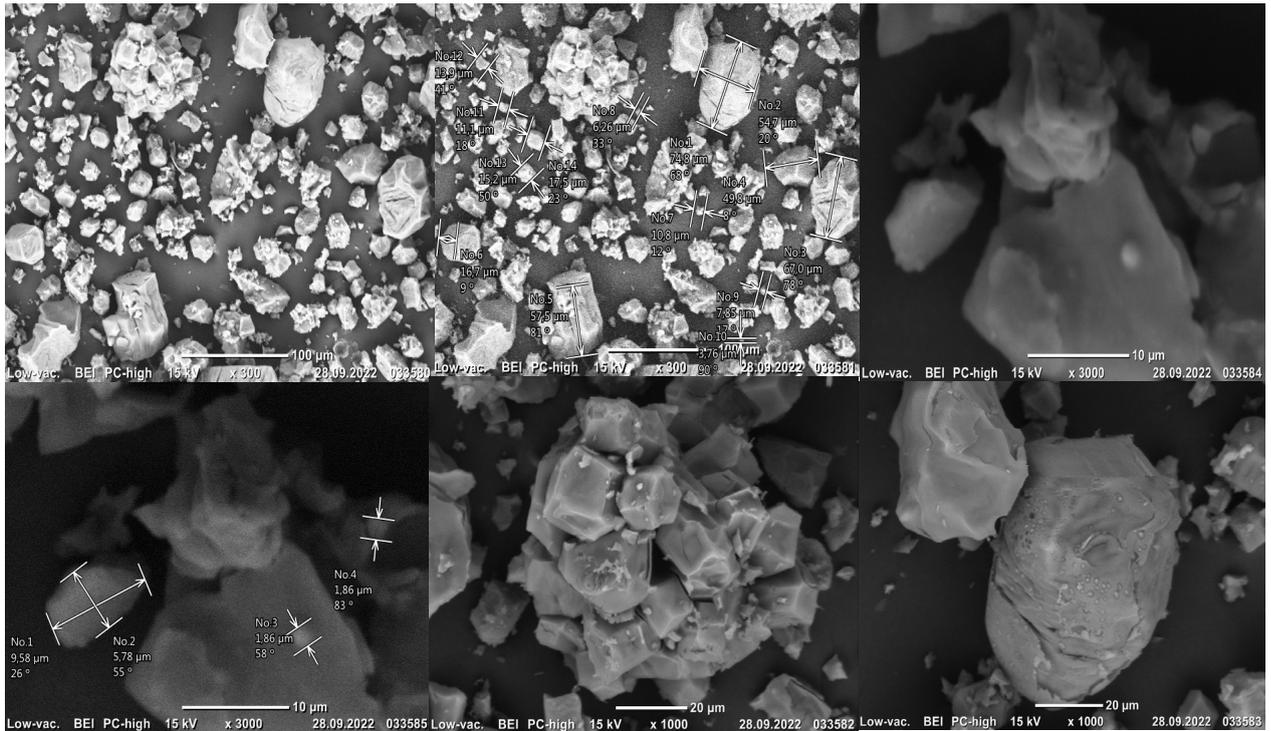


Рисунок 14. Микрофотографии частиц оксида алюминия

Согласно данным [105, 106], при 303 К скорость реакции (1) вначале (степень превращения $\sim 25\%$) 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

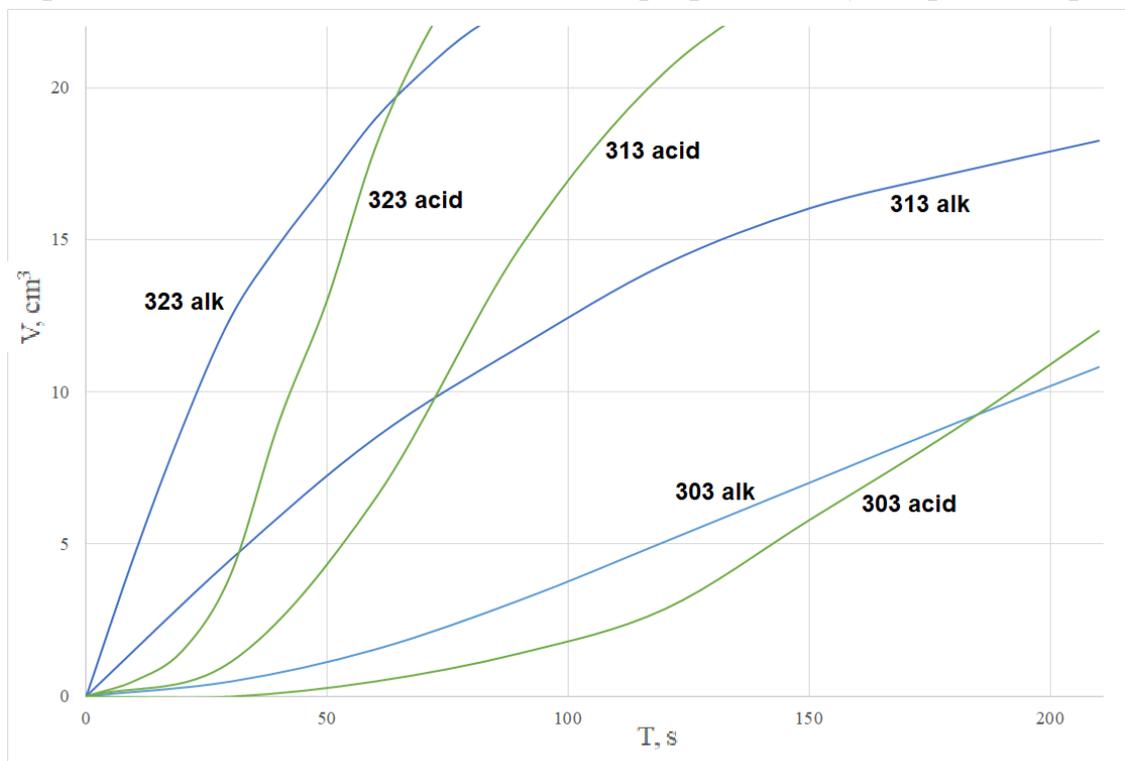


Рисунок 16. Кинетические кривые без УЗ

(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, оказывает его 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 [107].

Таблица 3. Экспериментальные данные

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 16 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 одинаковых условиях.

Согласно данным [5, 6], при 303 К скорость реакции (1) вначале (степень превращения ~20 %) процесса химической переработки несколько выше реакции (2), однако к окончанию процессов значение константы скорости реакции (2) становится выше на 51 %.

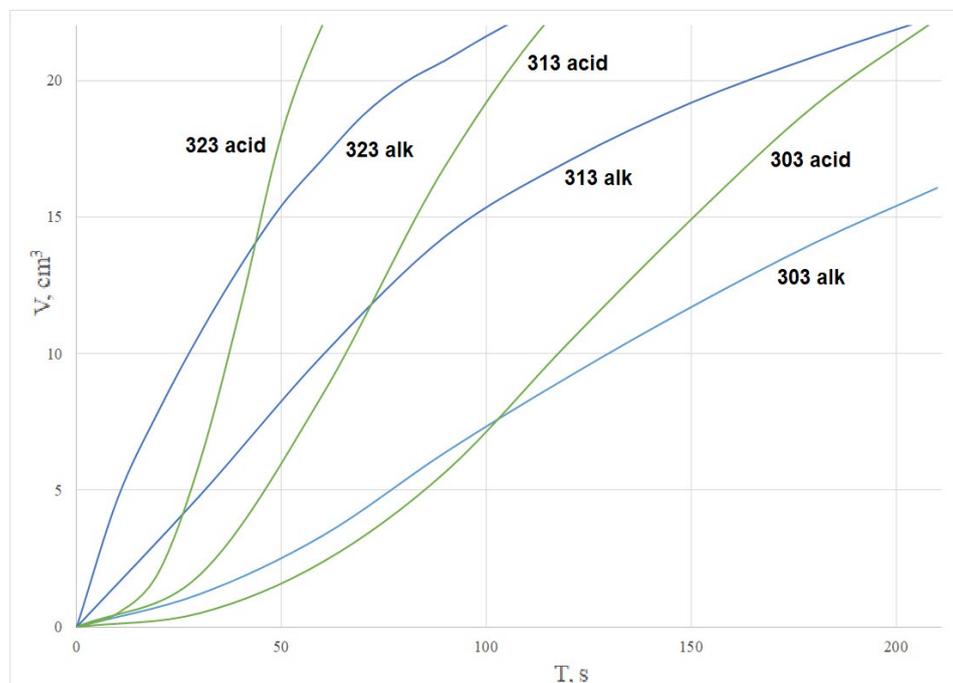


Рисунок 16. Кинетические кривые с УЗ

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 %.

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. Стоит отметить, что повышение температуры, хоть и оказывает интенсифицирующее воздействие на химические реакции обеих методик, оказывает его неравномерно.

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 16. Благодаря этому превалирование скорости реакции (2) при 303 К начиналось после степени превращения 20 % вместо 25 %; при 323 К после степени превращения 40 % вместо 33 %; при 323 К после степени превращения 50 % вместо 67 %. Увеличение продолжительности превалирования 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.

Таблица 4. Экспериментальные данные

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

По уравнению Вант-Гоффа (Уравнение 5) рассчитывали температурные коэффициенты для данного диапазона температур:

$$K_{T_2} = K_{T_1} * \gamma_{10}^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad (5)$$

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

Преобразованное уравнение (Уравнение 6) позволяет рассчитать температурный коэффициент химической реакции:

$$\gamma = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}}. \quad (6)$$

Температурный коэффициент в данном диапазоне температур составил 1,7 для реакции (1), для реакции (2) 2,25.

Эффективная энергия активации процесса, рассчитанная по уравнению Аррениуса (Уравнение 2) для реакции (1) составила $43,3 \pm 1$ кДж/моль, для реакции (2) $66,1 \pm 1$ кДж/моль.

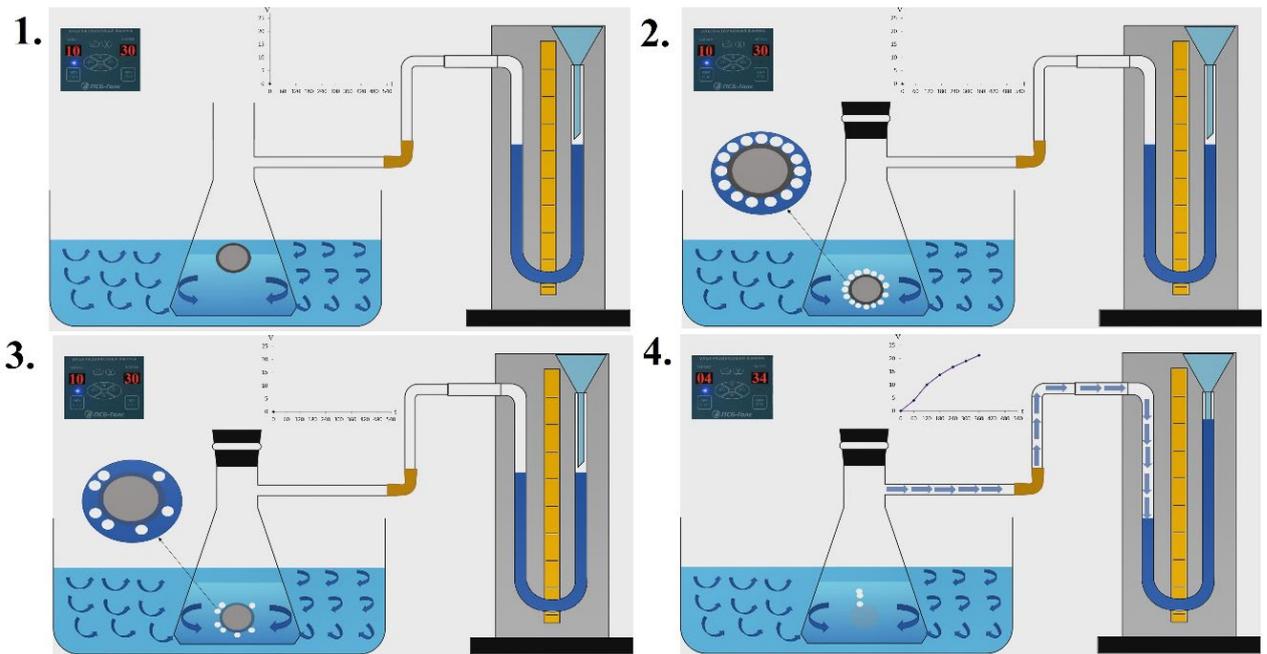


Рисунок 17. Схема протекания сонохимического процесса

Данные значения энергий активации, а также дробные значения температурного коэффициента, находящегося между границами значений диффузионной и кинетической области: $1,2 < 1,7$; $2,25 < 3-4$, показывают, что реакции протекают 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 [102]. Стоит отметить, что температурный коэффициент реакции (2) всё же несколько выше, поэтому влияние, оказанное температурой, будет больше. В свою очередь энергия активации у реакции (1) ниже, что несколько снижает требования к условиям её проведения относительно реакции (2). Сонохимические процессы, представленные на Рисунке 17, в рассматриваемых методиках обладают схожим механизмом, подробно описанным в [105, 106].

3.4 Методика кислотной переработки железных и медных отходов

Ввиду невозможности переработки медных и железных отходов с помощью разбавленных растворов кислот или щелочей в данной методике для этой цели использовалась концентрированная азотная кислота. Поскольку газообразный продукт тут не водород, а диоксид азота, который активно поглощается водой с образованием смеси азотной и азотистой кислот, то изучить кинетику данных процессов с помощью волюмометрии не представлялось возможным.

Азотная кислота (HNO_3) – сильная одноосновная кислота ($\text{Рк}_a = -1,64$). Концентрированная HNO_3 взаимодействует:

а) с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, на примере железа:



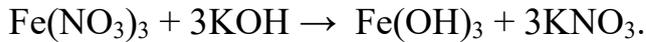
б) с металлами, стоящими правее водорода, такими как медь:



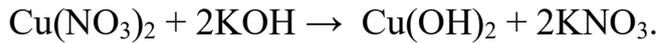
В качестве объектов исследования использовали железные и медные отходы микроэлектроники в виде стружек, проволок и ржавых пластинок длиной не более 3 см и толщиной не более 5 мм.

В колбу (1) помещали навеску железных отходов (2) массой $5 \text{ г} \pm 10 \text{ мг}$ с 50 см^3 65 % раствора азотной кислоты. Выделяющийся в ходе химических реакции диоксид азота собирали в отдельной ёмкости (3) (Рисунок 18). Полученный раствор трижды пропускали через фильтр «Синяя лента», в ходе чего происходило очищение от примесей, находящихся в металлических отходах. Аналогичную процедуру проводили отдельно и с медными отходами.

К полученному раствору нитрата железа (III) добавляли концентрированный раствор гидроксида калия до получения коричневой суспензии гидроксида железа:



Полученную суспензию промывали горячей водой на фильтре для удаления нитрата калия. Аналогичную процедуру проводили и с нитратом меди:



Полученные гидроксиды отдельно друг от друга прокаливались при температуре 450–500 °С в течение часа. В итоге получались оксиды железа (III) и меди (II):

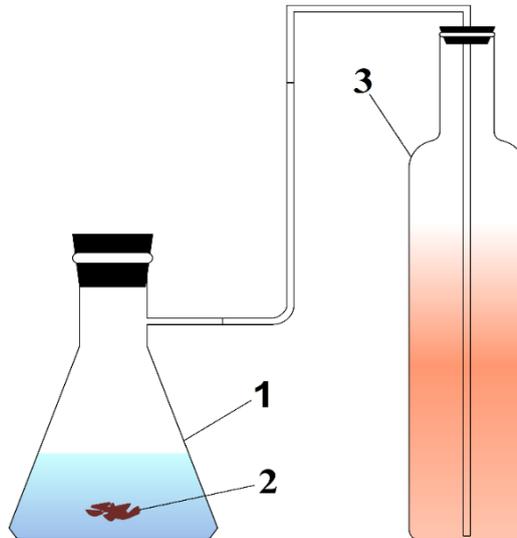
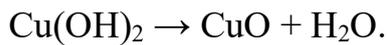
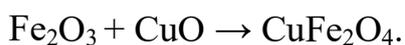


Рисунок 18. Лабораторная установка:
1 – плоскодонная колба, наполненная азотной кислотой; 2 – образец металлического отхода; 3 – ёмкость для сбора диоксида азота.

Затем полученные оксиды смешивались в мольных соотношениях 1:1 и спекались при температуре 900 °С в течение двух часов для получения феррита меди:



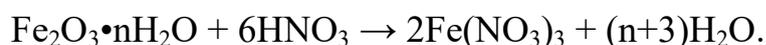
В качестве основного оборудования использовались: рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М), электронномикроскопический анализ (JEOL JSM 6000) с увеличением от 300 до 3000. Магнитные свойства полученного феррита изучали с помощью СКВИД (SQUID, Superconducting Quantum Interference Device –

сверхпроводящий квантовый интерферометр) магнитометра на базе Федерального Исследовательского Центра проблем химической физики и медицинской химии Российской Академии Наук.

3.4.1 Получение нитрата железа (III)

Поскольку железосодержащие отходы, помимо железа, имеют в своём составе различные продукты ржавления железа общего вида $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, углерод в стальных изделиях, а также разнообразные загрязнители в виде пыли, грязи и масел, приобретенные на бывших местах эксплуатации, классическая переработка лома в виде переплавки в данном случае не подходит, данную проблему успешно решает химическая переработка металлов [1–3].

С помощью концентрированной азотной кислоты растворялись различные железосодержащие отходы в виде стружек, проволок и ржавых пластинок. При этом ржавчина растворялась азотной кислотой согласно уравнению:



Таким образом, 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 с раствором щелочи для нейтрализации, в промышленности из него, при наличии кислорода, возможно получение азотной кислоты, таким образом исключается загрязнение окружающей среды и повышается ресурсоэффективность методики.

3.4.2 Перевод нитрата железа (III) в оксидную форму

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 20).

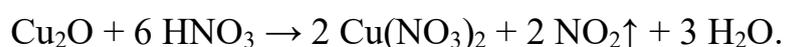
Путём глубокой переработки порошок оксида железа (III) Fe_2O_3 применяется в электротехнике в составе высоковольтных резисторов для

заземления нейтрали сетей, ионно-литиевых аккумуляторов, в качестве носителя аналоговой и цифровой информации. В радиотехнической отрасли в составе низковольтных резисторов, высокочастотных дросселей, малогабаритных импульсных трансформаторов. В химической промышленности в составе катализатора при производстве аммиака, а также катализатора дегидрирования при синтезе диеновых мономеров, а также в качестве катализированного карамельного топлива. В нефтехимической промышленности в качестве минеральных красок, белил, эмалей и грунтов. Используется как компонент керамики и цветных цементов, пигмент-краситель дорожного покрытия, цемента и тротуарной плитки, в термитной сварке стальных конструкций, полирующее средство для стали и стекла.

3.4.3 Получение нитрата меди (II)

Учитывая, что 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, классическая переработка медных отходов переплавкой в данном случае не подходит, данную проблему способна решить её химическая переработка.

С помощью концентрированной азотной кислоты растворялись различные медьсодержащие отходы в виде стружек, проволок и небольших пластинок. При этом оксидная плёнка растворялась азотной кислотой согласно уравнению:



Таким образом, после окончания химических превращений образовывался раствор нитрата меди, примеси оседали на дне колбы, для очистки от них раствор трижды отфильтровывали. Выделяющийся в ходе реакции диоксид азота собирался в отдельную ёмкость с раствором щелочи для нейтрализации, в промышленности из него, при наличии кислорода, возможно получение азотной кислоты, таким образом исключается загрязнение окружающей среды и повышается ресурсоэффективность методики.

3.4.4 Перевод нитрата меди (II) в оксидную форму

К полученному раствору нитрата меди добавляли свежеприготовленный концентрированный раствор гидроксида калия до получения гидроксида меди. Полученный осадок отфильтровывали, затем оставляли на ночь под вытяжкой для удаления оставшейся влаги. Перед тем как перевести гидроксид меди в оксидную форму высушенный осадок гомогенизировали в ступе. Состав полученного оксида меди исследовали с помощью рентгенофазового анализа (Рисунок 19).

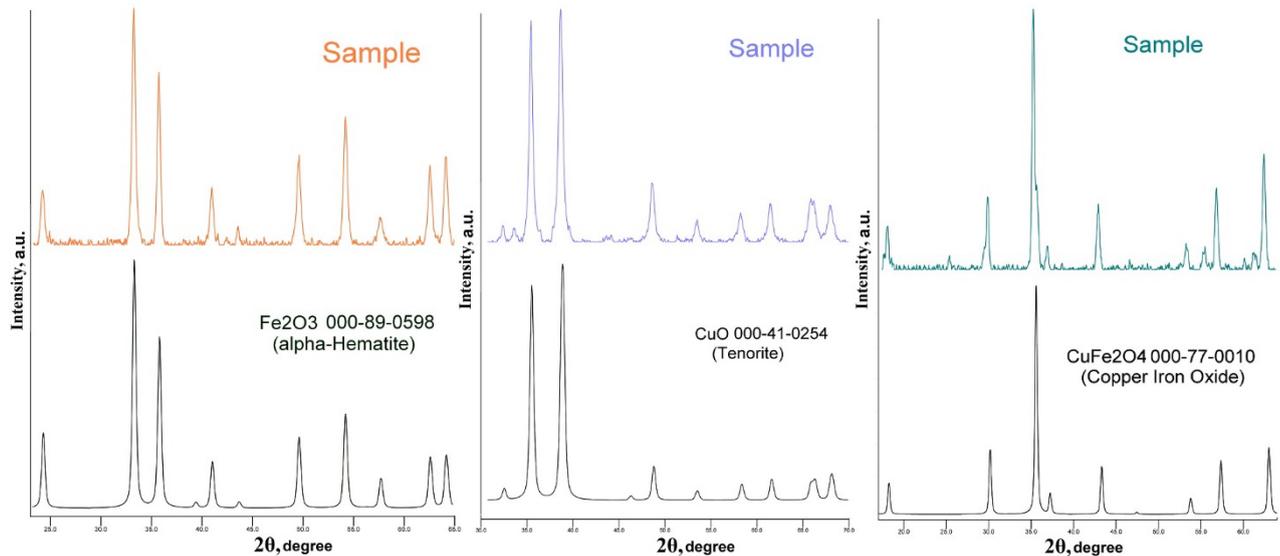


Рисунок 19. Рентгенограммы полученных образцов и стандартов из базы данных PDF-2: 1 - оксида железа (III); 2 - оксида меди (II); 3 – феррита меди.

Оксид меди (II) находит применение в производстве вискозы, люминофоров и сухих аккумуляторных элементов – в батареях с жидкостными элементами в качестве катода, с литием в качестве анода и диоксаланом, смешанным с перхлоратом лития, в качестве электролита. Кроме того, он находит применение в качестве полупроводника р-типа, поскольку имеет узкую запрещенную зону 1,2 эВ, используется при изготовлении фотоэлементов в солнечных панелях, а также является абразивом, используемым для полировки оптического оборудования. Оксид меди (II) применяется для производства растворов гидроксида купраммония, используемых для изготовления искусственного шелка. В лабораториях оксид меди (II) применяют для обнаружения восстановительных свойств веществ, добавляется в комбикорма животных.

3.4.5 Получение феррита меди

Несмотря на то, что оксид железа (III) и оксид меди (II) сами по себе крайне востребованы в микроэлектронике, представляется возможным изготовление из их смеси очень перспективного, в наше время, материала – феррита меди (Рисунок 20).



Рисунок 20. Схема получения феррита меди из металлических отходов

Полученные оксиды железа и меди смешивались в мольных соотношениях 1:1, после чего прокаливались при температуре 900 °С в течение 2 часов. Состав полученного на выходе феррита меди изучали с помощью РФА (Рисунок 19). Далее полученный порошок спрессовывали при давлении 90–100 МПа, в ходе чего формовались, а затем подвергались обжигу при температуре 500 °С образцы прямоугольной формы площадью 2,5 см².

Ферриты – это сочетание оксида железа с другими металлами. Их молекулярная формула $MeFe_2O_4$. Данные материалы способны намагнититься до насыщения и даже перемагнититься в слабом поле. Занимая промежуточное положение между металлами и диэлектриками, ферриты начинают лучше проводить ток при нагреве. Работая в режиме полупроводников, ферриты обеспечивают меньшие потери энергии, поскольку в веществах группы почти не образуются вихревые токи. Материал выступает в роли экрана, отражая внешнее магнитное поле и задерживая то, что исходит от кабелей. Это обеспечивает стабильную работу техники, исключая искажение сигнала. Цилиндры на

компьютерных кабелях исключают влияние помех на сигнал, именно поэтому звук получается чистым.

Большое распространение имеют трансформаторы на феррите. Кольца из сплава окиси железа с окисями других металлов служат в них сердечником. Деталь в несколько тысяч раз повышает индукцию магнитного поля. В итоге устройство передает большую мощность, чем могло бы делать это с сердечником не из феррита. Кольцевые сердечники из феррита встречаются не только в трансформаторах, но и в другой электронике. Детали бывают литыми и составными. Последние кольца – соединение двух половинок. На них проще наматывать проволоку. Зазор между половинками стараются сделать как можно меньше, иначе теряется эффективность детали. Применяют феррит и в строительной сфере – в составе цементита. Феррит в нем, как правило, – соединение оксидов железа и меди.

3.4.6 Анализ полученных продуктов

Размер частиц оксида железа (III) составил от 0,5 до 80 μm (Рисунок 21), оксида меди (II) от 0,4 до 40 μm (Рисунок 22), феррита меди от 0,45 до 45 μm (Рисунок 23). При изучении магнитных свойств полученных образцов феррита меди (Рисунок 24) было установлено, что они обладают магнитной моментом 35 emu/g при температуре 300 К в полях от 0,1 Т (Рисунок 25), сопоставимые величины были получены для различных ферритов в исследованиях [28, 29].

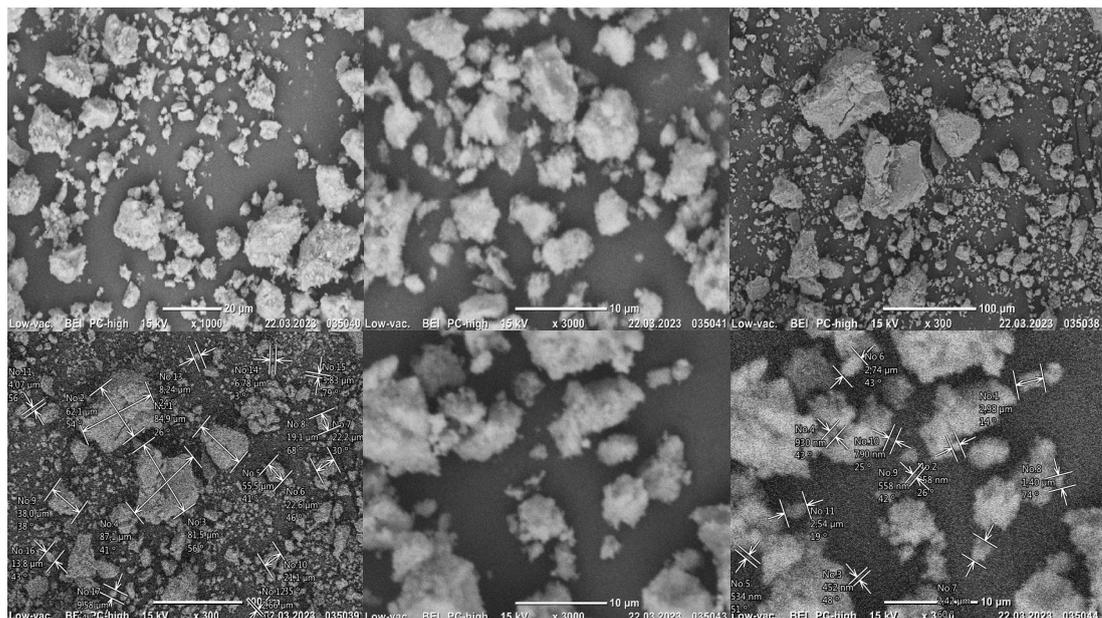


Рисунок 21. Микрофотографии частиц оксида железа (III)

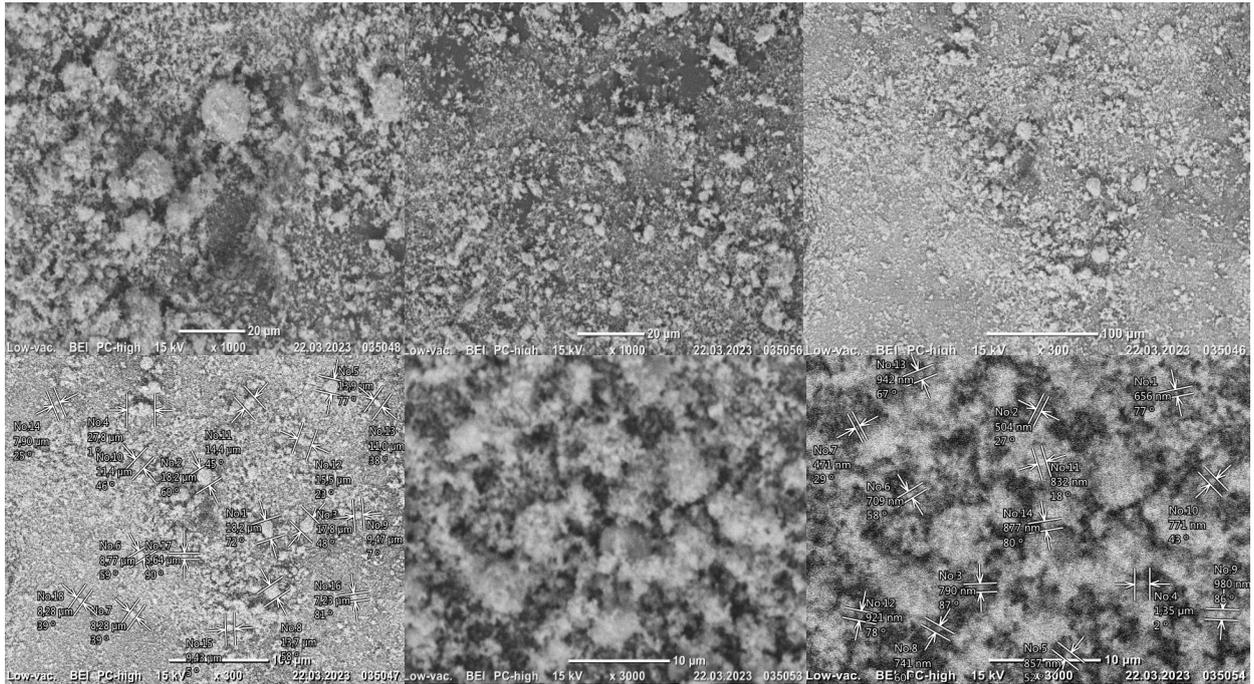


Рисунок 22. Микрофотографии частиц оксида меди (II)

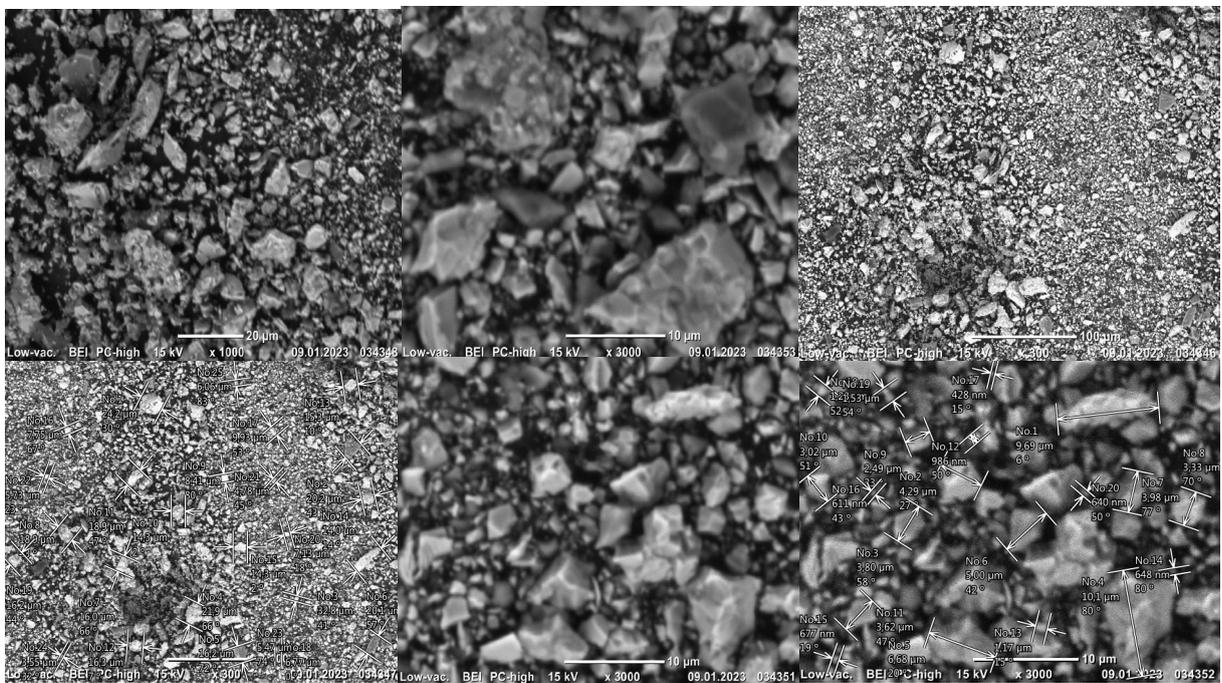


Рисунок 23. Микрофотографии частиц феррита меди



Рисунок 24. Материалы, изготовленные из феррита меди:
а) Сформованные образцы; б) Магнитный порошок.; в) Магнитная жидкость.

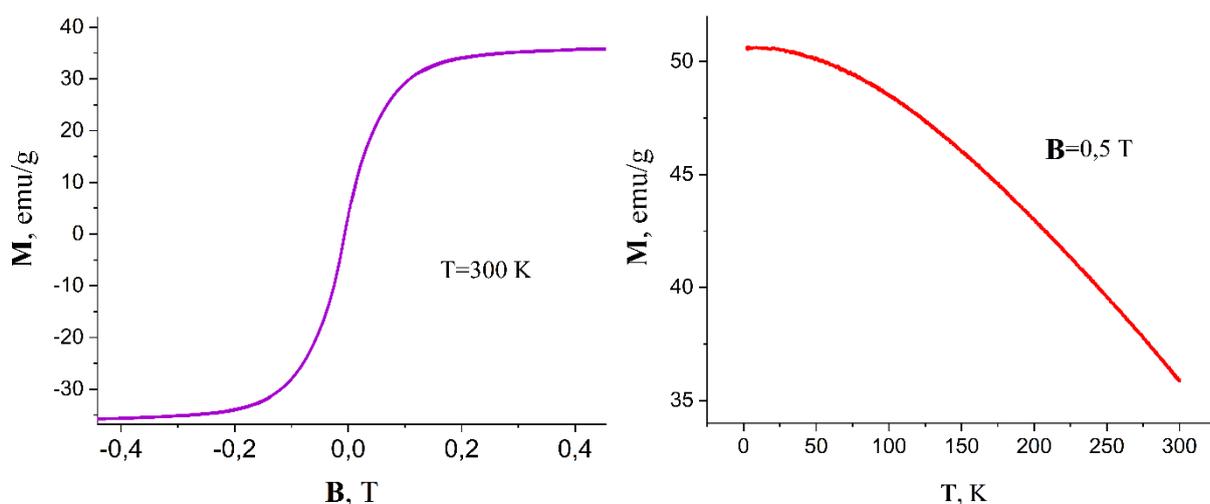


Рисунок 25. а) Зависимость магнитного момента феррита меди от величины индукции магнитного поля; б) Зависимость магнитного момента феррита меди от температуры

3.3.5 Выводы по третьей главе

1. В ходе разработки методики щелочной утилизации алюминиевых отходов были изучены физико-химические особенности процесса, было установлено, что при небольшом нагреве (10–20 градусов относительно комнатной температуры) ультразвук способен увеличивать скорость химической переработки алюминиевых отходов на 25–44 %, при этом снижая индукционный период вдвое. Реакция протекает в течение нескольких минут. Предложен механизм, согласно которому интенсифицирующее воздействие ультразвука объясняется сонохимической кавитацией, перемешиванием реакционной среды, небольшим повышением рН и температуры. Кроме того, с полученными результатами хорошо согласуются расчетные величины температурного коэффициента и энергии активации, согласно которым данная кинетическая область является переходной. Для нее характерны соизмеримые скорости химической реакции и диффузии, поэтому и интенсифицирующие воздействия для диффузионной и кинетической сред способны в значительной степени ускорять данный химический процесс.

На основании полученных результатов была предложена методика для химической утилизации алюминиевых отходов, которая включает в себя химическую реакцию между водным 5% раствором щелочи и алюминиевой стружкой в ультразвуковом поле, продуктами которой являются чистый водород и гидроксид алюминия.

2. В ходе разработки методики кислотной утилизации алюминиевых отходов были изучены физико-химические особенности процесса растворения алюминиевого лома в кислотной среде при воздействии ультразвука. Установлено, что при небольшом нагреве (10 градусов относительно комнатной температуры) ультразвук способен увеличивать скорость химической утилизации алюминиевых отходов до 90 %, при этом снижая индукционный период вдвое. Реакция протекает в течение нескольких минут. Предложен механизм, согласно которому интенсифицирующее воздействие ультразвука объясняется сонохимической кавитацией пузырьков воздуха на поверхности частиц лома, перемешиванием реакционной среды и повышением температуры. Полученные результаты хорошо согласуются с расчетными величинами температурного коэффициента и энергии активации, согласно которым данная кинетическая область является переходной. Для неё характерны соизмеримые скорости химической реакции и диффузии, поэтому и интенсифицирующие воздействия для диффузионной и кинетической сред способны в значительной степени ускорять данный химический процесс.

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 переведён в ортофосфат или оксид алюминия.

3. Несмотря на длительный индукционный период, константа скорости кислотной переработки алюминиевых отходов оказалась в 2 раза выше, чем у щелочной при температурах 313–323 К. Ультразвуковое излучение на эту характеристику существенно не влияло, хотя и снижало индукционный период в 2 раза. Механизмы протекающих сонохимических процессов в данных методиках оказались между собой очень схожими, принципиальных различий не наблюдалось.

Продукты реакций, получаемые по щелочной методике, а именно водород, гидроксид и оксид алюминия, крайне востребованы в энергетике, медицине и силикатной промышленности. Хлорид и фосфат алюминия – продукты кислотной

переработки алюминиевых отходов – широко используются в деревообрабатывающей промышленности, бытовой химии, высокотемпературной керамике и фармацевтической отрасли. Таким образом, выбор конкретной методики будет определяться нуждами потребителя в той или иной отрасли промышленности.

4. Из железосодержащих отходов микроэлектроники был получен мелкодисперсный оксид железа (III) с размерами частиц от 0,5 до 80 μm , который находит применение в электротехнике в составе высоковольтных резисторов для заземления нейтрали сетей, ионно-литиевых аккумуляторов в качестве носителя аналоговой и цифровой информации. В радиотехнической отрасли в составе низковольтных резисторов, высокочастотных дросселей, малогабаритных импульсных трансформаторов.

Из медьсодержащих отходов был получен мелкодисперсный оксид меди (II) с размерами частиц от 0,4 до 40 μm , который находит применение в производстве люминофоров и сухих аккумуляторных элементов – в батареях с жидкостными элементами в качестве катода, с литием в качестве анода и диоксидом, смешанным с перхлоратом лития, в качестве электролита. Кроме того, он находит применение в качестве полупроводника p-типа, поскольку имеет узкую запрещенную зону 1,2 эВ, используется при изготовлении фотоэлементов в солнечных панелях.

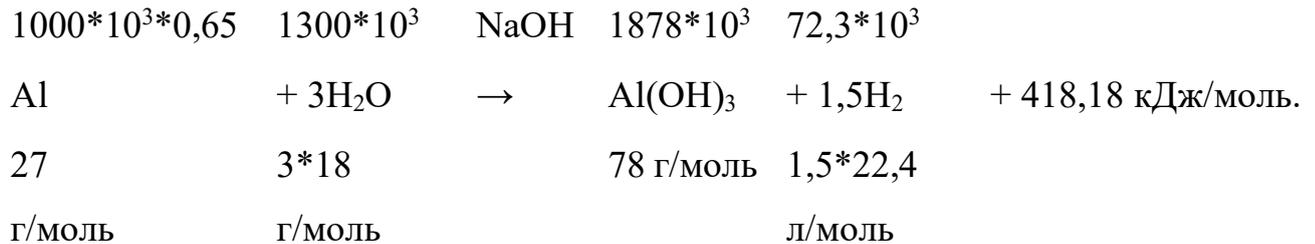
Затем из полученных оксидов спеканием был синтезирован феррит меди с размерами частиц от 0,45 до 45 μm , магнитным моментом 35 emu/g , при температуре 300 К в полях от 0,1 Т. Кольца из такого сплава служат в трансформаторах сердечником. Деталь в несколько тысяч раз повышает индукцию магнитного поля. В итоге устройство передает большую мощность, чем могло бы делать это с сердечником не из феррита. Кольцевые сердечники из феррита встречаются не только в трансформаторах, но и в другой электронике.

ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОЦЕССА

4.1 Получение гидроксида алюминия

4.1.1 Материальный баланс

Дальнейшие расчеты будут произведены исходя из 1 тонны алюминиевых отходов.



Тепловой эффект реакции, соответствующий отрицательному значению энтальпии равен:

$$Q = -dH = -(-1275,7 - 0 + 3 \cdot 285,84 + 0) = + 418,18 \text{ кДж/моль.}$$

Количество молей алюминия в образце, учитывая его среднее содержание $w = 0.65$:

$$n(\text{Al}) = \frac{1000000 \cdot 0,65}{27} = 24074,1 \text{ моль.}$$

Тогда минимальное количество необходимой воды равно:

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\min} = 24074,1 \cdot 3 \cdot 18 = 1300000 \text{ г} = 1,3 \text{ т.}$$

Вода необходима в избытке, поэтому количество воды примем за 9 т.

Тогда для приготовления рабочего 10% раствора щелочи (избыток нужен для растворения гидроксида алюминия и отделение его от грязевого осадка) нужна 1 т NaOH.

Масса образовавшегося в ходе реакции гидроксида алюминия равна:

$$m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 24074,1 \cdot 78 = 1877777,8 \text{ г} = 1,878 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции водорода равна:

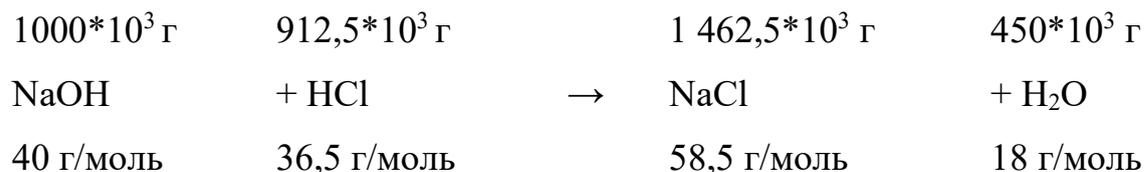
$$m(\text{H}_2) = 24074,1 \cdot 1,5 \cdot 2 = 72222,22 \text{ г} = 0,072 \text{ т.}$$

Объём образовавшегося в ходе реакции водорода равен:

$$V(\text{H}_2) = 24074,1 \cdot 1,5 \cdot 22,4 = 808888,89 \text{ л} = 808,9 \text{ м}^3.$$

После фильтрования раствора и удаления примесей необходимо нейтрализовать щелочь кислотой для того, чтобы гидроксид алюминия выпал в

осадок.



Масса необходимой соляной кислоты, учитывая среднюю концентрацию (35%) равна:

$$m(\text{HCl}) = \frac{1000000 \cdot 36,5}{40 \cdot 0,35} = 2607142,857 \text{ г} = 2,607 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции хлорида натрия равна:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{1000000 \cdot 58,5}{40} = 1462500 \text{ г} = 1,463 \text{ т.}$$

Масса образовавшейся в ходе реакции воды равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000000 \cdot 18}{40} = 450000 \text{ г} = 0,450 \text{ т.}$$

Поскольку хлорид натрия также может выпадать в осадок вместе с гидроксидом алюминия, то итоговый осадок на фильтре нужно трижды промыть горячей водой, итого + 3 т. воды. Материальный баланс приведен в Таблице 5.

Таблица 5. Материальный баланс

Реагент	На входе, т.	На выходе, т.
Алюминиевый отход:	1,000	-
Алюминий	0,650	-
Примеси	0,350	0,350
Натрия гидроокись	1,000	-
Вода для химической реакции	1,300	-
Избыток воды	7,700	7,700
Гидроксид алюминия	-	1,877
Водород	-	0,073
Соляная кислота:	2,607	-
Хлороводород	0,913	-
Вода	1,694	1,694
Хлорид натрия	-	1,463
Вода, образовавшаяся в ходе нейтрализации	-	0,450
Вода для промывания	3,000	3,000
Итого	16,607	16,607

Минимальный объем химического реактора 15 м^3 , фильтровального аппарата 25 м^3 .

4.1.2 Тепловой баланс

Ранее был рассчитан тепловой эффект реакции: + 418,18 кДж/моль.

Количество молей алюминия: 24074,1 моль.

Тогда суммарный тепловой эффект равен:

$$Q_{\text{реакции}} = Q \cdot n = 418180 \cdot 24074,1 = 10\,067\,307\,138 \text{ Дж} = + 10,067 \text{ ГДж}.$$

Поскольку тепло, а также водород выделяются в большом количестве, утилизацию алюминиевых отходов необходимо проводить небольшими порциями. Химическая реакция должна проводиться в термостойком, стойком к щелочной среде химическом реакторе, снабженном внутренними змеевиками для отвода тепла, которое можно использовать для других потребностей на производстве. Кроме того, химический реактор должен обладать отверстием сверху для отвода водорода. Температура внутри реактора не должна превышать температуру кипения воды. Подавать воду в реактор нужно охлажденной до + 5 градусов.

Максимальная температура нагрева до + 65 градусов, тогда тепла для этого нужно:

$$Q_{\text{н}} = C_p \cdot m \cdot T = 4200 \cdot 10000 \cdot 60 = 2,52 \text{ ГДж}.$$

Тогда максимальная загрузка:

$$N = Q_{\text{н}} / Q_{\text{реакции}} \cdot 1000 \text{ кг} = 2,52 / 10,067 \cdot 1000 = 250 \text{ кг}.$$

Затем гидроксид алюминия можно прокалить до оксида:



Тогда масса оксида алюминия равна:

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 102 \cdot 1,877 / (78 \cdot 2) = 1,227 \text{ т}.$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1,877 - 1,227 = 0,65 \text{ т}.$$

4.1.3 Реагентные затраты

Реагентные затраты на производство переработки алюминиевых отходов:

1. Алюминиевый отход – 40 000 руб/т [108].
2. Натрия гидроокись Химпитекторг Групп- 150000 руб/т [109].
3. Дистиллированная вода Tillan 5000 руб/т [110].
4. Соляная кислота ЧДА (35-38 %) производства «ООО МК МАГНА» -

18500 руб/т [111].

Стоимость продуктов переработки:

1. Водород особой чистоты 99,999% 18 000 руб./шт (6м^3) = 33,5 млн руб/т [112].

2. Оксид алюминия 569000 руб/т [113].

4.1.4 Расчет производства

Стоимость и количество сырья представлены в Таблице 6.

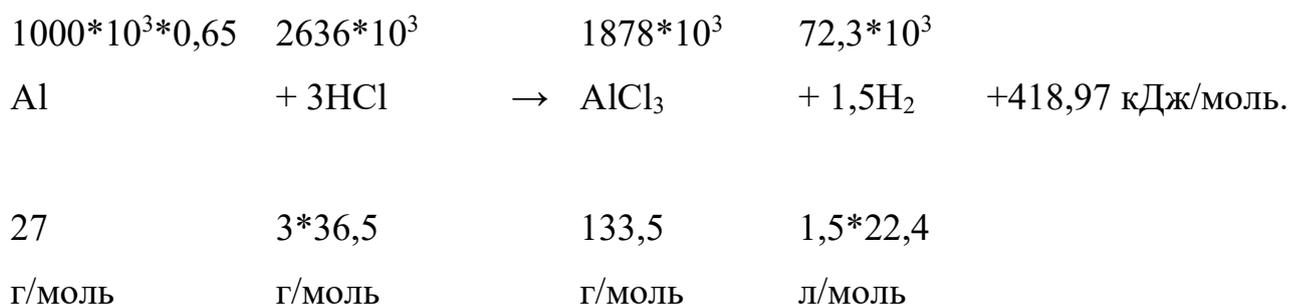
Таблица 6. Расчет производства

Реагент	Тонн	Расход, руб.	Приход, руб.
Алюминиевый отход	1,000	40 000	-
Натрия гидроксид	1,000	150 000	-
Вода дистиллированная	12,000	60 000	-
Соляная кислота	2,61	48 285	-
Оксид алюминия	1,227	-	698 163
Масса водорода	0,072	-	2 418 155
Итого	-	298 285	3 116 318
Прибыль		2 818 033	

4.2 Получение фосфата алюминия

4.2.1 Материальный баланс

Дальнейшие расчеты будут произведены исходя из 1 тонны алюминиевых отходов.



Тепловой эффект реакции, соответствующий отрицательному значению энтальпии равен:

$$Q = -dH = -(-697,4 - 0 + 3 \cdot 92,81 + 0) = +418,97 \text{ кДж/моль.}$$

Количество молей алюминия в образце, учитывая его среднее содержание $w = 0.65$:

$$n(\text{Al}) = \frac{1000000 * 0,65}{27} = 24074,1 \text{ моль.}$$

Тогда минимальное количество необходимой соляной кислоты равно:

$$m(\text{HCl})_{\min} = 24074,1 * 3 * 36,5 = 2\,636\,113,95 \text{ г} = 2,636 \text{ т.}$$

Соляная кислота необходима в избытке (для растворения хлорида алюминия и отделения его от грязевого осадка), поэтому её количество примем за 3,5 т.

Масса необходимой соляной кислоты, учитывая среднюю концентрацию (35%) равна:

$$m(\text{HCl}) = \frac{3,5}{0,35} = 10 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции хлорида алюминия равна:

$$m(\text{AlCl}_3) = 24074,1 * 133,5 = 3\,213\,892,35 \text{ г} = 3,214 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции водорода равна:

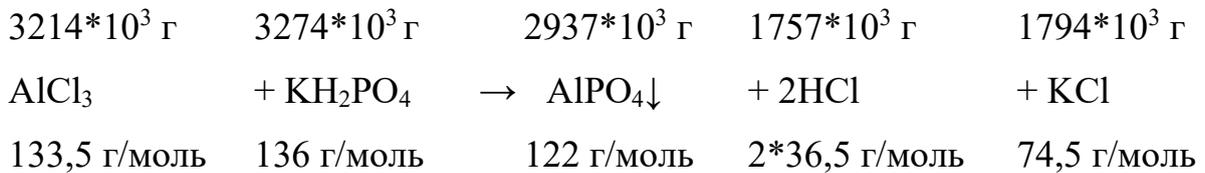
$$m(\text{H}_2) = 24074,1 * 1,5 * 2 = 72222,22 \text{ г} = 0,072 \text{ т.}$$

Объём образовавшегося в ходе реакции водорода равен:

$$V(\text{H}_2) = 24074,1 * 1,5 * 22,4 = 808888,89 \text{ л} = 808,9 \text{ м}^3.$$

Затем раствор фильтруется для удаления примесей.

После этого хлорид алюминия переводится в фосфатную форму:



Масса необходимого монозамещенного фосфата калия равна:

$$m(\text{КН}_2\text{РО}_4) = 24074,1 * 136 = 3\,274\,077,6 \text{ г} = 3,274 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции фосфата алюминия равна:

$$m(\text{AlPO}_4) = 24074,1 * 122 = 2\,937\,040,2 \text{ г} = 2,937 \text{ т.}$$

При этом масса трёхводного фосфата алюминия:

$$m(\text{AlPO}_4) = 24074,1 * 176 = 4\,237\,041,6 \text{ г} = 4,237 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции хлороводорода равна:

$$m(\text{HCl}) = 24074,1 * 2 * 36,5 = 1\,757\,409,3 \text{ г} = 1,757 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции хлорида калия равна:

$$m(\text{KCl}) = 24074,1 * 74,5 = 1\,793\,520,45 \text{ г} = 1,794 \text{ т.}$$

Суммарное количество избытка хлороводорода: $0,864 + 1,757 = 2,621$ т.

Необходимо нейтрализовать избыток кислоты щелочью для того, чтобы в дальнейшем фосфат алюминия мог выпасть в осадок. Материальный баланс приведён в Таблице 7.

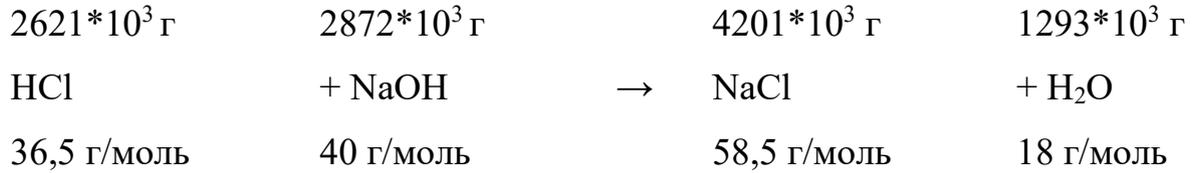


Таблица 7. Материальный баланс

Реагент	На входе, т.	На выходе, т.
Алюминиевый отход:	1,000	-
Алюминий	0,650	-
Примеси	0,350	0,350
Соляная кислота:	10,000	-
Хлороводород	3,500	-
Вода	6,500	6,500
Водород	-	0,072
Дигидрофосфат калия	3,274	-
Фосфат алюминия	-	2,937
Хлорид калия	-	1,794
Натрия гидроксид	2,872	-
Хлорид натрия	-	4,201
Вода, образовавшаяся в ходе нейтрализации	-	1,293
Вода для промывания	10,000	10,000
Итого	27,147	27,147

Масса необходимой щелочи равна:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{2621000 \cdot 40}{36,5} = 2\,872\,328,767 \text{ г} = 2,872 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции хлорида натрия равна:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{2621000 \cdot 58,5}{36,5} = 4\,200\,780,82 \text{ г} = 4,201 \text{ т.}$$

Масса образовавшейся в ходе реакции воды равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2621000 \cdot 18}{36,5} = 1\,292\,547,94 \text{ г} = 1,293 \text{ т.}$$

Поскольку хлориды натрия и калия также могут выпадать в осадок вместе с фосфатом алюминия, то итоговый осадок на фильтре нужно трижды промыть горячей водой, итого + 10 т. воды. Минимальный объем химического реактора 25

м³, фильтровального аппарата 40 м³.

4.2.2 Тепловой баланс

Ранее был рассчитан тепловой эффект реакции: + 418,97 кДж/моль.

Количество молей алюминия: 24074,1 моль.

Тогда суммарный тепловой эффект равен:

$$Q_{\text{реакции}} = Q \cdot n = 418970 \cdot 24074,1 = 10\,086\,325\,677 \text{ Дж} = + 10,086 \text{ ГДж}.$$

Поскольку тепло, а также водород выделяются в большом количестве, утилизацию алюминиевых отходов необходимо проводить небольшими порциями. Химическая реакция должна проводиться в термостойком, стойком к кислотной среде химическом реакторе, снабженном внутренними змеевиками для отвода тепла, которое можно использовать для других потребностей на производстве. Кроме того, химический реактор должен обладать отверстием сверху для отвода водорода. Температура внутри реактора не должна превышать температуру кипения воды.

Подавать воду в реактор нужно охлажденной до +5 градусов.

Максимальная температура нагрева до + 65 градусов, тогда тепла для этого нужно:

$$Q_{\text{н}} = C_p \cdot m \cdot T = 4200 \cdot 10000 \cdot 60 = 2,52 \text{ ГДж}.$$

Тогда максимальная загрузка:

$$N = Q_{\text{н}} / Q_{\text{реакции}} \cdot 1000 \text{ кг} = 2,52 / 10,086 \cdot 1000 = 250 \text{ кг}.$$

4.2.3 Реагентные затраты

Реагентные затраты на производство переработки алюминиевых отходов:

1. Алюминиевый отход – 40 000 руб/т [108].
2. Натрия гидроокись Химпитекторг Групп- 150000 руб/т [109].
3. Дистиллированная вода Tillan 5000 руб/т [110].
4. Соляная кислота ЧДА (35-38 %) производства «ООО МК МАГНА» - 18500 руб/т [111].
4. Калий фосфорнокислый однозамещенный Ч производства «ООО Профснаб» - 225000 руб/т [114].

Получаемые продукты:

1. Водород особой чистоты 99,999% 18 000 руб./шт (6м³) = 33,5 млн руб/т [112].

2. Алюминий фосфорнокислый 3-водный 350 000 руб/т [115].

4.2.4 Расчет производства

Стоимость и количество сырья представлены в Таблице 8.

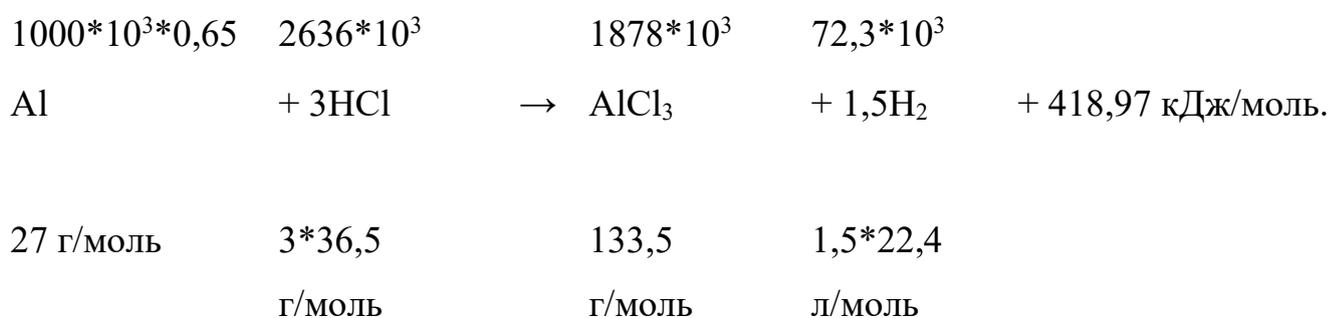
Таблица 8. Расчет производства

Реагент	Тонн	Расход, руб.	Приход, руб.
Алюминиевый отход	1,000	40 000	-
Соляная кислота	10,000	185 000	-
Дигидрофосфат калия	3,274	736 650	
Натрия гидроокись	2,872	430 800	-
Вода дистиллированная	10,000	50 000	-
Фосфат алюминия	4,237	-	1 482 950
Водород	0,072	-	2 418 155
Итого	-	1 442 450	3 901 105
Прибыль		2 458 655	

4.3 Получение шестиводного хлорида алюминия

4.3.1 Материальный баланс

Дальнейшие расчеты будут произведены исходя из 1 тонны алюминиевых отходов.



Тепловой эффект реакции, соответствующий отрицательному значению энтальпии равен:

$$Q = -dH = -(-697,4 - 0 + 3 \cdot 92,81 + 0) = +418,97 \text{ кДж/моль.}$$

Количество молей алюминия в образце, учитывая его среднее содержание $w = 0,65$:

$$n(\text{Al}) = \frac{1000000 \cdot 0,65}{27} = 24074,1 \text{ моль.}$$

Тогда минимальное количество необходимой соляной кислоты равно:

$$m(\text{HCl})_{100\%} = 24074,1 \cdot 3 \cdot 36,5 = 2\,636\,113,95 \text{ г} = 2,636 \text{ т.}$$

Масса необходимой соляной кислоты, учитывая среднюю концентрацию (35%) равна:

$$m(\text{HCl}) = \frac{2,636}{0,35} = 7,53 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции хлорида алюминия равна:

$$m(\text{AlCl}_3) = 24074,1 \cdot 133,5 = 3\,213\,892,35 \text{ г} = 3,214 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции водорода равна:

$$m(\text{H}_2) = 24074,1 \cdot 1,5 \cdot 2 = 72222,22 \text{ г} = 0,072 \text{ т.}$$

Объём образовавшегося в ходе реакции водорода равен:

$$V(\text{H}_2) = 24074,1 \cdot 1,5 \cdot 22,4 = 808888,89 \text{ л} = 808,9 \text{ м}^3.$$

Затем раствор фильтруется для удаления примесей.

После этого хлорид алюминия высаживается концентрированной соляной кислотой в виде кристаллогидрата:



Соляная кислота необходима в избытке, поскольку хлорид алюминия находится в растворе примерно 4,9 т воды, возьмем её избыток в 22,47 т.

Материальный баланс приведён в Таблице 9.

Таблица 9. Материальный баланс

Реагент	На входе, т.	На выходе, т.
Алюминиевый отход:	1,000	-
Алюминий	0,650	-
Примеси	0,350	0,350
Соляная кислота:	30,000	-
Хлороводород	10,500	7,864
Вода	19,500	16,900
Водород	-	0,072
Шестиводный хлорид алюминия	-	5,814
Итого	31,000	31,000

Масса образовавшегося в ходе реакции шестиводного хлорида алюминия равна:

$$m(\text{AlCl}_3) = 24074,1 \cdot 241,5 = 5\,813\,895,15 \text{ г} = 5,814 \text{ т.}$$

Масса поглощенной воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 24074,1 * 6 * 18 = 5\ 813\ 895,15 \text{ г} = 2,600 \text{ т.}$$

Минимальный объем химического реактора 40 м^3 , фильтровального аппарата 60 м^3 .

4.3.2 Тепловой баланс

Ранее был рассчитан тепловой эффект реакции: $+ 418,97 \text{ кДж/моль}$.

Количество молей алюминия: $24074,1 \text{ моль}$.

Тогда суммарный тепловой эффект равен:

$$Q_{\text{реакции}} = Q * n = 418970 * 24074,1 = 10\ 086\ 325\ 677 \text{ Дж} = + 10,086 \text{ ГДж.}$$

Поскольку тепло, а также водород выделяются в большом количестве, утилизацию алюминиевых отходов необходимо проводить небольшими порциями. Химическая реакция должна проводиться в термостойком, стойком к кислотной среде химическом реакторе, снабженном внутренними змеевиками для отвода тепла, которое можно использовать для других потребностей на производстве. Кроме того, химический реактор должен обладать отверстием сверху для отвода водорода. Температура внутри реактора не должна превышать температуру кипения воды.

Подавать воду в реактор нужно охлажденной до $+5$ градусов.

Максимальная температура нагрева до $+ 65$ градусов, тогда тепла для этого нужно:

$$Q_{\text{н}} = C_p * m * T = 4200 * 10000 * 60 = 2,52 \text{ ГДж.}$$

Тогда максимальная загрузка:

$$N = Q_{\text{н}} / Q_{\text{реакции}} * 1000 \text{ кг} = 2,52 / 10,086 * 1000 = 250 \text{ кг.}$$

4.3.3 Реагентные затраты

Реагентные затраты на производство переработки алюминиевых отходов:

1. Алюминиевый отход – $40\ 000 \text{ руб/т}$ [108].
3. Дистиллированная вода Tillan $5\ 000 \text{ руб/т}$ [110].
5. Соляная кислота ЧДА (35-38 %) производства «ООО МК МАГНА» - $18\ 500 \text{ руб/т}$ [111].

Стоимость продуктов:

1. Водород особой чистоты 99,999% 18 000 руб./шт (6м³) = 33,5 млн руб/т [112].

2. Алюминий хлористый 6-вод 450 000 руб/т [116].

4.3.4 Расчет производства

Стоимость и количество сырья представлены в Таблице 10.

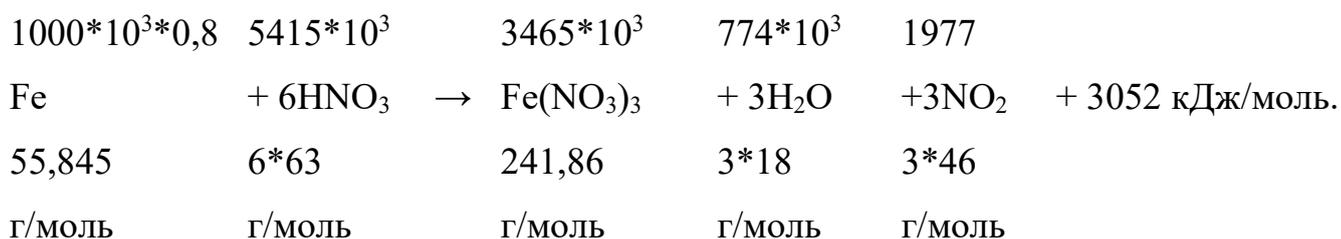
Таблица 10. Расчет производства

Реагент	Тонн	Расход, руб.	Приход, руб.
Алюминиевый отход	1,000	40 000	-
Соляная кислота	30,000	555 000	-
Хлорид алюминия	5,814	-	2 616 300
Водород	0,072	-	2 418 155
Итого	-	595 000	5 034 455
Прибыль		4 439 455	

4.4 Получение оксида железа (III)

4.4.1 Материальный баланс

Дальнейшие расчеты будут произведены исходя из 1 тонны железных отходов.



Тепловой эффект реакции, соответствующий отрицательному значению энтальпии равен:

$$Q = -dH = -(-3338,8 - 3 \cdot 285,8 + 3 \cdot 33,2 + 6 \cdot 174,1 + 0) = + 3 052 \text{ кДж/моль.}$$

Количество молей алюминия в образце, учитывая его среднее содержание $w = 0.8$:

$$n(\text{Fe}) = \frac{1000000 \cdot 0,8}{55,845} = 14 325,36 \text{ моль.}$$

Тогда минимальное количество необходимой азотной кислоты равно:

$$m(\text{HNO}_3)_{\min} = 14 325,36 \cdot 6 \cdot 63 = 5 414 986,08 \text{ г} = 5,415 \text{ т.}$$

Азотная кислота необходима в избытке поэтому её количество примем за 6

т. Масса необходимой соляной кислоты, учитывая среднюю концентрацию (66%) равна:

$$m(\text{HNO}_3) = \frac{6}{0,66} = 9 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции нитрата железа равна:

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 14\,325,36 * 241,86 = 3\,464\,731 \text{ г} = 3,465 \text{ т.}$$

Масса образовавшейся в ходе реакции воды равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 14\,325,36 * 3 * 18 = 773\,569 \text{ г} = 0,774 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции диоксида азота равна:

$$m(\text{NO}_2) = 14\,325,36 * 3 * 46 = 1\,976\,899,68 \text{ г} = 1,977 \text{ т.}$$

Из данного диоксида азота можно регенерировать часть кислоты с помощью воды:



Масса необходимой воды равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 3 * 14\,325,36 * 0,5 * 18 = 386\,784 \text{ г} = 0,387 \text{ т.}$$

Масса необходимого кислорода равна:

$$m(\text{O}_2) = 3 * 14\,325,36 * 0,25 * 32 = 343\,808 \text{ г} = 0,344 \text{ т.}$$

Масса образовавшейся в ходе реакции азотной кислоты равна:

$$m(\text{HNO}_3) = 3 * 14\,325,36 * 63 = 2\,707\,493 \text{ г} = 2,708 \text{ т.}$$

Для получения 66% кислоты необходимо воды:

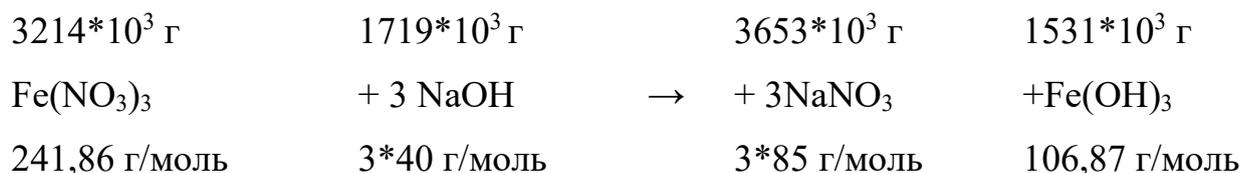
$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2,708 / 0,66 * 0,33 = 1,354 \text{ т.}$$

Тогда итоговая масса восстановленной кислоты равна:

$$m(\text{HNO}_3) = 2,708 + 1,354 = 4,062 \text{ т.}$$

Затем раствор фильтруется для удаления примесей.

После этого нитрат железа переводится в гидроксидную форму:



Масса необходимого гидроксида натрия равна:

$$m(\text{NaOH}) = 14\,325,36 \cdot 3 \cdot 40 = 1\,719\,043 \text{ г} = 1,719 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции гидроксида железа (III) равна:

$$m(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 14\,325,36 \cdot 106,87 = 1\,530\,951 \text{ г} = 1,531 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции нитрата натрия равна:

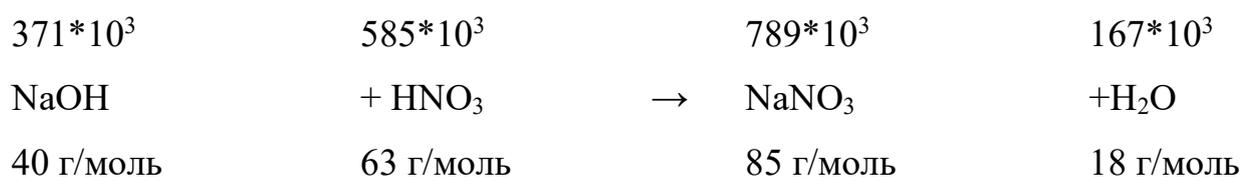
$$m(\text{NaNO}_3) = 14\,325,36 \cdot 3 \cdot 85 = 3\,652\,966 \text{ г} = 3,653 \text{ т.}$$

Материальный баланс приведён в Таблице 11.

Таблица 11. Материальный баланс

Реагент	На входе, т.	На выходе, т.
Железный отход:	1,000	-
Железо	0,800	-
Примеси	0,200	0,200
Азотная кислота:	9,000	-
Кислота	6,000	-
Вода	3,000	3,774
Регенерация кислоты:	-	4,062
Вода	1,741	-
Кислород	0,344	-
Гидроксид натрия	1,719	-
Нитрат натрия	-	3,652
Гидроксид натрия	0,371	-
Нитрат натрия	-	0,789
Вода	-	0,167
Оксид железа	-	1,144
Вода	-	0,387
Итого	14,175	14,175

Поскольку кислота бралась в избытке, то её необходимо нейтрализовать:



$$m(\text{HNO}_3) = 6 - 5,415 = 0,585 \text{ т.}$$

Масса необходимого гидроксида натрия равна:

$$m(\text{NaOH}) = 0,585/63 \cdot 40 = 0,371 \text{ т.}$$

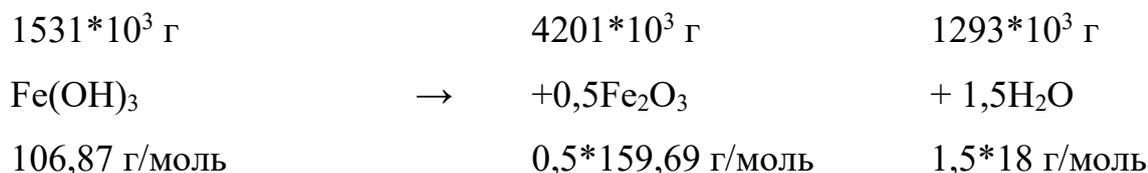
Масса образовавшегося в ходе реакции нитрата натрия равна:

$$m(\text{NaNO}_3) = 0,585/63 \cdot 85 = 0,789 \text{ т.}$$

Масса образовавшейся в ходе реакции воды равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,585/63 \cdot 18 = 0,167 \text{ т.}$$

Далее гидроксид железа переводится в оксидную форму:



Масса образовавшегося в ходе реакции оксида железа (III) равна:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 14\,325,36 \cdot 0,5 \cdot 159,69 = 1\,143\,808 \text{ г} = 1,144 \text{ т.}$$

Масса образовавшейся в ходе реакции воды равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 14\,325,36 \cdot 1,5 \cdot 18 = 386\,784 \text{ г} = 0,387 \text{ т.}$$

Минимальный объем химического реактора 20 м^3 , фильтровального аппарата 25 м^3 .

4.4.2 Тепловой баланс

Ранее был рассчитан тепловой эффект реакции: $+ 3\,052 \text{ кДж/моль}$.

Количество молей железа: $14\,325,36 \text{ моль}$.

Тогда суммарный тепловой эффект равен:

$$Q_{\text{реакции}} = Q \cdot n = 3\,052\,000 \cdot 14\,325,36 = 43\,720\,998\,720 \text{ Дж} = + 43,721 \text{ ГДж.}$$

Поскольку тепло, а также диоксид азота выделяются в большом количестве, утилизацию железных отходов необходимо проводить небольшими порциями. Химическая реакция должна проводиться в термостойком, стойком к кислотной среде химическом реакторе, снабженном внутренними змеевиками для отвода тепла, которое можно использовать для других потребностей на производстве. Кроме того, химический реактор должен обладать отверстием сверху для отвода диоксида азота. Температура внутри реактора не должна превышать температуру кипения кислоты – 83 градуса .

Подавать кислоту в реактор нужно охлажденной до $+5 \text{ градусов}$.

Максимальная температура нагрева до + 75 градусов, тогда тепла для этого нужно:

$$Q_H = C_p \cdot n \cdot T = 110 \cdot 6000 \cdot 1000 \cdot 70 / 63 = 0,73 \text{ ГДж.}$$

Тогда максимальная загрузка:

$$N = Q_H / Q_{\text{реакции}} \cdot 1000 \text{ кг} = 0,73 / 43,721 \cdot 1000 = 17 \text{ кг.}$$

Поскольку рассчитанная загрузка крайне мала, то рекомендуется реактор с охлаждением для отвода большого количества тепла.

4.4.3 Реагентные затраты

Реагентные затраты на производство переработки алюминиевых отходов:

1. Железные отходы – 20 000 руб/т [108].
2. Натрия гидроокись Химпитекторг Групп- 150 000 руб/т [109].
3. Азотная кислота ЧДА (66 %) производства «АМК Групп» - 32 000 руб/т [117].
4. Кислород 530 руб/60 кг = 8 833 руб/т [118].

Получаемые продукты:

1. Азотная кислота (66 %) - 32 000 руб/т [117].
2. Оксид железа (III) 190 000 руб/т [119].
3. Нитрат натрия 126 000 руб/т [120].

4.4.4 Расчет производства

Стоимость и количество сырья представлены в Таблице 12.

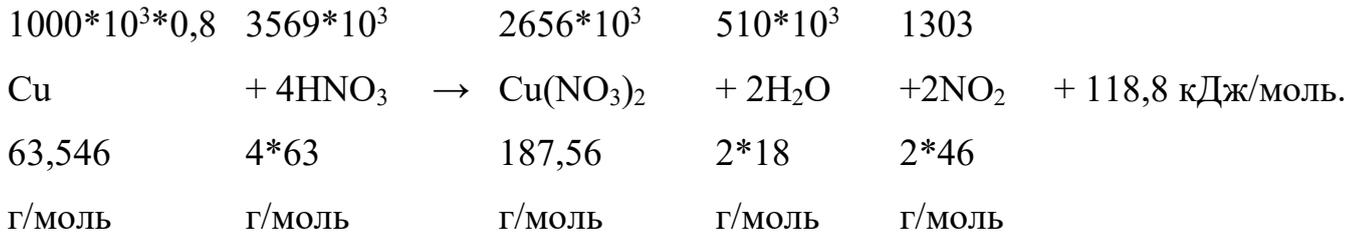
Таблица 12. Расчет производства

Реагент	Тонн	Расход, руб.	Приход, руб.
Железный отход	1,000	20 000	-
Азотная кислота	9,000	288 000	-
Натрия гидроокись	2,282	342 300	-
Кислород	0,344	3 038	
Оксид железа	1,144	-	190 000
Азотная кислота	4,062	-	130 000
Нитрат натрия	4,849	-	610 974
Итого	-	653 000	931 000
Прибыль		278 000	

4.5 Получение оксида меди (II)

4.5.1 Материальный баланс

Дальнейшие расчеты будут произведены исходя из 1 тонны медных ОТХОДОВ.



Тепловой эффект реакции, соответствующий отрицательному значению энтальпии равен:

$$Q = -dH = -(-310 - 2 \cdot 285,8 + 2 \cdot 33,2 + 4 \cdot 174,1 + 0) = + 118,8 \text{ кДж/моль.}$$

Количество молей алюминия в образце, учитывая его среднее содержание $w = 0,9$:

$$n(\text{Cu}) = \frac{1000000 \cdot 0,9}{63,546} = 14\ 163 \text{ моль.}$$

Тогда минимальное количество необходимой азотной кислоты равно:

$$m(\text{HNO}_3)_{\min} = 14\ 163 \cdot 4 \cdot 63 = 3\ 569\ 076 \text{ г} = 3,569 \text{ т.}$$

Азотная кислота необходима в избытке поэтому её количество примем за 4 т. Масса необходимой соляной кислоты, учитывая среднюю концентрацию (66%) равна:

$$m(\text{HNO}_3) = \frac{4}{0,66} = 6 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции нитрата железа равна:

$$m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 14\ 163 \cdot 187,56 = 2\ 656\ 412 \text{ г} = 2,656 \text{ т.}$$

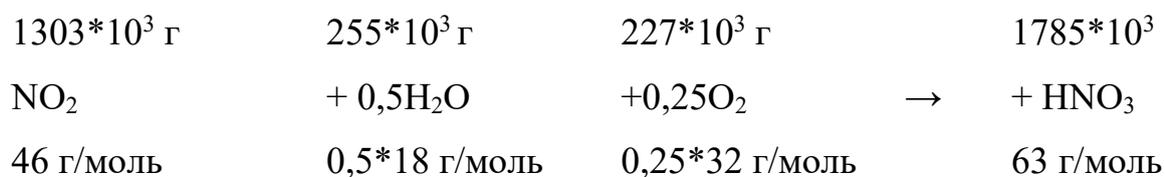
Масса образовавшейся в ходе реакции воды равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 14\ 163 \cdot 2 \cdot 18 = 509\ 868 \text{ г} = 0,510 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции диоксида азота равна:

$$m(\text{NO}_2) = 14\ 163 \cdot 2 \cdot 46 = 1\ 302\ 996 \text{ г} = 1,303 \text{ т.}$$

Из данного диоксида азота можно регенерировать часть кислоты с помощью ВОДЫ:



Масса необходимой воды равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 14\,163 \cdot 0,5 \cdot 18 = 254\,934 \text{ г} = 0,255 \text{ т.}$$

Масса необходимого кислорода равна:

$$m(\text{O}_2) = 2 \cdot 14\,163 \cdot 0,25 \cdot 32 = 226\,608 \text{ г} = 0,227 \text{ т.}$$

Масса образовавшейся в ходе реакции азотной кислоты равна:

$$m(\text{HNO}_3) = 2 \cdot 14\,163 \cdot 63 = 1\,784\,538 \text{ г} = 1,785 \text{ т.}$$

Для получения 66% кислоты необходимо воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1,785 / 0,66 \cdot 0,33 = 0,893 \text{ т.}$$

Тогда итоговая масса восстановленной кислоты равна:

$$m(\text{HNO}_3) = 1,785 + 0,893 = 2,673 \text{ т.}$$

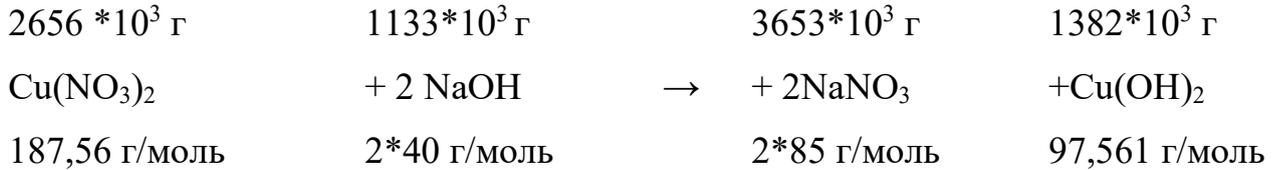
Затем раствор фильтруется для удаления примесей.

Материальный баланс приведён в Таблице 13.

Таблица 13. Материальный баланс

Реагент	На входе, т.	На выходе, т.
Медный отход:	1,000	-
Медь	0,900	-
Примеси	0,100	0,100
Азотная кислота:	6,000	-
Кислота	4,000	-
Вода	2,000	2,510
Регенерация кислоты:	-	2,678
Вода	1,148	-
Кислород	0,227	-
Гидроксид натрия	1,133	-
Нитрат натрия	-	2,408
Гидроксид натрия	0,274	-
Нитрат натрия	-	0,582
Вода	-	0,123
Оксид меди	-	1,127
Вода	-	0,255
Итого	9,832	9,832

После этого нитрат меди переводится в гидроксидную форму:



Масса необходимого гидроксида натрия равна:

$$m(\text{NaOH}) = 14\,163 \cdot 2 \cdot 40 = 1\,133\,040 \text{ г} = 1,133 \text{ т.}$$

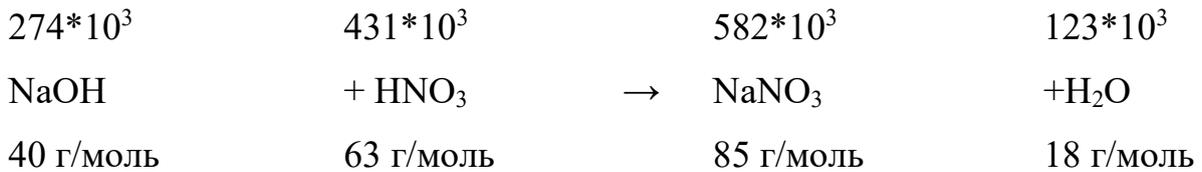
Масса образовавшегося в ходе реакции гидроксида меди (II) равна:

$$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 14\,163 \cdot 97,561 = 1\,381\,756 \text{ г} = 1,382 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции нитрата натрия равна:

$$m(\text{NaNO}_3) = 14\,163 \cdot 2 \cdot 85 = 2\,407\,710 \text{ г} = 2,408 \text{ т.}$$

Поскольку кислота бралась в избытке, то её необходимо нейтрализовать:



$$m(\text{HNO}_3) = 4 - 3,569 = 0,431 \text{ т.}$$

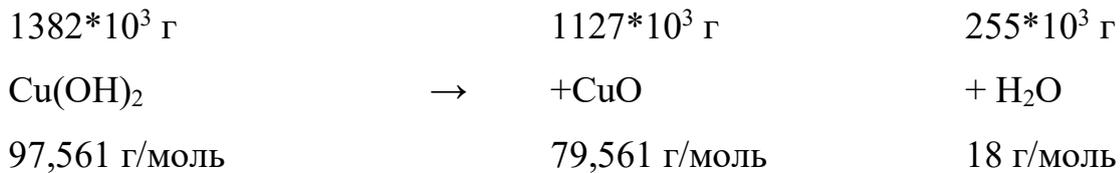
Масса необходимого гидроксида натрия равна:

$$m(\text{NaOH}) = 0,431 / 63 \cdot 40 = 0,274 \text{ т.}$$

Масса образовавшегося в ходе реакции нитрата натрия равна:

$$m(\text{NaNO}_3) = 0,431 / 63 \cdot 85 = 0,582 \text{ т.}$$

Масса образовавшейся в ходе реакции воды равна:



$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,431 / 63 \cdot 18 = 0,123 \text{ т.}$$

Далее гидроксид меди переводится в оксидную форму:

Масса образовавшегося в ходе реакции оксида меди (II) равна:

$$m(\text{CuO}) = 14\,163 \cdot 79,561 = 1\,126\,822 \text{ г} = 1,127 \text{ т.}$$

Масса образовавшейся в ходе реакции воды равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 14\,163 \cdot 18 = 254\,934 \text{ г} = 0,255 \text{ т.}$$

Минимальный объем химического реактора 20 м^3 , фильтровального

аппарата 25 м³.

4.5.2 Тепловой баланс

Ранее был рассчитан тепловой эффект реакции: + 118,8 кДж/моль.

Количество молей меди: 14 163 моль.

Тогда суммарный тепловой эффект равен:

$$Q_{\text{реакции}} = Q \cdot n = 118800 \cdot 14\,163 = 1\,682\,564\,400 \text{ Дж} = + 1,68 \text{ ГДж}.$$

Поскольку тепло, а также диоксид азота выделяются в большом количестве, утилизацию медных отходов необходимо проводить небольшими порциями.

Химическая реакция должна проводиться в термостойком, стойком к кислотной среде химическом реакторе, снабженном внутренними змеевиками для отвода тепла, которое можно использовать для других потребностей на производстве.

Кроме того, химический реактор должен обладать отверстием сверху для отвода диоксида азота. Температура внутри реактора не должна превышать температуру кипения кислоты – 83 градуса.

Подавать кислоту в реактор нужно охлажденной до +5 градусов.

Максимальная температура нагрева до + 75 градусов, тогда тепла для этого нужно:

$$Q_{\text{н}} = C_p \cdot n \cdot T = 110 \cdot 4000 \cdot 1000 \cdot 70 / 63 = 0,49 \text{ ГДж}.$$

Тогда максимальная загрузка:

$$N = Q_{\text{н}} / Q_{\text{реакции}} \cdot 1000 \text{ кг} = 0,49 / 1,68 \cdot 1000 = 290 \text{ кг}.$$

Поскольку рассчитанная загрузка крайне мала, то рекомендуется реактор с охлаждением для отвода большого количества тепла.

4.5.3 Реагентные затраты

Реагентные затраты на производство переработки алюминиевых отходов:

1. Медные отходы – 330 000 руб/т [108].
2. Натрия гидроокись Химпитекторг Групп- 150 000 руб/т [109].
3. Азотная кислота ЧДА (66 %) производства «АМК Групп» - 32 000 руб/т [117].
4. Кислород 530 руб/60 кг = 8 833 руб/т [118].

Получаемые продукты:

1. Азотная кислота (66 %) - 32 000 руб/т [117].
2. Оксид меди (II) 905 000 руб/т [121].
3. Нитрат натрия 126 000 руб/т [120].

4.5.4 Расчет производства

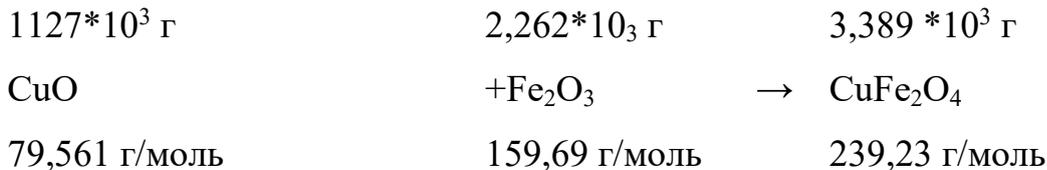
Стоимость и количество сырья представлены в Таблице 14.

Таблица 14. Расчет производства

Реагент	Тонн	Расход, руб.	Приход, руб.
Медный отход	1,000	330 000	-
Азотная кислота	6,000	192 000	-
Натрия гидроокись	1,407	211 050	-
Кислород	0,227	1 900	
Оксид меди	1,127	-	1 019 935
Азотная кислота	2,678	-	86 000
Нитрат натрия	3,000	-	378 000
Итого	-	735 000	1 484 000
Прибыль		749 000	

4.6 Получение феррита меди

4.6.1 Материальный баланс



Масса необходимого оксида меди равна:

$$m(\text{CuO}) = 14\,163 \cdot 79,561 = 1\,126\,822 \text{ г} = 1,127 \text{ т.}$$

Масса необходимого оксида железа равна:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 14\,163 \cdot 159,69 = 2\,261\,689 \text{ г} = 2,262 \text{ т.}$$

Масса получаемого феррита равна:

$$m(\text{CuFe}_2\text{O}_4) = 14\,163 \cdot 239,23 = 3\,388\,214 \text{ г} = 3,389 \text{ т.}$$

4.6.2 Реагентные затраты

Реагентные затраты на производство переработки алюминиевых отходов:

1. Оксид меди (II) 905 000 руб/т [121].
2. Оксид железа (III) 190 000 руб/т [119].

Получаемые продукты:

1. Феррит меди 2650 руб/330 г – 8 000 000 руб/т [122].

4.6.3 Расчет производства

Стоимость и количество сырья представлены в Таблице 15.

Таблица 15. Расчет производства

Реагент	Тонн	Расход, руб.	Приход, руб.
Оксид меди	1,127	1 019 935	-
Оксид железа	2,262	429 780	-
Феррит меди	3,389	-	27 112 000
Итого	-	1 449 715	27 112 000
Прибыль		25 662 285	

На основании полученных экспериментальных данных о физико-химических особенностях протекания 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.

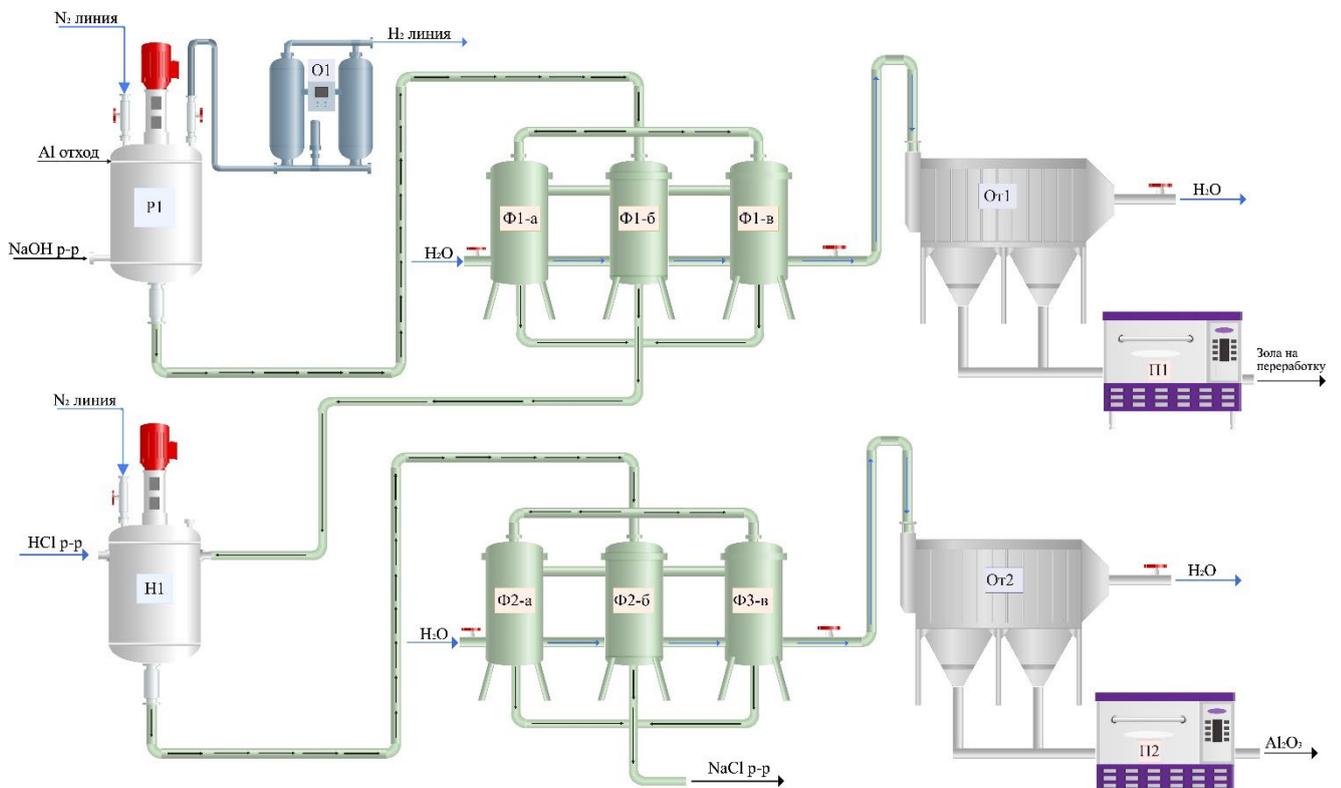


Рисунок 26. Технологическая схема щелочной переработки Al отходов.

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 **От1**, 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 **Н1**, 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 **От2**, 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 **Р1** 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 **О1**, 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.

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.

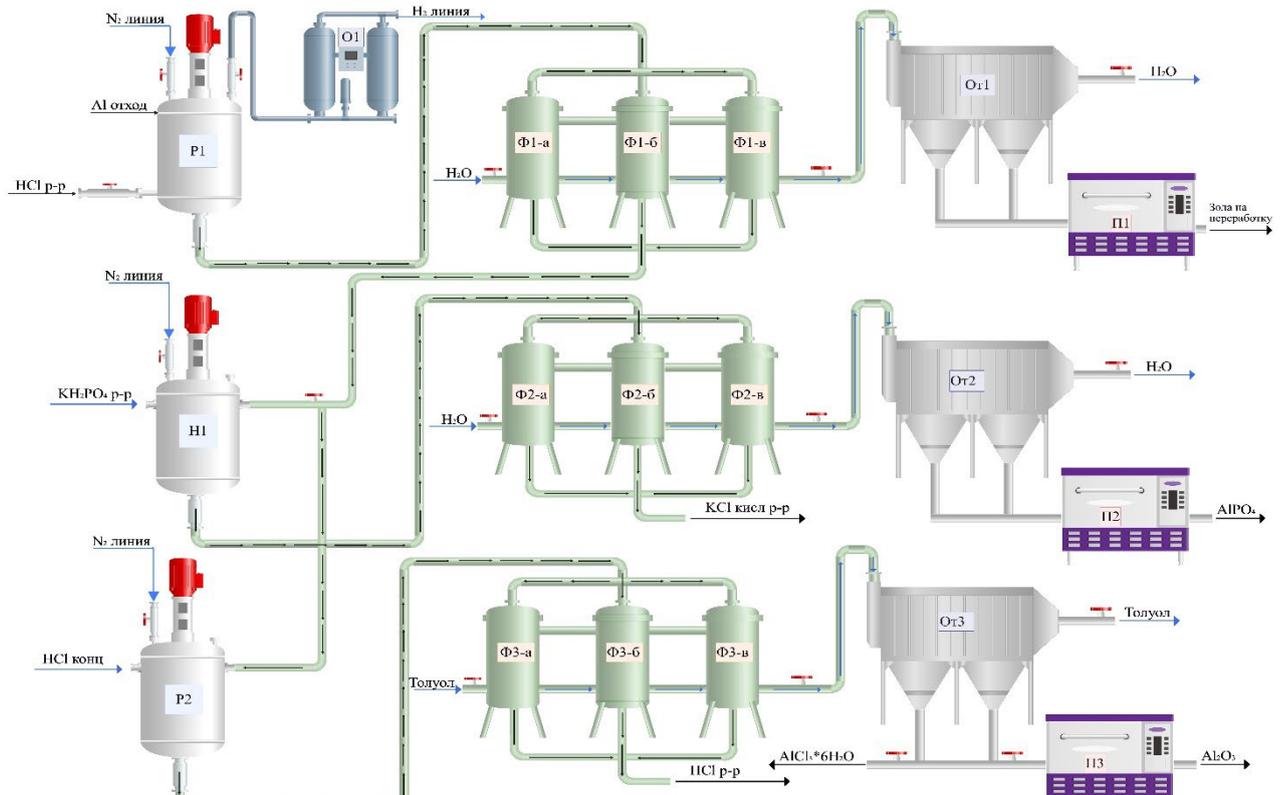


Рисунок 27. Технологическая схема кислотной переработки Al отходов.

Схема 2. Кислый раствор хлорида алюминия переходит в реактор **P2**, 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 **P1** 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 **Р3**, куда также поступает кислород и вода, под давлением азота происходит синтез азотной кислоты, после чего она уходит на линию.

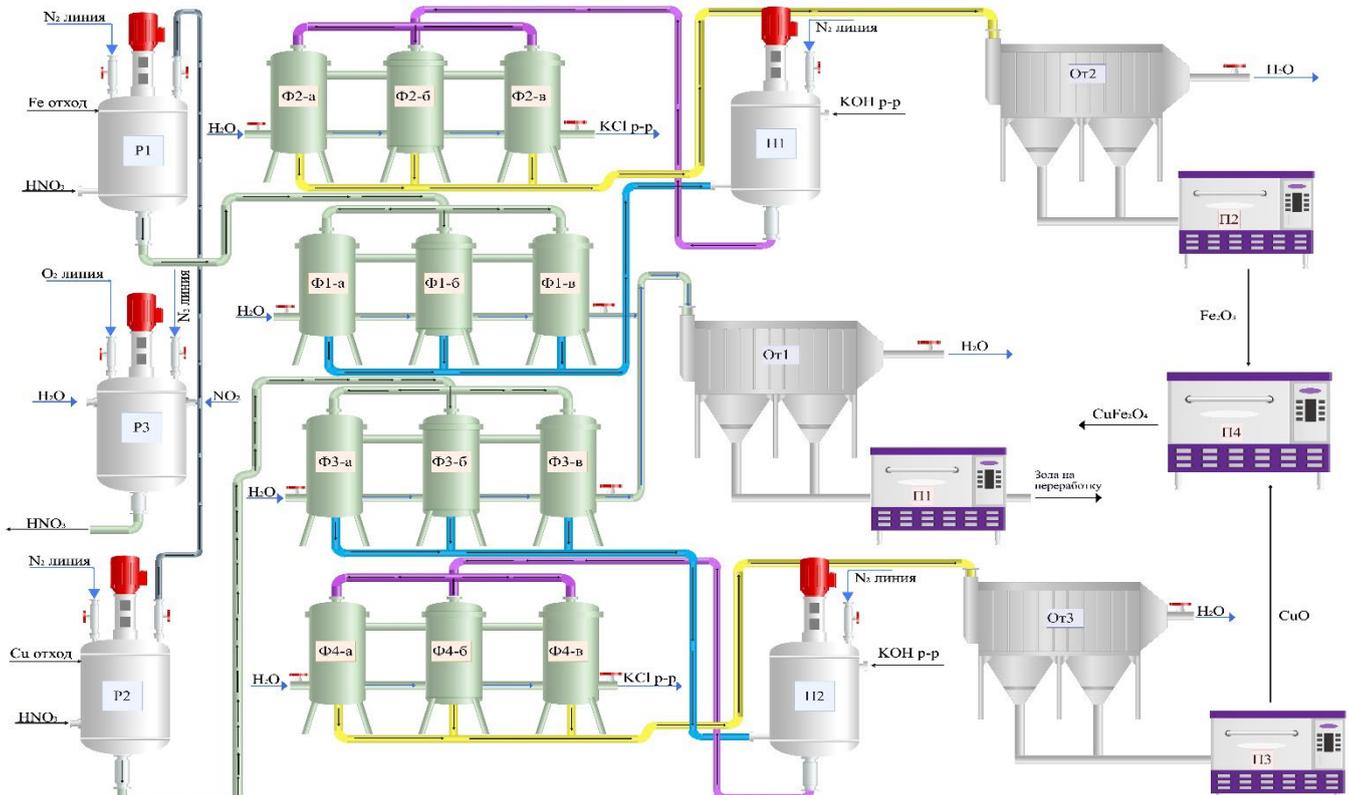


Рисунок 28. Технологическая схема переработки Fe и Cu отходов.

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 медный отходов. В химический реактор **Р2** 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 **Р2**, 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.

4.7 Выводы по четвертой главе

1. Согласно проведенным базовым расчетам, щелочная переработка 1 тонны алюминиевых отходов с получением оксида алюминия и водорода обладает хорошим экономическим потенциалом с разницей приход/расход в 2 818 033 руб. Отталкиваясь от данного значения можно начать более детальные экономические расчеты производства по щелочной переработке алюминиевых отходов с получением гидроксида алюминия и водорода.

2. Согласно проведенным базовым расчетам, кислотная переработка 1 тонны алюминиевых отходов с получением фосфата алюминия и водорода обладает хорошим экономическим потенциалом с разницей приход/расход в 2 458 655 руб., с получением шестиводного хлорида алюминия и водорода в 4 439 455 руб. Отталкиваясь от данного значения можно начать более детальные экономические расчеты производства по кислотной переработке алюминиевых отходов с получением приведенных выше продуктов.

3. Согласно проведенным базовым расчетам, кислотная переработка 1 тонны железных отходов с получением оксида железа (III) обладает удовлетворительным экономическим потенциалом с разницей приход/расход в 278 000 руб. Кислотная переработка 1 тонны медных отходов с получением оксида меди (II) обладает удовлетворительным экономическим потенциалом с разницей приход/расход в 749 000 руб. Экономический потенциал резко возрастает при добавлении стадии получения феррита меди – получение 1 его тонны обладает разницей приход/расход в 7 572 229 руб. Отталкиваясь от данного значения можно начать более детальные экономические расчеты производства по кислотной переработке медных и железных отходов с получением приведенных выше продуктов.

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 алюминиевый лом 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 μm .

3. Кислотная переработка алюминиевых отходов позволяет получить газообразный водород, фосфат алюминия с размерами частиц от 0,7 до 50 μm и шестиводный хлорид алюминия с размерами частиц от 1 до 50 μm .

4. Химическая переработка азотной кислотой железных отходов позволяет получить из них мелкодисперсный оксид железа (III) с размерами частиц от 0,5 до 80 μm , из медных отходов она позволяет получить мелкодисперсный 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 технологических схем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brooke J. A circularity case for aluminium compared with glass and plastic // *International Aluminium*. 2022. V. 2. P. 1-4.
2. Aljanabi Z., J., Cruz C. Carrere Opportunities for aluminium in a post-Covid economy // *International Aluminium*. 2022. V. 3. P. 1-8.
3. Зайнуллин Е. «Русал» отрезают от сырья // «Коммерсантъ». 2022. № 47. С. 9—10.
4. Митина Н. Н., Гнетов В. М. Утилизация промышленных отходов в России и в мире: проблемы и решения // «Neftegaz.RU». 2020. № 3. С. 1—20.
5. Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions. The role of waste-to-energy in the circular economy. Brussels. 2017. P. 1-17.
6. Вторичная переработка полимеров: Пост-релиз конференции. Москва. 2018. С. 1—10.
7. Борисов А.Б. Большой экономический словарь. М.: Книжный мир, 2003. 895 с.
8. Отходы в графиках и диаграммах – 3.0. ОБСЕ, Базельская конвенция// Organization for Security and Co-operation in Europe. 2012. С. 1—46.
9. Мажорова О. Электронные отходы в России: подходы есть, культуры нет // *CNews Аналитика*. 2017. С. 1—6.
10. Strydom W. F. Applying the Theory of Planned Behavior to Recycling Behavior in South Africa // *Recycling*. 2018. V. 3. P. 1-20.
11. Selase K. A., Shine F. G., Mawutor K. A. Challenges of adopting sustainable technologies in e-waste management at Agbogbloshie, Ghana // *Heliyon*. 2020. V. 6. P. 1-7.
12. Elias M., Geoffrey S. S., Sehliselo N. Mining and metallurgical wastes: A review of recycling and re-use practices // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2018. V. 118. P. 825-844.
13. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. М.: Бюро НТД, 2015. № 5. 479 с.

14. Рзаев К.В. Переработка отходов пластмасс в России // ТКО. 2017. № 1. С. 7–9.
15. Xiaolong L., Zhiwei P., Jiaying Y. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust // Journal of Cleaner Production. 2017. V. 149. P. 1079-1100.
16. Маркова А. А. Экономические проблемы утилизации бытовых и промышленных отходов// Молодой ученый. 2017. № 21. С. 218–220.
17. Девяткин В. В. Экономические условия переработки отходов по малотоннажным технологиям и рекомендации по мерам стимулирования в этой области / Девяткин В.В., Гаев Ф.Ф. // Твердые бытовые отходы, 2006. № 6. С. 8–9.
18. Шуварикова Е.В. Использование международного опыта для решения проблем управления отходами производства и потребления в Пермском крае // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: экономика и менеджмент. 2010. № 7 (183). С. 41–48.
19. Пономарев М. В. Тенденции и перспективы совершенствования законодательства в сфере обращения с отходами производства и потребления // Журнал российского права. 2013. № 4. С. 22–32.
20. Абрамов А.В. Оценка эффективности рециклинга // Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России. 2009. Т. 4. С. 36–38.
21. Musademba P., Simuka J., Zimucha T. Impacts of using non automated technologies on the Business Performance of Zimbabwean metal recycling industries // Journal of Research and Innovation for Sustainable Society. 2022. V. 4. P. 42-50.
22. Gorman M., Dzombak D., Frischmann C. Potential global GHG emissions reduction from increased adoption of metals recycling // Resources, Conservation & Recycling. 2022. V. 182. 106424.
23. Liu C., Li G., Zhang L., Wang Q. A Three- Dimensional Comprehensive Numerical Model of Ion Transport during Electro-Refining Process for Scrap-Metal Recycling // Materials. 2022. V. 15. 2789.

24. Luo K., Zor S. China's non-ferrous metal recycling technology convergence and driving factors: A quadratic assignment procedure analysis based on patent collaboration-based network structural hole // *PLOS ONE*. 2022. V. 17. P. 1-30.
25. Wang T., Berrill P., Zimmerman J., Hertwich E. Copper Recycling Flow Model for the United States Economy: Impact of Scrap Quality on Potential Energy Benefit // *Environmental Science & Technology*. 2021. V. 55. P. 5485-5495.
26. Yokoi R., Nakatani J., Hatayama H., Moriguchi Y. Dynamic analysis of in-use copper stocks by the final product and end-use sector in Japan with implication for future demand forecasts // *Resources, Conservation & Recycling*. 2022. V. 180. 106153.
27. Deng H., Wei W., Yao L., Zheng Z., Li B., Abdelkader A., Deng L. Potential-Mediated Recycling of Copper from Brackish Water by an Electrochemical Copper Pump // *Advanced Science*. 2022. V. 9. 2203189.
28. Khatibi H., Hassan E., Frisone D., Amiriyan M., Farahati R., Farhad S. Recycling and Reusing Copper and Aluminum Current-Collectors from Spent Lithium-Ion Batteries // *Energies*. 2022. V. 15. 9069.
29. Blinova L., Godovcin P. Importance of Recycling the Waste-Cables Containing Copper and PVC // *Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology*. 2021. V. 48. P. 1-21.
30. Loibl A., Espinoza L. Current challenges in copper recycling: aligning insights from material flow analysis with technological research developments and industry issues in Europe and North America // *Resources, Conservation & Recycling*. 2021. V. 169. 105462.
31. Slusarczyk P., Mleczko-Sanecka K. The Multiple Facets of Iron Recycling // *Genes*. 2021. V. 12. 1364.
32. Oguclu O., Yildirim C. Cutting Performance Analysis of a Single Shaft Shredder for Various Recycling Metal Materials // *Journal of Engineering Sciences and Design*. 2022. V. 11. P. 1-10.
33. Guggisberg C., Kim J., Lee J., Chen X., Ryu M. NCOA4 Regulates Iron Recycling and Responds to Hecpidin Activity and Lipopolysaccharide in Macrophages // *Antioxidants*. 2022. V. 11. 1926.

34. Zolotova E., Kotelnikova A., Ryabinin V. The content of toxic elements in soil-plant system based on ombrotrophic peat with the copper smelting slag recycling waste // *Pollution*. 2023. V. 9. P. 286-298.
35. Яшалова Н.Н. Эколого-экономические проблемы переработки отходов в рамках концепции «зеленой». // *Стратегия развития экономики*. 2013. №43(232). С. 28-36.
36. 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.
37. Ермоленко Н.Ф., Эфрес М.Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. М.: Наука, 1991. 360 с.
38. Годымчук А.Ю., Ан В.В., Ильин А.П. Формирование пористых структур оксида-гидроксида алюминия при взаимодействии нанопорошков алюминия с водой // *Физика и химия обработки материалов*. 2005. № 5. С. 69–73.
39. Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О. Наноалюминий – будущее водородной энергетики // *Известия Томского политехнического университета*. 2007. Т. 311. № 4. С. 10–14.
40. Жилинский В.В., Локенбах А.К., Лепинь Л.К. Взаимодействие ультрадисперсного алюминия с водой и водными растворами // *Известия АН ЛатвССР. Сер. Химия*. 1986. № 2. С. 151–161.
41. Тихов С.Ф., Романенков В.Е., Садыков В.Н. и др. Физико-химические основы синтеза пористых композитных материалов через стадию гидротермального окисления порошкообразного алюминия // *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 46. № 5. С. 682–700.
42. Бакуменко О. М. Физико-химические закономерности взаимодействия алюминия и его сплавов с водными и водно-спиртовыми растворами сильных оснований: Автореф. дис... к.х.н / Харьк. нац. Ун-т им. В.Н. Каразина. Харьков, 2003. 18 с.

43. Ратько А.И., Романенков В.Е., Болотникова Е.В., Крупеньки на Ж.В. Гидротермальный синтез пористой металлокерамики Al_2O_3/Al . Закономерности окисления порошкообразного алюминия и формирование структуры пористого композита $Al(OH)_3/Al$ // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 154–161.
44. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: Дис. ... к.х.н / Томский политехн. Ин-т. Томск, 1988. 155 с.
45. Ляшко А.П., Медвинский А.А., Савельев Г.Г., Ильин А.П., Яворовский Н.А. Особенности взаимодействия субмикронных порошков алюминия с жидкой водой: макрокинетика, продукты, проявление саморазогрева // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 4. С. 967–972.
46. Гаджиев С.Н., Ильин А.П., Кертман С.В., Хасанов О.Л. Энергетика алюминия в ультрадисперсном состоянии // Физико-химия ультрадисперсных порошков: Межвуз. сб. науч. тр. Ч. 1. Томск: НИИ ВН при ТПИ, 1990. С. 62–67.
47. Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. Макрокинетика окисления ультрадисперсного алюминия водой в жидкой фазе // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 2. С. 57–62.
48. Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Бутягин П.Ю. Механохимическая активация алюминия. 3. Кинетика взаимодействия алюминия с водой // Коллоидный журнал. 2005. Т. 65. № 5. С. 694–701.
49. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия / Серия «Аналитическая химия элементов». М.: Наука, 1971. 266 с.
50. Коршунов А.В., Голушкова Е.Б., Перевезенцева Д.О., Ильин А.П. Макрокинетика взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с водой и водными растворами // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2008. Т. 312. № 3. С. 5–10.
51. Джилинский В.В., Локхенбах А.К., Лепинь Л.К. Взаимодействие ультрадисперсного алюминия с водой и водными растворами // Известия АН Латв. ССР. Серия химия. 1986. № 2. С. 151–161.

52. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 4. С. 58–62.
53. Ильин А.П., Годымчук А.Ю., Тихонов Д.В. Пороговые явления при окислении нанопорошков алюминия // Физико-химия ультрадисперсных (нано) систем: Тезисы докл. VII Всеросс. конф. М.: Типография МИФИ, 2005. С. 178–179.
54. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: Дис. ... к.т.н. Томск, 1988. 178 с.
55. Годымчук А.Ю., Астанкова А.А. Использование нанопорошка алюминия для получения водорода // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докл. XV Всеросс. студ. науч. конф. Екатеринбург: Изд-во Уральского госуниверситета, 2005. С. 125.
56. Сакович Г.В., Архипов В.А., Ворожцов А.Б., Бондарчук С.С., Певченко Б.В. Исследование процессов горения ВЭМ с нанопорошками алюминия // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 1–2. С. 89–101.
57. Коршунов А.В. Влияние размеров и структуры частиц порошков алюминия на закономерности их окисления при нагревании в воздухе // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315. № 3. С. 5–11.
58. Vargel C. Corrosion of aluminium. Hardbound, Elsevir, 2004. 700 p.
59. Печенюк С.И., Симушин В.В., Архипов И.В. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксида алюминия // Известия Челябинского научного центра. 2006. № 4 (34). С. 64–68.
60. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
61. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1991. 536 с.
62. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Пер. с англ. под ред. В.И. Лыгина – М.: Мир, 1969. 516 с.
63. Промышленный катализ в лекциях / под ред. А.С. Носкова. М.: Калвис, 2009. Вып. 8. 112 с.

64. Баличева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. 117 с.
65. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 460 с.
66. Петрий О.А., Лунин В.В. Катализ. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1987. 287 с.
67. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972. 294 с.
68. Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике. Томск: Изд-во ТПУ, 2009. 280 с.
69. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994. 608 с.
70. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П., Попенко Е.М. и др. Горение нанопорошков металлов. Томск: Дельтаплан, 2008. 382 с.
71. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 309 с.
72. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций / Пер. с франц. М.: Мир, 1972. 556 с.
73. Третьяков В.Е., Бурдейная Т.Н., Березина Л.А., Любушкин Р.А. Получение чистого водорода для мобильных источников // Безопасность жизнедеятельности. 2004. № 11. С. 27–31.
74. Yu C., Zheng L., Hong Y., Chen J. Activation of Peracetic Acid with CuFe_2O_4 for Rhodamine B Degradation: Activation by Cu and the Contribution of Acetylperoxyl Radicals // *Molecules*. 2022. V. 27. 6385.
75. An M., Yuan N., Guo Q., Wei X. Role of CuFe_2O_4 in elemental mercury adsorption and oxidation on modified bentonite for coal gasification // *Fuel*. 2022. V. 328. 125231.
76. Ghasemi A., Ghorbani M., Lashkenari M., Nasiri N. Facile synthesise of PANI/GO/ CuFe_2O_4 nanocomposite material with synergistic effect for superb performance supercapacitor // *Electrochimica Acta*. 2023. V. 439. 141685.

77. Dhyani R., Srivastava R., Dixit G. Study of Magnetic and Temperature-Dependent Dielectric Properties of Co-CuFe₂O₄ Nanoferrites // *Journal of Electronic Materials*. 2022. V. 51. 5492–5507.
78. Darvish M., Nasrabadi N., Fotovat F., Khosravi S. Biosynthesis of Zn-doped CuFe₂O₄ nanoparticles and their cytotoxic activity // *Scientific Reports*. 2022. V. 12. 9442.
79. Zhang Z., Cai W., Rong S., Qu H. Hollow CuFe₂O₄/MgFe₂O₄ Heterojunction Boost Photocatalytic Oxidation Activity for Organic Pollutants // *Catalysts*. 2022. V. 12. 9069.
80. Mehtab A., Banerjee S., Mao Y., Ahmad T. Type-II CuFe₂O₄/Graphitic Carbon Nitride Heterojunctions for High-Efficiency Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Generation // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022. V. 39. P. 44317–44329.
81. Naghash-Hamed S., Arsalani N., Mousavi S. The Catalytic Reduction of Nitroanilines Using Synthesized CuFe₂O₄ Nanoparticles in an Aqueous Medium // *ChemistryOpen*. 2022. V. 11. 910.
82. Kotsyubynsky V., Zapukhlyak R., Boychuk V. Hydrothermally synthesized CuFe₂O₄/rGO and CuFe₂O₄/porous carbon nanocomposites // *Applied Nanoscience*. 2021. V. 12. P. 1-8.
83. Liang W., Yang W., Sakib S., Zhitomirsky I. Magnetic CuFe₂O₄ Nanoparticles with Pseudocapacitive Properties for Electrical Energy Storage // *Molecules*. 2022. V. 27. 5313.
84. Rashad M. M., Mohamed R. M., Ibrahim M. A. Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources // *Advanced Powder Technology*. 2012. V. 23. P. 315-323.
85. Найден Е. П., Журавлев В. А., Итин В. И. Магнитные свойства и параметры структуры наноразмерных порошков оксидных ферримагнетиков, полученных методом механохимического синтеза из солевых систем // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50, № 5. С. 857—863.

86. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. Москва: Изд-во Химия, 1990. 208 с.
87. PDF-2 database. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, USA. 1996.
88. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Алгоритм расчета констант кислотно-основного равновесия водных растворов слабых электролитов // Техника и технология силикатов. 2005. Т. 12. № 1–2. С. 11–16.
89. Зинюк Р.Ю., Балыков А.Г., Гавриленко И.Б. и др. ИК спектроскопия в неорганической технологии. Л.: Химия, 1983. –160 с.
90. Dehane A., Merouani S., Hamdaoui O., Alghyamah A. A comprehensive numerical analysis of heat and mass transfer phenomenons during cavitation sono-process // Ultrasonics Sonochemistry. 2021. V. 73. 105498.
91. 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. V. 73. 105505.
92. 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. V. 73. 105544.
93. Jonnalagadda U. S., Su X., Kwan J. J. Nanostructured TiO₂ cavitation agents for dual-modal sonophotocatalysis with pulsed ultrasound // Ultrasonics Sonochemistry. 2021. V.
94. Carrillo-Lopez L. M., Garcia-Galicia I. A., Tirado-Gallegos J. M., Sanchez-Vega R., M., Ashokkumar M., Alarcon-Rojo A. D. Physical, chemical, microbiological and sensory properties // Ultrasonics Sonochemistry. 2021. V. 73. 105467.
95. Rosales A., Ortiz-Frade L., Medina-Ramirez I. E., Godínez L. A., Esquivel K. Self-cleaning of SiO₂-TiO₂ coating: Effect of sonochemical synthetic parameters on the morphological, mechanical, and photocatalytic properties of the films // Ultrasonics Sonochemistry. 2021. V. 73. 105483.

96. Ruíz-Baltazar A. J. Sonochemical activation-assisted biosynthesis of Au/Fe₃O₄ nanoparticles and sonocatalytic degradation of methyl orange // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021. V. 73. 105530.
97. Huua C. N., Raia R., Yanga X., Tikekarb R., Nitina N. Synergistic inactivation of bacteria based on a combination of low frequency, low intensity ultrasound and a food grade antioxidant // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021. V. 74. 105567.
98. 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. V. 73. 105476.
99. Pradhan S. R., Colmenares-Quintero R. F., J. C. Quintero Designing Microflowreactors for Photocatalysis Using Sonochemistry: A Systematic Review Article // *Molecules*. 2019. V. 24. 3315.
100. 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. V. 73. 105536.
101. 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.
102. Suslick K. S. *Sonochemistry* // *Science*. 1990. V. 247. P. 1493-1445.
103. Margulis M. A. Sonochemistry as a New Promising Area of High Energy Chemistry // *High Energy Chemistry*. 2004. V. 38. P. 135-142.
104. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976. 231 с.
105. 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.
106. 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.

107. 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.

108. «Keramet». Прием металлолома в Москве и Московской области. URL: <https://keramet.ru/>

109. «Himpitertorg group». Купить гидроксид натрия. URL: <https://himpitertorg.ru/kisloti-i-shelochi/natrij-gidrookis.html>

110. «Kronwerk». Купить дистиллированную воду Tillan. URL: <https://www.kronwerk.net/direction/rastvoriteli/distillirovannaya-voda/>

111. «Магна». Купить соляную кислоту. URL: <https://www.mkmagna.ru/catalog/kislota-solyanaya-reaktiv/>

112. «Альфагаз». Купить водород. URL: <https://www.alfagaz-nsk.ru/tovary/k-18349830-vodorod>

113. «Металлопрокат.ру». Купить оксид алюминия. URL: https://nsk.metalloprokat.ru/price/price_9850662.html

114. «Профснаб». Купить калий фосфорнокислый. URL: https://www.profsnab.ru/goods/68505817-kali_fosfornokisly_odnozameshchenny

115. «Гранхим». Купить алюминий фосфорнокислый. URL: https://www.granhim.ru/goods/119610311-alyumini_fosfornokisly_3_zameshchenny_ch

116. «РеактивТорг». Купить алюминий хлористый 6-водный. URL: <https://reaktivtorg.ru/alyuminiy-khloristy-6-vodnyy/>

117. «Пульс цен». Купить азотную кислоту концентрированную. URL: https://chel.pulscen.ru/products/azotnaya_kislota_kontsentrirrovannaya_248519588

118. «RegTorg.Ru». Купить кислород в баллонах. URL: http://novosibirsk.regorg.ru/goods/t447528-prodazha_kisloroda_40l_v_novosibirske.htm

119. «N4.Biz». Купить оксид железа (III). URL: https://n4.biz/products/-/products/item_details/84770176_Высокочистый-оксид-железа-III-Fe2O3-99-3-ОПТОМ

120. «База №1 реактивов». Купить натрий азотнокислый. URL: https://baza1r.ru/katalog/soli/natriy_azotnokislyy_nitrat/

121. «Профснаб». Купить оксид меди (II). URL: https://www.profsnab.su/goods/11342516-med_ii_oxid_poroshok_chda_fasovka_20kg

122. «Chipdip». Купить сердечник ферритовый кольцевой. URL: <https://www.chipdip.ru/product/m1000nn-100x60x15>