

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа ядерных технологий

Специальность: 18.05.02 Химическая технология материалов современной энергетики

Отделение: «Ядерно-топливного цикла»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Тема работы
Разработка основ метода получения оксида олова, легированного сурьмой

УДК 669.64.046

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0452	Марченко В.О.		

Руководитель

Должность	ФИО	Учёная степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ ИЯТШ	Сачкова А.С.	к.б.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Учёная степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Гузырь В.В.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Учёная степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ ИЯТШ	Передерин Ю.В.	к.т.н.		

По разделу «Автоматизация процесса»

Должность	ФИО	Учёная степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ ИЯТШ	Кузьмина А.В.	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Нормоконтролёр	ФИО	Учёная степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ ИЯТШ	Страшко А.Н.	к.т.н.		
Руководитель	ФИО	Учёная степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой – руководитель отделения на правах кафедры	Горюнов А.Г.	д.т.н.		

Томск – 2021 г.

**ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ООП 18.05.02
«Химическая технология материалов современной энергетики»**

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
Р1	Демонстрировать глубокие естественнонаучные, математические и инженерные знания и детальное понимание научных принципов профессиональной деятельности
Р2	Ставить и решать инновационные задачи, связанные с получением и переработкой материалов и изделий ядерного топливного цикла, с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии материалов современной энергетики
Р3	Эксплуатировать и совершенствовать действующие, разрабатывать и внедрять новые современные высокотехнологичные процессы и линии автоматизированного производства, обеспечивать их высокую эффективность, контролировать расходование сырья, материалов, энергетических затрат
Р4	Обеспечивать радиационную безопасность, соблюдать правила охраны здоровья и труда при проведении работ, выполнять требования по защите окружающей среды; оценивать радиационную обстановку; осуществлять контроль за сбором, хранением и переработкой радиоактивных отходов различного уровня активности с использованием передовых методов обращения с РАО
Р5	Уметь планировать и проводить аналитические, имитационные и экспериментальные исследования в области изучения свойств и технологии материалов современной энергетики с использованием новейших достижений науки и техники, уметь обрабатывать и критически оценивать полученные данные, делать выводы, формулировать практические рекомендации по их применению; использовать основы изобретательства, правовые основы в области интеллектуальной собственности
Р6	Разрабатывать новые технологические схемы, рассчитывать и выбирать оборудование, применять средства автоматизации, анализировать технические задания и проекты с учетом ядерного законодательства
<i>Универсальные компетенции</i>	
Р7	Представлять современную картину мира на основе целостной системы естественнонаучных и математических знаний, ориентироваться в ценностях бытия, жизни, культуры; иметь широкую эрудицию, в том числе знание и понимание современных общественных и политических проблем
Р8	Воспринимать, обрабатывать, анализировать и обобщать научнотехническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в области изучения свойств, методов и технологий получения и переработки материалов современной энергетики
Р9	Применять иностранный язык в сфере коммуникаций и профессиональной деятельности, представлять результаты научных исследований и разработок в виде отчетов, публикаций, публичных обсуждений
Р10	Уметь эффективно работать индивидуально, в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, руководить командой, быть способным оценивать, принимать организационно-управленческие решения и нести за них ответственность; следовать корпоративной культуре организации, кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам инженерной деятельности
Р11	Понимать необходимость и уметь самостоятельно учиться и повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки (специальность): 18.05.02 Химическая технология материалов современной энергетики

Отделение: «Ядерно-топливного цикла»

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ОЯТЦ
_____ А.Г. Горюнов
(Подпись)(Дата)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

дипломной работы

Студенту:

Группа	ФИО
0452	Марченко Виктор Олегович

Тема работы:

Разработка основ метода получения оксида олова, легированного сурьмой

Утверждена приказом директора (дата, номер)

14.12.2020 №349-54/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

30.12.2020

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Разработать метод получения порошкообразного оксида олова (II), легированного сурьмой (III). Содержание сурьмы должно составлять не более 15 % ат.. Исходными реагентами являются хлориды олова (II) двуххвалдного и сурьмы (III). Режим работы периодический. Для получения материала использовать золь-гель метод.</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p>	<p>1. Введение 2. Обзор литературы 3. Объекты и методы исследования 3.1. Объект исследования 3.2. Описание экспериментальных установок 3.3. Методики проведения исследований 3.4. Приборы и методы анализа 4. Результаты проведенного исследования 5. Расчеты и аналитика 5.1. Теория процесса (термодинамика, кинетика) 5.2. Разработка и описание аппаратурно-технологической схемы</p>

	<p>5.3. Расчет материального баланса исследуемого процесса 5.4. Расчет теплового баланса исследуемого процесса 5.5. Расчет основного аппарата 5.5.1. Расчет геометрии и габаритов основного аппарата 5.5.2. Механический расчет основного аппарата 5.5.3. Гидравлический расчет основного аппарата 5.5.4. Энергетический расчет основного аппарата 6. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 7. Социальная ответственность 8. Автоматизация процесса 9. Заключение 10. Список использованных источников</p>
<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>1. Сборочный чертёж основного аппарата А1 (ГОСТ 2.001-93...2.034-83). 2. Аппаратурно-технологическая схема 3. Физико-химические закономерности 4. Экономическая часть на А1 (статьи расхода + график безубыточности) 5. Автоматизация процесса (в ПЗ) 6. Презентация Power Point Presentation</p>
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Гузырь В.В., доцент ОСГН ШБИП
Социальная ответственность	Передерин Ю.В., доцент ОЯТЦ ИЯТШ
Автоматизация процесса	Кузьмина А.В., доцент ОЯТЦ ИЯТШ
Нормоконтролёр	Страшко А.Н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТРЭ	Сачкова А.С.	к.б.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0452	Марченко Виктор Олегович		

Реферат

Работа состоит из 107 страниц, 17 рисунков, 18 таблиц, 52 литературных источника, 1 приложение.

Ключевые слова: синтез, золь-гель метод, оловосурьмяные оксидные системы, обратное осаждение, коэффициент диффузного отражения.

Объектом исследования является технология получения оловосурьмяных оксидных систем золь-гель методом.

Цель работы – разработать основы метода получения материала – оксида олова, легированного сурьмой, необходимого для создания инертного анода, в качестве замены графитового электрода в процессе электролиза алюминия.

В результате исследования определены наилучшие параметры ведения процесса синтеза оловосурьмяных оксидных систем.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: габаритные размеры основного аппарата составляют: объём реактора 0,16 м³, внутренний диаметром 600 мм, высота 600 мм, длина цилиндрической обечайки 300 мм, коэффициент заполнения 0,85, концентрация сурьмы 3 % ат.

Область применения: электролиз алюминия.

Экономическая эффективность/значимость работы: себестоимость выпуска продукции составляет 20129687 рублей/год. Рентабельность продаж составляет 59,74 %. Точка безубыточности равна 16273147 руб.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ, НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

1. Определения

Оловосурьмяные оксидные системы – системы, состоящие из оксида олова, легированного оксидом сурьмы, с различной атомной концентрацией сурьмы.

Обратное осаждение – образование твердого осадка в растворе в ходе химической реакции, при добавлении осаждаемого вещества в избыток осадителя.

Коэффициент диффузного отражения – величина, определяемая отношением диффузно отраженного потока излучения к падающему потоку излучения.

Золь-гель метод – метод синтеза ультрадисперсных порошков, включающий получение золя с последующим переводом его в гель.

Электролиз – совокупность процессов электрохимического окисления-восстановления на погруженных в электролит электродах при прохождении через него электрического тока.

Электроды – электронно-проводящие фазы, контактирующие с ионным проводником (электролитом). Положительно заряженный электрод – анод, отрицательно заряженный – катод.

Водородный показатель (рН) – мера активности (в очень разбавленных растворах она эквивалентна концентрации) ионов водорода в растворе, и количественно выражающая его кислотность, вычисляется как отрицательный (взятый с обратным знаком) десятичный логарифм активности водородных ионов, выраженной в молях на один литр: $pH = -\lg[H^+]$ Так как в кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$, то у кислых растворов $pH < 7$, рН нейтральных растворов равен 7.

Порошок – состояние вещества, при котором твердое вещество или вещества, очень сильно измельчены, причем его частицы не соединены друг с другом, что позволяет придавать ему произвольную форму.

Растворение – физико-химический процесс, протекающий между твердой и жидкой фазами и характеризующийся переходами твердого вещества в раствор. Растворенным веществом считается тот из компонентов, который при обычных условиях находится в агрегатном состоянии, отличном от агрегатного состояния растворителя.

Фильтрация – движение жидкости в пористой среде под действием гравитации или градиента напора.

Техника безопасности (охрана труда) – система технических, санитарно-гигиенических и правовых мероприятий, обеспечивающих безопасные для жизни и здоровья условия труда работающих.

2. Обозначения и сокращения

ППР – планово-предупредительный ремонт;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

ЗП – заработная плата;

СИЗ – средства индивидуальной защиты.

3. Нормативные ссылки

ГОСТ Р 1.5-2012 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные. Правила построения, изложения, оформления и обозначения (с Поправкой, с Изменением N 1).

ГОСТ 2.104 - 2006 Единая система конструкторской документации. Основные надписи (с Поправками).

ГОСТ 2.105 - 95 Единая система конструкторской документации. Общие требования к текстовым документам.

ГОСТ Р 2.106-2019 Единая система конструкторской документации (ЕСКД). Текстовые документы.

ГОСТ 2.301-68 Единая система конструкторской документации (ЕСКД). Форматы (с Изменениями N 1, 2, 3).

ГОСТ 2.316-2008 Единая система конструкторской документации (ЕСКД). Правила нанесения надписей, технических требований и таблиц на графических документах. Общие положения (с Поправкой).

ГОСТ 2.721-74 Единая система конструкторской документации (ЕСКД). Обозначения условные графические в схемах. Обозначения общего применения (с Изменениями N 1, 2, 3, 4).

ГОСТ 3.1102-2011 Единая система технологической документации (ЕСТД). Стадии разработки и виды документов. Общие положения.

ГОСТ 3.1105-2011 Единая система технологической документации (ЕСТД). Формы и правила оформления документов общего назначения (с Поправкой).

ГОСТ 7.0.5 - 2008 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка.

ГОСТ Р 7.0.100–2018 «Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 7.9-95 (ИСО 214-76) СИБИД. Реферат и аннотация. Общие требования.

ГОСТ 7.32-2017 СИБИД. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления (с Поправками).

ГОСТ 8.417-2002 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Единицы величин (с Поправками).

ГОСТ 19.106-78 Единая система программной документации (ЕСПД). Требования к программным документам, выполненным печатным способом (с Изменением N 1).

ГОСТ Р 34233.1-2017 Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность.

ГОСТ 34233.2-2017 Фланцы сосудов и аппаратов стальные плоские приварные. Конструкция и размеры.

ГОСТ 5152-84 Набивки сальниковые. Технические условия.

ГОСТ 3760-79. Реактивы. Аммиак водный. Технические условия (с Изменениями N 1, 2).

ГОСТ 3118-77 (СТ СЭВ 4276-83) Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (с Изменением N 1).

ГН 2.2.5.3532-18 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений

СанПиН 2.2.4.3359-16. Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах.

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1).

СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений» (утв. постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 1 октября 1996 г. N 21).

СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 «Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов» (утв. постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 25 сентября 2007 года N 74).

ГОСТ 12.1.003-2014 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности.

СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. Санитарные нормы» (утв. Госкомсанэпиднадзора России от 31 октября 1996 г. N 36).

СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95.

ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ Р 56638-2015. Национальный стандарт Российской Федерации. Чистые помещения. Вентиляция и кондиционирование воздуха. Общие требования (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 13.10.2015 N 1558-ст).

СП 12.13130.2009 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности (с Изменением N 1) утвержден и введен в действие Приказом МЧС России от 25 марта 2009 г. N 182.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования (с Изменением N 1).

СНиП 21-01-97 Пожарная безопасность зданий и сооружений.

Оглавление

Введение	14
Обзор литературы	15
1 Бинарные оксидные системы на основе Sn И Sb	15
1.1 Оловосодержащие оксидные материалы: условия приготовления и процессы фазообразования	15
1.1.1 Фазообразование в системе Sn-Sb-O	17
1.1.2 Влияние температуры прокаливания на фазовый состав	18
1.1.3 Зависимость фазового состава от исходных олово- и сурьмосодержащих реагентов.....	19
1.2 Свойства функциональных материалов на основе бинарной оксидной системы Sn-Sb-O	20
1.2.1 Каталитические свойства.....	20
1.2.2 Газочувствительные свойства	21
Заключение по главе «Обзор литературы».....	22
2 Объект и методы исследования.....	24
2.1 Описание эксперимента.....	24
3 Результаты ИК-спектроскопии синтезированных порошков оловосурьмяных систем.....	28
3.1 Описание установок.....	34
3.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование и реактивы	35
3.2.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование.....	35
3.2.2 Посуда и материалы.....	35
3.2.3 Характеристика исходных веществ и продуктов	36
4 Расчеты и аналитика	37
4.1 Теория процесса	37
4.2 Технологическая часть	37
4.2.1 Аппаратурно-технологическая схема	37
4.2.2 Материальный расчет	38

4.2.1	Тепловой расчет	43
4.2.2	Аппаратурный расчет	46
4.2.3	Гидродинамический расчет аппарата с внутренними устройствами.....	48
4.2.4	Конструктивный расчет.....	50
5	Выбор конструкционных материалов.....	52
5.1	Характеристики материалов.....	53
5.2	Определение прибавок к толщине стенок реактора на различные виды разрушений.....	54
5.3	Выводы по выбору конструкционных материалов	54
6	Механический расчет реактора для синтеза гидроксидных система на основе олова и сурьмы.....	56
6.1	Расчет толщины стенки цилиндрической обечайки реактора.....	56
6.2	Расчет толщины стенки эллиптических днища и крышки реактора.....	58
6.3	Расчет толщины стенки цилиндрической обечайки рубашки	60
6.4	Расчет толщины стенки эллиптического днища рубашки.....	61
6.5	Расчет фланцевого соединения корпуса с крышкой	63
6.6	Расчет опор аппарата	66
6.7	Расчет вала для перемешивающего устройства реактора.....	71
6.8	Расчет сальникового уплотнения	73
7	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	75
7.1	Обоснование необходимых инвестиций для разработки и внедрения инженерных решений	75
7.2	Расчет годового фонда заработной платы	77
7.3	Расчет точки безубыточности	81
8	Социальная ответственность.....	82
8.1	Производственная безопасность. анализ вредных и опасных факторов проектируемой производственной среды	82
8.2	Отклонения показателей микроклимата.....	83
8.3	Повышенный уровень шума.....	84
8.4	Отсутствие или недостаток освещения	85

8.5	Электробезопасность	86
8.6	Вентиляция производственных помещений.....	88
8.7	Пожаробезопасность.....	89
8.8	Аварийные ситуации	90
8.9	Выводы по главе	92
9	Автоматизация процесса	93
9.1	Описание схемы автоматизации	93
9.2	Перечень параметров, подлежащих контролю.....	94
9.3	Выбор датчиков.....	95
	Заключение	99
	Список использованных источников	101
	Приложение А	107

Введение

В 2019 году мировое производство алюминия составило 63,69 млн. тонн. Компания «РУСАЛ» за 2019 год произвела 3,757 млн. тонн алюминия, что составляет около 6 %, от общемирового производства [1].

В свою очередь стоит вспомнить, что производства алюминия являются крупным источником парниковых газов. В среднем по отрасли на одну тонну алюминия выделяется 13,4 т прямых и косвенных выбросов парниковых газов. Объединенная компания «РУСАЛ», является крупнейшим в России производителем алюминия. В мире, по данным на 2019 год, компания занимает третье место по объемам производства. «РУСАЛ» же выделяет 2,6 т прямых и косвенных выбросов парниковых газов при производстве, что меньше на 1,4 т объемов, рекомендованных компанией «En+» [2].

Несмотря на то, что выбросы вредных газов происходят на протяжении всего процесса получения алюминия, стадия электролиза является наиболее вредной в этом вопросе. Ведь именно на этой стадии в результате разложения углеродного электрода при получении 1 т алюминия сгорает около 0,5 т С, из-за чего в воздух выбрасывается 1,4 т $\text{CO} + \text{CO}_2$, что составляет около половины всех выбросов компании. Помимо этого, во время производства также выделяются различные смолистые вещества, фториды, пыли и диоксиды серы [1]. Внедрение технологии получения алюминия на инертных анодах, вместо расходуемых углеродных, на алюминиевом заводе позволит значительно снизить выбросы канцерогенных и парниковых газов в атмосферу. Помимо этого, на стадии электролиза будут выделяться не вредные парниковые газы, а необходимый для жизни людей O_2 . На одну тонну алюминия будет выделяться чуть меньше 1 т кислорода. То есть один электролизер будет производить столько же кислорода, сколько несколько десятков гектар леса. А оловосурьмяные оксидные системы прекрасно подходят для производства таких электродов, благодаря большой концентрации носителей свободного заряда.

Обзор литературы

1 Бинарные оксидные системы на основе Sn и Sb

Разнообразие химического и фазового состава, стабильность свойств, а также структура бинарных оксидных систем на основе p-элементов IV и V групп периодической системы (Sn, Sb) с возможностью прогнозируемого изменения их свойств, что позволяет найти им глобальное применение [3].

Наиболее перспективными на данный момент являются области приготовления гетерогенных катализаторов, и адсорбентов, что обусловило продвижение в изучении свойств систем. В частности, оловосурьмяные оксидные материалы находят широкое применение в качестве активных и селективных катализаторов в ряде реакций парциального окисления, например, в реакции окисления пропилена в акролеин [3, 4].

Помимо этого, оловосодержащие оксидные материалы играют значительную роль в процессах ионного обмена и адсорбции, в электронной технике, химии газовых сенсоров и других областях народного хозяйства [4-5], а прозрачные электропроводящие тонкие пленки, содержащие SnO₂, применяются в качестве электродов электролюминесцентных устройств, солнечных элементов и т. п. [6].

1.1 Оловосодержащие оксидные материалы: условия приготовления и процессы фазообразования

Существует несколько способов приготовления оловосодержащих оксидных материалов. Наибольшее распространение получили метод твердофазного синтеза и золь-гель метод [4].

При использовании метода твердофазного синтеза получают поликристаллические образцы, состоящие из тщательно перетертых порошкообразных реагентов. Перетирание, как правило, осуществляется в агатовой ступке. Гомогенизация исходных веществ, взятых в необходимой стехиометрии, осуществляется в среде этанола, после чего смесь высушивается

и из нее прессуются таблетки. Процесс можно проводить на воздухе с перепадов температур ± 5 °С в течение 5-24 часов. Постоянство фазового состава служит критерием окончания реакции. Смесь сушится при комнатной температуре и отжигается на воздухе в широком интервале температур вплоть до 1200 °С. Содержание сурьмы в смеси, как правило, варьируется от 5 до 20 % ат. [7].

Золь-гель технология синтеза функциональных оловосодержащих оксидных материалов обладает большими возможностями, позволяющими контролировать и последовательно проводить отдельные этапы формирования первичных частиц фаз смешанных оксидов, их агрегацию и кристаллизацию. Сама по себе золь-гель технология изначально использовалась для производства монолитных стекол для волоконной техники, а также высококачественных покрытий для пленочных изделий, в настоящее время получила развитие в области синтеза гетерогенных катализаторов. Бинарная система Sn-Sb-O относится именно к таким оксидным материалам [3].

На первых этапах золь-гель технология предполагает образование золей при осаждении металлов из кислых растворов щелочными реагентами или аммиаком. Согласно предположениям авторов работы [4], активная фаза функционального материала образуется на стадии смешения компонентов.

Химическая природа гидролитически осажденных форм металлов является определяющим критерием процесса формирования фаз. Последнее зависит от ряда факторов: природы щелочного и исходных реагентов, значения рН осаждения, температуры [4].

Оловосурьмяные оксидные системы получают, как правило при одновременном осаждении солянокислых растворов хлоридов олова и сурьмы Sn (IV) и Sb (III) или Sb (V), с дальнейшей их нейтрализацией водным раствором аммиака до рН>5, после чего полученные осадки сушат при 120 °С, а затем прокаливают при 500-1000 °С [6, 7].

1.1.1 Фазообразование в системе Sn-Sb-O

При использовании метода совместного осаждения до температур прокаливания 500-600 °С, оловосурьмяные оксидные материалы представляют собой рентгеноаморфные продукты, динамики фазо- и структурообразования которых трудно выявить. Одним из доказательств этого является попытка исследователей [3] обнаружить химическое соединение в системе олово-сурьма-кислород с помощью рентгенографического метода. Однако, этот факт не исключает возможности существования этого соединения в рентгеноаморфной форме, что было подтверждено результатами ИК спектроскопического исследования, на основании которого автор [7] предположительно обнаружил химическое соединение состава $8\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_4$.

В работе [3] были определены области существования твердых растворов оксидов Sb и Sn в оловосурьмяных окисных катализаторах. Системы отличались друг от друга температурой прокаливания катализаторов и химическим составом. Также при атомных соотношениях Sn:Sb равных 1:4, 1:2 и 1:1 обнаружено присутствие двух фаз, первая – Sb_2O_4 , а вторая – твердый раствор со структурой SnO_2 .

Период элементарных ячеек (a) растет в диапазоне от 4,718 до 4,722 Å для образца с соотношением Sn:Sb = 10:1, с увеличением содержания оксидов сурьмы Sb_2O_x в составе катализаторов. ИК спектр SnO_2 совпадает со спектром образца обладающим отношением Sn:Sb = 5:1. Различие в ИК спектрах механических смесей оксидов металлов от ИК спектров осажденных образцов наблюдается в сдвиге полос поглощения при спектроскопических исследованиях [7]. На основании чего можно сделать вывод, что в высушенных образцах, полученных осаждением из растворов SnCl_4 и SbCl_5 , происходит взаимодействие между оксидами сурьмы и олова, в результате которого образуются твердые растворы на основе SnO_2 .

1.1.2 Влияние температуры прокаливания на фазовый состав

Влияние температуры прокаливания на структуру и фазовый состав достаточно существенно, что позволяет назвать ее одним из важнейших параметров синтеза функциональных материалов [3].

Необходимость высокотемпературного прокаливания была объяснена в ряде работ [3, 4]. В соответствии с работами Апарнева А.И. [3], Егорова Ю.П. и др. [4], показано, что подобное прокаливание повышает растворимость сурьмы в решетке SnO_2 . Это приводит к увеличению количества и стабильности при высоких температурах свободных электронов, помимо этого ионы Sb^{+5} обуславливают устойчивость ионов к прокаливанию и окислительно-восстановительным процессам. Высокотемпературная обработка также необходима при необходимости разрешения микропористости, увеличения кристалличности, что описано в работе [8].

Научная группа Ю.П. Егоров и др. [9] полагает, что высокотемпературное прокаливание оказывает три различных вида влияния на смешанные оловосурьмяные оксиды: а) резко увеличивает степень модифицирования SnO_2 сурьмой, проявляемую посредством увеличения поглощения в видимой области спектра; б) резко повышает изомеризирующую способность вследствие миграции ионов Sb^{5+} в решетку SnO_2 и последующей дегидратации поверхности; в) уменьшает необратимую потерю массы в окислительно-восстановительном процессе, вызванную восстановлением оксида сурьмы и частичной сублимацией образующейся металлической сурьмы.

Однако выводы об увеличении растворимости Sb в решетке диоксида олова встречаются несколько противоречиво некоторыми из исследователей. Данные представленные в работах [3], свидетельствуют о низкой склонности к внедрению Sb в решетку диоксида олова после прокаливания при высоких температурах. Авторы этих же работ считают, что возбуждение миграции Sb к поверхности из объемной фазы, что приводит к созданию равновесия твердого

раствора Sb в ее оксиде. В результате чего, при высоких температурах сурьма легко улетучивается с поверхности, оставляя после себя кристаллический твердый раствор типа рутила, в котором содержится около 4 % ат. Sb в SnO₂.

Большая часть исследований оксидных систем на основе сурьмы и олова проведена с составами, богатыми оловом. Если говорить об области средних составов, то неопределенность данных в ней еще больше. В работе [10], утверждается, что при прокалке в диапазоне температур 500-950 °С, не образуется каких-либо систем на основе сурьмы и олова. Однако в работе [8] указано, что при 900 °С образуется неидентифицируемая фаза, содержанием сурьмы 50-80 % ат., а также твердый раствор олова в структуре Sb₆O₁₃ при 700 °С или в Sb₂O₄ при 900 °С.

1.1.3 Зависимость фазового состава от исходных олово- и сурьмосодержащих реагентов

Выбор исходных компонентов также является важным фактором при формировании структуры и фазового состава оловосурьмяных оксидных материалов. Несмотря на одинаковое соотношение Sn:Sb возможно образование образцов имеющих различные фазовый состав и свойства, но также возможно образование схожих образцов [4].

Образцы с синтезированные с соотношением металлических Sn и Sb (Sn:Sb = 1:9) гидролитическим способом, и прокаленные при 1000 °С показали схожесть с твердыми растворами Sb₂O₄ при рентгенофазовом анализе [4].

Хлоридные смеси в основной своей части состоят из различных хлоридов, представляя собой сложную смесь. При синтезе от 600 °С результаты рентгенографических анализов показывают дифракционные характерные для SnO₂.

При прокаливании механической смеси оксидов олова и сурьмы при 800 °С образуются два твердых раствора: сурьмы, растворяющейся в SnO₂ и олова, в Sb₂O₄. Согласно работе [8] оксиды олова и сурьмы не вступают во взаимодействие при совместном прокаливании.

Исходя из описанных выше процессов можно сказать, что оловосурьмяные материалы – это сложные гетерогенные системы, состав которых лежит в широкой области соотношений между Sn:Sb. Однозначного мнения о фазообразовании этих соединений нет, четких данных о взаимной растворимости этих соединений также не существует, поэтому эти вопросы остаются открытыми.

1.2 Свойства функциональных материалов на основе бинарной оксидной системы Sn-Sb-O

Исходя из данных технической литературы можно сказать, что электрические, оптические, адсорбционные и каталитические свойства материалов на основе бинарной оксидной системы Sn-Sb-O зависят от химического и фазового состава [7].

1.2.1 Каталитические свойства

Согласно работе Малиновской Т.Д. и Апарнева А.И. [11] оловосурьмяные оксидные материалы выступают в качестве катализаторов окислительных превращений олефинов в непредельные альдегиды.

Оловосурьмяные катализаторы относятся к системам, особенно чувствительным к условиям синтеза [11]. Катализаторы селективного окисления должны обеспечивать стабилизацию восстановленных состояний ионов металлов и обладать достаточно высокой подвижностью решеточного кислорода или работать при высокой степени восстановленности (высокой концентрации вакансий).

Большинство исследователей считают, что кислород решетки оксида принимает участие в реакции селективного окисления органических соединений на твердых оксидных катализаторах. В таких случаях на поверхности катализаторов должен отсутствовать слабосвязанный кислород [12].

1.2.2 Газочувствительные свойства

Чувствительные элементы полупроводниковых химических сенсоров, используемые для определения воспламеняющихся газов (CH_4 , C_2H_6 , CO и др.), а также для аммиака и оксидов азота, зачастую производятся из металлоксидных материалов из-за их газочувствительных свойств.

В основе работы подобных сенсоров лежит явление окисления активных газа на поверхности, а также изменения проводимости металлоксидных полупроводников при обратимой хемосорбции.

SnO_2 , обладая высокой чувствительностью, низкой стоимостью, малой массой и габаритами, быстродействием является одним из лучших вариантов для сенсоров подобного вида.

Но помимо этих преимуществ у таких сенсоров существуют недостатки, а именно: нестабильность параметров во времени и невысокая селективностью, эти минусы являются следствием способности хемосорбированного кислорода взаимодействовать со многими газами, обладающими восстановительными свойствами.

Метрологические свойства сенсора и его селективность определяются эффективной рабочей поверхностью материала, ее температурой и пористостью [12]. Химическая природа материала зачастую влияет на стабильность работы [8, 12].

Большая площадь поверхности, необходимая в сенсорах, основанных на адсорбционных эффектах, вступает в контакт с газовой средой и как следствие из-за этого ее изготавливают из полупроводниковой керамики или специальных толстых пленках. Основу таких пленок, как правило составляет SnO_2 , с добавлением оксидов других металлов, обладающих либо сильной ионной связью (MoO_2 , TeO_2 , V_2O_5), либо содержащие очень активный металл (Pt , Rh , Pd , Ir) [6]. Выбор оксида олова обусловлен его высокой химической стабильностью, термо- и химстойкостью в агрессивной среде.

Обычно пленка диоксида олова нестехиометрична и состоит из смеси оксидов двух и четырех валентного олова. Вакансии кислорода, как и атомы олова выполняют роль доноров [10].

1.2.3 Электрические свойства

Помимо стехиометрии, согласно [13] на электрические свойства АТО влияют оптический коэффициент пропускания электрическое сопротивление и шероховатость поверхности, первый и последний параметры должны быть высоким и низким соответственно. Благодаря этим свойствам достигается необходимая величина светорассеяния [13].

Шероховатость поверхности также влияет и на оптические свойства. При среднеквадратичном отклонении шероховатости менее 4 % от толщины пленки, делают ее пригодной для использования в солнечных элементах. Если же это значение составляет менее 1 %, то пленки можно применять в оптоэлектронике [14]. Согласно [15] при внедрении сурьмы, вокруг ее ионов образуются кислородные вакансии, снижающие потенциальный барьер и увеличивающие подвижность заряда.

В работе группы доктора Vesna Müller [16] величина удельного электрического сопротивления составила 10^{-5} Ом·м, что подходит для применения в электрооптических системах. В этой работе оксид олова был легирован примесями n типа, в результате чего электроны заняли дно зоны проводимости, при этом величина запрещенной зоны может быть, как больше, так меньше, чем запрещенная зона нелегированного основного кристалла.

Заключение по главе «Обзор литературы»

В данном разделе работы показано, что для синтеза адсорбционно-чувствительных сенсоров газов и катализаторов основополагающим фактором является выбор активного элемента. Оловооксидные материалы, используемые в качестве таких элементов, имеют ряд преимуществ перед

аналогами, такие как: сравнительно высокие каталитическая активность, проводящая способность, адсорбционные и антистатические свойства.

Продемонстрировано, что легированный сурьмой диоксид олова применяется в качестве катализаторов и адсорбционно-чувствительных элементов, токопроводящих присадок, различных теплоизоляционных материалов, материалов, защищающих от ультрафиолетового излучения.

Однако получение оксидных систем на основе сурьмы и олова затруднено тем, что отклонения от соотношения компонентов ведут к изменениям свойств материалов, что было подтверждено в нескольких источниках [3, 6].

На основе рассмотренных источников можно сделать вывод, что наилучшего метода синтеза для бинарных оксидных систем на основе сурьмы и олова еще не найдено. В подтверждение этому можно привести тот факт, что исследователи продолжают поиск новых условий синтеза, которые позволят получать системы однородного состава. Скорее всего, наиболее правильным путем поиска условий, является изменение сразу нескольких параметров синтеза, определение фазового состава полученных материалов и их физико-химических свойств.

2 Объект и методы исследования

2.1 Описание эксперимента

На основе изученной информации было принято решение построить таблицу значений параметров экспериментов [17, 18].

Оксид олова двухвалентный осаждается в широком диапазоне рН от 5,5 до 13. Образцы с наибольшим числом носителей свободного заряда, как правило образуются при рН равном около 8. Из этого было решено выбрать рН = 8 и 10.

Желательно, чтобы концентрация сурьмы ([Sb]), не превышала 10 % ат., поскольку после этого значения системы обладают менее функциональными параметрами. Лучшие результаты показывали образцы со значение концентрации 3 % ат.. На основании этих данных было принято решение выбрать концентрации сурьмы равными 3 и 7 % ат..

Поскольку было выяснено, что температура отжига также влияет на параметры системы, и желательно, чтобы температуры системы была не ниже 900 °С, поэтому было принято решение взять значения температур отжига равными 1000 °С и 1100 °С.

Необходимо выбрать число повторных опытов для формирования среднего значения результатов экспериментов, минимальное число опытов 2. Таким образом необходимо провести минимум 16 экспериментов в 8 уникальных условиях. Было принято решение проводить три серии экспериментов, то есть 24 эксперимента.

Исходя из этого была составлена матрица планирования эксперимента (таблица 1).

Таблица 1 – Таблица значений параметров эксперимента

Номер опыта	Изменяемые параметры		
	рН	[Sb], ат%	T _{обжига} , °С
1	10	7	1000
2	8	7	1000
3	10	3	1000

Продолжение таблицы 1

4	8	3	1000
5	10	7	1100
6	8	7	1100
7	10	3	1100
8	8	3	1100

В каждом опыте использовалось одинаковое количество хлорида олова, а именно 2 г. Но так как в опыте использовался хлорид олова двухводный, то конечная масса реагента должна составлять:

$$2 \cdot \frac{207,6}{189,6} = 2,19 \text{ г.}$$

Масса хлоридов сурьмы для опытов с 3 и 7 % ат. соответственно равны 0,161 г. и 0,375 г.

Синтез происходит по следующей схеме:

Отдельно друг от друга растворяем хлориды олова и сурьмы в концентрированной соляной кислоте, приблизительно в 35 мл. Хлориды сурьмы растворяются через несколько минут, для растворения хлоридов олова необходимо минимум несколько часов, в моем эксперименте это заняло сутки.

После этого растворы смешиваются в отдельной колбе и высаживаются с помощью метода обратного осаждения в растворе NH_4OH , для достижения $\text{pH} = 8$ добавлялось 50 мл 20 % раствора гидроксида аммиака, а для $\text{pH} = 10$, 130 мл. Для полного осаждения продуктов колбы оставались на один день в химическом шкафу (рисунок 1).

Осаждение происходит по схемам:



Затем образцы вместе с фильтрами сушили в муфельной печи при 120°C в течение часа и затем прокаливали при $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ в течение 2,5 часов. На выходе получался порошок синего или темно-синего цвета (рисунок 2).



Рисунок 1 – Совместноосажденные оксиды сурьмы (III) и олова (II)



Рисунок 2 – Измельченный порошок оксидной системы на основе олова (IV) и сурьмы (V)

Теоретический выход продукта должен составить 1,733 г. Фактический процент выхода составил от 60 до 85 % т.е. от 1,01 до 1,49 г, в среднем выход составил 77 % т.е. 1,33 г. На рисунке 3 представлен фильтрат, после фильтрации систем.

Потери продукта происходили на стадии фильтрации и промывки в следствие прохождения мелкодисперсного осадка через фильтр «синяя лента».



Рисунок 3 – Фильтрат после фильтрации систем

Фильтрация производилась с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера.

3 Результаты ИК-спектроскопии синтезированных порошков оловосурьмяных систем

Все измерения проводились на ИК-спектрометре АИКДО (Россия) в диапазоне от 450 до 1600 нм.

В результате измерений были получены данные, на основе которых можно сделать выводы, касательно оптимальных условий процесса, а именно: условия, при которых значение коэффициента диффузного отражения будет минимально, поскольку именно в таких условиях наблюдается наибольшее количество носителей заряда. На рисунках 4-7 представлены зависимости изменения коэффициента диффузного отражения оксидных систем на основе олова (II) и сурьмы (III), синтезированных при различных параметрах, по оси абсцисс расположены значения длины волны в нм, по оси ординат коэффициент диффузного отражения R_s (λ).

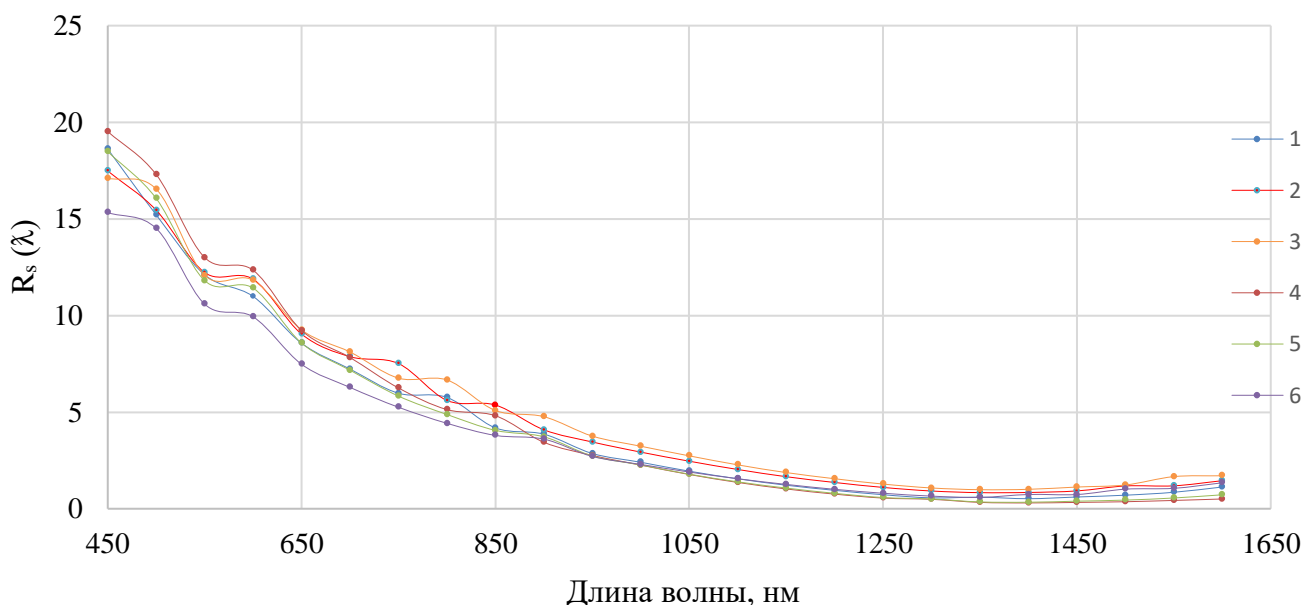


Рисунок 4 – Спектры диффузного отражения оксидных систем на основе Sn (IV) и Sb (V) в диапазоне от 450 до 1600 нм, $T_{\text{прок.}} = 1000$ °С, $[Sb] = 7$ % ат.; рН осаждения: 1 – 8,2; 2 – 9,95; 3 – 9,9; 4 – 9,0; 5 – 8,0; 6 – 7,0

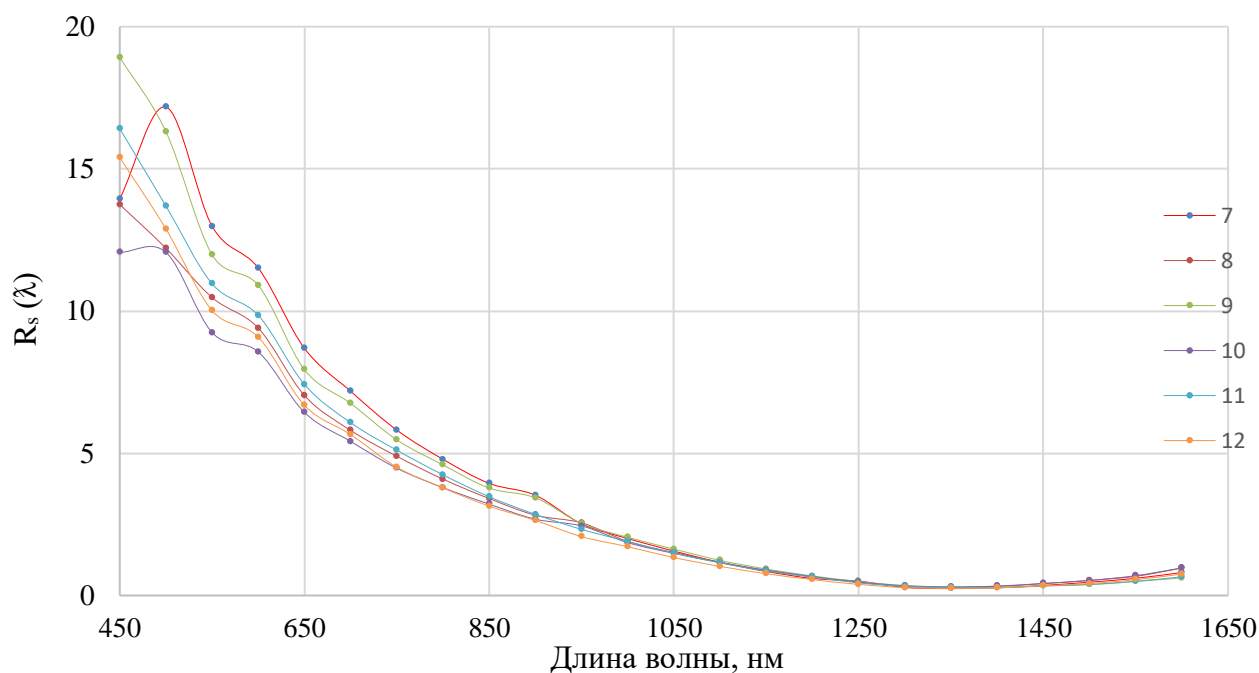


Рисунок 5 – Спектры диффузного отражения оксидных систем на основе Sn (IV) и Sb (V) в диапазоне от 450 до 1600 нм, $T_{\text{прок.}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, [Sb] = 3 % ат.; рН осаждения: 7 – 9,25; 8 – 9,6; 9 – 9,8; 10 – 8,3; 11 – 7,9; 12 – 8,35

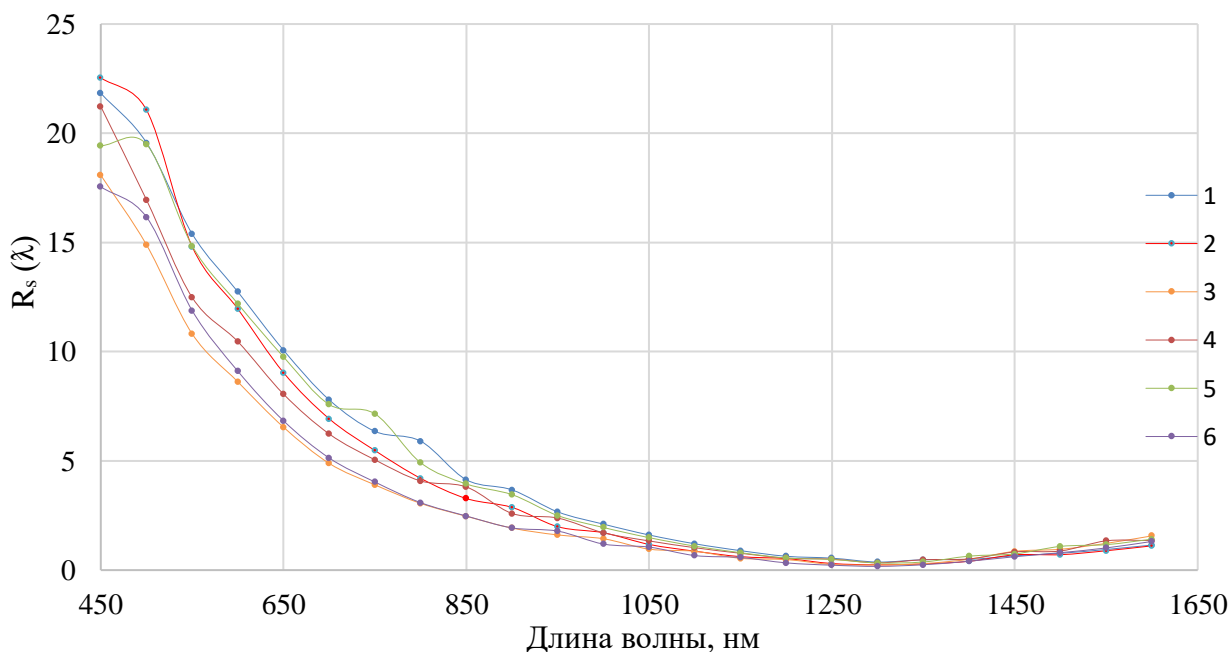


Рисунок 6 – Спектры диффузного отражения оксидных систем на основе Sn (IV) и Sb (V) в диапазоне от 450 до 1600 нм, $T_{\text{прок.}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, [Sb] = 3 % ат.; рН осаждения: 1 – 9,8; 2 – 7,65; 3 – 8,25; 4 – 10,0; 5 – 10,0; 6 – 8,0

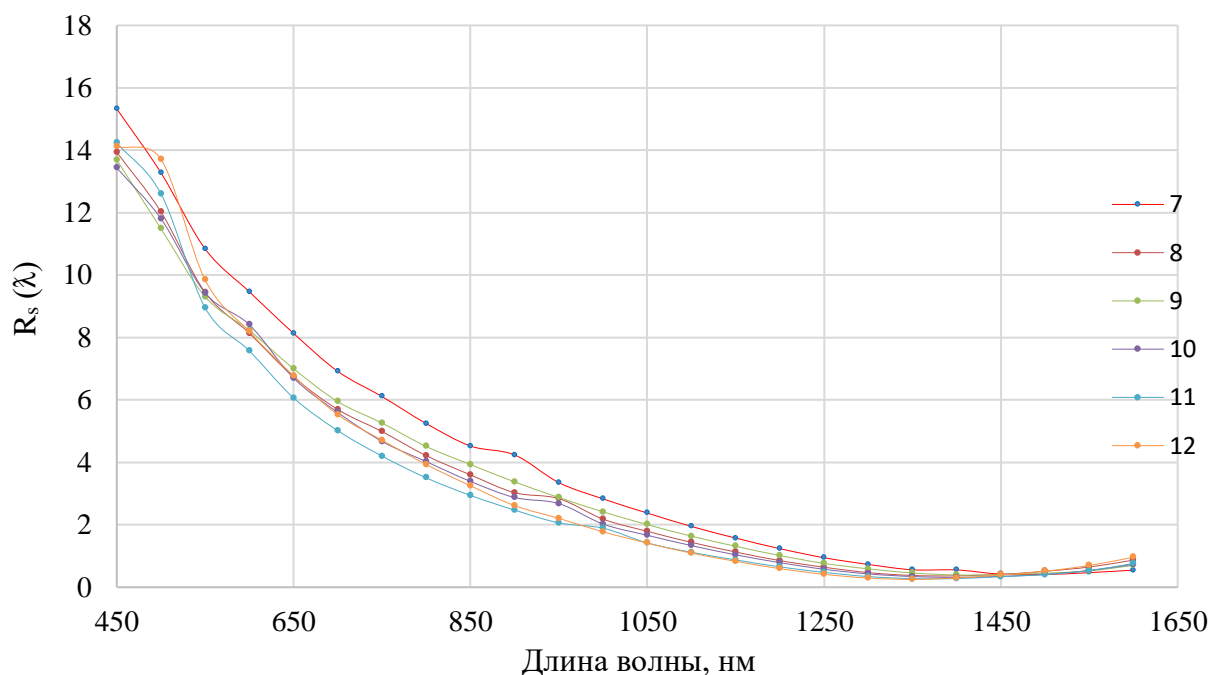


Рисунок 7 – Спектры диффузного отражения оксидных систем на основе Sn (IV) и Sb (V) в диапазоне от 450 до 1600 нм, $T_{\text{прок.}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Sb}] = 7 \text{ \% ат.}$; рН осаждения: 7 – 9,0; 8 – 9,8; 9 – 10,0; 10 – 8,3; 11 – 8,4; 12 – 8,3

У всех образцов с температурой прокаливания $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в интервале 550-600 нм изменение коэффициента диффузного отражения происходит значительно меньше, чем в соседних интервалах.

В ближней ИК-области для образцов с $[\text{Sb}] = 7 \text{ \% ат.}$ явно видно, что значение коэффициента диффузного отражения зависит от величины рН, так с увеличением рН растет и коэффициент отражения.

Образцы с $[\text{Sb}] = 3 \text{ \% ат.}$ обладают меньшим коэффициентом отражения, чем образцы с $[\text{Sb}] = 7 \text{ \% ат.}$

Образцы с $[\text{Sb}] = 3 \text{ \% ат.}$ обладают более гладкой линией изменения коэффициента диффузного отражения, чем образцы с $[\text{Sb}] = 7 \text{ \% ат.}$

В ИК-области для образцов с $[\text{Sb}] = 7 \text{ \% ат.}$ явно видно, что значение коэффициента диффузного отражения зависит от величины рН, так с увеличением рН растет и коэффициент отражения. Однако образец с рН осаждения = 7,65 не соответствует данному утверждению, возможно были нарушены условия его приготовления.

В ИК-области для образцов с $[Sb] = 7 \%$ ат. видно, что значение коэффициента диффузного отражения зависит от величины рН. Так с увеличением рН, растет и коэффициент отражения. Однако образец с рН осаждения = 9,0 не соответствует данному утверждению, поскольку обладает наибольшим коэффициентом диффузного отражения практически на протяжении всего графика, что также свидетельствует об ошибках на стадии его приготовления.

Образцы с $[Sb] = 3 \%$ ат. обладают менее выпуклой линией изменения коэффициента диффузного отражения, чем образцы с $[Sb] = 7 \%$ ат.

Образцы, прокаленные при температуре 1100 °С, обладают меньшим коэффициентом диффузного отражения, чем образцы с температурой прокалики 1000 °С.

У всех образцов, после достижения минимума значения коэффициента диффузного отражения в некоторой точке, наблюдается незначительный рост значения последнего.

Рассмотрим области графиков опытов в диапазоне от 1100 до 1650 нм, в которых наблюдалось наименьшее значение коэффициента диффузного отражения (рисунки 8 и 9).

Большинство точек минимума лежит в диапазоне от 1300 до 1400 нм, со значением коэффициента диффузного отражения меньше 0,4. Но значения коэффициента диффузного отражения для образцов, осажденных при рН = 8 в среднем на 0,1 ниже, чем у тех, что были осаждены при рН = 10. Наименьшей длиной волны плазменного резонанса $\lambda = 1300$ нм, с коэффициентом диффузного отражения $R_s(\lambda) = 0,171$ обладает образец из серии опытов № 8. Также этот образец обладает наибольшей эффективностью легирования.

Зная величину длины волны плазменного резонанса, можно рассчитать концентрацию носителей свободного заряда из формулы (3).

$$\lambda_p = 2 \cdot \pi \cdot c \left(\frac{\epsilon_\infty \cdot \epsilon_0 \cdot m^*}{N \cdot e^2} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

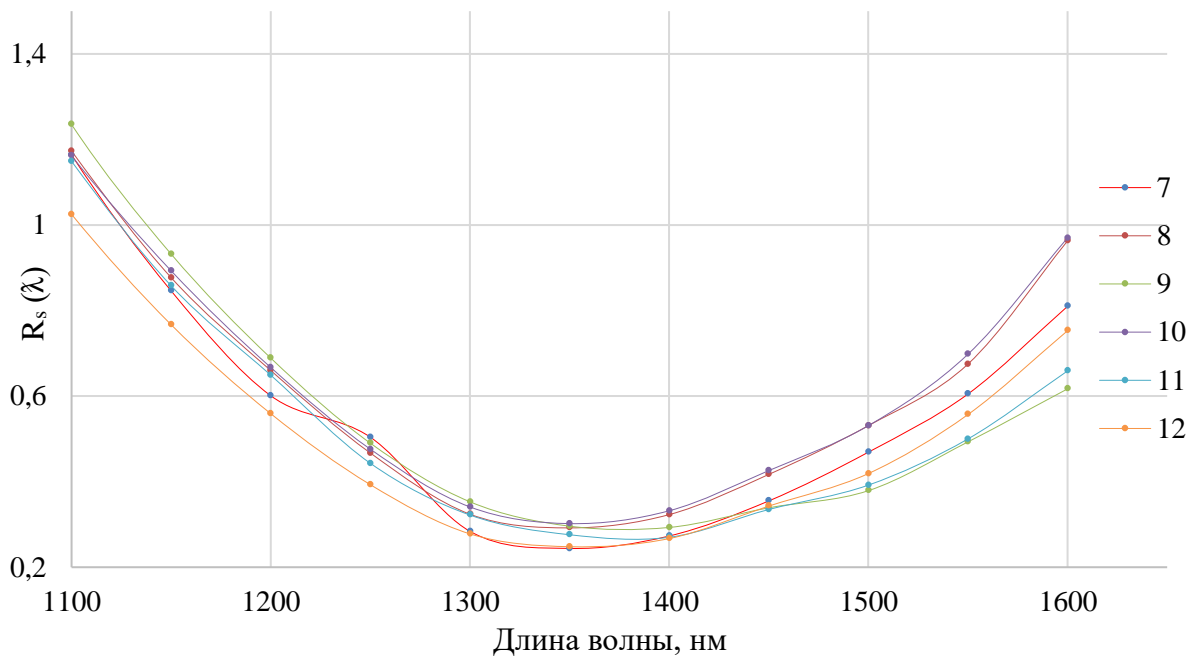


Рисунок 8 – Спектры диффузного отражения оксидных систем на основе Sn (IV) и Sb (V) в диапазоне от 1100 до 1600 нм, $T_{\text{прок.}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Sb}] = 7 \text{ \% ат.}$; рН осаждения: 7 – 9,25; 8 – 9,6; 9 – 9,8; 10 – 8,3; 11 – 7,9; 12 – 8,35

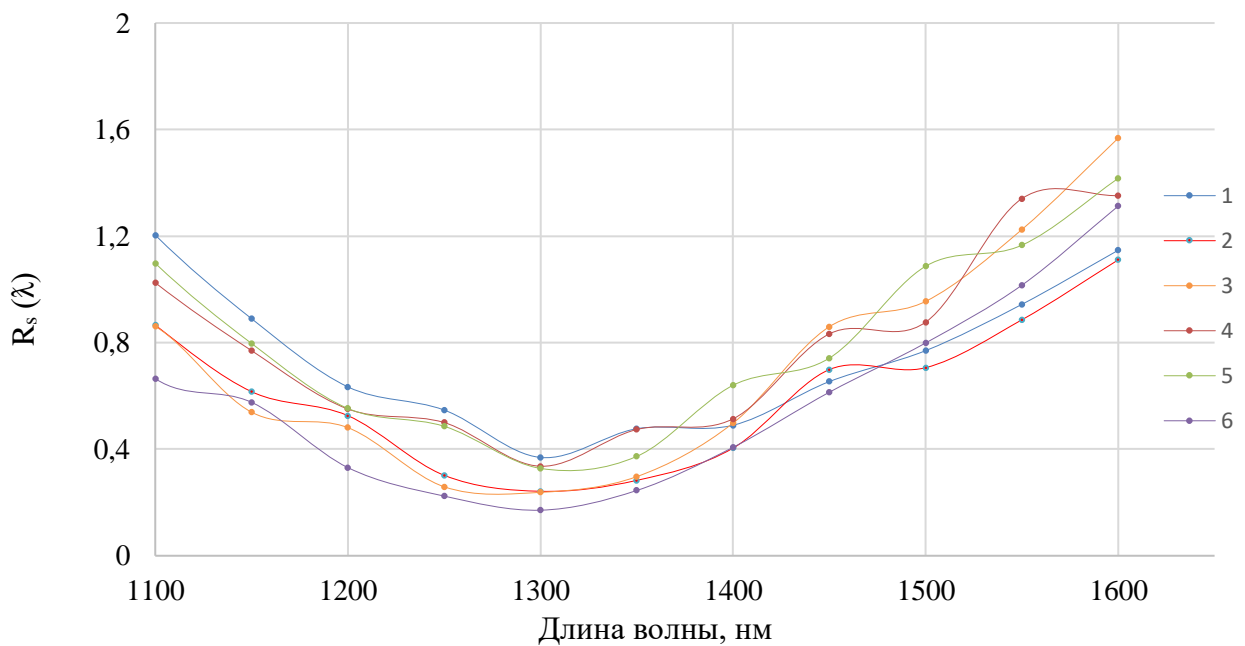


Рисунок 9 – Спектры диффузного отражения оксидных систем на основе Sn (IV) и Sb (V) в диапазоне от 1100 до 1600 нм, $T_{\text{прок.}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Sb}] = 3 \text{ \% ат.}$; рН осаждения: 1 – 9,8; 2 – 7,65; 3 – 8,25; 4 – 10,0; 5 – 10,0; 6 – 8,0

где e , m^* - заряд электрона и эффективная масса свободных носителей в полупроводнике;

N – концентрация свободных носителей;

ε_{∞} – диэлектрическая проницаемость при высоких частотах;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость свободного пространства;

c – скорость света в вакууме.

На основании расчетов наибольшее количество носителей свободного заряда в материале среди всех опытов ($N_{e_{ист.}}$) составило $9,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для серии опытов № 8. Количество носителей свободного заряда при других условиях синтеза в большинстве случаев составило $8,6$ и $9,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Наименьшее число носителей заряда составило $7,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для опыта с концентрацией сурьмы равной 7 ат. и рН осаждения = 9.

Помимо этого, необходимо определить эффективность легирования, исходя из теоретической и действительной концентрации свободных носителей заряда.

Запишем формулу расчета теоретической концентрации свободных носителей заряда в полупроводниковом материале в зависимости от концентрации легирующей примеси:

$$N_{e_{теор.}} = \frac{N_a \cdot \rho \cdot z}{M} \cdot \frac{C}{100}, \quad (4)$$

где $N_{e_{теор.}}$ – теоретическая концентрация свободных носителей заряда, см^{-3} ;

N_a – число Авогадро, моль^{-1} ,

ρ – плотность материала, г/см^3 ;

M – молярная масса материала, г/моль ;

C – концентрация легирующей примеси, % ат.;

z – стехиометрический коэффициент.

Для определения эффективности легирования необходимо определить отношение величины истинной концентрации свободных носителей заряда к теоретической, отсюда:

$$N_{e_{уд.}} = \frac{N_{e_{ист.}}}{N_{e_{теор.}}} = \frac{100 \cdot N_{e_{ист.}} \cdot M}{N_a \cdot \rho \cdot z \cdot C} = \frac{100 \cdot 9,7 \cdot 10^{20} \cdot 151}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,76 \cdot 2 \cdot 3} = 59,88 \%$$

Из полученных данных можно сделать общий вывод, что оксидные системы необходимо синтезировать при рН = 8, $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ и $[\text{Sb}] = 3 \text{ \% ат.}$

Исходя из данных этого образца (опыт № 8) и будут рассчитаны материальный и тепловой балансы процесса.

3.1 Описание установок

На рисунке 10 представлена схема работы спектрометра АІКДО (Российская Федерация), с помощью которого были проведены измерения коэффициента диффузного отражения.

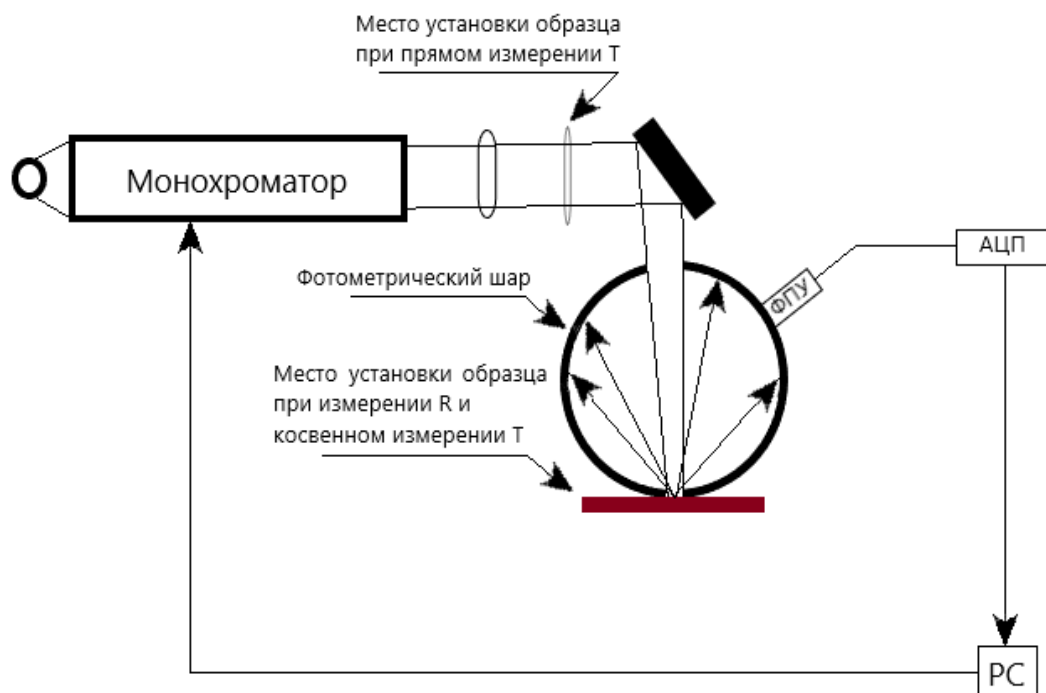


Рисунок 10 – Структурная схема измерителя коэффициента диффузного отражения и пропускания оптического излучения АІКДО

Согласно представленной схеме излучение монохроматора с помощью зеркала через входное отверстие фотометрического шара направляется на исследуемый образец. Рассеянный образцом свет освещает внутреннюю поверхность фотометрического шара. Фотоприемное устройство (ФПУ) преобразует это излучение в электрический сигнал, оцифровывается в АЦП, и далее обрабатывается в персональном компьютере (PC) с помощью специальной программы, Результат измерений в графическом и текстовом виде выводится на экран компьютера и может быть сохранен в файле либо распечатывается. С помощью этой установки можно проводить измерения коэффициента

диффузного отражения R в телесном угле 180 градусов и измерения коэффициента пропускания образца T . Коэффициент пропускания можно измерить двумя способами - прямым, устанавливая образец перед фотометрическим шаром, и косвенным, помещая образец возле измерительного отверстия фотометрического шара. Для проведения этих измерений разработана специальная управляющая программа, согласно которой измерение коэффициента отражения в любой точке спектрального диапазона производится путем сравнения отражательной способности исследуемого образца к отражательной способности калибровочного образца с известной спектральной характеристикой. В качестве такого образца в данной установке используется молочное стекло МС20 толщиной 8 мм.

3.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование и реактивы

При выполнении исследований коэффициента отражения оптического излучения в нанодисперсных оксидных системах Sn-Sb-O применялось следующие средства измерений, вспомогательное оборудование и реактивы:

3.2.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

- Аналитические весы ВЛ-210;
- Автоматизированный измеритель коэффициента диффузного отражения и пропускания оптического излучения АΙΚDО.

3.2.2 Посуда и материалы

- Колбы и стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336-82 вместимостью $50, 100, 250$ см³;
- Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 03-11-03;
- Агатовые ступки М100. Внешний = 100 мм, внутренний $d = 80$ мм, объем 50 мл. ГОСТ 15519-70.

3.2.3 Характеристика исходных веществ и продуктов

- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
- Дисперсный порошок полупроводникового оксидного соединения Sn-Sb-O;
- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77;
- Олово двухлористое, двухводное по ТУ 6-09-5393-88;
- Сурьма треххлористая по ТУ 6-09-636-76.

4 Расчеты и аналитика

4.1 Теория процесса

$$\Delta G = \Delta H - \Delta T \cdot S \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= -470,532 + 344,677 + 2 \cdot 363,58 - 772,784 + 311,959 - 2 \cdot 299,323 = \\ &= -458,166 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

Поскольку изменения температуры в ходе реакции не происходит, то расчет энтропии не является необходимым.

Исходя из полученных значений можно сказать, что реакция протекает в прямом направлении, поскольку энергия Гиббса значительно меньше нуля.

4.2 Технологическая часть

4.2.1 Аппаратурно-технологическая схема

В реактор осаждения подаются раствор смеси хлоридов олова (II) и сурьмы (III) и раствор NH_4OH . В результате экзотермической реакции образуется смесь гидроксидов данных элементов. Полученная смесь гидроксидов поступает на барабанно-вакуумный фильтр. Фильтрат отделяется в емкость для слива, а осадок снимается ножом и подается на отмывку водой. После отмывки пульпа идет на второй барабанно-вакуумный фильтр. Фильтрат отделяется в ту же емкость для слива, что и после первого фильтра, а осадок снимается ножом и подается в приемную емкость для дальнейшей переработки.

На рисунке 11 представлена аппаратурно-технологическая схема процесса синтеза оловосурьмяных оксидных систем.

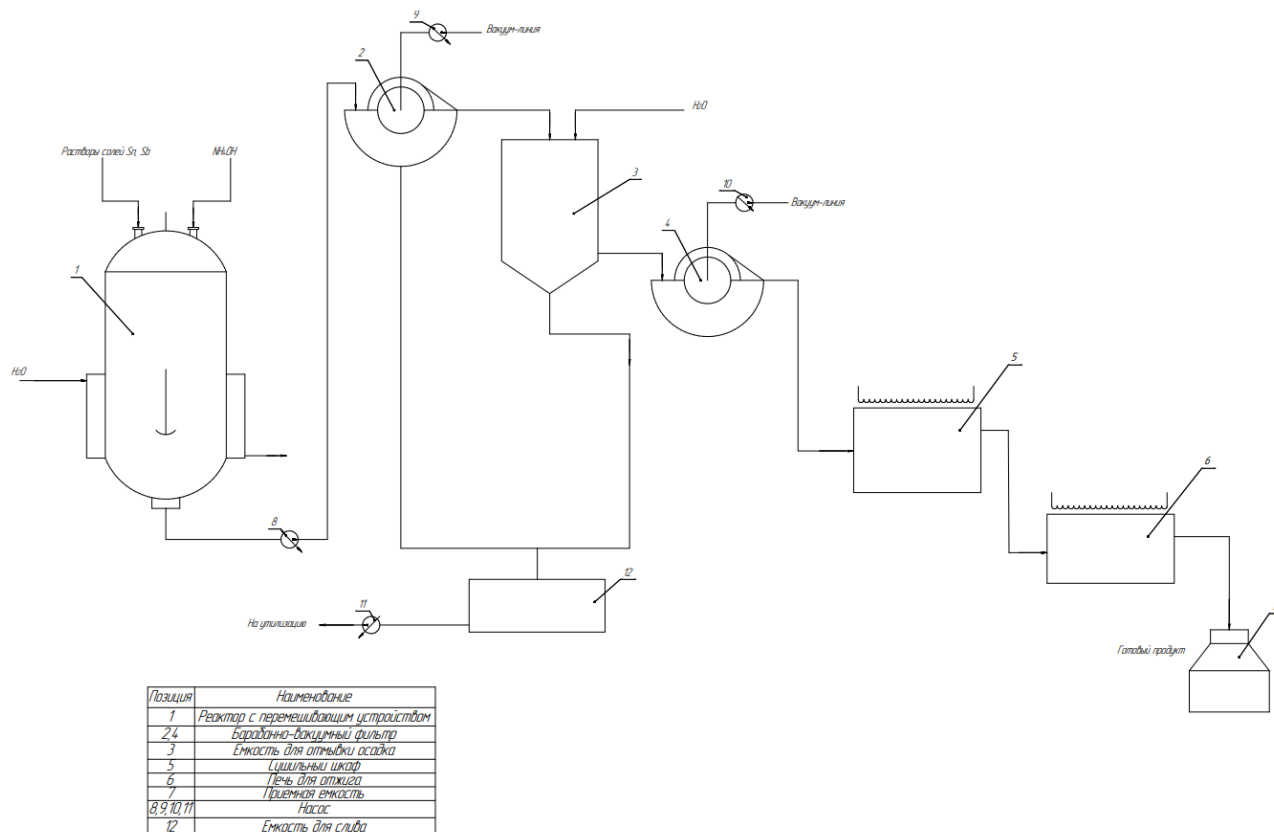


Рисунок 11 – Аппаратурно-технологическая схема.

- 1 – реактор осаждения с мешалкой; 2,4 – барабанно-вакуумный фильтр;
 3 – емкость для отмывки осадка; 5 – сушильный шкаф; 6 – печь для отжига;
 7 – приемная емкость; 8, 9, 10, 11 – насосы; 12 – емкость для слива

4.2.2 Материальный расчет

Материальный баланс представляет собой закон сохранения массы для химических процессов. Выражается в массовых единицах для периодических процессах или массовых единицах на единицу времени для непрерывных процессов. На основе него можно рассчитать необходимые размеры проектируемых аппаратов [7].

Составляем материальный баланс на основании производительности, равной 5 тонн в год.

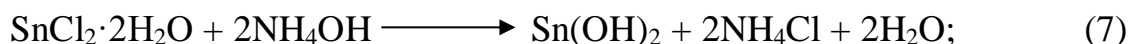
Материальный баланс в общем виде выглядит следующим образом:

$$\sum G_{\text{исх}} = \sum G_{\text{прод}} \quad (6)$$

где $G_{\text{исх}}$ – приход исходных веществ, $\frac{\text{кг}}{\text{с}}$;

$G_{\text{прод}}$ – расход продуктов реакции, $\frac{\text{кг}}{\text{с}}$.

При смешивании солянокислых растворов сурьмы и олова с гидроксидом аммония образуются гидроксиды сурьмы и олова и хлорид аммония (реакция 1).



Для данного процесса, материальный баланс запишется так:

$$G_{\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} + G_{\text{SbCl}_3} + G_{\text{NH}_4\text{OH}} + G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{Sn}(\text{OH})_2} + G_{\text{Sb}(\text{OH})_3} + G_{\text{NH}_4\text{Cl}} + G_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (9)$$

где $G_{\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}$, G_{SbCl_3} , $G_{\text{NH}_4\text{Cl}}$, $G_{\text{Sn}(\text{OH})_2}$, $G_{\text{Sb}(\text{OH})_3}$, $G_{\text{NH}_4\text{OH}}$, $G_{\text{H}_2\text{O}}$ – содержание хлорида олова и сурьмы, хлорида аммония, гидроксидов сурьмы и олова, гидроксида аммония и воды соответственно, $\frac{\text{кг}}{\text{с}}$.

Вычислим массовый приход и расход веществ исходя из производительности аппарата. Поскольку итоговое значение производительности является суммой гидроксидов сурьмы и олова, соотношение атомных концентраций которых равно 3:97 соответственно по металлу, то исходя из их молярных масс можно рассчитать количество каждого образовавшегося продукта:

$$5000 \text{ кг} = M_{\text{Sn}(\text{OH})_2} \cdot n_{\text{Sn}(\text{OH})_2} + M_{\text{Sb}(\text{OH})_3} \cdot n_{\text{Sb}(\text{OH})_3};$$

$$\frac{n_{\text{Sn}(\text{OH})_2}}{n_{\text{Sb}(\text{OH})_3}} = \frac{97}{3},$$

где $n_{\text{Sn}(\text{OH})_2}$, $n_{\text{Sb}(\text{OH})_3}$ – количество моль гидроксидов олова и сурьмы, кмоль;

$M_{\text{Sn}(\text{OH})_2}$, $M_{\text{Sb}(\text{OH})_3}$ – молярная масса гидроксидов олова и сурьмы $\frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$.

Отсюда выразим количество гидроксида олова:

$$n_{\text{Sn}(\text{OH})_2} = \frac{97}{3} \cdot n_{\text{Sb}(\text{OH})_3}.$$

Подставим это количество вещества в уравнение 5, чтобы вычислить количество гидроксида сурьмы:

$$5000 = 153 \cdot \frac{97}{3} \cdot n_{\text{Sb}(\text{OH})_3} + 173 \cdot n_{\text{Sb}(\text{OH})_3}.$$

Отсюда:

$$n_{\text{Sb}(\text{OH})_3} = \frac{5000}{\left(153 \cdot \frac{97}{3} + 173\right)} = 0,9766 \text{ кмоль}.$$

Следовательно, можно вычислить количество гидроксида олова:

$$n_{\text{Sn}(\text{OH})_2} = \frac{97}{3} \cdot 0,9766 = 31,5767 \text{ кмоль}.$$

Вычислим расход гидроксидов олова и сурьмы:

$$G_{\text{Sn}(\text{OH})_2} = M_{\text{Sn}(\text{OH})_2} \cdot n_{\text{Sn}(\text{OH})_2} = 153 \cdot 31,5767 = 4831,16 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

$$G_{\text{Sb}(\text{OH})_3} = M_{\text{Sb}(\text{OH})_3} \cdot n_{\text{Sb}(\text{OH})_3} = 173 \cdot 0,9766 = 168,84 \frac{\text{кг}}{\text{год}}.$$

Далее рассчитаем массовый поток оставшихся веществ:

$$G_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{Sn}(\text{OH})_2} = 226 \cdot 31,5767 = 7136,33 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

$$G_{\text{SbCl}_3} = M_{\text{SbCl}_3} \cdot n_{\text{Sb}(\text{OH})_3} = 228,5 \cdot 0,9766 = 223,15 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

$$G_{\text{NH}_4\text{Cl}} = M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot \left(3 \cdot n_{\text{Sb}(\text{OH})_3} + 2 \cdot n_{\text{Sn}(\text{OH})_2}\right) = 53,5 \cdot \\ \cdot (3 \cdot 0,9766 + 2 \cdot 31,5767) = 3535,5 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

$$G_{\text{NH}_4\text{OH}} = M_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot \left(3 \cdot n_{\text{Sb}(\text{OH})_3} + 2 \cdot n_{\text{Sn}(\text{OH})_2}\right) = 35 \cdot \\ \cdot (3 \cdot 0,9766 + 2 \cdot 31,5767) = 2312,91 \frac{\text{кг}}{\text{год}},$$

где $M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$, $M_{\text{NH}_4\text{OH}}$, $M_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$, M_{SbCl_3} – молярные массы реагентов и продуктов $\frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$.

Поскольку концентрации аммиака составляет 20 %, его необходимо взять в 5 раз больше, чем при расчете, т.е.:

$$G_{\text{NH}_4\text{OH}_{20\%}} = 5 \cdot 2415,46 = 11\,564,55 \frac{\text{кг}}{\text{год}}.$$

Количество воды, образующейся в ходе реакции 5 равно:

$$G_{\text{H}_2\text{O}_{\text{обр}}} = 2 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{Sn}(\text{OH})_2} = 2 \cdot 18 \cdot 31,5767 = 1136,76 \frac{\text{кг}}{\text{год}},$$

где $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная масса воды.

Рассчитаем количество соляной кислоты, необходимое для растворения хлоридов сурьмы и олова. Растворимость (K_s) хлорида олова в соляной кислоте равна 55 г в 100 мл HCl, а для хлорида сурьмы 25 г в 100 мл HCl.

Общая масса соляной кислоты, необходимая для растворения равна:

$$G_{\text{HCl}} = \frac{G_{\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}} + \frac{G_{\text{SbCl}_3}}{K_{\text{SbCl}_3}} = \frac{7136,33}{55} + \frac{223,15}{25} = 13867,6 \frac{\text{кг}}{\text{год}}.$$

Количество воды, в которой растворена соляная кислота ($G_{\text{H}_2\text{O}_{\text{HCl}}}$) равно 8597,91 кг.

Общее количество гидроксида аммония, необходимое для синтеза системы при pH = 8 из экспериментальных данных равно:

$$G_{\text{NH}_4\text{OH}} = 45701,52 \frac{\text{кг}}{\text{год}}.$$

Получается, что гидроксид аммиака растворен в 36561,22 кг воды ($G_{\text{H}_2\text{O}_{\text{NH}_4\text{OH}}}$).

Рассчитаем количество реагентов и продуктов реакции нейтрализации:

$$G_{\text{NH}_4\text{OH}_{\text{нейт.}}} = \frac{G_{\text{HCl}} \cdot \omega_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{NH}_4\text{OH}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{13867,6 \cdot 0,38 \cdot 35}{36,5} = 5053,13 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

$$G_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{G_{\text{HCl}} \cdot \omega_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{13867,6 \cdot 0,38 \cdot 53,5}{36,5} = 7724,1 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G_{\text{HCl}} \cdot \omega_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{13867,6 \cdot 0,38 \cdot 18}{36,5} = 2598,95 \frac{\text{кг}}{\text{год}}.$$

Рассчитаем избыточное количество гидроксида аммония:

$$G_{\text{NH}_4\text{OH}_{\text{изб}}} = G_{\text{NH}_4\text{OH}} - G_{\text{NH}_4\text{OH}_{20\%}} - G_{\text{NH}_4\text{OH}_{\text{нейт.}}} \cdot 5 = 45701,52 - 11\,564,55 - 5053,13 \cdot 5 = 8871,22 \frac{\text{кг}}{\text{год}}.$$

Поскольку реактор снабжен мешалкой, необходимо, чтобы соотношение твердого к жидкому составляло не менее 1:5, иначе мешалка скорее всего выйдет

из строя раньше запланированного. Рассчитаем отношение Т:Ж для продуктов реакции:

$$\begin{aligned} & G_{\text{Sn(OH)}_2} + G_{\text{Sb(OH)}_3} : G_{\text{H}_2\text{O}_{\text{сум}}} = \\ & = 4831,16 + 168,84 : 36561,22 + 2598,95 + 1136,76 + 8597,91 = \\ & = 5000 : 48894,44 = 1 : 9,78. \end{aligned}$$

Масса воды за вычетом избытка щелочи составит:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 2598,95 + 1136,76 + 8597,91 + (45701,52 - 8871,32) \cdot 0,8 = 41797,78.$$

Можем рассчитать суммарный расход и приход из формулы (2):

$$\begin{aligned} G_{\text{исх}} &= G_{\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} + G_{\text{SbCl}_3} + G_{\text{NH}_4\text{OH}_{20\%}} + G_{\text{HCl}} = 7136,33 + 223,15 + \\ & + 45701,52 + 13867,6 = 66928,6 \frac{\text{кг}}{\text{год}}; \\ G_{\text{прод.}} &= G_{\text{Sn(OH)}_2} + G_{\text{Sb(OH)}_3} + G_{\text{NH}_4\text{Cl}} + \\ & + G_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{NH}_4\text{OH}_{\text{изб}}} = 4831,16 + 168,84 + 11259,5 + 41797,78 + 8871,32 = \\ & = 66928,6 \frac{\text{кг}}{\text{год}}. \end{aligned}$$

Определим долю (α) каждого компонента в продуктах реакции:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Sn(OH)}_2} &= \left(\frac{4831,16}{66928,6} \right) \cdot 100 \% = 7,22 \% ; \\ \alpha_{\text{Sb(OH)}_3} &= \left(\frac{168,84}{66928,6} \right) \cdot 100 \% = 0,25 \% ; \\ \alpha_{\text{NH}_4\text{Cl}} &= \left(\frac{11259,51}{66928,6} \right) \cdot 100 \% = 16,82 \% ; \\ \alpha_{\text{H}_2\text{O}} &= \left(\frac{41797,78}{66928,6} \right) \cdot 100 \% = 62,45 \% ; \\ \alpha_{\text{NH}_4\text{OH}} &= \left(\frac{8871,32}{66928,6} \right) \cdot 100 \% = 13,26 \% . \end{aligned}$$

Также определим долю (α) каждого исходного реагента реакции:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} &= \left(\frac{7136,33}{66928,6} \right) \cdot 100 \% = 10,66 \% ; \\ \alpha_{\text{SbCl}_3} &= \left(\frac{223,15}{66928,6} \right) \cdot 100 \% = 0,34 \% ; \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{NH}_4\text{OH}} = \left(\frac{45701,52}{66928,6} \right) \cdot 100 \% = 68,28 \%;$$

$$\alpha_{\text{HCl}} = \left(\frac{13867,6}{66928,6} \right) \cdot 100 \% = 20,72 \%.$$

Таблица 2 – Материальный баланс совместного гидролитического осаждения хлоридов сурьмы и олова

Приход при 25 °С			Расход при 25 °С		
Статья прихода	Приход, $\frac{\text{кг}}{\text{год}}$	Доля, %	Статья прихода	Приход, $\frac{\text{кг}}{\text{год}}$	Доля, %
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7136,33	10,66	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	4831,16	7,22
SbCl_3	223,15	0,34	$\text{Sb}(\text{OH})_3$	168,84	0,25
NH_4OH	45701,52	68,28	NH_4Cl	11259,6	16,82
HCl	13867,6	20,72	H_2O	41797,78	62,45
			NH_4OH	8871,22	13,26
Итого	66928,6	100	Итого	66928,6	100

4.2.1 Тепловой расчет

Перед расчетом теплового баланса необходимо определиться с производственным циклом. Примем продолжительность процесса (с загрузкой и выгрузкой) равной 4 часам. Тогда из 288 рабочих дней с учетом простоев и текущего ремонта получим приблизительно 248 рабочих дней. Тогда при 8 часовом рабочем дне за 1 сутки можно выполнить 2 цикла. Весь объем делим на 248 дней и делим на 2 цикла в сутки. Тогда часовая загрузка равна:

$$G_{\text{ч}} = \frac{66928,6}{248 \cdot 2} = 134,94 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Произведем вычисление теплового баланса, рассчитав сколько тепла приносит исходное вещество и сколько уносят продукты.

Тепловой баланс выглядит следующим образом:

$$Q_{\text{внос}} + Q_{\text{н}} + Q_{\text{хр}} = Q_{\text{вынос}} + Q_{\text{пот}} + Q_{\text{т}}; \quad (10)$$

где $Q_{\text{т}}$ – тепло, отводимое теплоносителем, Дж/с.

Можно рассчитать вносимое тепло для смеси газов (следует перевести температуру из градусов Цельсия в Кельвины, прибавив 273):

$$Q_{\text{внос смес}} = \sum (C_{\text{комп}} \cdot (G_{\text{комп}}/M_{\text{комп}}) \cdot T_{\text{нач}}); \quad (11)$$

$$Q_{\text{внос SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 65,27 \cdot \left(\frac{14,39}{226}\right) \cdot 298 = 1,24 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{внос SbCl}_3} = 112,10 \cdot \left(\frac{0,45}{228,5}\right) \cdot 298 = 0,07 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{внос NH}_4\text{OH}} = 154,99 \cdot \left(\frac{92,14}{35}\right) \cdot 298 = 121,59 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{внос HCl}} = 89,79 \cdot \left(\frac{30,18}{36,5}\right) \cdot 298 = 20,5 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{внос смес}} = Q_{\text{внос}} = \sum Q_{\text{внос комп}} = 1,24 + 0,07 + \\ + 121,59 + 20,5 = 143,4 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Аналогично рассчитывается выносимое тепло:

$$Q_{\text{вынос Sn(OH)}_2} = 45,10 \cdot \left(\frac{9,74}{153}\right) \cdot 298 = 0,86 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{вынос Sb(OH)}_3} = 118,41 \cdot \left(\frac{0,34}{173}\right) \cdot 298 = 0,07 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{вынос NH}_4\text{Cl}} = 84,49 \cdot \left(\frac{22,70}{53,5}\right) \cdot 298 = 10,68 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{вынос H}_2\text{O}} = 75,22 \cdot \left(\frac{84,27}{18}\right) \cdot 298 = 104,94 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

$$Q_{\text{вынос NH}_4\text{OH}} = 154,99 \cdot \left(\frac{17,89}{35}\right) \cdot 298 = 23,6 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

$$Q_{\text{вынос смес}} = Q_{\text{вынос}} = Q_{\text{вынос комп}} = 0,86 + 0,07 + 10,68 + 104,94 + 23,6 = \\ = 140,15 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Рассчитываем теплоту химической реакции ($Q_{\text{хр}}$) по следующим уравнениям:

$$Q_{\text{xp}} = \Delta H_r \cdot \left(\frac{G}{M} \right); \quad (12)$$

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_{\text{прод}}^\circ - \sum n \cdot \Delta H_{\text{исх}}^\circ; \quad (13)$$

$$\Delta H_r = \Delta H_r^\circ + \int \Delta C_p dT. \quad (14)$$

где ΔH_r , ΔH_r° – тепловой эффект химической реакции при определенной, температуре и при стандартных условиях кДж/кмоль;

$\Delta H_{\text{прод}}^\circ$, $\Delta H_{\text{исх}}^\circ$ – энтальпия образования веществ в стандартных условиях продуктов и исходных веществ кДж/кмоль, соответственно;

ΔC_p – изменение молярной теплоемкости в химической реакции, кДж/К.

Поскольку температура в процессе не изменяется, то необходимости в расчете ΔC_p нет.

$$\Delta H_r \text{ Sn(OH)}_2 = \Delta H_r^\circ \text{ Sn(OH)}_2 = -470,532 + 344,677 + 363,58 = 237,725 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta H_r \text{ Sb(OH)}_3 = \Delta H_r^\circ \text{ Sb(OH)}_3 = -772,784 + 311,959 + 363,58 = -97,245 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$Q_{\text{xp}} = 237,725 \cdot \left(\frac{9,74}{153} \right) - 97,245 \cdot \left(\frac{0,34}{173} \right) = 14,94 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Также рассчитаем выделяющееся тепло в результате реакции нейтрализации:

$$Q_{\text{нейт}} = \left(\frac{-285,829}{18} - \frac{299,323}{53,5} + \frac{156,46}{36,5} + \frac{363,58}{35} \right) \cdot 30,18 = -204,92 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Поскольку процесс происходит при комнатной температуре тепловых потерь не происходит.

Можно определить количество теплоты, отводимое теплоносителем:

$$Q_T = 143,4 - 140,15 - 14,94 + 204,92 = 193,23 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Затраты теплоносителя в час при изменении температуры от 40 до 25 °С:

$$Q_T = \left(\frac{G_T}{M} \right) \cdot C_{pB} \cdot T_B; \quad (15)$$

$$G_T = \left(\frac{Q_T \cdot M}{C_{pB} \cdot T_B} \right); \quad (16)$$

$$G_T = \frac{193230 \cdot 18}{(4179 \cdot 25)} = 33,29 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Таблица 3 – Тепловой баланс совместного гидролитического осаждения хлоридов сурьмы и олова

Приход при 25 °С			Расход при 25 °С		
Статья прихода	Приход, $\frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$	Доля, %	Статья расхода	Расход, $\frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$	Доля, %
Теплота вносимая: SnCl ₂ · 2H ₂ O	1,24	0,38	Теплота выносимая Sn(OH) ₂	0,86	0,25
SbCl ₃	0,07	0,07	Sb(OH) ₃	0,07	0,08
NH ₄ OH	121,59	24,66	NH ₄ Cl	10,68	3,77
HCl	20,5	7,3	H ₂ O	104,94	23,41
Теплота нейтрализации	204,92	67,59	NH ₄ OH	23,6	1,63
			Отводимое тепло	193,23	66,48
			Теплота химической реакции	14,94	4,38
Итого	348,32	100	Итого	348,32	100

4.2.2 Аппаратурный расчет

Необходимо определить общий объем веществ, подаваемых в реактор, по следующей формуле:

$$V = \frac{m}{\rho}; \quad (17)$$

$$V_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{14,39}{645} = 0,0223 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{SbCl}_3} = \frac{0,45}{519} = 0,0009 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{92,14}{1526} = 0,0604 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{HCl}} = \frac{30,18}{1179} = 0,0256 \text{ м}^3;$$

$$V_{\Sigma} = V_{\text{Sn(OH)}_2} + V_{\text{Sb(OH)}_3} + V_{\text{NH}_4\text{OH}} + V_{\text{HCl}} = 0,0223 + 0,0009 + 0,0604 + \\ + 0,0256 = 0,1092 \text{ м}^3.$$

Объем аппарата рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{апп}} = \frac{V_{\Sigma}}{\eta}, \quad (18)$$

где η – коэффициент заполнения, $\eta = 0,85$ [7].

Тогда

$$V_{\text{апп}} = \frac{0,1092}{0,85} = 0,1285 \text{ м}^3.$$

Далее выведем формулу для расчета диаметра аппарата

$$V_{\text{апп}} = H \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4}. \quad (19)$$

Учитывая, что для аппаратов с мешалкой применимо следующее отношение:

$$H = (1,0 \dots 1,5) \cdot D; \quad (20)$$

тогда диаметр аппарата при $H = 1,0 \cdot D$ равен:

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V}{1,0 \cdot \pi}}; \quad (21)$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 0,1285}{1,0 \cdot \pi}} = 0,547 \text{ м}.$$

В соответствии со стандартом и исходя из конструкторских соображений принимаем: $D = 600$ мм, $H = 600$ мм, $L = 300$ мм.

4.2.3 Гидродинамический расчет аппарата с внутренними устройствами

Целью гидродинамического расчета является определение усредненных характеристик поля скоростей в объеме аппарата, значений осевой и радиальной сил, действующих на мешалку, глубины воронки и мощности перемешивания.

Исходные данные:

Диаметр аппарата $D = 0,6$ м;

Высота заполнения аппарата средой $H_1 = 0,42$ м;

Плотность жидкой фазы суспензии $\rho_{\text{ж}} = 1250 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$;

Плотность материала взвешенных частиц $\rho_{\text{т}} = 620 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$;

Средний диаметр взвешенных частиц $d_{\text{ср}} = 0,00001$ м;

Концентрация твердой фазы в суспензии $X_{\text{ср}} = 0,2$ масс. доли;

Ускорение свободного падения $g = 9,807 \frac{\text{м}}{\text{с}^2}$;

Внутренние устройства – отражающие перегородки;

Число отражающих перегородок $Z_{\text{оп}} = 3$;

Высота отражающей перегородки $h_{\text{оп}} = 0,25$ м;

Ширина отражающей перегородки $b_{\text{оп}} = 0,05$ м;

Число мешалок на валу $z_{\text{м}} = 1$;

Тип мешалки – турбинная;

Коэффициент сопротивления мешалки $\zeta_{\text{м}} = 8,4$;

Диаметр мешалки $d_{\text{м}} = 0,2$ м;

Частота вращения мешалки $n = 3 \text{ с}^{-1}$.

В результате лабораторных испытаний было установлено, что время протекания реакции напрямую зависит от состава конечного продукта. Таким образом, выбор турбинной мешалки обусловлен необходимостью интенсивного

перемешивания реакционной смеси. Конструкция турбинной мешалки представлена на рисунке 12.

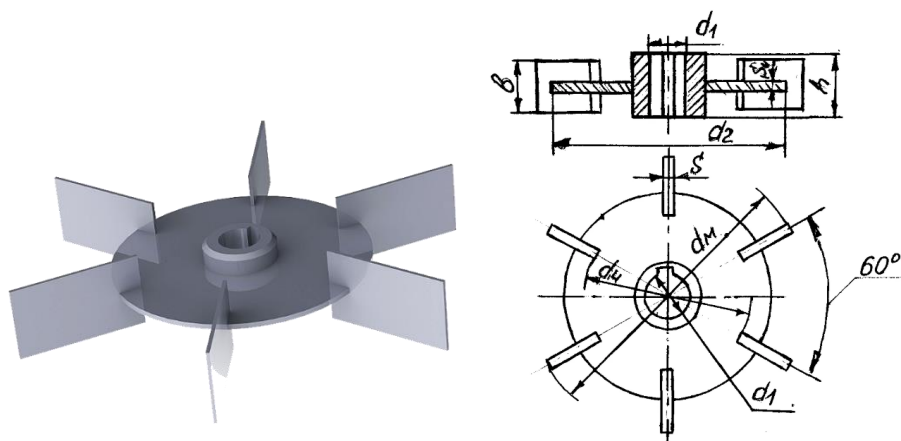


Рисунок 12 – Турбинная мешалка открытого типа

При перемешивании в аппарате суспензий при помощи быстроходных мешалок рекомендуется включить в конструкцию аппарата отражательные перегородки (рисунок 13).

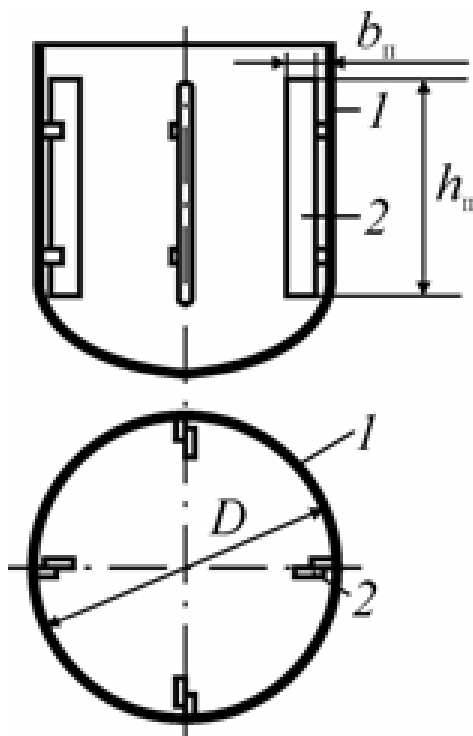


Рисунок 13 – Схема установки отражательных перегородок

Плотность суспензии:

$$\rho_c = \frac{\rho_T \cdot \rho_{ж}}{\rho_T - X_{cp} \cdot (\rho_T - \rho_{ж})} = 1134 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$$

Отношение диаметров аппарата и мешалки:

$$\Gamma_D = \frac{D}{d_M} = 3.$$

Критерий Рейнольдса:

$$\text{Re}_c = \frac{n \cdot d_m^2}{\nu} = 8670.$$

Параметр высоты заполнения аппарата:

$$\gamma = 4 \cdot \frac{H_1}{D} + 1 = 4,4.$$

Осредненное значение скорости потока:

$$V_{cp} = 4,35 \cdot n \cdot d_M \cdot \left(\frac{z_M \cdot \zeta_M}{\Gamma_D^2 \cdot \gamma} \right)^{\frac{1}{3}} = 1,635 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Параметр сопротивления перегородок:

$$\theta = \frac{2 \cdot \Gamma_D \cdot Z_{оп} \cdot h_{оп}}{\zeta_M \cdot D \cdot z_M} \cdot \ln \left(\frac{D}{D - 2 \cdot b_{оп}} \right) = 0,163$$

Коэффициент мощности K_1 принимаем равным 0,13. Коэффициент мощности K_N по принимаем равным 8,3. Тогда мощность, потребляемая мешалкой при перемешивании:

$$N = K_N \cdot \rho_c \cdot n^3 \cdot d_M^5 = 89,194 \text{ Вт}.$$

Необходимая мощность привода с учетом пусковых нагрузок принимается на 20% больше, то есть:

$$N_{\Pi} = 1,2 \cdot N = 107 \text{ Вт}.$$

По результатам расчета выбираем МРВ02-0,75/180 с электродвигателем АИР71В4. Частота вращения вала $n = 180$ об/мин. Номинальная мощность $N_{ном} = 0,75$ кВт.

4.2.4 Конструктивный расчет

Расчетный диаметр технологического штуцера:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot G}{\pi \cdot \omega \cdot \rho}}, \quad (22)$$

где G – массовый расход, $\frac{\text{кг}}{\text{с}}$;

ω – скорость потока, $\frac{\text{м}}{\text{с}}$;

ρ – плотность поступающего вещества, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

Массовые расходы веществ определены в рамках материального баланса аппарата. Скорости потоков в соответствии с рекомендациями принимаются в интервале от 0,5 и до 1 м/с для жидкостей. Размеры стандартных штуцеров приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Расчет диаметров штуцеров

Обозначение	Назначение	$G, \frac{\text{кг}}{\text{с}}$	$w, \frac{\text{м}}{\text{с}}$	$\rho, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$d, \text{м}$	$D_y, \text{м}$	$s, \text{мм}$	$l, \text{мм}$
А	Ввод смеси хлоридов Sn и Sb	0,75	1	923	0,038	0,040	3,5	150
Б	Ввод р-ра NH_4OH	1,54	0,5	1526	0,036	0,040	3,5	150
В	Ввод теплоносителя	0,55	0,5	992	0,024	0,025	3,5	150
Г	Вывод продукта	2,29	0,5	934	0,048	0,050	4	150
Д	Вывод теплоносителя	0,55	0,5	997	0,024	0,025	3,5	150
Е	Технологический штуцер					0,025	3,5	150
Ж	Технологический штуцер					0,025	3,5	150

5 Выбор конструкционных материалов

Основными требованиями, которым должны отвечать химические аппараты, являются механическая надежность, долговечность, конструктивное совершенство, простота изготовления, удобство транспортирования, монтажа и эксплуатации.

Кроме того, при выборе конструкционных материалов необходимо учитывать физические свойства материалов (теплопроводность, линейное расширение и т. д.).

Для проведения конструктивно-механического расчета аппарата необходимо определить материалы следующих его частей:

- детали, подверженные коррозионному воздействию реакционной среды, находящейся в аппарате для реактора: корпус, днище, фланец, крышка, соответствующие штуцеры, мешалка, вал и его уплотнение;
- детали, подверженные коррозионному воздействию охлаждающей воды (рубашка, отдельные части корпуса и днища, соответствующие штуцеры);
- крепежные элементы, не контактирующие с реакционной средой или охлаждающей водой (болты, гайки, шайбы);
- прокладки (в частности, прокладка во фланце).

В результате анализа различных литературных источников, рекомендаций и стандартов можно прийти к следующим выводам:

- для элементов, контактирующих с реакционной массой назначить сталь 12Х18Н10Т в качестве конструкционного материала. Данная сталь является достаточно надежной для работы в агрессивных средах с высокой коррозионной активностью;
- для теплообменной рубашки, контактирующей только с водой, позволительно использовать сталь 15ХМ;
- для крепежных деталей (болтов, гаек, шайб) позволительно использовать сталь 20, поскольку она рекомендована для данных изделий, а температурный диапазон ее применимости также соответствует

технологическому режиму. Крепежные элементы не контактируют с коррозионными и агрессивными средами, что также является аргументом в пользу использования данной стали;

- для изготовления прокладок предлагается использовать фторопласт-4 как материал, устойчивый в средах средней и высокой агрессивности, а также соответствующий температурному режиму протекания процесса в реакторе.

Для дальнейшего расчета аппаратов необходимо определить основные показатели их конструкционных материалов.

5.1 Характеристики материалов

Средами, воздействующими на стенку цилиндрической обечайки, эллиптической крышки и днища реактора, являются: вода, смесь водных растворов хлоридов сурьмы и олова, раствор NaOH.

Процесс осаждения гидроксидов сурьмы и олова из раствора хлоридов протекает при комнатной температуре. При эксплуатации полупромышленного реактора может возникнуть необходимость в изменении температуры протекания процесса, поэтому целесообразно подобрать сталь, которая могла бы удовлетворять будущим потребностям производства.

Основные характеристики остальных конструкционных материалов приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Характеристики выбранных конструкционных материалов

Марка стали	t, °C	σ_d , МПа	E, МПа	α , °C ⁻¹
12X18H10T	25	184	$2 \cdot 10^5$	$16,6 \cdot 10^{-6}$
	50	176	$2 \cdot 10^5$	$16,6 \cdot 10^{-6}$
15XM	25	155	$2 \cdot 10^5$	$11,9 \cdot 10^{-6}$
	50	154	$2,03 \cdot 10^5$	$11,9 \cdot 10^{-6}$

Допускаемое напряжение при гидравлических испытаниях для стали 12X18H10T при температуре 50 °C составляет 218,182 МПа.

Таблица 6 – Характеристики выбранных неметаллических конструкционных материалов

Материал	Разрушающее напряжение $\sigma_{ср}$, МПа	Модуль упругости на сжатие $E_{ср}$, МПа	Коэффициент линейного расширения α , °С ⁻¹
Фторопласт - 4	11,8	686	$25 \cdot 10^{-5}$

5.2 Определение прибавок к толщине стенок реактора на различные виды разрушений

Исходные данные:

Показатель глубинной коррозии, $\Pi = 0,1$ мм;

Срок эксплуатации аппарата, $T_э = 20$ лет;

Прибавка на эрозию, $c_э = 0$ мм;

Прибавка на другие виды разрушений, $c_д = 1$ мм.

Прибавка на коррозию:

$$c_к = \Pi \cdot T_э = 2 \text{ мм.}$$

Сумма прибавок на различные виды разрушений, мм:

$$c = c_к + c_д + c_э = 3 \text{ мм.}$$

Детали, изготовленные из сталей 12Х18Н10Т и 15ХМ подвержены коррозионным разрушениям ввиду контакта с реакционной массой и водой.

Таким образом, примем общее значение прибавок к толщине стенок для реактора равное 3 мм.

5.3 Выводы по выбору конструкционных материалов

В соответствии с рекомендациями и исходя из опыта эксплуатации подобного оборудования в рамках данного раздела были приняты следующие решения:

- принять сталь 12Х18Н10Т в качестве материала для изготовления корпуса, концевых элементов, фланцевого соединения, штуцеров и перемешивающего устройства реактора;
- принять сталь 15ХМ в качестве материала для изготовления теплообменной рубашки реактора;
- принять сталь 20 в качестве материала для изготовления крепежных элементов фланцевых соединений;
- принять фторопласт-4 в качестве материала для прокладки во фланцевом соединении.

6 Механический расчет реактора для синтеза гидроксидных система на основе олова и сурьмы

Целью механического расчета химического реактора является определение конструктивных размеров составных частей аппаратов и их проверка по критериям прочности в рабочих условиях и в условиях испытаний. Все расчеты выполнены в соответствии с государственными стандартами РФ. В следующем разделе представлен расчет аппарата с рубашкой и перемешивающим устройством.

6.1 Расчет толщины стенки цилиндрической обечайки реактора

Исходные данные:

Внутренний диаметр обечайки, $D = 0,6$ м;

Внутреннее рабочее давление, $P_{\text{раб}} = 0,6$ МПа;

Плотность смеси в реакторе, $\rho_c = 1234,78 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$;

Высота заполнения реактора, $H_1 = 0,42$ м;

Допускаемое напряжение стали 12Х18Н10Т, $\sigma_d = 171$ МПа;

Допускаемое напряжение стали 12Х18Н10Т при гидравлических испытаниях, $\sigma_{d.25} = 218,182$ МПа;

Коэффициент прочности сварного шва, $\phi = 1$;

Давление в рубашке, $P_{\text{руб}} = 0,3$ МПа;

Допускаемое напряжение стали 15ХМ для рабочих условий, $\sigma_{d,p} = 155$ МПа;

Допускаемое напряжение для стали 15ХМ при гидравлических испытаниях, $\sigma_{d,p.25} = 211$ МПа;

Ускорение свободного падения, $g = 9,8 \frac{\text{м}}{\text{с}^2}$.

Целью выполнения расчета является подбор толщины стенки цилиндрической обечайки, обеспечивающей прочность данной конструкции. Расчеты выполнены в соответствии с [8], а также, на основе методических указаний, данных в [9].

Расчетное значение внутреннего избыточного давления при рабочих условиях:

$$P_p = \frac{\rho_c \cdot g \cdot 1 \cdot 10^3}{10^9} = 0,604 \text{ МПа.}$$

Для корпуса нагруженным давлением является давление в рубашке. Расчетное значение наружного давления:

$$P_{н.р.} = P_{руб} = 0,3 \text{ МПа.}$$

Пробное давление для гидравлических испытаний внутри аппарата:

$$P_{и} = 1,25 \cdot P_{раб} \cdot \frac{\sigma_{д.25}}{\sigma_{д}} = 0,957 \text{ МПа.}$$

Пробное давление при гидравлическом испытании в рубашке:

$$P_{и.р} = 1,25 \cdot P_{раб} \cdot \frac{\sigma_{д.р.25}}{\sigma_{д.р}} = 0,51 \text{ МПа.}$$

Максимальная исполнительная толщина стенки из условия прочности:

$$S_p = \max \left(\frac{P_{и} \cdot D \cdot 10^3}{2 \cdot \sigma_{д} \cdot \phi - P_{и}} \right) = 1,4 \text{ мм.}$$

С учетом прибавок на различные виды разрушений $S_1 = 1,4 + 3 = 4,4 \approx 5 \text{ мм.}$

Максимальная исполнительная толщина стенки из условий устойчивости:

$$S_p = 1,2 \cdot P_{н.р.} \cdot \frac{D \cdot 10^3}{2 \cdot \sigma_{д} - P_{н.р.}} = 3,88 \text{ мм.}$$

С учетом прибавок на различные виды разрушений $S_2 = 3,88 + 3 = 6,88 \approx 5 \text{ мм.}$

Принимаем толщину стенки $S = 8 \text{ мм}$ с учетом возможности использования полупромышленного реактора в целях, отличных от целей данной работы и с учетом опыта эксплуатации подобных реакторов. Увеличение толщины стенки также способствует увеличению массы аппарата, что приводит к снижению вибраций в аппарате [10].

Проверка условия применения формул для обечаек при $D > 200 \text{ мм:}$

$$\frac{S - c}{D \cdot 10^3} < 0,1$$

Условие выполняется.

Допускаемое внутреннее избыточное давление на цилиндрическую обечайку для рабочих условий:

$$P_{\text{д}} = \frac{2 \cdot \sigma_{\text{д}} \cdot \phi \cdot (S - c)}{D \cdot 10^3 + (S - c)} = 2,826 \text{ МПа.}$$

Допускаемое внутреннее избыточное давление на цилиндрическую обечайку для условий испытания:

$$P_{\text{д.и}} = \frac{2 \cdot \sigma_{\text{д.25}} \cdot \phi \cdot (S - c)}{D \cdot 10^3 + (S - c)} = 3,606 \text{ МПа.}$$

$$\frac{P_{\text{руб}}}{P_{\text{д}}} + \frac{F}{F_{\text{д}}} = 0,23$$

Условие устойчивости выполняется.

6.2 Расчет толщины стенки эллиптических днища и крышки реактора

Исходные данные:

Внутренний диаметр днища или крышки, $D = 0,6 \text{ м}$;

Внутренняя высота выпуклой части днища или крышки, $H_2 = 0,15 \text{ м}$;

Высота отбортовки днища или крышки, $h_0 = 0,025 \text{ м}$;

Внутренне расчетное давление, $P_p = 0,604 \text{ МПа}$;

Пробное давление при гидравлических испытаниях, $P_{\text{и}} = 0,957 \text{ МПа}$;

Допускаемое напряжение стали 12Х18Н10Т, $\sigma_{\text{д}} = 171 \text{ МПа}$;

Допускаемое напряжение стали 12Х18Н10Т при гидравлических испытаниях, $\sigma_{\text{д.25}} = 218,182 \text{ МПа}$;

Радиус кривизны в вершине днища или крышки, $R = D \text{ м}$;

Давление в рубашке, $P_{\text{руб}} = 0,3 \text{ МПа}$.

Целью выполнения расчета является подбор толщины стенки эллиптических днища и крышки реактора, обеспечивающей прочность данной

конструкции. Расчеты выполнены в соответствии с [8], а также, на основе методических указаний, данных в [9].

Расчетная толщина эллиптических днища и крышки, нагруженных внутренним избыточным давлением, рассчитывается для условий гидравлического испытания:

$$S_{1p} = \frac{P_{и} \cdot R \cdot 10^3}{2 \cdot \phi \cdot \sigma_{д,25} - 0,5 \cdot P_{и}} = 3,317 \text{ мм};$$

$$S_1 = S_{1p} + c = 6,317 \text{ мм}.$$

Принимаем толщину стенки $S = 8$ мм с учетом возможности использования реактора в целях, отличных от целей данной работы, а также с учетом опыта эксплуатации подобных реакторов.

Допускаемое давление для рабочих условий:

$$P_{д.1} = \frac{2 \cdot (S_1 - c) \cdot \phi \cdot \sigma_{д}}{D \cdot 10^3 + 0,5 \cdot (S_1 - c)} = 2,838 \text{ МПа}.$$

Допускаемое давление для условий испытания:

$$P_{д.1.и} = \frac{2 \cdot (S_1 - c) \cdot \phi \cdot \sigma_{д,25}}{D \cdot 10^3 + 0,5 \cdot (S_1 - c)} = 3,621 \text{ МПа}.$$

Проверим надежность конструкции для рабочих условий:

$$P_p = 0,604 < P_{д.1} = 2,838.$$

Проверим надежность конструкции для условий гидравлического испытания:

$$P_{и} = 0,957 < P_{д.1.и} = 3,621.$$

Проверка условия применимости расчетных формул стандарта:

$$0,002 < \frac{S_1 - c}{D \cdot 10^3} = 0,008 < 0,1;$$

$$0,2 < \frac{H_2}{D} = 0,25 < 0,5.$$

Таким образом, можно сделать вывод, что условие прочности выполняется, а надежность эллиптических днища и крышки для условий

испытаний обеспечена. Условия применимости формул для данной исполнительной толщины днища и крышки выполняются.

6.3 Расчет толщины стенки цилиндрической обечайки рубашки

Исходные данные:

Внутренний диаметр рубашки, $D_p = 0,65$ м;

Высота цилиндрической части рубашки $l_p = 0,2$ м;

Внутренний диаметр эллиптического элемента рубашки, $D_{p,э} = 0,65$ м;

Высота отбортованной части эллиптического элемента рубашки, $h_{0p} = 0,025$ м;

Внутренняя высота выпуклой части эллиптического элемента рубашки, $H_{2p} = 0,162$ м;

Внутренне рабочее давление, $P_{раб} = 0,3$ МПа;

Допускаемое напряжение стали 15ХМ для рабочих условий, $\sigma_{д,р} = 155$ МПа;

Допускаемое напряжение стали 15ХМ для условий гидравлических испытаний, $\sigma_{д,р,25} = 211$ МПа;

Модуль упругости стали 15ХМ, $E = 2 \cdot 10^5$ МПа;

Коэффициент линейного расширения стали 15ХМ, $\alpha = 11,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;

Плотность воды в рубашке $\rho_v = 1000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$;

Целью выполнения расчета является подбор толщины стенки цилиндрической обечайки рубашки, обеспечивающей прочность данной конструкции. Расчеты выполнены в соответствии с [19], а также, на основе методических указаний, данных в [20].

Расчетное значение внутреннего избыточного давления при рабочих условиях:

$$P_p = \frac{\rho_c \cdot g \cdot 1 \cdot 10^3}{10^9} = 0,303 \text{ МПа.}$$

Пробное давление для гидравлических испытаний:

$$P_{и.р} = 1,25 \cdot P_{раб} \cdot \frac{\sigma_{д.р.25}}{\sigma_{д.р}} = 0,51 \text{ МПа.}$$

Максимальная исполнительная толщина стенки из условия прочности:

$$S_p = \max \left(\frac{P_{и} \cdot D \cdot 10^3}{2 \cdot \sigma_{д} \cdot \phi - P_{и.р.}} \right) = 0,656 \text{ мм.}$$

$$S_1 = S_1 + c = 3,656 \approx 4 \text{ мм.}$$

Максимальная исполнительная толщина стенки из условий устойчивости,

мм:

$$S_p = \max \left(1,2 \cdot \frac{P_p \cdot D_p \cdot 10^3}{2 \cdot \sigma_{д.р} - P_p} \right) = 2,021 \text{ мм.}$$

$$S_2 = S_p + c = 8 \text{ мм.}$$

Принимаем толщину стенки $S = 8$ мм.

Проверка условия применения формул для обечаек при $D > 200$ мм:

$$\frac{S - c}{D \cdot 10^3} = 0,005 < 0,1$$

Условие применение формул выполняется.

Допускаемое внутреннее избыточное давление на цилиндрическую обечайку для рабочих условий:

$$P_{Д} = \frac{2 \cdot \sigma_{д.р} \cdot \phi \cdot (S - c)}{D_p \cdot 10^3 + (S - c)} = 1,424 \text{ МПа.}$$

Допускаемое внутреннее избыточное давление на цилиндрическую обечайку для условий испытания, МПа:

$$P_{Д.и} = \frac{2 \cdot \sigma_{д.р.25} \cdot \phi \cdot (S - c)}{D_p \cdot 10^3 + (S - c)} = 1,939 \text{ МПа.}$$

6.4 Расчет толщины стенки эллиптического днища рубашки

Исходные данные:

Высота цилиндрической части рубашки $l_p = 0,2$ м;

Внутренний диаметр эллиптического элемента рубашки $D_{р.э} = 0,65$ м;

Высота отбортованной части эллиптического элемента рубашки,
 $h_{0p} = 0,025$ м;

Внутренняя высота выпуклой части эллиптического элемента рубашки,
 $H_{2p} = 0,162$ м;

Внутренне рабочее давление, $P_{раб} = 0,3$ МПа;

Допускаемое напряжение стали 15ХМ для рабочих условий,
 $\sigma_{д.р} = 155$ МПа;

Допускаемое напряжение стали 15ХМ для условий гидравлических испытаний, $\sigma_{д.р.25} = 211$ МПа;

Модуль упругости стали 15ХМ, $E = 2 \cdot 10^5$ МПа;

Коэффициент линейного расширения стали 15ХМ, $\alpha = 11,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;

Плотность воды в рубашке $\rho_v = 1000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$;

Радиус кривизны в вершине днища или крышки $R = D_{p.э}$, м.

Целью выполнения расчета является подбор толщины стенки эллиптического днища рубашки, обеспечивающей прочность данной конструкции. Расчеты выполнены в соответствии с [19], а также, на основе методических указаний, данных в [20].

Пробное давление для гидравлических испытаний рубашки:

$$P_{р.и} = 1,25 \cdot P_p \cdot \frac{\sigma_{д.р.25}}{\sigma_{д.р}} = 0,51 \text{ МПа.}$$

Расчетная толщина эллиптического элемента рубашки, нагруженной внутренним давлением, рассчитывается для рабочих условий и условий гидравлического испытания, мм:

$$S_{1p.p} = \frac{P_p \cdot R \cdot 10^3}{2 \cdot \phi \cdot \sigma_{д.р.25} - 0,5 \cdot P_{р.и}} = 0,787 \text{ мм;}$$

$$S_{1p} = S_{1p.p} + c = 6,787 \text{ мм.}$$

Принимаем толщину стенки $S = 8$ мм.

Допускаемое давление для рабочих условий, МПа:

$$P_{д.1р} = \frac{2 \cdot (S_{1р} - c) \cdot \phi \cdot \sigma_{д.р}}{D_{р.э} \cdot 10^3 + 0,5 \cdot (S_{1р} - c)} = 1,427 \text{ МПа.}$$

Допускаемое давление для условий испытания, МПа:

$$P_{д.1р.и} = \frac{2 \cdot (S_{1р} - c) \cdot \phi \cdot \sigma_{д.р.25}}{D_{р.э} \cdot 10^3 + 0,5 \cdot (S_{1р} - c)} = 1,943 \text{ МПа.}$$

Проверка надежности конструкции для рабочих условий:

$$P_p = 0,3 < P_{д.1р} = 1,427.$$

Проверка надежности конструкции для условий гидравлического испытания:

$$P_{р.и} = 0,51 < P_{д.1р.и} = 1,943.$$

Проверка условия применимости расчетных формул стандарта:

$$0,002 < \frac{S_{1р} - c}{D_p \cdot 10^3} = 0,005 < 0,1;$$

$$0,002 < \frac{S_{1р} - c}{D_{р.э} \cdot 10^3} = 0,005 < 0,1;$$

$$0,2 < \frac{H_{2р}}{D_{р.э}} = 0,249 < 0,5.$$

Таким образом, можно сделать вывод, что условие прочности и надежность эллиптического днища рубашки обеспечена. Условия применимости формул для данной исполнительной толщины днища выполняются.

6.5 Расчет фланцевого соединения корпуса с крышкой

Целью выполнения расчета является проверка надежности конструкции фланцевого соединения. Показателями механической надежности являются прочность болтов при затяжке и в рабочих условиях, прочность прокладки, статическая прочность соединения при затяжке и в рабочих условиях, а также соответствия угла поворота фланца допускаемому значению. Расчеты выполнены в соответствии с [21,22]. На рисунке 14 представлена расчетная схема фланцевого соединения крышки с корпусом.

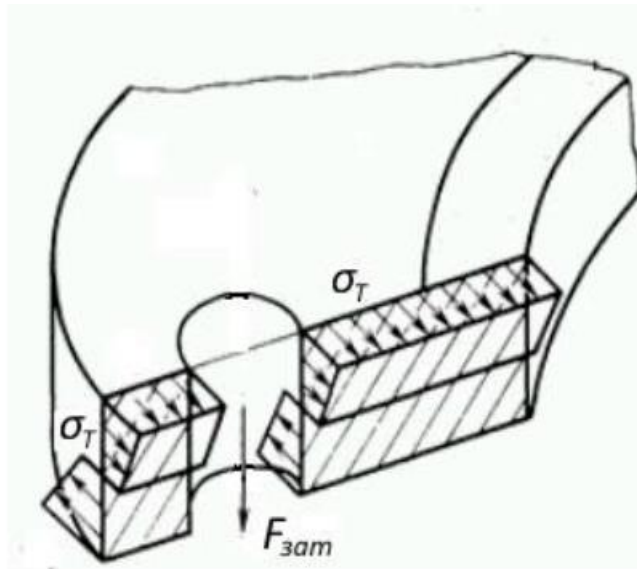


Рисунок 14 – Уточняющая расчетная схема фланцевого соединения крышки с корпусом

где P_0 – внешнее давление атмосферы на аппарат, МПа; F_s – усилие, действующее на болты со стороны среды аппарата, Н; $F_{зат}$ – усилие, действующее на болты при затяжке, Н; q – удельное давление обжатия прокладки, МПа; σ_R , σ_M , σ_T – соответственно радиальные, меридиональные и кольцевые напряжения в тарелке или обечайке фланца, МПа.

Исходные данные:

Внутренний диаметр аппарата $D = 600$ мм;

Наружный диаметр фланца $D_n = 720$ мм;

Диаметр болтовой окружности $D_б = 680$ мм;

Наружный диаметр прокладки $D_{н.п.} = 643$ мм;

Ширина прокладки $b_n = 13$ мм;

Высота фланца $h = 30$ мм;

Высота прокладки $h_n = 2$ мм;

Толщина обечайки и крышки $S_0 = 8$ мм;

Диаметр болтов $d = 22$ мм;

Число болтов $n = 24$ шт;

Площадь поперечного сечения болта $f_б = 225$ мм²;

Расстояние между опорными поверхностями гайки и головки болта $L_{60} = 62$ мм;

Расчетное наружное давление на крышке $P = 0,605$ МПа;

Внешняя осевая сжимающая сила $F = 0$ Н;

Внешний изгибающий момент $M = 0$ Н · мм;

Прибавка к толщине стенки $C_0 = 3$ мм;

Температура среды в аппарате $t = 25$ °С;

Определение расчетных параметров:

Расчетная температура неизолированных плоских фланцев:

$$t_{\phi} = 0,96 \cdot t = 24 \text{ °С.}$$

Расчетная температура болтов:

$$t_b = 0,85 \cdot t = 21,25 \text{ °С.}$$

Эффективная ширина плоской прокладки:

$$b_0 = 3,8 \cdot \sqrt{b_{\Pi}} = 13 \text{ мм.}$$

Расчетный диаметр плоских прокладок:

$$D_{\text{СП}} = D_{\text{н.п}} - b_0 = 630 \text{ мм.}$$

Характеристики прокладки:

$m = 2$ кг;

$q_{\text{обж}} = 10$ МПа;

$q_d = 40$ МПа;

$K_{\text{обж}} = 1$;

$E_{\Pi} = 2000$ МПа.

Усилие, необходимое для смятия прокладки при затяжке:

$$P_{\text{обж}} = 0,5 \cdot \pi \cdot D_{\text{СП}} \cdot b_0 \cdot m \cdot q_{\text{обж}} = 2,517 \cdot 10^5.$$

Усилие на прокладке в рабочих условиях, необходимое для обеспечения герметичности фланцевого соединения:

$$R_{\Pi} = \pi \cdot D_{\text{СП}} \cdot b_0 \cdot m \cdot P = 3,112 \cdot 10^4 \text{ Н.}$$

Суммарная площадь сечения болтов по внутреннему диаметру резьбы или нагруженному сечению наименьшего диаметра:

$$A_6 = n \cdot f_6 = 5,4 \cdot 10^3 \text{ мм}^2.$$

Равнодействующая нагрузка от давления:

$$Q_d = \frac{\pi}{4} (D_{\text{сп}})^2 \cdot P = 1,886 \cdot 10^5 \text{ Н}.$$

Податливость прокладки:

$$y_{\text{п}} = \frac{h_{\text{п}} \cdot K_{\text{обж}}}{E_{\text{п}} \cdot \pi \cdot D_{\text{сп}} \cdot b_{\text{п}}} = 3,887 \cdot 10^{-8} \frac{\text{мм}}{\text{Н}}.$$

Эффективная длина болта при определении податливости:

$$L_6 = L_{60} + 0,28 \cdot d = 66,16 \text{ мм}.$$

Податливость болтов:

$$y_6 = \frac{L_6}{E_{206} \cdot A_6} = 6,343 \cdot 10^{-8} \frac{\text{мм}}{\text{Н}};$$

$$P_{\text{обж}} = 3,216 \cdot 10^5 \text{ Н}.$$

Расчетная нагрузка на болты при затяжке, необходимая для обеспечения обжатия прокладки и минимального начального натяжения болтов:

$$P_{62} = \max (P_{\text{обж}}, 0,4 \cdot A_6 \cdot \sigma_{206}) = 3,216 \cdot 10^5 \text{ Н}.$$

Расчетная нагрузка на болты фланцевых соединений при затяжке фланцевого соединения:

$$P_{6\text{м}} = \max (P_{61}, P_{62}) = 3,216 \cdot 10^5 \text{ Н}.$$

Расчетный изгибающий момент, действующий на приварной встык фланец или плоский фланец при затяжке:

$$M_{\text{м}} = C_{\text{F}} \cdot P_{6\text{м}} \cdot b = 8,041 \cdot 10^6 \text{ Н мм}.$$

6.6 Расчет опор аппарата

Целью выполнения расчета является проверка надежности конструкции опор. Расчет выполнен в соответствии с [19,22]. Силы, действующие на опоры представлены на рисунке 15.

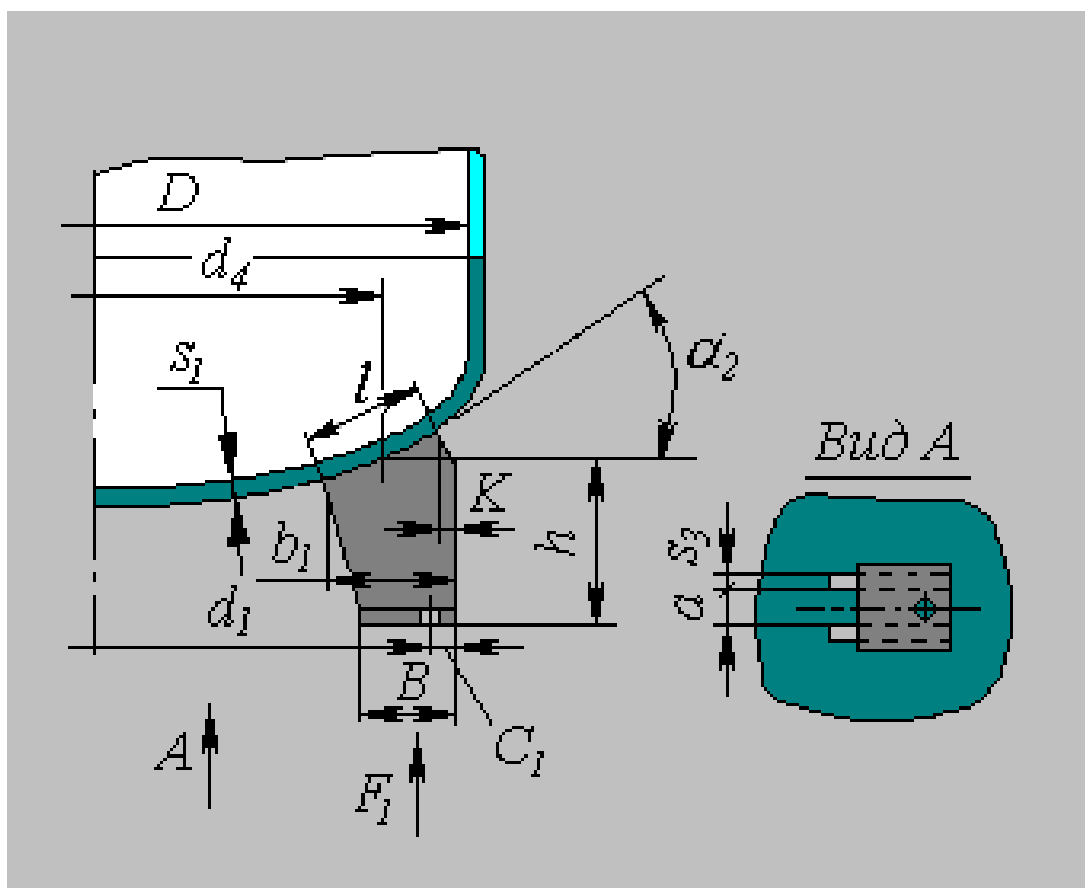


Рисунок 15 – Силы, действующие на опорные стойки

Исходные данные:

Масса эллиптической крышки $m_{э,к} = 28,3$ кг;

Масса днища рубашки $m_{д,р} = 32,9$ кг;

Длина развертки цилиндрической обечайки $l_{ц} = 1,88$ м;

Высота цилиндрической обечайки $H_{ц} = 0,3$ м;

Толщина стенки цилиндрической обечайки $S_{ц} = 0,008$ м;

Объем аппарата $V_{кор} = 0,16$ м³;

Плотность материала корпуса $\rho_{ст} = 7920 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$;

Диаметр рубашки $D_p = 0,65$ мм;

Длина развертки обечайки рубашки $l_{цр} = 2$ м;

Высота обечайки рубашки $H_{цр} = 0,2$ м;

Толщина стенки рубашки $S_{цр} = 0,006$ м;

Плотность материала рубашки $\rho_{\text{ст.р}} = 7830 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$;

Расчетное внутреннее избыточное давление в рубашке $P_p = 0,3 \text{ МПа}$;

Допустимое напряжение стали 15ХМ $\sigma_{\text{д.руб}} = 155 \text{ МПа}$;

Масса фланцевого соединения $m_{\text{ф}} = 26,6 \text{ кг}$;

Масса привода $m_{\text{п}} = 20 \text{ кг}$;

Масса мешалки $m_{\text{м}} = 1,4 \text{ кг}$;

Сумма прибавок к толщине стенки днища $s = 0,003 \text{ м}$.

Вес крышки и днища:

$$G_3 = g \cdot (m_{\text{э.к}} + m_{\text{д.р}}) = 552,42 \text{ Н.}$$

Объем материала цилиндрической обечайки:

$$V_{\text{ц}} = l_{\text{ц}} \cdot H_{\text{ц}} \cdot S_{\text{ц}} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Масса обечайки:

$$m_{\text{ц}} = V_{\text{ц}} \cdot \rho_{\text{ст}} = 35,8 \text{ кг.}$$

Вес обечайки:

$$G_{\text{ц}} = m_{\text{ц}} \cdot g = 358 \text{ Н.}$$

Объем обечайки рубашки:

$$V_{\text{цр}} = l_{\text{цр}} \cdot H_{\text{цр}} \cdot S_{\text{цр}} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Масса обечайки рубашки:

$$m_{\text{цр}} = V_{\text{цр}} \cdot \rho_{\text{ст.р}} = 19,1 \text{ кг.}$$

Вес обечайки рубашки:

$$G_{\text{цр}} = m_{\text{цр}} \cdot g = 191 \text{ Н.}$$

Вес днища рубашки:

$$G_{\text{др}} = m_{\text{д.р}} \cdot g = 322,8 \text{ Н.}$$

Вес фланцевого соединения:

$$G_{\text{ф}} = m_{\text{ф}} \cdot g = 260,68 \text{ Н.}$$

Вес привода мешалки:

$$G_{\text{п}} = (m_{\text{п}} + 2m_{\text{м}}) \cdot g = 223,44 \text{ Н.}$$

Вес штуцеров и других вспомогательных устройств принимаем равным 10% от веса аппарата без учета веса привода:

$$G_{\text{пр}} = 0,1 \cdot (G_{\text{ф}} + G_{\text{др}} + G_{\text{цр}} + G_{\text{ц}} + G_{\text{э}}) = 165 \text{ Н.}$$

Общий вес пустого аппарата:

$$G_{\text{ап}} = G_{\text{пр}} + G_{\text{ф}} + G_{\text{др}} + G_{\text{цр}} + G_{\text{ц}} + G_{\text{э}} + G_{\text{п}} = 2,07 \cdot 10^3 \text{ Н.}$$

Объем цилиндрической обечайки рубашки $V_1 = 0,2 \text{ м}^3$;

Объем цилиндрической обечайки корпуса $V_2 = 0,16 \text{ м}^3$;

Объем эллиптического днища рубашки $V_3 = 0,04 \text{ м}^3$;

Объем эллиптического днища корпуса $V_4 = 0,032 \text{ м}^3$;

Объем воды в рубашке:

$$V_{\text{руб}} = (V_1 - V_2) + (V_3 - V_4) = 0,048 \text{ м}^3.$$

Объем воды в аппарате при гидравлическом испытании:

$$V_{\text{воды}} = V_{\text{руб}} + V_{\text{кор}} = 0,21 \text{ м}^3.$$

Вес воды в аппарате:

$$G_{\text{воды}} = g \cdot V_{\text{воды}} = 2,058 \text{ Н.}$$

Вес аппарата при гидравлическом испытании, Н:

$$G_{\text{п.ап}} = G_{\text{ап}} + G_{\text{воды}} = 4,128 \cdot 10^3 \text{ Н.}$$

Принимаем в качестве опорных устройств штампованные пластинчатые опорные стойки:

Диаметр болтовой окружности $d_1 = 0,57 \text{ м}$;

Высота опоры $h = 0,214 \text{ м}$;

Длина основания опоры $B = 0,085 \text{ м}$;

Максимальная длина ребра $b_{1\text{max}} = 0,120 \text{ м}$;

Расстояние от центра болтовых отверстий до края опоры $C_1 = 0,022 \text{ м}$;

Скос ребра $K = 0,005 \text{ м}$.

Диаметр сечения, проходящего через середину линии контакта опоры с днищем:

$$d_4 = d_1 + 2 \cdot C_1 - K - b_{1\text{max}} = 0,489 \text{ мм.}$$

Расчетные величины:

$$\sin \alpha_2 = \frac{d_4}{2 \cdot D_p \cdot \sqrt{1 - \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{d_4}{D_p}\right)^2}} = 0,496.$$

Длина линии контакта опоры с днищем:

$$l_k = \frac{(b_{1\max} - K)}{\cos \alpha_2} = 0,115 \text{ м.}$$

Осуществим проверку применимости расчетных формул:

$$0,003 \leq \frac{S_{\text{цр}} - c}{D_p} = 0,008 \leq 0,02.$$

Таким образом, формулы стандарта применимы для расчета.

Усилие, действующие на опорную стойку:

$$F_1 = \frac{G_{\text{п.ап}}}{3} = 1226,67 \text{ Н.}$$

Допускаемое нормальное усилие для неподкрепленного эллиптического днища:

$$K_{25} = 87$$

$$F_{1д} = 0,25 \cdot K_{25} \cdot \sigma_{\text{д.руб}} \cdot 10^6 \cdot (S_{\text{цр}} - c)^2 \cdot D_p \cdot \left(0,2 + \frac{d_4}{D_p}\right) = 1,878 \cdot 10^4 \text{ Н.}$$

Меридиональный момент, передаваемый на днище опорной стойкой:

$$M_1 = \frac{1}{2} \cdot F_1 \cdot (b_{1\max} - B + K) = 13,799 \text{ Н}\cdot\text{м.}$$

Допускаемый меридиональный момент для неподкрепленного днища:

$$M_{1д} = 0,25 \cdot K_{25} \cdot \sigma_{\text{д.руб}} \cdot 10^6 \cdot (S_{\text{цр}} - c)^2 \cdot D_p \cdot \left(0,2 + \frac{d_4}{D_p}\right) = 1,511 \cdot 10^3 \text{ Н}\cdot\text{м.}$$

Несущая способность днища для опорных стоек определяется выполнением условия:

$$\frac{F_1 \cdot \cos(\alpha_2)}{F_{1д}} + \frac{M_1}{M_{1д}} + \frac{P_p}{P_{\text{д.1р.и}}} = 0,148 \leq 1.$$

Условие прочности и устойчивости выполняется.

6.7 Расчет вала для перемешивающего устройства реактора

Целью выполнения расчета является проверка надежности конструкции вала по критериям виброустойчивости, жесткости и прочности. Расчеты выполнены в соответствии с [19,22]. На рисунке 16 представлена расчетная схема консольного вала.

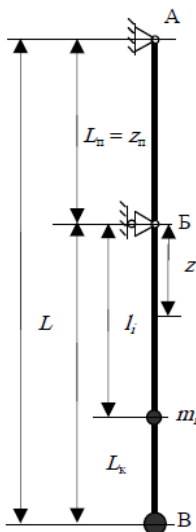


Рисунок 16 – Расчетная схема консольного вала

Исходные данные:

Тип вала – жесткий консольный;

Длина вала $L_2 = 1,12$ м;

Длина консоли вала $L_1 = 0,81$ м;

Длина пролета вала $L = 0,275$ м;

Масса мешалки $m = 1,4$ кг;

Тип уплотнения вала – сальниковое;

Допускаемое смещение вала в опасном по жесткости сечении

$A_{z1\text{доп}} = 0,0001$ м;

Коэффициент режима нагрузки (сильные толчки) $\beta = 3$;

Материал вала – сталь 12X18H10T;

Плотность материала вала $\rho_B = 7800 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$;

Модуль продольной упругости материала $E = 2 \cdot 10^{11}$ Па;

Предел выносливости материала $\sigma_1 = 2,75 \cdot 10^8$ Па;

Допускаемый запас прочности материала $n_{\text{доп}} = 2,4$;

Отношение коэффициентов $\frac{K\sigma}{Kd} = 0,4$;

Фазовое состояние перемешиваемой среды – жидкость-твердое;

Мощность привода $N = 750$ Вт;

Коэффициент сопротивления отражающих перегородок $\zeta_{\text{оп}} = 2$;

Число отражающих перегородок $Z_{\text{оп}} = 3$;

Высота отражающей перегородки $h_{\text{оп}} = 0,25$ м;

Ширина отражающей перегородки $b_{\text{оп}} = 0,05$ м;

Диаметр аппарата $D = 0,6$ м;

Плотность перемешиваемой среды $\rho_c = 1243,775 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

Коэффициент сопротивления мешалки $\zeta_m = 8,4$.

Число Рейнольдса $Re_{\text{ц}} = 12000$;

Количество мешалок на валу $n_m = 1$;

Диаметр турбинной открытой мешалки $d_m = 0,2$ м;

Частота вращения вала $n = 3 \text{ с}^{-1}$.

Выбор диаметра вала

Относительная длина консоли:

$$L1 = \frac{L_1}{L_2} = 0,724.$$

Угловая скорость вала:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot n = 18,85 \frac{\text{рад}}{\text{с}};$$

$$A_1 = 8,332 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2;$$

$$A_2 = 5,225 \cdot 10^{-8} \text{ м}^4.$$

Расчетный диаметр вала:

$$d_p = \sqrt{A_1 + \sqrt{A_1^2 + A_2}} = 0,015 \text{ м}.$$

Принятый диаметр вала:

$$d = 0,025 \text{ м.}$$

6.8 Расчет сальникового уплотнения

Выбор сальниковой набивки «УС – из углеродных нитей, сухая» произведен по ГОСТ 5152-84 и обусловлен условиями протекания процесса [23].

Расчетная схема сальникового уплотнения представлена на рисунке 17.

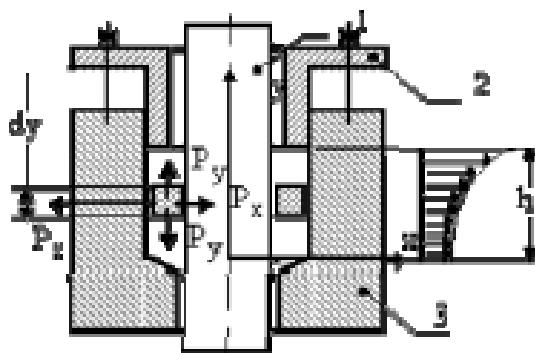


Рисунок 17 – Расчетная схема сальникового уплотнения.

1 – вал, 2 – нажимная втулка, 3 – корпус

Исходные данные:

Диаметр вала $d = 0,021 \text{ м}$;

Давление в аппарате $P_p = 0,6 \text{ МПа}$;

Коэффициент трения набивки о вал и корпус сальника $\mu_{\text{тр}} = 0,12$;

Коэффициент зависящий от материала набивки, давления и других факторов $m = 0,5$;

Частота вращения вала $n = 180 \frac{\text{об}}{\text{мин}}$.

Ширина сальниковой набивки:

$$S = 1,3 \cdot \sqrt{d \cdot 10^3} = 6,5 \approx 7 \text{ мм.}$$

Высота набивки:

$$h = 10 \cdot S = 70 \text{ мм.}$$

Коэффициент трения при вращении вала:

$$f = \frac{\mu_{\text{тр}}}{m} = 0,24.$$

Величина осевого усилия в верхней части сальника:

$$P_y = P_p \cdot \exp\left(2 \cdot f \cdot \frac{h}{S}\right) = 72,906 \text{ Па.}$$

Сила притяжения набивки к валу, Па:

$$P_x = \frac{1}{m} \cdot P_p \cdot \exp\left(2 \cdot f \cdot \frac{h}{S}\right) = 145,813 \text{ Па.}$$

Сила трения в сальнике:

$$F_{\text{тр}} = 0,5 \cdot \pi \cdot d \cdot P_p \cdot S \cdot \left(\exp\left(2 \cdot f \cdot \frac{h}{S}\right) - 1\right) = 19,876 \text{ Н.}$$

Коэффициент, учитывающий отношение $\frac{h}{S}$:

$$K = 1,24.$$

Мощность, теряемая на трение, кВт:

$$N_{\text{тр}} = 0,025 \cdot d^2 \cdot n \cdot P_p \cdot S \cdot K = 0,01465 \text{ кВт.}$$

Таким образом, мощность, теряемая на трение равна 15 Вт при мощности электродвигателя 750 Вт.

7 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Целью экономического расчета является определение рентабельности продаж производства по синтезу оловосурьмяных оксидных систем.

Задачи:

Определить себестоимость продукции;

Обосновать экономическую целесообразность;

Рассчитать точку безубыточности.

7.1 Обоснование необходимых инвестиций для разработки и внедрения инженерных решений

Расчет капитальных затрат на приобретение и монтаж оборудования представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Расчет стоимости оборудования

Наименование	Количество	Цена за ед, тыс.руб.	Цена, тыс. руб.
Насос	4	12	48
Реактор	1	148	148
Барабанный вакуум-фильтр	2	120	240
Сушильный шкаф	1	23,8	23,8
Печь для отжига	1	300	300
Приемная емкость	1	15	15
Емкость для отмывки	1	40	40
Емкость для слива	1	13	13
Итого			827,8

Расходы на оборотные средства (сырье, материалы, топливо, энергия всех видов и т.д.) связаны с ростом выпуска продукции (таблица 8).

Таблица 8 – Расходы на оборотные средства (сырье, материалы, топливо, энергия всех видов и т.д.) связаны с ростом выпуска продукции

Наименование оборотных средств	Цена за единицу сырья, материалов, энергии, руб.	Кол-во оборотных средств на весь годовой выпуск, кг, кВт	Затраты на оборотные средства, руб.
1) Сырье			
SnCl ₂	1500	7136,33	10704495
SbCl ₃	8859	223,15	1976886
NH ₄ OH	97	45701,52	4433047
NH ₄ Cl	24	13867,6	332822
2) Энергия	3,66	40000	146400
Итого			17593650

Примерный баланс рабочего времени одного среднесписочного рабочего в днях и часах эффективное время работы персонала определяется из баланса рабочего времени (таблица 9).

Таблица 9 – Баланс эффективного времени одного среднесписочного работника

№ п/п	Элементы времени	Непрерывное производство, 8- часовой рабочий день	
		дней	часов
1.	Календарный фонд рабочего времени	365	2920
2.	Выходные	91	728
3.	Номинальный фонд рабочего времени	274	2192
4.	Планируемые невыходы:	24	192
	очередные и дополнительные отпуска;		
	невыходы по болезни;		
	выполнение государственных и общественных обязанностей;		
	отпуск в связи с учебной без отрыва от производства;		
	Итого (планируемые невыходы):	51	408
5.	Эффективный фонд рабочего времени	223	1784

7.2 Расчет годового фонда заработной платы

Число месяцев работы в году для специалистов составляет 8 месяцев. Для служащих 9 месяцев.

Оклад технологов составляет 27000 руб, уборщиц 13000 руб. Тогда фонд ЗП будет рассчитан путем умножения числа штатных единиц на их месячный оклад и на число месяцев работы в году, а именно:

$$\Phi_{\text{осн.}} = 4 \cdot 8 \cdot 27000 + 3 \cdot 9 \cdot 13000 = 1215000 \text{ руб.}$$

Основная ЗП вычисляется по формуле:

$$З_{\text{осн.}} = З_{\text{тар.}} + Д_{\text{пр}} \quad (23)$$

Найдем основные зарплаты для служащих и специалистов:

$$Д_{\text{пр.}} = \frac{T_{\text{окл.}}}{26,5} \cdot T_{\text{пр}} \cdot N_{\text{яв}}; \quad (24)$$

$$Д_{\text{пр.}}^{\text{спец}} = \frac{27000}{26,5} \cdot 12 \cdot 1 = 12227;$$

$$Д_{\text{пр.}}^{\text{служ}} = \frac{13000}{26,5} \cdot 12 \cdot 1 = 5887;$$

где $T_{\text{пр}}$ - количество праздничных дней в году (равное 12).

$$З_{\text{осн.}} = 1215000 + 12227 \cdot 4 + 5887 \cdot 3 = 1281569 \text{ руб.}$$

Дополнительная ЗП

Принимается в размере 10-12 % от основной ЗП:

$$З_{\text{доп.}} = 1281569 \cdot 0,1 = 128157 \text{ руб.}$$

Годовой фонд заработной платы:

$$\Phi_{\text{зп}} = 1,3 \cdot (З_{\text{осн.}} + З_{\text{доп.}}) = 1,3 \cdot (1281569 + 128157) = 1832644 \text{ руб.}$$

Общий фонд заработной платы равен годовому фонду заработной платы.

Сумма амортизационных отчислений (АО) определяется по формуле:

$$АО = \frac{C_{\text{оф.}} \cdot N}{100\%}; \quad (25)$$

где $C_{\text{оф}}$ – среднегодовая стоимость основных фондов, руб.;

N – норма амортизационных отчислений на полное восстановление основных фондов, % к их балансовой стоимости.

$$AO = \frac{827800 \cdot 10}{100\%} = 82780 \frac{\text{руб.}}{\text{год}}$$

Ремонтный фонд активной части основных средств составляет 15 % от стоимости оборудования:

$$\Phi_{\text{т.р.}} = 827800 \cdot 0,15 = 124170 \frac{\text{руб.}}{\text{год}}$$

Расходы на содержание составляют 5 % от стоимости оборудования:

$$\Phi_{\text{т.р.}} = 827800 \cdot 0,05 = 41390 \frac{\text{руб.}}{\text{год}}$$

Расходы на освещение помещения определяются по формуле:

$$Z_{\text{осв.}} = \frac{(40 \cdot n \cdot M \cdot t)}{1000} \cdot \text{Ц, руб.} \quad (26)$$

где 40 – мощность одной лампы ЛД40 (Вт);

n – количество ламп ЛД40 (Вт);

M – количество часов искусственного освещения в сутки;

t – число дней работы производства в году.

Ц – стоимость 1 кВт·часа электроэнергии.

$$Z_{\text{осв.}} = \frac{(40 \cdot 13 \cdot 8 \cdot 365)}{1000} \cdot 3,66 = 1518,4 \text{ руб.}$$

Затраты на вентиляцию помещения рассчитываются:

$$Z_{\text{вент}} = \frac{(0,5 \cdot V \cdot K \cdot T_{\text{кал}})}{1000} \cdot \text{Ц, руб.} \quad (27)$$

где $T_{\text{кал}}$ - календарный фонд времени (час);

V – внутренний объем помещения;

K – кратность обмена воздухом;

0,5 – норма расхода электроэнергии.

$$Z_{\text{вент}} = \frac{(0,5 \cdot 75 \cdot 4 \cdot 8 \cdot 365)}{1000} \cdot 3,66 = 1603,08 \text{ руб.}$$

Затраты на отопление помещения определяются следующим образом:

$$Z_{\text{отоп.}} = (a \cdot T \cdot V) \cdot \text{Ц, руб.} \quad (28)$$

где, a – количество тепла на 1 м³ помещения, кВт;

V – объем отапливаемого помещения;

T – продолжительность отопляемого сезона в Сибири;

Ц – стоимость 1 кВт·час электроэнергии.

$$Z_{\text{отоп.}} = (0,041 \cdot 2722 \cdot 75) \cdot 3,66 = 30635 \text{ руб.}$$

Затраты, связанные с организацией труда и техникой безопасности, принимаются как 5 % от полного годового фонда заработной платы:

$$Z_{\text{отгб}} = 1832644 \cdot 0,05 = 91632 \frac{\text{руб.}}{\text{год}}$$

Отчисления на социальные нужды:

Размер отчислений на социальные нужды составляет 10 % от полного годового фонда заработной платы:

$$Z_{\text{соц}} = 1832644 \cdot 0,1 = 183264,4 \frac{\text{руб.}}{\text{год}}$$

Таким образом, все рассчитанные затраты сводятся в таблицу для определения плановой себестоимости продукции в форме калькуляции себестоимости на единицу продукции и на годовой ее выпуск (таблица 10).

Таблица 10 – Калькуляция себестоимости продукции

Наименование статей расхода	Ед. изм.	Затраты, руб.	
		На 1 кг	На 5 тонн в год
Сырье	кг	3518,73	17593650
Энергия на технологические цели	кВт	8	146400
ЗП сотрудников	руб	366,53	1832644
Отчисления на социальные нужды	руб	36,65	183264,4
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования (РСЭО)	руб	8,28	41390

Продолжение таблицы 10

Амортизация активной части основных фондов (АЧОФ)	руб	16,56	82780
Затраты на ремонт	руб	24,83	124170
Цеховые расходы:			
вентиляция	руб	0,32	1603,08
отопление		6,13	30635
освещение		0,31	1518,4
Охрана труда и техника безопасности	руб	18,33	91632
Полная себестоимость	руб	4004,67	20129687

Таким образом себестоимость синтеза 5 т. оловосурьмяных оксидных систем составляет 20129687 рублей в год.

При этом в связи с дороговизной реагентов основная доля, равная 88,87% приходится на сырье и материалы. На содержание и эксплуатацию оборудования направляется 0,21 %, на долю оплаты труда и социальные нужды основных рабочих – 10,01 %. Затраты на амортизацию составляют 0,41 % от общих затрат.

Рыночная цена оловосурьмяных оксидных систем варьируется в пределах от 10 до 30 тысяч рублей за кг. Примем стоимость одно килограмма систем за 10 тысяч рублей. Тогда общая выручка с продажи 5 тонн продукта составит 50 млн. рублей, отсюда можно вычислить прибыль, она составит 29870313 рублей в год.

Из этого можно сделать вывод, что организация производства оловосурьмяных оксидных систем является экономически целесообразной.

Рентабельность продаж – это показатель финансовой результативности деятельности предприятия. Он показывает, какую часть полученной выручки предприятия составляет прибыль. Рентабельность продаж рассчитывается по следующей формуле [24]:

$$R_{п} = \frac{\text{прибыль от продаж}}{\text{выручка}}; \quad (29)$$

Рентабельность продаж составит:

$$R_{\pi} = \frac{29870313}{50000000} \cdot 100 = 59,74 \%$$

7.3 Расчет точки безубыточности

Точка безубыточности – минимальный объём производства и реализации продукции, при котором расходы будут компенсированы доходами, а при производстве и реализации каждой последующей единицы продукции предприятие начинает получать прибыль [24].

Рассчитывается по формуле [24]:

$$BEP = \frac{TFC \cdot P}{(P - VC)}, \quad (30)$$

где TFC – величина постоянных издержек;

VC – величина переменных издержек на единицу продукции;

P – стоимость единицы продукции

Величина переменных издержек суммарно составляет 19,65 млн. руб., т.е 3,93 тыс. руб. на единицу продукции.

$$BEP = \frac{9877800 \cdot 10000}{(10000 - 3930)} = 16273147 \text{ руб.}$$

8 Социальная ответственность

Работа посвящена синтезу оловосурьмяных оксидных систем, методом обратного осаждения. Предварительно хлориды олова и сурьмы растворяются в соляной кислоте, после чего поступают в реактор, где осаждаются гидроксидом аммония. На данном этапе наибольшую опасность представляют вредные и опасные вещества, которые могут навредить здоровью персонала, а также экологии. Поскольку в результате процесса выделяется тепло, стоит избегать контакта с незащищенной рубашкой частью реактора, во избежание ожогов. Помимо этого, вал мешалки крепится к электроприводу, который может замкнуть. Гидроксидные системы после выхода из реактора, поступают на этап фильтрации с помощью нагнетательного насоса, следовательно, на данном этапе существует избыточное давление. На этапе фильтрации и отмывки наибольшее внимание стоит уделить электробезопасности и герметичности оборудования, во избежание разлива. На этапах сушки и отжига наибольшую опасность представляют печи и сушильный шкаф, нагретые до 1100 и 140 °С соответственно.

8.1 Производственная безопасность. Анализ вредных и опасных факторов проектируемой производственной среды

Производственная безопасность определяется как комплекс организационных мероприятий и технических средств, включающих в себя: электробезопасность, пожаробезопасность, безопасную эксплуатацию оборудования, безопасное протекание технологических процессов и т. п., направленных на предотвращение или уменьшение вероятности воздействия на работающих опасных производственных факторов, возникающих в процессе трудовой деятельности [25].

К опасным и вредным факторам, действующим на персонал, относятся повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека, недостаточная освещенность рабочей

зоны, превышение уровня шума, отклонения показателей микроклимата и используемые в опытах и при производстве химические вещества и реагенты.

Среди реагентов основную опасность представляют следующие вещества:

Гидроксид аммония NH_4OH – Прозрачная бесцветная жидкость с раздражающим запахом. Относится к веществам 4-го класса опасности [26]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) аммиака, выделяющегося из его водного раствора в воздух рабочей зоны производственных помещений, составляет 20 мг/м^3 . Токсичен для водных организмов.

Соляная кислота HCl – бесцветная – светло-желтая жидкость с жгучим запахом. Относится к веществам 3-го класса опасности [27]. ПДК соляной кислоты в рабочей зоне составляет 5 мг/м^3 .

Диоксид олова – белые кристаллы нерастворимые в воде. Относится к веществам 3-го класса опасности. ПДК в атмосферном воздухе $0,02 \text{ мг/м}^3$ [28].

Порошок оксида сурьмы пятивалентный – светло-желтые кристаллы, слабо растворимы в воде, образует кристаллогидраты. Относится к веществам 3-го класса опасности. ПДК рабочей зоны составляет 2 мг/м^3 [29].

Пыль сурьмы металлической – полуметалл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком, грубозернистого строения. Относится к веществам 2-го класса опасности. ПДК рабочей зоны составляет $0,2 \text{ мг/м}^3$ [28].

8.2 Отклонения показателей микроклимата

В лабораторных помещениях для соблюдения специальных норм микроклимата в соответствии с [30] и [31] предусмотрены следующие меры: помещения оснащены устройством для отопления; используется теплоизоляционные материалы (асбест).

Согласно нормативным документам [32] описанная работа относится к категории Ia. - работы с интенсивностью энергозатрат до 120 ккал/ч (до 139 Вт). Поэтому в лабораторных помещениях создаются оптимальные

микроклиматические условия для нормального функционального состояния человека (таблица 11).

Таблица 11 – Допустимые нормы микроклимата в рабочей зоне производственных помещений (категория работ Ia) [32]

Сезон года	Категория работ по уровню энергозатрат, ккал/ч	Температура воздуха, °С		Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/сек	
		Диапазон ниже оптимальных	Диапазон выше оптимальных		Если $t^0 < t^0$ оптим.	Если $t^0 < t^0$ оптим.
Теплый	Ia (до 139)	21,0-22,9	25,1-28,0	15-75	0,1	0,2
Холодный		20,0-21,9	24,1-25,0		0,1	0,1

Для обеспечения нормальных условий труда санитарные нормы [33] устанавливают, что на одного рабочего должно приходиться 4,5 м² площади помещения и 20 м³ объема воздуха.

Площадь данного помещения составляет 70 м², объем 300 м³. В данном помещении работают 2 человека, соответственно на одного человека приходится 35 м² и 150 м³ воздуха. Это соответствует санитарным нормам [33].

Фактическая температура воздуха в теплый период составляла 22-23 °С, в холодный период 21-22 °С что соответствует требуемым нормам [32].

8.3 Повышенный уровень шума

В результате гигиенических исследований установлено, что шум ухудшает условия труда, оказывая вредное воздействие на организм человека. При длительном воздействии шума на организм человека происходят нежелательные изменения: снижается острота зрения и слуха, повышается кровяное давление, притупляется внимание. Сильный продолжительный шум может быть причиной функциональных изменений сердечно-сосудистой и нервной системы. В настоящее время источником шума в химической лаборатории служит муфельная печь.

Так как в лаборатории планируется разместить полупромышленную установку для синтеза оксидных систем, которая включает в себя аппарат с перемешивающим устройством, источником шума также может стать реактор. Однако, ввиду специфики аппарата, его геометрических размеров и предыдущего опыта эксплуатации подобного оборудования, уровень шума при работе реактора, не должен превышать 85 дБА. Характеристика постоянного шума [34] на рабочих местах – это уровни звукового давления в дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами 31,5; 63; 125; 250; 500; 1000; 2000; 4000; 8000 Гц.

В химической лаборатории установлены предельно допустимые уровни звукового давления и звука [35], указанные в таблице 12.

Таблица 12 – Значение предельно допустимого уровня звукового давления

Показатель	Значения								
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
Уровень звукового давления в октавных полосах х, дБ	103	91	83	77	73	70	68	66	64
Эквивалентный уровень звука, дБА	80								

Согласно [33] предельно допустимый уровень звукового давления составляет $L_{\max} = 80$ дБ. Работы в условиях воздействия эквивалентного уровня шума выше 85 дБА не допускаются.

8.4 Отсутствие или недостаток освещения

В данной лаборатории используют искусственное и естественное освещение, поскольку работа в основном зрительная, то естественного освещения недостаточно, особенно в темное время суток [36].

Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое действие на человека и способствует повышению

производительности труда. При выборе типа светильников следует учитывать светотехнические требования, экономические показатели, условия среды.

Для создания благоприятных рабочих условий, степень освещенности в производственных помещениях нормируется, норма освещения составляет 300 лк [34].

Число светильников для цеха определяется по формуле:

$$n = \frac{E \cdot S \cdot Z \cdot K}{F \cdot U \cdot m}; \quad (31)$$

где E - нормированная освещенность, $E = 300$ лк;

S – площадь помещения, $S = 234$ м²;

Z – поправочный коэффициент светильника, $Z = 1,2$;

k – коэффициент запаса, учитывающий снижение освещенности при эксплуатации, $k = 1,2$;

F – световой поток одной лампы, ЛД 40, $F = 2130$ лм;

U – коэффициент использования, $U = 0,55$;

m – число ламп в светильнике, $m = 2$.

$$n = \frac{300 \cdot 234 \cdot 1,2 \cdot 1,2}{2130 \cdot 0,55 \cdot 2} = 12,91.$$

Расчетное количество ламп ЛД 40 составило 13 штук. Высота подвеса светильников должна быть не меньше 1 м.

8.5 Электробезопасность

Электробезопасность достигается проведением организационных и технических мероприятий.

Защита от поражения электрическим током достигается изоляцией токоведущих частей, блокировок оборудования и недоступного расположения узлов и механизмов аппаратов, находящихся под напряжением. Для изоляции используются разнообразные материалы из диэлектриков. Блокировка предусматривает отключение питающих элементов от аппаратов при нарушении целостности защитных устройств и ограждений. Оборудование на участке

работает от напряжения 220 и 380 В и относится к низковольтному оборудованию. Лаборатория относится к классу помещений без повышенной опасности, т.е. с относительной влажностью менее 75 % с нормальной температурой воздуха, с токонепроводящими полами [37].

Защита от напряжения при прикосновении к токоведущим частям устройств обеспечивается с помощью их изоляции, блокировки и недоступного расположения токоведущих частей. Для изоляции применяются различные материалы из диэлектриков. Блокировка предусматривает отключение питающих напряжений при снятии ограждений. Для защиты от токов короткого замыкания необходимо соблюдения правил эксплуатации сетей и проборов, ремонта и испытаний. Для локализации последствий короткого замыкания используется быстродействующая релейная защита, выключатели и плавкие предохранители [38].

Для защиты от поражения током в результате перехода напряжения на металлические корпуса приборов используется заземление.

При работе должны выполняться требования [38]:

- не допускается использование электроприборов с неисправными шнурами;
- не использовать неисправные электроприборы;
- не оставлять без присмотра включенные приборы;
- проверять блокировки приборов;
- приборы должны иметь световую индикацию о наличии питания;
- приборы должны быть заземлены;
- если работа не ведется, то силовой рубильник должен быть выключен.

В помещении должна быть аптечка первой помощи, огнетушители, СИЗ. При обнаружении каких-либо неисправностей работу необходимо прекратить и сообщить об этом руководству. Воздействие тока на организм человека может быть очень сильным и не редко заканчивается смертельным исходом. Различают электрические удары, когда током поражается весь организм в целом, и электротравмы, при которых получают местные внешние поражения тела –

ожоги, метки. К электротравмам относятся ожоги тела. Они могут происходить как при непосредственном прохождении тока через тело, так и от искр, от вольтовой дуги при самых разнообразных условиях короткого замыкания. При этом ожог может ограничиться покраснением и образованием на ней пузырей, но иногда ожоги вызывают глубокие разрушения тканей и даже обугливание костей. Все электрооборудование должно быть заземлено. На время ревизий или ремонтов электрооборудование должно быть обесточено [38].

При обнаружении дефектов в изоляции проводов, неисправностей пускателей, розеток и другой арматуры электрооборудования, а также нарушения заземления и ограждений, немедленно должны быть приняты меры по устранению этих дефектов [36].

8.6 Вентиляция производственных помещений

Вентиляция позволяет создать нормальные санитарно-гигиенические условия на химических предприятиях. Процесс вентиляции позволяет из производственного помещения непрерывно удалять загрязненный воздух и одновременно подавать свежий воздух в таком количестве, при котором концентрация вредных веществ в воздухе будет ниже предельно допустимой, а температура, влажность и скорость движения воздуха соответствуют санитарным нормам [39].

Производительность по кратности воздухообмена рассчитывается по формуле:

$$L = n \cdot S \cdot H; \quad (32)$$

где n – кратность воздухообмена для помещения, для производственных помещений $n = 3$;

S – площадь помещения, m^2 ;

H – высота помещения, m .

Рассчитаем производительность по формуле:

$$L = 3 \cdot 75 \cdot 4,3 = 967,5 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Такую производительность обеспечивает вентилятор марки VC-315 производительностью до 1670 м³/час, с электродвигателем мощностью 0,28 кВт.

8.7 Пожаробезопасность

Данное производство относится к категории Г по пожаровзрывобезопасности, т.е. умеренная пожароопасности [40], поскольку в помещении находится печь, разогревающаяся до температуры 1100 °С. Пожарная профилактика представляет собой единый комплекс организационных и технических мероприятий, направленных на предупреждение и локализацию пожаров. К этим мероприятиям относятся [41]:

- меры пожарной безопасности, предусматриваемые при проектировании и строительстве предприятия;

- меры пожарной безопасности, принимаемые при проведении технологического процесса, т.е. в период эксплуатации.

Исследованиями установлено, что основными и наиболее частыми причинами загораний, пожаров и взрывов на предприятиях химической промышленности являются:

- нарушение элементарных правил пожарной безопасности;
- нарушение режима технологических процессов;
- неисправность электрооборудования, электросетей;
- нарушение электротехнических правил;
- самовозгорание, статическое электричество, грозовые разряды и др.

Общими мерами по обеспечению пожаробезопасности при проведении технологических процессов являются:

- замена опасных технологических операций менее опасными;
- изолированное расположение опасных технологических установок и оборудования;
- уменьшение количеств, находящихся в производственных помещениях горючих и взрывоопасных веществ;

- предотвращение возможности образования горючих смесей в аппаратах, газопроводах, вентиляционных системах и др.;
- механизация, автоматизация и непрерывность производства;
- герметизация оборудования, мест соединений коммуникаций и аппаратуры, мест загрузки и выгрузки технологических аппаратов;
- строгое соблюдение стандартов и точное выполнение установленного технологического режима;
- предотвращение возможности появления в опасных местах источников зажигания;
- предотвращение распространения пожаров и взрывов [42].

В цехе должны иметься пожарные краны, химические пенные, а также порошковые огнетушители, кошма, песок для гашения огня на электрооборудовании, а также иметься противопожарный инвентарь: ведра, багры, ломы, крючья, топоры и т.п., установленные на щитах согласно норм противопожарной охраны. Запрещается пользоваться противопожарным инвентарем для других целей [42].

При возникновении пожара персонал цеха обязан вызвать пожарную команду по телефону 01, 101, 112 сообщить руководству и принять меры к ликвидации пожара в соответствии с [41].

8.8 Аварийные ситуации

Далее рассмотрим несколько предполагаемых аварийных и чрезвычайных ситуаций, меры предотвращения и ликвидации их негативных последствий (таблица 13).

Таблица 13 – Аварийные ситуации и меры по их предотвращению и ликвидации

Аварийная ситуация	Меры предотвращения аварийных ситуаций	Меры ликвидации аварийных ситуаций
Аварии с электроустановками	<ul style="list-style-type: none"> – Не допускать повреждения изоляции токоведущих частей электрических установок; – проводить плановые обходы и ревизии, ППР; – соблюдать допустимое расстояние между изоляторами и проводами; 	<ul style="list-style-type: none"> – отключить напряжение на, поврежденном аппарате, либо во всей лаборатории; – отгородить место, поставить знаки; – при наличии пострадавших оказать первую помощь и вызвать
	<ul style="list-style-type: none"> – выполнять правила техники безопасности и технической эксплуатации; – проводить обучение и инструктаж работников; – установить защитное заземление. 	<p>скорую помощь по телефонам 112, 103.</p>
Попадание щелочи или кислоты на глаза рабочего	<ul style="list-style-type: none"> – соблюдение технологического регламента; – проверка герметичности оборудования; – проведение осмотров оборудования; – проведение обучения и инструктажей работников. 	<ul style="list-style-type: none"> – Промыть глаза проточной водой в течение 3-5 минут; – промыть раствором борной кислоты (в случае попадания щелочи или гидрокарбоната натрия (в случае попадания кислоты)); – вызвать сотрудников скорой медицинской помощи по телефону 03, 103, 112.
Пожар	<ul style="list-style-type: none"> – проверять состояние электротехнических устройств и отопительных приборов; – соблюдение технологического регламента; 	<ul style="list-style-type: none"> – при возникновении пожара звонить 01,101,112; – в качестве средств тушения использовать порошковые и углекислотные огнетушители.

Продолжение таблицы 13

	<ul style="list-style-type: none">– соблюдать правила ПожБ согласно требованиям нормативной документации;– проводить обучение и инструктаж работников, отрабатывать навыки пожаротушения.	
--	--	--

8.9 Выводы по главе

Рассмотрены вредные и опасные факторы в лаборатории синтеза оловосурьмяных оксидных систем:

- воздействия шума в производственном помещении;
- опасность поражения электрическим током;
- нарушение параметров микроклимата;
- опасность возникновения пожара;
- отравление химическими веществами и их парами;
- недостаточное или избыточное освещение.

Определено, что разрабатываемая лаборатория относится:

- по пожарной безопасности – к категории Г (умеренная пожароопасность) [40];
- по электробезопасности – к помещениям без повышенной опасности [38];
- по вредным веществам – к второму классу опасности [28, 29].

При рассмотрении аварийных ситуациях на производстве, были предложены меры предотвращения и ликвидации чрезвычайных ситуаций. Для предотвращения аварийных ситуаций на производстве, нужно соблюдать технологических процесс, выполнять правила техники безопасности и технической эксплуатации оборудования, своевременно проводить инструктажи, обучение, своевременно проводить ППР.

9 Автоматизация процесса

9.1 Описание схемы автоматизации

Раствор SnCl_2 и SbCl_3 (45,02 кг/ч) и раствор NH_4OH (92,14 кг/ч) подаются в реактор осаждения с мешалкой (1).

Реактор (1) снабжен датчиками по верхнему и нижнему уровню. Верхний уровнемер нужен для предотвращения переполнения, а нижний для защиты перекачивающих насосов от «сухого хода». Уровень в реакторе (1) поддерживается регулированием количества подаваемых в него реагентов. Изначально растворы подаются в реактор при температуре 25 °С, сама реакция должна протекать при той же температуре, так как последняя влияет на состав получаемой смеси. Поскольку в ходе реакции выделяется тепло реактор (1) снабжается датчиком температуры. Поддержание температуры на необходимом уровне осуществляется регулированием количества воды, подаваемого в водоводяную охлаждающую рубашку. Для поддержания температуры в 25 °С необходимо подавать 33,29 кг воды в час [43].

Далее из реактора (1) пульпа подается в барабанно-вакуумный фильтр (2), с помощью нагнетательного насоса. Фильтр (2) снабжается датчиком уровня для контроля уровня жидкости в корыте фильтра. Уровень регулируется изменение количества подаваемой на фильтр суспензии. Также фильтр снабжается датчиком давления для контроля разрежения на вакуум-линии [44].

Фильтрат подается в емкость для слива (10). Регулированию подлежит количество подаваемого фильтрата. Емкость (10) снабжается датчиком верхнего уровня во избежание перелива.

Суспензия из фильтра поступает в емкость для отмывки (3). На нее установлены сигнализаторы уровня по верхнему и нижнему уровню (Верхний уровнемер нужен для предотвращения переполнения, а нижний для защиты перекачивающих насосов от «сухого хода»). Для отмывки суспензии в емкость необходимо подавать примерно 300 кг воды в час. Уровень в емкости регулируется изменением количества подаваемой для промывки воды.

После отмывки влажный осадок поступает в сушильный шкаф (4) для сушки при температуре 120 °С, в течение 15 минут. Шкаф снабжается датчиком температуры для контроля температуры. Также на выходе из шкафа помещается влагомер для контроля влажности порошка.

После сушки порошок с 5%-ым содержанием влаги поступает в печь (5) для отжига при 1100 °С, снабженную датчиком температуры [45].

После отжига порошок поступает в приемную емкость (6), снабженную тензодатчиком.

В приложении А представлена схема автоматизации процесса синтеза гидроксидных систем на основе Sb(III) и Sn(II).

9.2 Перечень параметров, подлежащих контролю

Контролю подлежат:

- Уровни (верхний и нижний) в реакторе (1);
- Температура в реакторе (1);
- Давление перед фильтром (2);
- Уровень жидкости в корыте фильтра (2) и (4);
- Давление на линии разряжения фильтра (2) и (4);
- Уровень в емкости (3);
- Уровень жидкости в емкости (12);
- Масса гидроксидных систем в приемной емкости (7).
- Температура в сушильном шкафу (4)
- Температура в печи для отжига (5)

Регулированию подлежат:

- Количество исходных веществ, подаваемых в реактор (1);
- Расход воды, используемый в рубашке реактора (1);
- Расходы суспензии, подаваемой в фильтры (2) и (4);
- Расходы фильтрата после фильтров (2) и (4);
- Расход воды, подаваемой в емкость для промывки (3).

Сигнализации подлежат:

- Уровни (верхний и нижний) в реакторе (1);
- Уровни (верхний и нижний) в емкости (3);
- Уровень (верхний) в емкости (12).

Блокировка:

- Блокировка подачи реагентов после подачи необходимой порции реагентов в реактор (1);
- Блокировка подачи исходных веществ при срабатывании сигнализатора по верхнему уровню реактора (1);
- Блокировка подачи воды в емкость (3) при срабатывании сигнализатора по верхнему уровню для этой емкости;
- Блокировка подачи фильтрата из фильтров (2) и (4) при срабатывании сигнализатора по верхнему уровню емкости (12).

Блокировка используется для тех же целей, что и сигнализация, однако блокировка является активной защитой. Процесс или его часть останавливается, в случае невыполнения какого-либо условия.

9.3 Выбор датчиков

Измерение расхода (Позиция 1, 3, 9, 11, 16, 27, 29):

Таблица 14 – Характеристика расходомера для жидких сред

Название датчика	Параметры
ИПРЭ-7 (электромагнитный)	Для измерения объемного расхода и объема невзрывоопасных жидкостей. Диапазон измеряемых расходов 0,014 — 900 м ³ /ч. Относительный диапазон расходов минимального к максимальному составляет 1:200. Температура измеряемой среды от 1 до 40 °С. Максимальное давление измеряемой среды 1,6 Мпа. Погрешность 1%. Цена 23200 руб [46].

Дозатор агрессивных жидкостей промышленный	Дозирование от 0,01 до 400000 литров; Напряжение питания 220 и 24 В; Температура дозируемой жидкости до 90 °С; Степень защиты: IP30, встроенный в щит - IP51 или IP66; исполнение щитовое. Цена от 28800 руб [47]
--	--

Сигнализаторы уровня для жидких сред (Позиции 6, 7, 14, 18, 19, 20, 31):

Уровнемеры могут применяться для определения для твердых и жидких сред, по способу измерения могут быть контактными и бесконтактными, общепромышленными или взрывобезопасными.

Выбор следует осуществлять, исходя из критериев обеспечения оптимального измерения и невысокой стоимости. В данном процессе не требуется взрывобезопасного исполнения.

Для измерения уровня жидкости специальных условий не требуется, т.к. измеряется уровень воды, при температуре около 10 °С, но нельзя использовать датчики, которые не могут измерять уровень суспензий.

Таблица 15 – Характеристика сигнализатора уровня для жидких сред

Название	Параметры
СУ-1 сигнализатор уровня для КНС и сточных вод (поплавковый)	Предназначен для управления наполнением/опорожнением резервуаров с водой и другими неагрессивными к материалу ПСУ жидкостями, в том числе содержащими твердые включения. Рабочее давление 0,4 МПа, температура рабочей среды от 0 до 70 °С. Плотность 950-1070 кг/м ³ . Степень защиты IP 68. Цена: 4140 руб [48].

Наилучшим датчиком является ПСУ-1, поскольку температура и давление процессов находятся в интервале его рабочих давления и температуры.

Измерение температуры (Позиция 8):

Температура процесса синтеза должна находиться в пределах 25 °С, рабочие температуры в шкафу печи соответственно равны 120 и 1100 °С.

Таблица 16 – Характеристика датчиков температуры

Название	Параметры
ДТСхх4 с кабельным выводом	Предназначены для температурных измерений твердых, жидких и газообразных сред, неагрессивных к защитной арматуре и материалу чувствительного элемента датчика. Тепловая инерция от 10 до 30 с Защитная арматура 12Х18Н10Т. Рабочие температуры от -50 до 100 °С. Средний срок службы не менее 10 лет Цена: 516 руб [49].
Термопара ТХА	Термопара ТХА используется для точного измерения температуры в печах сопротивления и станках. По исполнению в корпусе термопара хромель-алюмелевая может быть в керамических бусах, либо корпусе из нержавеющей стали. Температура использования до 2200 °С. Точность измерения до $\pm 0,01$ °С. Цена: 2700 руб [50]

Наиболее подходящим датчиком является ДТСхх4 в связи с тем, что измеряемая температура попадает в оптимальный диапазон измерения и обладает сравнительно небольшой стоимостью

Измерение давления (Позиции 13, 25, 28):

Таблица 17 – Характеристика датчика давления

Название	Параметры
Датчик давления Danfoss MBS 1700	Предназначены для использования в качестве преобразователей давления общего назначения и даже в агрессивных условиях эксплуатации. Максимальное измеряемое давление 16 бар. Погрешность от 0,5%. Степень защиты IP65. Высокая виброустойчивость. Материал: нерж. сталь AISI 316 L, стеклонаполненный полиамид PA 6.6. Давление перегрузки: 6 диапазонов измерений (макс 1500 бар). Цена: 5531 руб [5].

Измерение массы (Позиция 32):

Максимально возможная измеряемая масса должна быть около 750 кг, желательно менять емкости 1 раз в смену. Высокой точности не требуется.

Таблица 18 – Характеристика датчика веса

Название	Параметры
Тензодатчик SH3 S-образный	Применение: подвесные, конвейерные, бункерные весы, другое электронное весовое оборудование. Наибольший предел измерения 750 кг. Класс точности С3. Баланс нуля 1% Класс защиты IP67. Материал: конструкционная сталь с никелировкой. Цена: 4999 руб [52].

Заключение

Разработаны основы метода синтеза оловосурьмяных оксидных материалов золь-гель методом. На основе проведенных экспериментов по получению оксида олова, легированного сурьмой, было показано влияние параметров (рН, температуры обжига, атомной концентрации сурьмы) на продукты синтеза. Наилучшими условиями для проведения процесса являются значения опыта 8, а именно рН = 8, [Sb] = 3 ат %, $T_{\text{обжига}} = 1100$ °С. Эти условия наилучшие, потому что при них достигается наибольшая концентрация носителей свободного заряда в материале равная $9,7 \cdot 10^{20}$ см⁻³, при эффективности легирования 59,88 %.

Представлена принципиальная технологическая схема процесса и предложено аппаратное оформление.

Рассчитан и сконструирован основной аппарат – реактор объёмом 0,16 м³, внутренним диаметром 600 мм, высотой 600 мм и длиной цилиндрической обечайки 300 мм.

Произведен расчет необходимого количества реагентов для синтеза оловосурьмяных оксидных систем в полупромышленных масштабах. Расчеты показали, что для синтеза оловосурьмяных оксидных систем в масштабах 5 тонн/год необходимо 7136,33 кг дигидрата хлорида олова (II), 223,15 кг хлорида сурьмы (III), 45701,52 кг гидроксида аммония, и 13867,6 кг соляной кислоты.

Разработана функциональная схема автоматизации синтеза оловосурьмяных оксидных материалов золь-гель методом, которая позволит подобрать лучшие условия управления процессами и облегчить труд обслуживающего персонала.

Рассмотрены вопросы обеспечения безопасного ведения работ. Показано, что помещение по классу пожаробезопасности относится к категории Г, по классу электробезопасности – к первому, по вредные вещества к второму класс опасности. Кратность воздухообмена в помещении равна 967,5 м³/ч. Уровень

освещенности немного превышает значение 300 лк, что соответствует оптимальным условиям труда.

Рассчитаны основные экономические показатели процесса синтеза оловосурьмяных оксидных материалов, полная себестоимость выпуска продукции составляет 29870313 рублей, т.е. для синтеза одного килограмма продукта необходимо затратить 3984,34 рублей, основную часть средств (88,87 %) составляет стоимость реагентов, Рентабельность продаж составляет 59,74 %. Точка безубыточности равна 16273147 руб.

Список использованных источников

1. О компании РУСАЛ [Электронный ресурс]. / РУСАЛ – Режим доступа: <https://rusal.ru/about/>, свободный. – Загл. с экрана. – Язык. рус. (Дата обращения: 17.10.2020).
2. En+ призвала биржу металлов поменять правила для борьбы с глобальным потеплением [Электронный ресурс]. / Ведомости – Режим доступа: <https://www.vedomosti.ru/business/articles/2019/09/23/811884-en-prizvala-birzhu>, свободный – Загл. с экрана. – Язык. рус. (Дата обращения: 17.10.2020).
3. Апарнев А.И. Фазообразование и физико-химические свойства оксидных систем Sn-Sb-O, Sn-Bi-O: дис. канд. хим. наук. - Защищена 18.03.99. – Томск., 1999. – 142 с.
4. Егоров Ю.П. Исследование отражательной способности бескислородных порошковых материалов и покрытий в ИК-диапазоне // Т.Д. Малиновская, Т.Е. Корсак // "Прикладная оптика 94", Ленинград. – 1994. – С. 45.
5. Егоров Ю.П. Диэлектрические материалы, высокоотражающие в ИК-области спектра // Т.Д. Малиновская // "Материалы Сибири". Новосибирск, 1995. – С.52-53.
6. Carl M.Lampert Advanced optical materials for energy efficiency and solar conversion // Solar & Wind Technology. – 1987. – V.4. – P. 347-379.
7. Daoli Zhang Microstructure and electrical properties of antimony-doped tin oxide thin film deposited by sol-gel process / Daoli Zhang et al // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – V.98 – P 353-357.
8. Разработка чувствительных элементов датчиков для экспресс-контроля токсичности отработанных газов автомобилей / Апарнев А.И. и др. // “Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления”. М.: МГИЭМ. – 1996. – С. 129-130.

9. Структура и свойства чувствительных элементов на основе диоксида олова для портативных газоанализаторов. / Ю.П. Егоров, Т.Д. Малиновская, Н.К. Максимова и др. // Конверсия. – 1996. – №6. – С.23-25.

10. Малиновская Т.Д. Кинетика и механизм образования твердых растворов в системе Sn - Sb - O / Т.Д. Малиновская, А.И. Апарнев // Международная конференция “Экология человека и природы”. Иваново, Ивановский госуниверситет. – 1997. – С. 192.

11. Малиновская Т.Д. Рентгенографическое исследование системы Sn - Sb - O / Т.Д. Малиновская, А.И. Апарнев // Журнал неорганической химии. – 1998. – Т. 43, № 4. – С. 667-669.

12. Физико-химическое исследование оловосурьмяной оксидной системы / Т.Д. Малиновская, А.И. Апарнев, Ю.П. Егоров и др. // Международная конференция “Физико-химические процессы в неорганических материалах”. Кемерово. – 1998. Т. 3. – С. 51.

13. S. Sujatha Lekshmya Microstructure and physical properties of sol gel derived SnO₂:Sb thin films for optoelectronic applications / S. Sujatha Lekshmya et al // Applied Surface Science. – 2013. – V.274. – P 95-100.

14. Малиновская Т.Д. Изменение состава твердых растворов сурьмы в диоксиде олова при термической обработке / Т.Д. Малиновская, А.И. Апарнев, Л.А. Егорова // Неорганические материалы. 1998. – Т. 34, № 12. – С. 1-3.

15. Получение микропористого керамического материала из сульфида цинка / Малиновская Т.Д. и др. // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, № 1. – С. 1553-1555.

16. Vesna Müller Highly conducting nanosized monodispersed antimony-doped tin oxide particles synthesized via nonaqueous sol-gel procedure // Vesna Müller et al // Chem. Mater. – 2009. – V.21. – P. 5229-5236.

17. Бояринов А.И. Методы оптимизации в химической технологии / А. И. Бояринов, В. В. Кафаров. – М.: Химия, 1969. – 565 с.

18. Бондарь А. Г. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии (алгоритмы и примеры) / А.Г. Бондарь,

Г.А. Статюха, И. А. Потяженко // Учеб. пособие. – Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1980. – 264 с.

19. ГОСТ Р 34233.1-2017 Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. Общие требования. – Изд. офиц. Москва: Стандартинформ, 2008. – 43 с. – Государственные стандарты.

20. Беляев В. М. Конструирование и расчет элементов оборудования отрасли учебное пособие: Ч. 1: Тонкостенные сосуды и аппараты химических производств / В.М. Беляев, В.М. Миронов. – Томск: Томский политехнический университет (ТПУ), 2016 – 314 с.

21. ГОСТ 34233.2-2017 Фланцы сосудов и аппаратов стальные плоские приварные. Конструкция и размеры. – Изд. офиц. Москва: Стандартинформ, 2005. – 49 с. – Государственные стандарты.

22. Лацинский, А. А.. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры: справочник / А.А. Лацинский, А.Р. Толчинский. – Москва; Ленинград: Машгиз, 1963. – 464 с.

23. ГОСТ 5152-84 Набивки сальниковые. Технические условия – Изд. офиц. Москва: Стандартинформ, 2002. – 19 с. – Государственные стандарты.

24. Быкова И.В. Методика комплексной оценки эффективности деятельности предприятия // Финансовый менеджмент. – 2016. – № 1. – С 10-17.

25. Охрана труда для нефтегазовых колледжей: учеб. пособие / авт.-сост. И. М. Захарова. — Ростов н/Д : Феникс, 2018. — 382 с.

26. ГОСТ 3760-79. Реактивы. Аммиак водный. Технические условия (с Изменениями N 1, 2).

27. ГОСТ 3118-77 (СТ СЭВ 4276-83) Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (с Изменением N 1).

28. ГН 2.2.5.3532-18 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны

29. ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений

30. СанПиН 2.2.4.3359-16. Санитарно-эпидемиологические требования

к физическим факторам на рабочих местах.

31. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1).

32. СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений» (утв. постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 1 октября 1996 г. N 21).

33. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 «Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов» (утв. постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 25 сентября 2007 года N 74).

34. ГОСТ 12.1.003-2014 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности.

35. СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. Санитарные нормы» (утв. Госкомсанэпиднадзора России от 31 октября 1996 г. N 36).

36. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95.

37. ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

38. Елгазин В.И. Электробезопасность: учебное пособие / В. И. Елгазин; Томский политехнический институт (ТПИ). – Томск: Изд-во ТГУ, 1967. – 82 с.

39. ГОСТ Р 56638-2015. Национальный стандарт Российской Федерации. Чистые помещения. Вентиляция и кондиционирование воздуха. Общие требования (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 13.10.2015 N 1558-ст).

40. СП 12.13130.2009 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности (с Изменением N 1) утвержден и введен в действие Приказом МЧС России от 25 марта 2009 г.

N 182.

41. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования (с Изменением N 1).

42. СНиП 21-01-97 Пожарная безопасность зданий и сооружений.

43. Клюев А.С. Проектирование систем автоматизации технологических процессов: Справочное пособие / А.С. Клюев, Б.В. Глазов, А.Х. Дубровский, А.А. Клюев; Под ред. А.С. Клюева. – 2-е изд., перераб и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 464 с.

44. Кузнецова С.А. Влияние строения комплексных частиц в пленкообразующем растворе на структуру и свойства пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ и $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ / С.А. Кузнецова, Т.Д. Малиновская, В.И. Сачков // Известия ТПУ. – 2004. – Т. 307. – №2 – с. 105-108.

45. Голубятников В.А. Автоматизация производственных процессов и АСУП в химической промышленности: учебник / В.А. Голубятников, В.В. Шувалов. – М.: Химия, 1978. – 375 с.

46. Расходомер ИПРЭ-7 [Электронный ресурс]. / Теплоприбор. – Режим доступа: <http://xn--90ahjlrccsjdm.xn--p1ai/catalog/ipre-7/>, свободный. – Загл. с экрана. – Язык. рус. (Дата обращения: 29.05.2020).

47. Дозатор агрессивных жидкостей промышленный [Электронный ресурс]. / Мембранная техника. – Режим доступа: <https://water-filter-spb.ru/katalog/sistemy-dozirovaniya/dozator-agressivnyh/>, свободный. – Загл. с экрана. – Язык. рус. (Дата обращения: 25.12.2020).

48. Сигнализатор уровня ПСУ-1 [Электронный ресурс]. / Овен. – Режим доступа: https://owen.ru/product/psu_1, свободный. – Загл. с экрана. – Язык. рус. (Дата обращения: 29.05.2020).

49. ДТСхх4 [Электронный ресурс]. / Овен. – Режим доступа: https://owen.ru/product/dtshh4_termosoprotivleniya_s_kabel_nim_vivodom, свободный. – Загл. с экрана. – Язык. рус. (Дата обращения: 29.05.2020).

50. Термопара ТХА для муфельной печи 1100 градусов [Электронный ресурс]. ООО «ТД Лаб-Терм». – Режим доступа: <https://labterm.com/p32274068->

termopara-tha-dlya.html, свободный – Загл. с экрана. – Язык. рус. (Дата обращения: 25.30.2020).

51. Датчик давления Danfoss MBS 1700 [Электронный ресурс]. / интернет-магазин Водная техника. – Режим доступа: <https://wtpump.ru/catalog/detail/66188/>, свободный. – Загл. с экрана. – Язык. рус. (Дата обращения: 29.05.2020).

52. Тензодатчик SH3 [Электронный ресурс]. / Sierra. – Режим доступа: <https://www.sierra-tenzo.ru/product-page/%D1%82%D0%B5%D0%BD%D0%B7%D0%BE%D0%B4%D0%B0%D1%82%D1%87%D0%B8%D0%BA-sh3-%D0%BE%D1%82-20-%D0%B4%D0%BE-750-%D0%BA%D0%B3>, свободный. – Загл. с экрана. – Язык. рус. (Дата обращения: 29.05.2020).

Приложение А

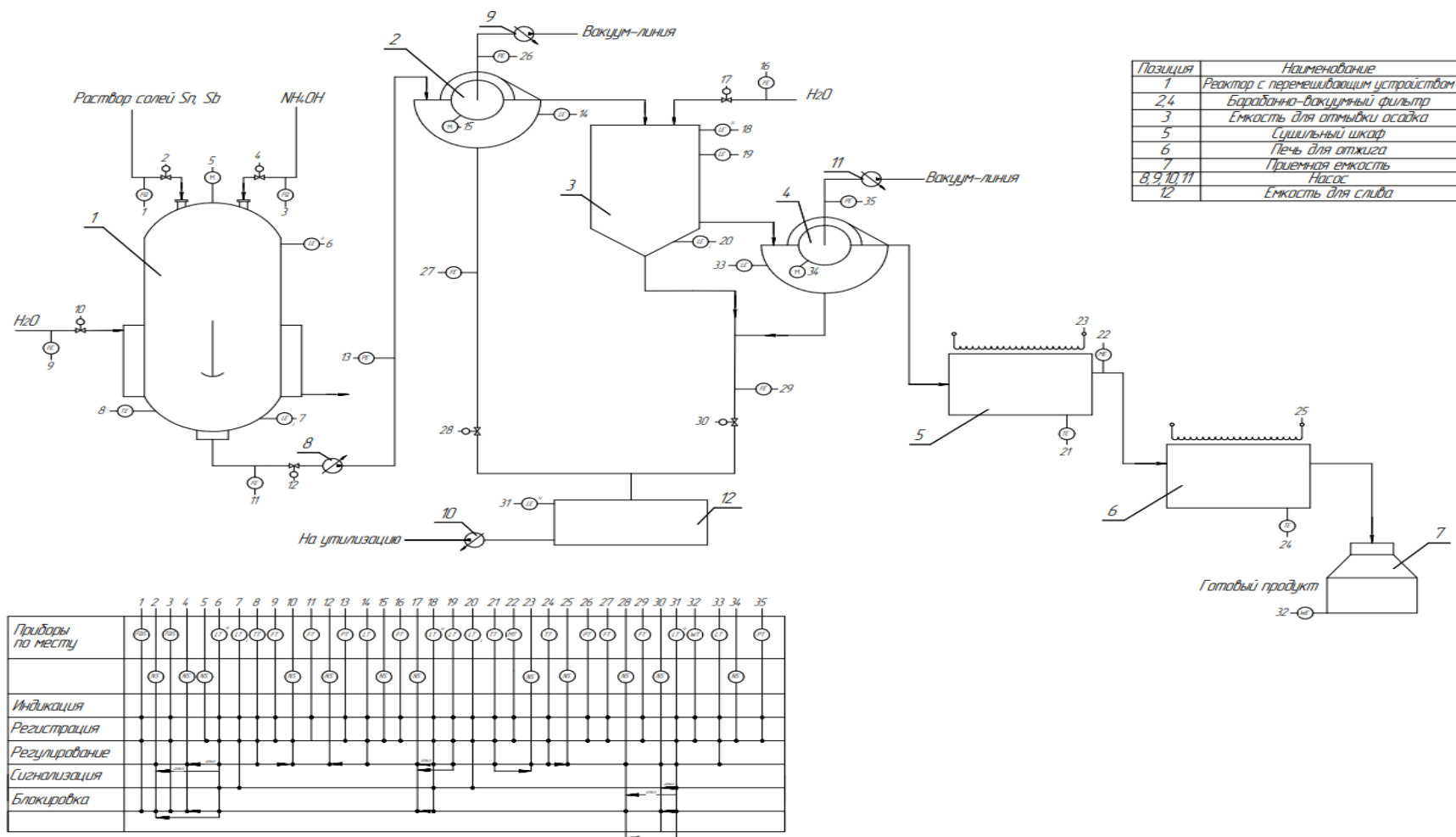


Схема автоматизации процесса