

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

Институт: Физико-технический

Специальность: 240601 Химическая технология материалов современной энергетики

Кафедра: «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Тема работы
Исследование процесса гидрометаллургического получения диоксида титана из фтораммонийных комплексов титана, железа, кремния, алюминия и других металлов, производительностью 10000 т/год по исходному концентрату.

УДК 669.295.053.4

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0411	Лаштур Анна Леонидовна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТРЭ	Кантаев Александр Сергеевич	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры менеджмента	Тухватулина Л.Р.	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры ХТРЭ	Акимов Д.В.			

По разделу «Автоматизация процесса»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ЭАФУ	Вильнина А.В.	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой ХТРЭ	Крайденко Р.И.	д.х.н.		

Томск – 2017 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ООП 240601 «Химическая технология материалов современной энергетики»,

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Демонстрировать глубокие естественнонаучные, математические и инженерные знания и детальное понимание научных принципов профессиональной деятельности
P2	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
P3	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
P4	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
P5	Уметь планировать и проводить аналитические, имитационные и экспериментальные исследования в области изучения свойств и технологии материалов современной энергетики с использованием новейших достижения 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
P6	Разрабатывать новые технологические схемы, рассчитывать и выбирать оборудование, применять средства автоматизации, анализировать технические задания и проекты с учетом ядерного законодательства
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	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
P8	Воспринимать, обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в области изучения свойств, методов и технологий получения и переработки материалов современной энергетики
P9	Применять иностранный язык в сфере коммуникаций и профессиональной деятельности, представлять результаты научных исследований и разработок в виде отчетов, публикаций, публичных обсуждений
P10	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
P11	Понимать необходимость и уметь самостоятельно учиться и повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности

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

Институт: Физико-технический

Направление подготовки (специальность): 240601 Химическая технология материалов современной энергетики

Кафедра: «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

(Подпись) (Дата) Р.И. Крайденко

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

дипломной работы

Студенту:

Группа	ФИО
0411	Лаштур Анна Леонидовна

Тема работы:

Исследование процесса гидрометаллургического получения диоксида титана из фтораммонийных комплексов титана, железа, кремния, алюминия и других металлов, производительностью 10000 т/год по исходному концентрату.
--

Утверждена приказом директора (дата, номер)	
---	--

Срок сдачи студентом выполненной работы:	10 января 2017 года
--	---------------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Гидрометаллургическое получение диоксида титана из фтораммонийных комплексов титана, железа, кремния, алюминия и других металлов, производительностью 10000 т/год по исходному концентрату. Данные об исходном составе сырья: $[Al_2O_3] = 4,53 \%$; $[CaO] = 1,19 \%$; $[FeTiO_3] = 51,38 \%$; $[TiO_2] = 28,31 \%$; $[MgO] = 0,37 \%$; $[SiO_2] = 10,9 \%$; $[V_2O_5] = 0,39 \%$; $[MnO_2] = 2,39 \%$.
---------------------------------	--

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1. Введение. 2. Аналитический обзор литературных данных. 3. Теоретическая часть. 3.1. Теория процесса. 3.2. Термодинамика процесса. 3.3. Основы кинетики. 4. Экспериментальная часть. 4.1. Методика проведения исследований. 4.1.1. Описание экспериментальной установки. 4.1.2. Приборы и методы анализа. 4.1.3. Реактивы для проведения исследования и анализа. 4.1.4. Порядок проведения эксперимента. 4.2. Результаты и их обсуждение. 5. Укрупнённое проектирование. 5.1. Разработка и описание аппаратурно-технологической схемы. 5.2. Расчет материального баланса. 5.3. Расчет теплового баланса. 5.4. Расчет основного аппарата. 5.4.1. Расчет геометрии и габаритов основного аппарата. 5.4.2. Механический расчет. 5.4.3. Гидравлический расчет. 5.4.4. Энергетический расчет. 6. Автоматизация процесса. 7. Охрана труда и техника безопасности. 8. Расчет себестоимости передела.
Перечень графического материала	1. Физико-химические основы процесса. 2. Результаты исследований. 3. Блок-схема с материальными потоками. 4. Аппаратурно-технологическая схема. 5. Сборочный чертеж основного аппарата А1 (ГОСТ 2.001-93.2.034-83). 6. Технико-экономические показатели.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Тухватулина Л. Р.
Социальная ответственность	Акимов Д. В.
Автоматизация процесса	Вильнина А. В.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	3 октября 2016 года

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТРЭ	Кантаев А.С.	К.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0411	Лаштур Анна Леонидовна		

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

Институт: Физико-технический

Направление подготовки (специальность): 240601 Химическая технология материалов современной энергетики

Уровень образования: инженер

Кафедра: «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

Период выполнения осенний / весенний семестр 2016/2017 учебного года

Форма представления работы:

дипломная работа

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	10 января 2017 года
--	---------------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
16.10.16	1. Введение	3
28.10.16	2. Обзор литературы	4
06.11.16	3. Объект и методы исследования	5
18.11.16	4. Расчеты и аналитика	15
04.12.16	5. Результаты проведенного исследования (разработки)	10
18.12.16	6. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	10
22.12.16	7. Социальная ответственность	5
27.12.16	8. Автоматизация процесса	5
07.01.17	9. Заключение (выводы)	3

Составил преподаватель:

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

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой ХТРЭ	Крайденко Р.И.	д.х.н.		

Реферат

Выпускная квалификационная работа – 130 с., – 14 рис., – 35 табл., – 51 источник, – 5 приложений.

Ключевые слова: гидрометаллургический метод, ильменит, диоксид титана, фтораммонийные комплексные соли, фторированный продукт.

Объектом исследования является технологическая последовательность гидрометаллургической переработки фтораммонийных комплексов титана, железа, кремния, алюминия и других металлов.

Цель работы – исследование метода гидрометаллургического получения диоксида титана из смеси фтораммонийных комплексов титана, железа, кремния, алюминия и других металлов.

В процессе исследования проводились эксперименты по растворению и осаждению фторированного продукта содержащего фтораммонийные комплексные соли титана, железа, кремния, алюминия и других металлов с целью отделения титана от примесей и получения технического диоксида титана. В результате исследований определены оптимальные параметры введения процессов растворения и осаждения для выделения отдельных компонентов из раствора фтораммонийных комплексных солей титана, железа, кремния и других металлов.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: Объем и габаритные размеры основного аппарата составляют: $V = 8 \text{ м}^3$, $D = 1,8 \text{ м}$, $L = 3,38 \text{ м}$; значение pH равно 7,5.

Степень внедрения: проект находится на стадии разработки.

В будущем планируется улучшение технологической схемы, подбор оптимальных параметров на следующих стадиях переработки, всевозможные усовершенствования работы по разделению титана от примесей данным методом, которые могут увеличить эффективность переработки и снизить себестоимость конечного продукта.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

1. Определения:

Гидрометаллургия – выделение металлов из руд, концентратов и отходов производства с помощью водных растворов определённых веществ (химических реагентов).

Оксид титана(IV) – (диоксид титана, двуокись титана, титановые белила, пищевой краситель E171) TiO_2 – амфотерный оксид четырёхвалентного титана. Является основным продуктом титановой индустрии.

Извлечение – количество металла в конечном или промежуточном продуктах технологических работ, выраженное в весовых единицах или процентах к общему весу полезного компонента в пробе, в поступающих на переработку растворах или находившегося в недрах.

Маточный раствор – раствор, получаемый после извлечения полезного компонента из продуктивного.

Окислительно-восстановительная реакция (реакции окисления-восстановления) – реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Одновременно происходит окисление (отдача электронов) и восстановление (присоединение электронов).

Отношение Т:Ж – количество выщелачивающего раствора, приходящееся на весовую единицу выщелачиваемой горнорудной массы, обеспечивающее заданное извлечение полезного компонента из месторождения или его части (отношение количества поданного выщелачивающего раствора к горнорудной массе).

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.

Реагент – химическое вещество (обычно в виде водного раствора), используемое для выщелачивания или ускорения извлечения полезного компонента.

Степень извлечения – количество извлеченного из минерала полезного компонента (отношение веса добытого металла к его содержанию в минерале). Обычно выражается в % относительно исходного содержания, реже в долях единицы.

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

Удельный расход реагента – количество реагента, расходуемого на извлечение единицы массы полезного компонента (кг/кг) или на взаимодействие с его минеральной массой (кг/т, %).

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

2. Обозначения и сокращения:

ЮАР – Южно-Африканская Республика;

USGS – United States Geological Survey (Геологическая служба США);

ГДТ – гидратированный диоксид титана;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

СИЗ – средства индивидуальной защиты;

АСУТП – автоматизированная система управления технологическими процессами;

3. Нормативные ссылки:

ГОСТ Р 1.5-2012 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные. Правила построения, изложения, оформления и обозначения.

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

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

ГОСТ 2.106-96 Единая система конструкторской документации (ЕСКД).
Текстовые документы.

ГОСТ 2.721-74 Единая система конструкторской документации (ЕСКД).
Обозначения условные графические в схемах. Обозначения общего
применения.

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.

ГОСТ 29057-91 Костюмы мужские для защиты от нетоксичной пыли.
Технические условия.

ГОСТ 12.4.072-79 ССБТ. Сапоги специальные резиновые формовые,
защищающие от воды, нефтяных масел и механических воздействий.
Технические условия.

ГОСТ 27652-88 Костюмы мужские для защиты от кислот. Технические
условия.

ГОСТ 27653-88 Костюмы мужские для защиты от механических
воздействий, воды и щелочей. Технические условия.

ГОСТ 12.4.127-83 ССБТ. Обувь специальная. Номенклатура показателей
качества.

ГОСТ 12.4.028-76 ССБТ. Респираторы ШБ-1 "Лепесток". Технические
условия.

ГОСТ 12.4.153-85 ССБТ. Очки защитные. Номенклатура показателей
качества.

ГОСТ 12.4.010-75 ССБТ. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы
специальные. Технические условия.

ГОСТ 12.4.121-83 ССБТ. Противогазы промышленные фильтрующие.
Технические условия.

ГОСТ 24.303-80 Система технической документации на АСУ.
Обозначения условные графические технических средств.

Содержание

1 Введение.....	13
2 Аналитический обзор.....	17
2.1 Титановые минералы	18
2.2 Способы производства диоксида титана	21
2.2.1 Сернокислотный способ	21
2.2.2 Хлорный способ	23
2.2.3 Фторидный способ	27
2.2.4 Фтораммонийный способ	27
2.3 Области применения диоксида титана.....	29
3 Теория процесса	32
3.1 Теория процесса осаждения	32
3.2 Термодинамика процесса осаждения	34
3.3 Кинетика процесса осаждения.....	37
4 Экспериментальная часть.....	41
4.1 Методика проведения исследований	41
4.1.1 Описание экспериментальной установки	42
4.1.2 Приборы и методы анализа	43
4.1.3 Реактивы для проведения исследования и анализа	44
4.1.4 Порядок проведения эксперимента	45
4.2 Результаты и их обсуждение.....	46
5 Укрупненное проектирование	54
5.1 Описание аппаратурно-технологической схемы участка переработки титансодержащего сырья.....	54
5.2 Расчет материального баланса.....	56
5.2.1 Материальный баланс стадии фторирования.....	58
5.2.2 Материальный баланс улавливания реакционных газов и их очистки	61
5.2.3 Материальный баланс процесса растворения фторированного продукта .	65
5.2.4 Материальный баланс процесса осаждения	68

5.3 Тепловой баланс процесса осаждения	72
5.4 Расчет основного аппарата.....	78
5.4.1 Расчет обечайки.....	79
5.4.2 Расчет перемешивающего устройства	81
5.4.3 Гидравлический расчет.....	86
5.4.4 Расчет шнекового питателя.....	87
6 Охрана труда и техника безопасности	89
6.1 Общая характеристика производства.....	89
6.2 Промышленная санитария.....	90
6.3 Микроклимат	92
6.4 Электробезопасность	95
6.5 Электроосвещение	96
6.6 Мероприятия по защите от шума и вибрации.....	96
6.7 Мероприятия по обеспечению безопасности от механических повреждений	96
6.8 Охрана окружающей среды	97
6.9 Пожарная безопасность	98
6.10 Выводы по разделу.....	98
7 Автоматизация процесса	100
7.1 Описание функциональной схемы автоматизации.....	102
7.2 Перечни технологических параметров, подлежащих контролю, регулированию, сигнализации.....	104
7.3 Подбор контрольно-измерительных приборов.....	105
7.4 Автоматизация процесса с использованием ЭВМ.....	107
8 Расчет себестоимости передела	110
8.1 Расчет капитальных затрат на аренду	110
8.2 Расчёт эффективного фонда времени	110
8.3 Расчет стоимости оборудования.....	117
8.4 Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования.....	118
8.5 Расчет технологических затрат.....	119

8.6 Расчет затрат на реагенты	121
8.7 Калькуляция себестоимости передела	121
Заключение	124
Список использованных источников	125

Список публикаций студента

Приложение 1

Приложение 2

Приложение 3

Приложение 4

Приложение 5

Графический материал на отдельных листах:

ФЮРА.061542.004 ФХОП	Физико-химические основы процесса
ФЮРА.061542.004 РИ	Результаты исследований
ФЮРА.061542.004 ПТС	Принципиальная технологическая схема
ФЮРА.061542.004 АТС	Аппаратурно-технологическая схема
ФЮРА.061542.004 СБ	Сборочный чертеж
ФЮРА.061542.004 ТЭП	Технико-экономические показатели

1 Введение

Титан был открыт в результате исследований, проведенных в конце XVIII в. английским священником Грегором, увлекавшимся геологией и минералогией, и немецким минералогом и химиком Клапротом. В 1790 г. Грегор проанализировал черный песок, собранный в Менаккате (провинция Корнуэлл, Англия), и обнаружил в нем 46,6% окиси железа и марганца, 3,5 кремнекислоты и 45% белого окисла неизвестного металла, который он назвал менакканумом. Черный песок – менакканит, судя по его химическому составу, был минералом ильменитом.

На протяжении XIX в. титан не привлекал к себе особого внимания химиков, так как долгое время не находил практического применения. Первым толчком к расширению исследований по химии титана послужило создание в 1916 г. промышленного производства двуокиси титана, которая оказалась прекрасным белым пигментом, превосходящим по своим качествам цинковые и даже свинцовые белила [1].

Рынок химической продукции – важнейшая из сфер экономики России. Диоксид титана является наиболее важным белым пигментом в мире. Спрос на диоксид титана подвержен периодическим подъемам и спадам, что связано с общемировой экономической конъюнктурой, однако в длительной перспективе прослеживается тенденция к его росту. Мировой рынок диоксида титана характеризуется стремительным развитием в первую очередь из-за возможности широкого употребления диоксида в различных промышленных сферах.

Исходным сырьем для производства диоксида титана является продукция горно-обогатительных предприятий (титансодержащих, таких как ильменит и рутил, чаще всего ильменитовый (FeTiO_3) концентрат). Содержание диоксида титана в рутиле составляет 94-96 %, что делает его крайне важным в качестве исходного сырья. Ильменита гораздо больше, но содержание диоксида титана 50-60%.

Мировые запасы ильменитовых руд сосредоточены в основном в Китае, Австралии, Индии и ЮАР. Суммарные запасы титансодержащего сырья в ильменитовых рудах в данных странах составляют более 60 % мировых. Россия в меньшей степени обладает запасами ильменитовых руд, доля в общемировых запасах которых по данным USGS составляет около 5 % [2].

Мировые запасы рутиловых руд менее распространены. В основном запасы сосредоточены в Австралии, Индии и ЮАР. Суммарные запасы титансодержащего сырья в рутиловых рудах в данных странах составляют более 70 % мировых. Мировые запасы рутилового сырья в России по данным USGS составили около 1 млн. тонн [2].

По производственным мощностям и объёмам производства диоксида титана Китай и США занимают лидирующее место в мире и являются крупнейшими нетто-экспортерами. Предприятия по производству диоксида титана в Китае обеспечивают не только большую часть потребностей внутреннего рынка, но также увеличивают поставки на внешние рынки.

На душу населения потребление TiO_2 в Китае составляет около 1,1 кг в год, по сравнению с 2,7 кг для Западной Европы и Соединенных Штатов.

Российское производство TiO_2 практически полностью основывается на импортном сырье. Россия в год потребляет 50-80 тыс. тонн диоксида титана, производство существует в Республике Крым, где применяется устаревшая серноокислотная технология. Запасы сырья для классических технологий снижаются и необходимы разработки универсальных технологий, которые незначительно зависят от состава исходного сырья [2].

С 70-80-х годов на кафедре 43 (Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов) Томского политехнического университета написано значительное число работ по теме фтороаммонийной технологии переработки сырья для вскрытия и разделения оксидных смесей на индивидуальные компоненты [3]. В 2008 году разработана технология и оборудование для переработки ильменитового концентрата по

фтораммонийной технологии, позволяющая отделить титан от примесей с помощью сублимационного метода [3].

Цель работы: Исследование метода гидрометаллургического получения диоксида титана из смеси фтораммонийных комплексов титана, железа, кремния, алюминия и других металлов.

Объектом исследования является технологическая последовательность гидрометаллургической переработки фтораммонийных комплексов титана, железа, кремния, алюминия и других металлов после гидрофторирования ильменитового концентрата бифторидом аммония.

Предметом исследования является гидрометаллургический метод получения диоксида титана.

Научная и практическая новизна заключается в следующем:

- получены показатели степени осаждения Fe, Al, Si и других сопутствующих элементов из раствора фтораммонийных комплексных солей при растворении и осаждении;
- определены оптимальные технологические параметры ведения процесса растворения и осаждения комплексных солей титана, железа, кремния, алюминия и других металлов с высокими показателями степени извлечения Ti;
- предложена принципиальная технологическая схема и технологическая схема цепи аппаратов отделения Ti от сопутствующих элементов.

Практическая значимость результатов ВКР. Областью применения данной работы является химическая технология редких металлов. Исследованию подвергался ильменитовый концентрат с Туганского циркон-ильменитового рассыпного месторождения, находящегося в 32 км к северо-востоку от г. Томска. Данные полученные при исследовании, рассчитанные и приведенные в дипломной работе указывают на перспективность разработанной технологии и при дальнейшем усовершенствовании возможность ее внедрения и реализации.

Реализация и апробация работы. Проведенные исследования апробированы в лабораторных условиях. Выбраны оптимальные условия для процессов растворения и осаждения комплексных солей титана, железа, кремния, алюминия и других металлов. Результаты, полученные в ходе исследований и отдельные положения работы, были опубликованы.

2 Аналитический обзор

Высший окисел титана – двуокись, в природе встречается в форме трех минералов: рутила, анатаза и брукита, представляющих из себя полиморфные модификации, отличающиеся различным кристаллическим строением.

В старых работах описываются методы получения всех трех модификаций двуокиси титана, однако до появления рентгенографии не было надежных методов идентификации структуры мелкокристаллических продуктов и потому приводимые в этих работах данные о природе полиморфных модификаций двуокиси титана нередко бывают сомнительными.

Рутил получен прокаливанием гидроокиси титана и гидролизом паров $TiCl_4$ при температуре 100-1200° С. Отефейт получил рутил из расплавов двуокиси титана в KF , CaF_2 , K_2SiF_6 , $CaCl_2 + SiO_2$; при обработке титаната калия хлористым калием; фтортитаната калия фтористым калием при действии на смесь $CaF_2 + CaTiO_3$ хлористым и фтористым водородом. Грив и Увейт кристаллы рутила получили из расплава двуокиси титана. Михель наблюдал образование мелких игольчатых кристаллов рутила при нагревании смеси ильменита с пиритом в графитовом тигле при температуре 1200° С [1].

Анализ получили Розе и Отефейт при слабом калении гидроокиси титана, осажденной аммиаком из сернокислого раствора. В более поздних работах получение анатаза прокаливанием гидроокиси титана описано многими авторами [1].

Розе сообщил о получении брукита в результате длительного нагревания гидроокиси титана до красного каления. Получение брукита действием паров воды на $TiCl_4$ при красном калении описано Даубри. Хольгерссон и Херлин получили брукит гидролизом $TiCl_4$ при температуре 800° С. Брусиловский и Брусиловская сообщили, что при нагревании гидроокиси титана до белого каления образуется смесь анатаза и брукита, а выше 1000° С – рутил.

Блюменталь для препаративного получения рутила рекомендовал проводить гидролиз четыреххлористого титана в присутствии сульфата

аммония, улучшающего фильтруемость осадков. Отфильтрованная и промытая водой гидроокись титана прокаливается в течение 1 ч при температуре 955° С.

Мойнов и Резниченко получили рутил сжиганием четыреххлористого титана кислородом [1].

Блюменталь рекомендовал получать анатаз гидролизом сульфата титана и прокаливанием полученной гидроокиси титана при температуре 540° С.

Описанными методами двуокись титана получается в виде белого микрокристаллического порошка с размерами частиц 0,1-0,5 мкм и с удельной поверхностью 3-14 м²/г [1, с 131].

В настоящее время известны различные способы получения диоксида титана, особое место среди них занимают методы гидрометаллургической переработки [4, с. 9]. Гидрометаллургические методы используются для отделения металла от солей, подготовки металла к переработке, регулированию его свойств. Эти методы позволяют также решить задачу создания безотходной технологии. Например, широко известна аммиачная гидрометаллургия, которая заключается в том, что в растворах ряд катионов металлов (Me^{z+}) образует хорошо растворимые аммиачные комплексы состава $Me(NH_3)_n^{z+}$, с $n = 1, 2, 3, \dots, N$, где N – предельное координационное число по теории Вернера [5].

Преимуществами процессов аммиачной гидрометаллургии по сравнению с использованием в них кислот являются: минимальная степень перевода в водный раствор химических элементов вмещающих пород руд; низкая агрессивность реакционной среды, техническая простота и технологическая эффективность регенерации водно-аммиачных растворов; невысокая энергоемкость процессов; селективность извлечения ценных компонентов из продукционных растворов и т.д. [5].

2.1 Титановые минералы

В земной коре обнаружено около 110 титановых минералов. Однако важное промышленное значение имеют только ильменит, аризонит, рутил,

перовскит (кнопит), сфен и титаномагнетит. Остальные минералы относятся к числу редких, не образующих значительных месторождений. Рассмотрим описание важнейших титановых минералов.

Ильменит (Fe, Mg, Mn) TiO_3 , или титанистый железняк и менакканит. Название получил от Ильменских гор на Урале, где был найден. Ильменит имеет изменчивый состав – от FeTiO_3 (кричтонит) до MgTiO_3 (гейкилит) и MnTiO_3 (пирофанит). В неизмененном ильмените может содержаться лишь незначительное количество Fe_2O_3 . Обычно состав ильменита близок к кричтониту [7].

По внешнему виду обычно толстотаблитчатые кристаллы, также острые ромбоэдри, часто в тонких пластинках и листочках. Излом роговистый. Твердость 5-6, уд. вес 4,5-5,0. Цвет в массе черный или коричнево-красный. Непрозрачен. Блеск полуметаллический. Слабомагнитен.

Ильменит является второстепенным минералом в изверженных породах, замещает магнетит, особенно в габбро и диоритах. В гипергенных условиях превращается в лейкоксен ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и рутил. Коренные месторождения ильменита есть в США (штаты Виргиния, Нью-Йорк, Миннесота, Калифорния и др.), Норвегии (юго-западная часть близ Эгерзунда), Канаде (районе Квебека), Южно-Африканской Республике, Мозамбике, Танганьике, Китае, Корее, Индии. Промышленные запасы ильменитовых песков встречаются в Индии (штат Траванкор), Австралии (Новый Южный Уэллс), Японии (префектура Хонду), США (Флорида, Лос-Анжелос) и Бразилии. В России крупные месторождения ильменитовых руд находятся на Урале (Кусинское, Медведевское), россыпные месторождения – на Украине (Житомирская обл.). В Западно-Сибирском регионе расположены следующие россыпные месторождения: в Томской области Туганское и Георгиевское циркон-ильменитовое, в Новосибирской – Ордынское ильменит-рутил-цирконовое, в Омской – Тарское ильменит-рутил-цирконовое. [6]

Рутил TiO_2 . Кристаллы обычно призматические, как правило, вытянутые, иногда тонковолокнистые, часто тонкоигольчатые. Излом неясно-

раковистый. Хрупок. Твердость 6,0-6,5, уд. вес 4,18-4,25. Блеск металлическо-алмазный. Цвет красновато-коричневый, переходящий в красный, иногда желтоватый, синеватый, фиолетовый, черный; в проходящем свете ярко-красный. Черта светло-бурая.

Одноосный, положительный, наиболее светопреломляющий из всех породообразующих минералов и обладает чрезвычайно высоким двупреломлением.

Рутил является второстепенным минералом в таких изверженных породах, как рогообманковый диорит, сиенит, гранит, амфиболит. Часто образуется в кварце или в полевом шпате в виде игольчатых кристаллов, пронизывающих кварц.

Коренные месторождения рутила известны в США (Арканзас), на Мадагаскаре, в Бразилии, Канаде (Квебек) и Норвегии, россыпные месторождения – в Австралии, США (Флорида) и Украина [7].

Содержание TiO_2 в рутите меняется в пределах 94-98 %. Рутил содержит в виде примесей FeO , V_2O_6 , Cr_2O_3 , Nb_3O_5 , Ta_2O_6 , WO_3 и SnO_2 .

Перовскит $CaTiO_3$. Обнаружен Креммером на Урале [7].

Кристаллы обычно имеют кубический облик. Грани куба со штриховкой параллельно ребрам. Спайность по кубу весьма совершенная. Излом неровный до не ясно-раковистого. Хрупкий. Твердость 5,5, уд. вес 4,0. Блеск алмазный до металловидно-алмазного. Цвет светло-желтый, медово-желтый, оранжево-желтый, красно- бурый, сиреневато-черный. Черта бесцветная, черно-желтая.

Показатели преломления изменяются в пределах 2,34-3,37. Двойное лучепреломление слабое.

Перовскит мало распространенный минерал. Известно только одно крупное месторождение перовскита [7].

Титанит $CaTiSiO_5$. Кристаллы сфена имеют разнообразный облик (призматические, часто клинообразные). Твердость 5,0-5,5, уд. вес 3,40-3,56.

Блеск от алмазного до смолистого. Цвет бурый, серый, желтый, зеленый, розово-красный, черный. Черта белая, слегка розоватая.

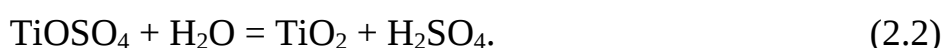
Титанит содержит в различных количествах примеси Fe, Mn, Nb, F и др. Титанит широко распространен как второстепенный минерал в изверженных породах. Встречается в основных роогообманковых гранитах, сиенитах, диоритах и особенно характерен для нефелиновых сиенитов. Крупные месторождения титанита известны в Тироле, Италии и Франции. В России месторождения титанита имеются на Кольском полуострове (Хибины) и Урале (Вишневая гора) [7].

2.2 Способы производства диоксида титана

На сегодняшний день хорошо изучены и применяются в промышленности два основных способа производства диоксида титана – сернокислотный и хлорный способы производства диоксида титана рутильной и анатазной форм.

2.2.1 Сернокислотный способ

Сульфатный способ был внедрен в промышленность в 1931 г., для производства анатазной формы диоксида титана, а позже, в 1941 г. – рутильной. В этом способе руда, содержащая титан (ильменит и др.), растворяется в серной кислоте, образуя растворы сульфатов титана, железа и других металлов. Затем, в ряде химических реакций, включающих в себя химическое восстановление, очистку, осаждение, промывание и кальцинацию, образуется базовый диоксид титана с необходимым размером частиц. Строение кристаллов (анатазная или рутильная форма) контролируется в процессе ядрообразования и кальцинации. Основные реакции сернокислотного получения диоксида титана из ильменита:



Сернокислым способом, помимо ильменита, перерабатываются перовскитовые, сфеновые концентраты и титановые шлаки. При разложении серной кислотой этих минералов образуется большое количество гипса или смеси гипса с кремнеземом (до 9 т на 1 т TiO_2), что усложняет процесс и препятствует их использованию [3].

Разложить концентраты можно 40-95 %-ой серной кислотой, но лучшие результаты дает 80-95 %-ая кислота. Продукты вскрытия в этом случае представляют собой твердую фазу (твёрдофазный метод).

При сернокислотном способе на 1 т диоксида титана получается до 4 т железного купороса и до 5 м³ гидролизной кислоты, загрязненной примесями. Гидролизную кислоту целесообразно было бы возвращать в производственный цикл, но этому препятствует присутствующая в ней тончайшая взвесь гидроокиси титана, которая может стать причиной преждевременного гидролиза растворов. Ее упаривают до 78 % и используют в производстве суперфосфата. Лучший метод утилизации железного купороса – термическое разложение с получением из образующегося при этом SO_3 серной кислоты.

Использование титановых шлаков позволяет упростить технологию, снизить расход серной кислоты.

Для сортов диоксида титана, применяемых в металлургии, физические и физико-химические требования, определяющие ее количество как пигмента, почти не имеют значения: нет жестких требований к степени дисперсности, допускаются частицы до 15 мкм. В связи с этим производство диоксида упрощается, отпадает необходимость концентрировать растворы перед гидролизом, облегчается фильтрация крупнодисперсных осадков гидроксида. Но с целью более полного удаления серы ее прокаливают при 1100° С [3].

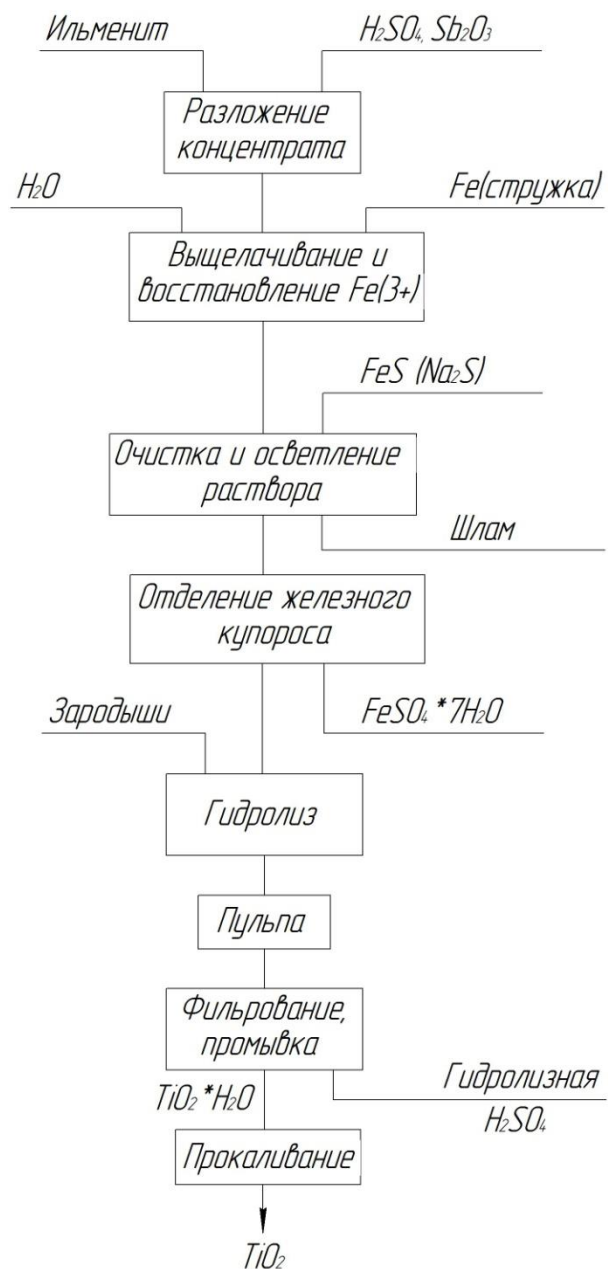


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема переработки ильменита сернокислотным способом

2.2.2 Хлорный способ

Получение двуокиси титана через тетрахлорид титана было предложено еще в 1931 г.:



Наиболее благоприятный вид сырья для производства двуокиси титана хлорным способом, применяемый за рубежом, – рутиловый концентрат, содержащий 95-98 % TiO_2 .

Процесс производства двуокиси титана хлорным способом можно подразделить на следующие этапы:

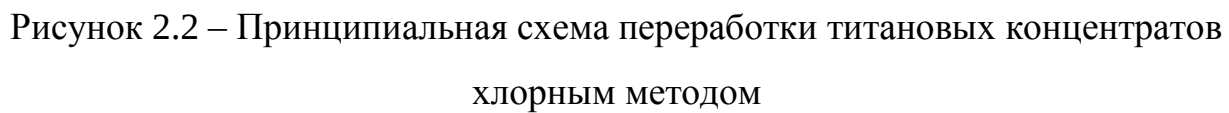
- 1) хлорирование титанового концентрата (включая операции брикетирования или гранулирования);
- 2) очистка тетрахлорида титана ректификацией;
- 3) сжигание тетрахлорида титана в газовой фазе (включая предкипительный подогрев компонентов);
- 4) сухое улавливание двуокиси титана;
- 5) прокаливание двуокиси титана (обесхлоривание);
- 6) дополнительная (мокрая) поверхностная обработка двуокиси титана по схеме, которая аналогична применяемой в серноокислотном способе;
- 7) улавливание хлора или непосредственное возвращение его на хлорирование.

Промышленное производство начала фирма «Дюпон де Немур» в 1954 г. (завод в Эдж-Муре, штат Делавер). С этого момента хлорный способ начинает быстро распространяться сначала в США, а позднее и в других странах. В 1967 г. суммарная мощность действующих производств составляла 250 000 т/год, в том числе 200 000 т/год в США, причем 55 % мощностей США приходилось на долю трех заводов фирмы «Дюпон де Немур» [7]. В процессе проектирования и строительства в США находилось еще три завода разных фирм общей мощностью 60 000 т/год.

Одной из причин быстрого развития производства двуокиси титана по хлорному способу в США послужило наличие свободных мощностей по производству тетрахлорида титана, оставшихся без применения после спада «бума» в производстве металлического титана в начале пятидесятых годов. Однако и после использования этих мощностей темп развития производства по хлорному способу не снизился. Это объясняется высоким качеством пигмента

(большая яркость и белизна) и резким сокращением количества сбрасываемых кислых стоков [7].

Существенным недостатком хлорной технологии является использование в качестве сырья для производства двуокиси титана рутилового концентрата, содержащего 95-98 % TiO_2 , а при использовании ильменита увеличивается количество технологических операций, поэтому экономичнее производить диоксид титана по технологии, которая позволит использовать более бедные и дешевые руды с меньшим количеством стадий передела. В России хлорная технология применяется при производстве титановой губки, с использованием в качестве сырья – ильменит.



2.2.3 Фторидный способ

Кроме классических способов переработки ильменита практический интерес может представить безводная фторидная технология. [6]

Интерес к фторидной переработки руд проявился в конце 60-х годов XX века. Высокая химическая активность фтора и его соединений, а также богатый опыт работы с фторидами урана в технологических процессах по производству реакторных материалов позволяют создать короткие и высокопроизводительные технологические схемы переработки титановых руд [3].

Сырьевую базу для производства фтор-реагентов в России представляют большие запасы фтора как в составе Флюоритовых, так и в составе фосфорито-апатитовых руд. Запасы фтора в последнем из названных сырьевых источников могут удовлетворить потребность в нём, по состоянию на 1980 год, на 265 лет [8].

Процесс фторирования титановых руд, ильменита и концентратов достаточно широко освещен в литературных источниках. Имеются данные о вскрытии ильменита неорганическими фторидами: F_2 , HF, NH_4HF_2 , FeF_3 [9].

На кафедре Химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, Физико-технического института Томского политехнического университета, в 70-80-е годы в диссертационных работах Лапина П.В., Буйновского А.С., Сафронова В.Л., Соловьёва А.И., и Древаля А.Н. приведена оценка вероятности фторирования ильменита фтором и фтористым водородом, разработаны основы технологии получения тетрафторида титана [3].

2.2.4 Фтораммонийный способ

Фтороаммонийные технологии переработки сырья широко применимы для вскрытия и разделения оксидных смесей на индивидуальные компоненты.

Разработанная фтораммонийная технология в 2008 году на кафедре ХТРЭ НИ ТПУ включает в себя фторирование сырья путем спекания с фторидным реагентом, термообработку профторированной массы для разделения продуктов фторирования путем возгонки, пирогидроллиз остатка после возгонки с получением оксида железа, отличающийся тем, что при фторировании в качестве фторидного реагента используют фторид аммония, гидродифторид аммония или их смесь и ведут его при 110-240° С в течение 0,5-5 ч без доступа воздуха или в токе инертного газа, термообработку профторированной массы при возгонке ведут при температуре 300-600° С, продукты возгонки улавливают водой с получением раствора фтортитаната аммония и проводят осаждение гидратированного диоксида титана водным раствором аммиака, с последующей фильтрацией осадка от раствора фторида аммония и термообработкой осадка с получением безводного диоксида титана, пирогидроллиз остатка после возгонки осуществляют при 300-650°С в течение 0,5-3 ч., в результате получают тонкодисперсный диоксид титана с содержанием железа менее 0,01 мас. % (в пересчете на Fe_2O_3).

Переработка ильменитового концентрата фторидами аммония позволяет (апробировано экспериментально на концентрате Туганского месторождения Томской области) отделить титановую составляющую сублимацией на 98-99 % (в токе аргона), что позволяет использовать остаток для получения железооксидного пигмента. Содержание диоксида титана в железооксидном пигменте не более 3 мас. %, что позволяет использовать его для получения красных и желтых пигментов. Таким образом, заявляемый способ переработки титансодержащего сырья позволяет повысить чистоту и степень выделения титана [10]. Основным недостатком данного способа является сложность получения диоксида титана рутильной модификации кристаллической решетки и высокая температура сублимации.

Так же в 2010 году был разработан способ получения рутила из ильменита, включающий фторирование сырья путем спекания с фторидным агентом, отличающийся тем, что после фторирования продукт измельчают,

растворяют в дистиллированной воде и фильтруют, полученный раствор осаждают аммиаком при pH 8-9, полученный осадок смешивают с хлоридом аммония и прокаливают при 220-270° С в течение 5 ч. Техническим результатом является получение оксида титана (IV) рутильной формы и оксида железа (III) [11].

В обеих технологиях значимую роль представляет гексафторотитанат аммония, т.к. он образуется при фтороаммонийной переработки сырья. Способы его получения были исследованы и ранее, начиная с 1974 года. По данным представленным в источнике [12], гексафторотитанат аммония может быть промежуточным продуктом при получении K_2TiF_6 , металла и TiO_2 . Описано получение TiO_2 из ильменитового концентрата путем фторирования последнего с помощью NH_4HF_2 , последующего термического разложения $(NH_4)_2TiF_6$ с возгонкой смеси TiF_4 , HF и NH_3 , которую улавливают, переводят в водный раствор и гидролизуют NH_4OH с оборотом раствора NH_4F . Технологическая схема процесса является довольно сложной, однако включает операции, протекающие при сравнительно низких температурах (фторирование при 130-180° С, термическое разложение около 500° С).

Гексафторотитанат аммония может быть выделен из органических растворов титана(IV) действием фторидов аммония [12]. В последней работе превращение $(NH_4)_2TiF_6$ в TiO_2 предложено вести пирогидролизом с улавливанием и оборотом фторидов аммония. Судариковым разработан способ превращения аммониевой соли в TiF_4 [12]. Сущность способа заключается в термическом разложении соли, селективном поглощении TiF_4 из газов на сорбенте из фторидов щелочноземельных металлов и последующем разложении продукта поглощения при более высоких температурах.

2.3 Области применения диоксида титана

Благодаря своим исключительно высоким техническим свойствам – разбеливающей способности, термо- и светостойкости - диоксид титана, как

уже отмечалось, является наиболее широко распространенным белым пигментом. Поэтому, хотя области применения продукта в целом крайне разнообразны, однако подавляющая его часть традиционно используется при выпуске лакокрасочных материалов. При этом основной функцией диоксида титана в красках является придание им белого цвета, яркости, а также улучшение укрывистости (способности лакокрасочного материала перекрывать цвет окрашиваемой поверхности), защита покрытий от вредных ультрафиолетовых лучей, предотвращение старения плёнки и пожелтения покрашенных поверхностей. Для повышения стойкости покрытий к атмосферным воздействиям TiO_2 добавляется также в печатную краску.

Кроме того, диоксид титана применяется в целлюлозно-бумажной промышленности для отбеливания и улучшения укрывистости бумажной пульпы, при производстве покрывающих бумагу средств. В производстве синтетических волокон и тканей соединение используется для матирования скрученного волокна, в косметике - для защиты от ультрафиолетовой радиации в солнцезащитных кремах, для придания высокого отбеливающего и укрывистостного заглушающего эффекта зубной пасте, мылу и т.д.

Диоксид титана может быть использован как катализатор, фотокатализатор и как инертный базовый керамический материал для активных компонентов. Еще одна область применения - аналитическая и опытная хроматография жидкостей [13].

Другие сферы использования TiO_2 включают предохранение древесины (повышение атмосферостойкости с помощью оптической фильтрации вредной для древесины солнечной радиации), наполнение резины, стеклянных эмалей, стекла и стеклянной керамики, электрокерамики, а также производство сварочных флюсов, твердых сплавов, химических промежуточных соединений, материалов, используемых при высоких температурах (например, противопожарная защита печей с форсированной тягой), декоративного бетона (придание белизны цементной краске) и т.д.

Отдельно следует отметить диоксид титана высокой химической чистоты (99,999%) марки ОСЧ 7-5 (ТУ-6-09-01-640-84), который получают методом термического гидролиза и применяют в качестве эталона чистоты, в производстве оптически прозрачных стекол, в волоконной оптике, радиоэлектронике, для пьезокерамики, в медицинской и пищевой промышленности. Пищевая и фармацевтическая промышленность используют диоксид титана для придания отбеливающего и укывистостного эффекта, для защиты цвета и упаковки (пластик) продукции от ультрафиолетового излучения [2].

3 Теория процесса

3.1 Теория процесса осаждения

Методы осаждения основаны на образовании осадков в растворах. Осаждение применяют для разделения неорганических веществ либо для селективного осаждения макрокомпонента, реже - для выделения микрокомпонентов.

Процесс осаждения подразделяется на следующие виды:

- отстаивание;
- дробное осаждение;
- отстойное центрифугирование;
- высаливание;
- соосаждение;
- перекристаллизация;
- очистка газов под воздействием электрического поля.

В промышленности чаще всего используют метод отстаивания. Целью применения этого способа является:

- сгущение суспензий;
- классификация суспензий по фракциям частиц твердой фазы;
- разделение эмульсий;
- грубая очистка газа от пыли.

Процесс отстаивания суспензий состоит из нескольких стадий. Если тщательно перемешать суспензию, твердые частицы в ней сначала будут равномерно распределены в жидкой фазе. Через некоторое время начинается процесс осаждения, в результате которого самые крупные частицы оседают на дно и образуют осадок (зона 4). Непосредственно над осадком образуется зона стесненного осаждения, где частицы расположены настолько тесно, что дальнейшее их перемещение возможно только посредством вытеснения жидкости (зона 3). Над зоной стесненного осаждения располагается переходная

зона (зона 2), далее идет слой осветленной жидкости (зона 1). По мере отстаивания увеличивается зона стесненного осаждения и слой осветленной жидкости. Процесс отстаивания подходит к концу по мере завершения процесса разделения осадка и осветленной жидкости.

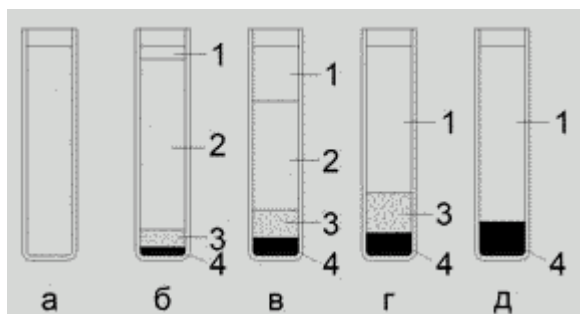


Рисунок 3.1 – Процесс отстаивания,
где а, б, в, г, д – схема стадий процесса, 1, 2, 3, 4 – схема зон системы.

Критической точкой процесса является момент, при котором, уже исчезла переходная зона, но не полностью уплотнилась зона стесненного осаждения.

Осаждения твердой фазы из растворов можно добиться различными способами: понижением температуры насыщенного раствора, удалением растворителя выпариванием (часто в вакууме), изменением кислотности среды, состава растворителя. Широко применяют для осаждения различные химические реагенты-осадители, взаимодействующие с выделяемыми элементами с образованием малорастворимых соединений, которые выпадают в осадок.

Необходимым условием осаждения является существование разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, т.е. седиментационная неустойчивость (для грубодисперсных систем). Для высокодисперсных систем разработан критерий седиментации, который определяется главным образом энтропией, а также температурой и др. факторами. Установлено, что энтропия выше при протекании осаждения в потоке, а не в неподвижной жидкости. Если

критерий седиментации меньше критической величины, осаждение не происходит и устанавливается седиментационное равновесие, при котором дисперсные частицы распределяются по высоте слоя по определенному закону. При осаждении концентрированных суспензий крупные частицы при падении увлекают за собой более мелкие, что ведет к укрупнению частиц осадка (ортокинетическая коагуляция).

Вид образующегося осадка определяется физическими характеристиками дисперсной системы и условиями осаждения. В случае грубодисперсных систем осадок получается плотным. Рыхлые гелеобразные осадки образуются при осаждении полидисперсных суспензий тонко измельченных лиофильных веществ. "Консолидация" осадков в ряде случаев связана с прекращением броуновского движения частиц дисперсной фазы, что сопровождается образованием пространственной структуры осадка с участием дисперсионной среды и изменением энтропии. При этом большую роль играет форма частиц [14].

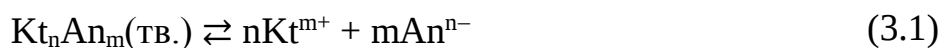
Методы осаждения используют в комбинации с такими методами определения, которые рассчитаны на получение аналитического сигнала от твердых образцов, например атомно-эмиссионным и рентгенофлуоресцентным анализами.

3.2 Термодинамика процесса осаждения

Термодинамика дает возможность определить вероятное направление течения процесса и константы его равновесия при различных температурах. Хотя термодинамическая возможность процесса не всегда реализуется в реальных средах, так как кинетические затруднения могут свести скорость достижения равновесия практически к нулю, однако ни при каких условиях выход продуктов реакции не может быть выше того, который определяется условиями термодинамического равновесия [14].

Рассмотрим процессы, возникающие при взаимодействии твердого вещества Kt_nAn_m ионного типа с водой. Под действием растворителя ионы Kt^{m+} и An^{n-} будут переходить в жидкую фазу и одновременно, за счет электростатического притяжения, часть перешедших в раствор ионов вновь будет осаждаться на твердой фазе. Спустя некоторое время в системе установится равновесие, кинетическим условием которого является равенство скоростей процессов растворения и осаждения, а термодинамическим – постоянство свободной энергии Гиббса ($\Delta G = 0$).

При любом произвольном соотношении компонентов «твердый осадок – раствор» система будет стремиться к состоянию равновесия.



Этот процесс можно описать при помощи изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg \frac{C^n(Kt^{m+}) \cdot C^m(An^{n-})}{PP_{Kt_nAn_m}}, \quad (3.2)$$

где n, m – стехиометрические коэффициенты т.е. число катионов и анионов; PP – произведение растворимости; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

В ненасыщенном или пересыщенном растворе величина $C^n(Kt^{m+}) \cdot C^m(An^{n-})$ называется *произведение концентраций ионов* и обозначается $ПС_i$

$$ПС_i = C^n(Kt^{m+}) \cdot C^m(An^{n-}) \quad (3.3)$$

Из уравнения изотермы Вант-Гоффа видно, что если $ПС_i > PP$ (пересыщенный раствор), то $\Delta G > 0$ и, следовательно, процесс самопроизвольно протекает в обратном направлении, т.е. в сторону образования твердой фазы.

В другом случае, если $ПС_i < PP$ (ненасыщенный раствор), то $\Delta G < 0$ и процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении, т.е. в сторону растворения осадка [15].

Таким образом, зная концентрацию ионов в растворе, можно прогнозировать направление смещения равновесия.

Как известно из химической термодинамики, связь между константой равновесия и изменением энергии Гиббса при температуре T выражается соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (3.4)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); K_p – константа равновесия

Изменение энергии Гиббса связано с изменением энтальпии и энтропии уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (3.5)$$

Значение ΔG_T^0 можно рассчитать, если известны стандартные величины ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 и зависимость теплоемкостей от температуры.

Так как

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (3.6)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (3.7)$$

то

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (3.8)$$

Если осаждение производится при атмосферном давлении, то процесс проводится при температуре от 30 до 90 °С. Эти температуры относительно мало отличаются от стандартной (298 К) и расчеты можно проводить по приближенному уравнению [16]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0. \quad (3.9)$$

где

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх}}^0; \quad (3.10)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \Sigma \Delta S_{\text{прод}}^0 - \Sigma \Delta S_{\text{исх}}^0. \quad (3.11)$$

При больших отрицательных значениях ΔG^0 (минус 40 кДж и более) константа равновесия реакции очень велика и реакция практически необратима. Большие положительные значения ΔG^0 (более 40 кДж/моль) свидетельствуют о том, что реакция практически не идет, так как K_p очень мала [16].

3.3 Кинетика процесса осаждения

В зависимости от характеристик компонентов можно выделить следующие виды дисперсных систем:

- пыли (количество частиц некой твердой субстанции в газе – взвеси)
- туманы (взвеси небольших капель какой-либо жидкости в газе)
- эмульсии (взвеси каких-либо капель жидкости в других видах жидкостей)
- суспензии (взвеси твердых субстанций в жидкости).

Для наглядного рассмотрения процесса осаждения твердой частицы в форме шара обозначим ее диаметр как d , ее плотность – ρ_t , а плотность жидкости, в которую она погружена – $\rho_{\text{ж}}$. В этом случае существует обязательное условие, которое будет выглядеть как $\rho_t > \rho_{\text{ж}}$ [17].

Когда частицу вводят в жидкость с начальной скоростью движения, равной нулю, она начинает двигаться ускоренно, а соотношение сил, действующих на нее, можно описать следующим уравнением:

$$T = A - R = J \quad (3.12)$$

Теперь следует расписать значение каждой компоненты уравнения:

1. $T = \pi d^3/6 \cdot \rho_t g$ – сила тяжести, которая равна массе частицы.
2. $A = \pi d^3/6 \cdot \rho_{\text{ж}} g$ – сила выталкивания, равная массе объема жидкости, вытесненной частицей согласно закону Архимеда.
3. $R = \varphi \cdot \pi d^2/4 \cdot W_{\text{ос}}^2/2 \cdot \rho_{\text{ж}}$ – сила сопротивления, которая имеет прямое отношение к поперечному сечению частицы $F = \pi d^2/4$ (φ – коэффициент сопротивления).

4. $J = m \cdot dW_{oc}/dt$ – сила инерции (где m – масса частицы, W_{oc} – скорость осаждения частицы).

5. T – компонент время.

С увеличением скорости растет и сила сопротивления, стремящаяся уменьшить ускорение частицы. По истечении некоторого промежутка времени ускорение становится равным нулю.

Если величина скорости осаждения постоянна, то силы, действующие на частицу, будут представлены в виде следующей формулы:

$$T - A - R = 0 \quad (3.13)$$

Из последующего рассмотрения вполне можно исключить отрезок времени движения частицы с ускорением (достаточная точность для технических расчетов позволяет это сделать), по той причине, что начальный период времени, за которое она достигает скорости осаждения, слишком мал в соотношении со всей длительностью процесса осаждения [17].

Учитывая данное обстоятельство, уравнение (3.13) можно представить более подробно:

$$\pi(d^3/6) \cdot \rho_T g - \pi(d^3/6) \cdot \rho_{ж} g - \varphi(\pi d^2/4) \cdot (W_{oc}^2/2) \cdot \rho_{ж} = 0 \quad (3.14)$$

Из этого уравнения можно вывести скорость осаждения:

$$W_{oc} = \sqrt{[4(\rho_T - \rho_{ж})dg] / (3\rho_{ж}\varphi)} \quad (3.15)$$

Однако сразу рассчитать скорость осаждения твёрдой частицы из уравнения (3.15) невозможно, так как необходимо учесть еще один коэффициент сопротивления φ , а его данные напрямую зависят от дополнительных условий осаждения.

Выделяется три режима осаждения - турбулентный, переходный и ламинарный. В каждом из них твердую частицу жидкость обтекает особым образом. Область того или иного режима осаждения определяется параметрами величины, называемой критерий Рейнольдса:

$$Re = W_{oc} d \rho_{ж} / \mu_{ж}, \quad (3.16)$$

где $\mu_{ж}$ – динамическая вязкость жидкости, Па·с.

При небольших значениях Re жидкость обтекает частицу максимально

плавно и без вихрей в ее кормовой части. Коэффициент сопротивления в этом случае обычно представляют уравнением:

$$\varphi = 24/Re \quad (3.17)$$

В этом случае сила сопротивления вычисляется результатами сопротивления трения на поверхностях частицы, к тому же, она является пропорциональной первой степени скорости [17].

Вторая область, переходный режим осаждения частицы, находится в пределах изменений значения критерия Рейнолдса: $1,85 < Re < 500$.

Если Re увеличивается, в кормовой части осаждающейся частицы появляется, так называемая, застойная зона, в замкнутом пространстве которой происходит вихревое (циркуляционное) движение. Если значения коэффициента Re не очень значительны, то все вихри весьма устойчивы. Если число Re постоянно растет, то интенсивность вихрей тоже увеличивается. Течение процесса теряет устойчивость, и можно наблюдать, как вихри периодически срываются с поверхности частицы и от них образуется видимый след. В конечном итоге основной долей становится лобовое сопротивление.

Коэффициент в этом случае рассчитывается согласно уравнению:

$$\varphi = 18,5/Re^{0,6} \quad (3.18)$$

При дальнейшем росте коэффициента Re выше величины 500, величина сопротивления остается почти постоянной и не зависит от значения Re (автомодельная область).

При данном варианте развития событий вихри начинают регулярно отрываться от поверхности кормовой части частицы, и этот режим имеет название турбулентный. Это означает, что в таком случае сила сопротивления пропорциональна скорости во 2-й степени, а сам коэффициент сопротивления определяется лобовым сопротивлением и имеет величину [17]:

$$\varphi = 0,44 \quad (3.19)$$

Воспользовавшись одновременно рядом уравнений (3.15) и (3.17 – 3.19), появляется возможность определить скорость осаждения с помощью метода последовательных приближений. Для этого сопоставляют предварительное и

полученные значения W_{oc} и повторяют расчеты, пока не будет достигнута нужная точность.

Такие расчеты являются весьма трудоемкими и недостаточно удобными, однако этого можно избежать при преобразовании уравнения (3.15) в критериальное. Для этого берут уравнение (3.15) и назначают величину φ как функцию стальных параметров:

$$\varphi = [4/3] \cdot [(\rho_T - \rho_{ж})/\rho_{ж}] \cdot [gd/W_{oc}^2] \quad (3.20)$$

Далее умножают правую и левую части на число Re^2 и проводя некоторые преобразования, выводят выражение:

$$\varphi Re^2 = [4/3] \cdot [gd^3 \rho_{ж} (\rho_T - \rho_{ж}) / \mu_{ж}^2] \quad (3.21)$$

Безразмерная совокупность правой части выражения является критерием Архимеда:

$$Ar = (gd^3 \rho_{ж} (\rho_T - \rho_{ж}) / \mu_{ж}^2) \quad (3.22)$$

Из уравнения (3.21) выходит:

$$Re = 1,15 \cdot (Ar/\varphi)^{0,5} \quad (3.23)$$

Подставив в полученную формулу значение коэффициента φ из выражений (3.17 – 3.19), выводится критериальное уравнение, с помощью которого и рассчитывается скорость осаждения [17].

В ламинарном режиме это имеет вид:

$$Re = Ar/18 \quad (3.24)$$

В переходном:

$$Re = 0,152(Ar)^{0,715} \quad (3.25)$$

В турбулентном:

$$Re = 1,74(Ar)^{0,5} \quad (3.26)$$

В итоге, можно сказать, что критериальные уравнения учитывают не только те силы, которые при осаждении оказывают действие на частицу, но и специфические особенности обтекания жидкостью частицы [17].

8 Расчет себестоимости передела

Целью экономического расчёта данной работы является экономическое обоснование способа гидрометаллургического получения диоксида титана из фтораммонийных комплексов титана, железа, кремния, алюминия и других металлов. И представить экономическую оценку эффективности способа.

8.1 Расчет капитальных затрат на аренду

Величина капитальных затрат на здание участка гидрометаллургической переработки сырья и его сооружение определяется по укрупненным параметрам. Такими параметрами являются: стоимость 1м³ здания согласно действующим поясным ценам на аренду.

Выбираем под участок помещение: длина которого составляет 30 м, ширина – 12 м, высота – 6 м. Производственная площадь – 360 м², периметр здания 84 м.

Стоимость 1 м² производственного помещения 500 р. (Томская область). Таким образом, за аренду помещения в месяц тратится 180 000 руб.

8.2 Расчёт эффективного фонда времени

Проектируемый участок будет работать в непрерывном режиме без выходных и праздничных дней, с остановками для выполнения ТР и ППР производимых согласно действующего утвержденного графика один раз в месяц в течение двух дней.

Проектируемый участок работает круглосуточно в три смены (дневная, вечерняя и ночная), продолжительностью по 8 часов каждая. Работа будет производиться 4-мя производственными бригадами.

Длительность сменоборота:

$$T_{\text{см.об.}} = n_{\text{б}} \cdot T_{\text{М}}, \quad (8.1)$$

где n_6 – число бригад;

T_M – число дней, когда бригада ходит в смену (3 дня).

$$T_{\text{см.об.}} = n_6 \cdot T_M = 4 \cdot 3 = 12 \text{ дней}$$

Сменность бригад отображена в таблице 1, где А, Б, В, Г – бригады. Таким образом, в год 102 ночных и дневных смен, 72 вечерние смены. Длительность отдыха рабочего в году составляет 89 дней. Таблица 8.1, приложение 4.

В таблице 8.2 приведены значения баланса рабочего времени среднесписочного рабочего.

Таблица 8.2 – Баланс рабочего времени среднесписочного рабочего

Показатель	Дни	Часы
Календарное число дней	365	8784
Нерабочие дни, выходные	59	1416
Номинальный фонд рабочего времени	306	7344
Планируемые выходные:		
А) очередные и дополнительные отпуска	32	768
Б) по болезни	10	240
В) выполнение общественных обязанностей	1	24
Эффективный фонд рабочего времени	263	6312

Эффективный фонд рабочего времени составит:

$$T_{\text{эф}} = 263 \cdot 8 = 2104 \text{ часа.}$$

Составим перечень должностных обязанностей для участка и их характеристики (таблица 8.3, приложение 5) [51].

Численность производственных рабочих определяется, исходя из прогрессивных норм обслуживания при полном обеспечении технологическим персоналом всех рабочих мест. Число рабочих мест определяется, исходя из необходимых точек наблюдения и операций по обслуживанию процесса, а также объема работы управления на участке.

Один аппаратчик способен обслуживать 2 аппарата в смену. Определим явочную численность основных рабочих в сутки по формуле (8.2):

$$N_{\text{яв.}} = \frac{1}{N_{\text{обсл.}}} \cdot F \cdot C = \frac{1}{2} \cdot 12 \cdot 3 = 18 \text{ чел.} \quad (8.2)$$

где: $N_{\text{яв.}}$ – явочная численность рабочих в сутки, чел.;

$N_{\text{обсл.}}$ – количество аппаратов, которое может обслуживать один аппаратчик;

F – количество установок;

C – количество смен в сутки.

Небольшое количество технологического персонала (основных производственных рабочих) участка обусловлено особенностями работы, которая заключается в основном в наблюдении за ходом процесса, это связано с высоким уровнем автоматизации оборудования участка.

Определим списочную численность основных рабочих по формуле (8.3):

$$N_{\text{сп.}} = N_{\text{яв.}} \cdot \frac{T_{\text{эф.обор.}}}{T_{\text{эф.раб}}} = 18 \cdot \frac{341}{263} = 23 \text{ чел.} \quad (8.3)$$

где: $N_{\text{сп.}}$ – списочная численность основных рабочих, чел.;

$T_{\text{эф.обор.}}$ – проектируемое число дней работы оборудования в год (без учета времени на ТР и ППР);

$T_{\text{эф.раб}}$ – проектируемое число дней работы одного рабочего в год.

Принимаем 23 человека в штат основных рабочих данного участка.

Специфика работы участка, предполагает присутствие в рабочую смену руководителя (начальника участка) – 1 и специалиста (инженера-технолога) – 1.

Принимаем, что в штате руководящего состава данного участка, начальников участка и специалистов должно быть по 1 человеку, а мастеров 4 специалиста, по одному в каждую рабочую смену.

Теперь определим суммарную списочную численность основного персонала, специалистов и руководителей по формуле (8.4)

$$\Sigma N_{\text{сп.}} = 23 + 6 = 29 \text{ чел.} \quad (8.4)$$

Комплектуем участок вспомогательным персоналом, который будет заниматься обслуживанием данного участка в рабочую смену в составе: дежурный электрик – 1, дежурный КИПиА – 1.

Отдельно посчитаем явочную и списочную численность механиков. Т.к. монтажные, демонтажные, ремонтные и пусконаладочные работы проводятся исключительно в дневное время. Смена механиков длится 10 часов в сутки. График сменности выглядит следующим образом: 3 дня рабочих через 3 дня выходных. График работы: с 7 часов 10 минут до 18 часов 30 минут, с техническим перерывом 1 час. Расчет ведется по формулам (8.5-8.6).

$$N_{\text{яв.}} = 1 \cdot 1 = 1 \text{ чел.}; \quad (8.5)$$

$$N_{\text{сп.}} = 1 \cdot \frac{341}{263} = 1,3 \text{ чел.} \quad (8.6)$$

Принимаем 7 человек в штат вспомогательных рабочих осуществляющих обслуживание данного цеха, из них: 3 электрика, 3 КИПиА, 2 механика.

Определим явочную и списочную численность младшего обслуживающего персонала в сутки (формула 8.7 и 8.8)

$$N_{\text{яв.}} = 1 \cdot 2 = 2 \text{ чел.}; \quad (8.7)$$

$$N_{\text{сп.}} = 2 \cdot \frac{341}{263} = 2,5 \text{ чел.} \quad (8.8)$$

Принимаем 3 человека в штат младшего обслуживающего персонала.

Расчет годового фонда заработной платы руководителей, специалистов, основных и вспомогательных рабочих цеха, работающих в смену.

Расчетный фонд вычисляется по формуле (8.9):

$$Z_{\text{год}} = Z_{\text{осн.}} + Z_{\text{доп.}} \text{ руб./г.} \quad (8.9)$$

где $Z_{\text{год}}$ – расчетный фонд заработной платы, руб./г;

$Z_{\text{осн.}}$ – основная заработная плата, руб./г;

$Z_{\text{доп.}}$ – дополнительная заработная плата, руб./г.

Основной фонд заработной платы вычисляется по формуле (8.10):

$$Z_{\text{осн.}} = Z_{\text{тар.}} + D_{\text{в.см.}} + D_{\text{н.см.}} + D_{\text{пр.}}, \text{ руб./г.} \quad (8.10)$$

где $Z_{\text{тар.}}$ – тарифный фонд, руб./г;

$D_{в.см.}$ – доплата за работу в вечернюю смену (30% от $Z_{тар.}$);

$D_{н.см.}$ – доплата за работу в ночную смену (40% от $Z_{тар.}$);

$D_{пр.}$ – доплата премий (30% от $Z_{тар.}$);

Тарифный фонд заработной платы рассчитывается по тарифным ставкам, исходя из отработанного времени:

$$Z_{тар.}^i = N_{сп.}^i \cdot T_{эф.раб.} \cdot T_{ст.}^i \cdot 1,3, \text{руб./г.} \quad (8.11)$$

где $Z_{тар.}^i$ – тарифный фонд заработной платы рабочих i -ой квалификации;

$N_{сп.}^i$ – списочная численность рабочих i -ой квалификации в сутки;

$T_{эф.раб.}$ – эффективное время работы одного среднесписочного рабочего;

$T_{ст.}^i$ – тарифная часовая ставка рабочего i -ой квалификации;

1,3 – районный коэффициент для города Томска.

Все **начальники участка** должны являться инженерами-технологами первой категории, со стажем работы не менее 7 лет. Часовая тарифная ставка инженера-технолога 1 категории составляет – 165 руб./ч.

$$Z_{тар.}^1 = 1 \cdot 2112 \cdot 165 \cdot 1,3 = 416773,5 \text{ руб./г.}$$

Доплата премий составляет 30% от тарифной ЗП:

$$D_{пр.} = 416773,5 \cdot 0,3 \cdot 1,3 = 162541,665 \text{ руб./г.}$$

Таким образом, основной фонд ЗП составит:

$$\begin{aligned} Z_{осн.} &= 1667094 + 160360,2 + 211411,2 + 650166,66 + 260066,66 \\ &= 2949098,72 \text{ руб./г.} \end{aligned}$$

Дополнительный фонд ЗП:

$$Z_{доп.} = Z_{осн.} \cdot P_{д.зп} = 2949098,72 \cdot 0,1 \cdot 1,3 = 383382,83 \text{ руб./г}$$

где $P_{д.зп}$ – процент доплаты (принимаем 10 %).

Расчетный годовой фонд ЗП таким образом составит:

$$Z_{год} = 2949098,72 + 383382,83 = 3332481,55 \text{ руб./г}$$

Часовая тарифная ставка инженера-технолога 2 категории составляет – 157 руб./ч. Часовая тарифная ставка инженера-технолога 3 категории составляет – 152 руб./ч.

Для инженеров-технологов 2 категории:

$$З_{\text{тар.}}^2 = 1 \cdot 2112 \cdot 157 \cdot 1,3 = 431059,2 \text{ руб./г};$$

Доплата премий составляет 30% от тарифной ЗП:

$$Д_{\text{пр.}} = 431059,2 \cdot 0,3 \cdot 1,3 = 168113,088 \text{ руб./г};$$

Таким образом, основной фонд ЗП составит:

$$З_{\text{осн.}} = 431059,2 + 168113,088 = 599172,288 \text{ руб./г};$$

Дополнительный фонд ЗП:

$$З_{\text{доп.}} = З_{\text{осн.}} \cdot П_{\text{д.зп}} = 599172,288 \cdot 0,1 \cdot 1,3 = 77892,397 \text{ руб./г};$$

где $П_{\text{д.зп}}$ – процент доплаты (принимается 10 %).

Расчетный годовой фонд ЗП таким образом составит:

$$З_{\text{год}} = 599172,288 + 77892,397 = 677064,685 \text{ руб./г}$$

Для мастеров смен (инженеров-технологов 3) категории:

$$З_{\text{тар.}}^3 = 4 \cdot 1543 \cdot 152 \cdot 1,3 = 1219587,2 \text{ руб./г};$$

$$Д_{\text{в.см.}} = 4 \cdot 72 \cdot 8 \cdot 152 \cdot 0,3 \cdot 1,3 = 136581,12 \text{ руб./г};$$

$$Д_{\text{н.см.}} = 4 \cdot 102 \cdot 8 \cdot 152 \cdot 0,4 \cdot 1,3 = 257986,56 \text{ руб./г};$$

$$Д_{\text{пр.}} = 1219587,2 \cdot 0,3 \cdot 1,3 = 475639,008 \text{ руб./г};$$

$$\begin{aligned} З_{\text{осн.}} &= 1219587,2 + 136581,12 + 257986,56 + 475639,008 \\ &= 2089793,888 \text{ руб./г}; \end{aligned}$$

$$З_{\text{доп.}} = З_{\text{осн.}} \cdot П_{\text{д.зп}} = 2089793,888 \cdot 0,1 \cdot 1,3 = 271673,205 \text{ руб./г}$$

$$З_{\text{год}} = 2089793,888 + 271673,205 = 2361467,093 \text{ руб./г}.$$

Часовая тарифная ставка для механиков составляет – 146 руб./ч. Так как механики работают только в дневную смену, продолжительностью 10 часов, то эффективное время работы одного механика с учетом выходных дней и отпусков, составляет 1450 часов в год.

$$З_{\text{тар.}} = 2 \cdot 1450 \cdot 146 \cdot 1,3 = 550420 \text{ руб./г};$$

$$Д_{\text{пр.}} = 550420 \cdot 0,3 \cdot 1,3 = 214663,80 \text{ руб./г};$$

$$З_{\text{осн.}} = 550420 + 214663,80 = 765083,8 \text{ руб./г};$$

$$З_{\text{доп.}} = З_{\text{осн.}} \cdot П_{\text{д.зп}} = 765083,8 \cdot 0,1 \cdot 1,3 = 99460,894 \text{ руб./г};$$

$$З_{\text{год}} = 765083,8 + 99460,894 = 864544,694 \text{ руб./г}.$$

Для проектируемого участка к работе будут привлекаться **аппаратчики**

3-го, 4-го и 5-го разряда. А также электрики, КИПиА и младший обслуживающий персонал.

Оклады персонала принимаем следующим образом:

- аппаратчик 5-го разряда – 40000 руб.
- аппаратчик 4-го разряда – 32000 руб.
- аппаратчик 3-го разряда – 26000 руб.
- КИПиА – 27000 руб.
- электрик – 20000 руб.
- уборщица – 18000 руб.

1. Фонд заработной платы вычисляем путем умножения числа штатных единиц на их месячный оклад и на число месяцев работы в году. Число месяцев работы в году для ИТР принимаем равным 11 месяцев, для служащих – 11,3 месяца.

$$\Phi_{\text{осн.}} = 5 \cdot 11 \cdot 40000 + 9 \cdot 11 \cdot 32000 + 9 \cdot 11 \cdot 26000 + 3 \cdot 11,3 \cdot 27000 + 3 \cdot 11,3 \cdot 20000 + 3 \cdot 11,3 \cdot 18000 = 10145500 \text{ руб.}$$

2. Дополнительная заработная плата ИТР и служащих находится по формуле:

$$З_{\text{доп.}} = \frac{\Phi_{\text{осн.}} \cdot D_{\text{отп.}}}{V_{\text{к}}} = \frac{10145500 \cdot 30}{365} = 833876,712 \text{ руб.}$$

где $\Phi_{\text{осн}}$ – основной фонд заработной платы;

$D_{\text{отп}}$ – календарное количество дней отпуска (30 дней);

$V_{\text{к}}$ – календарный год – 365 дней.

3. Доплата за работу в праздничные дни (для уборщицы):

$$D_{\text{пр.д.}} = \frac{\text{окл.} \cdot N \cdot R_{\text{яв.}}}{26,5} = \frac{18000 \cdot 12}{23,4} = 9230,769 \text{ руб.}$$

где окл. – месячный оклад;

N – количество праздничных дней в году;

23,4 – среднемесячное число рабочих дней.

4. Годовой фонд заработной платы ИТР, служащих и МОП:

$$\Phi_{\text{зп}} = \Phi_{\text{осн}} + З_{\text{доп.}} + Д_{\text{пр.д.}} = 10145500 + 833876,712 + 9230,769 \\ = 10988607,5 \text{ руб.}$$

С учетом районного коэффициента:

$$З_3 = \Phi_{\text{зп}} \cdot 1,3 = 10988607,5 \cdot 1,3 = 14285189,8 \text{ руб.}$$

Полный годовой фонд заработной платы на участке гидрометаллургической переработки для всех сотрудников составляет:

$$\Phi_{\text{зп}} = 3332481,55 + 677064,685 + 2361467,093 + 864544,694 \\ + 14285189,8 = 21520747,8 \text{ руб./г}$$

8.3 Расчет стоимости оборудования

Таблица 8.4 – Стоимость основного и вспомогательного оборудования

Наименование	Количество, шт.	Цена за шт., руб.	Цена, руб
Агитатор	10	450000	4500000
Выпарной аппарат	3	300000	900000
Емкость для сбора продуктов (полипропилен)	30	5000	150000
Барабанная вращающаяся печь (для сушки)	1	5000000	5000000
Рамный пресс-фильтр	2	2000000	4000000
Шнековый питатель	5	150000	750000
Центробежный насос	13	90000	1170000
Барабанный вакуумный фильтр	7	4000000	28000000
Барабанная вращающаяся печь (для фторирования)	1	12000000	12000000
Циклон	2	276000	552000
Арматура и трубопроводы	—	2500000	2500000

Продолжение таблицы 8.4

Вспомогательное оборудование	—	2380000	2380000
КИПиА	—	2500000	2500000
Итого			64402000

8.4 Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования

- транспортные расходы на перевозку оборудования, заготовительно-складские работы составляют 8% от стоимости оборудования:

$$З_{тр} = 64402000 \cdot 0,08 = 5152160 \text{ руб/год.}$$

- стоимость монтажных работ составляет 20% от стоимости оборудования:

$$З_{монт.} = 64402000 \cdot 0,2 = 12880400 \text{ руб/год.}$$

- стоимость специальных работ принимаем 10% от стоимости оборудования (строительство фундаментов, трубопроводов, пусконаладочных работ):

$$З_{сп. р.} = 64402000 \cdot 0,1 = 6440200 \text{ руб/год.}$$

Таблица 8.5 – Расходы на наладку и монтаж оборудования

Наименование нормативов	% от стоимости оборудования	Сумма, руб.
Транспортные расходы	8	5152160
Монтажные расходы	20	12880400
Специальные работы	10	6440200
Итого:	38	24472760

Капитальные затраты на оборудование составят:

$$З_{к.об.} = C_{об} + З_{тр.} + З_{монт.} + З_{сп.р.} = 64402000 + 24472760 = 88874760 \text{ руб/год.}$$

Ремонт производственного оборудования обходится в 15% от стоимости оборудования:

$$З_{р.} = 88874760 \cdot 0,15 = 13331214 \text{ руб.}$$

Расходы на содержание оборудования составляют 5% от стоимости оборудования:

$$З_{\text{сод.}} = 88874760 \cdot 0,05 = 4443738 \text{ руб.}$$

Отчисления на амортизацию оборудования – 10% от стоимости оборудования:

$$З_{\text{ам}} = 88874760 \cdot 0,1 = 8887476 \text{ руб.}$$

Сумма расходов на содержание и эксплуатацию оборудования составляет:

$$\Sigma З_{\text{об}} = 13331214 + 4443738 + 8887476 = 26662428 \text{ руб.}$$

Аренда помещения в год составит:

$$З_{\text{аренда}} = 12 \cdot 180\,000 = 2\,160\,000 \text{ руб}$$

Таким образом, общепроизводственные расходы составят:

$$З_{\text{общ.}} = 2\,160\,000 + 26\,662\,428 = 28\,822\,428 \text{ руб.}$$

8.5 Расчет технологических затрат

Расчет затрат на электроэнергию:

$$З_{\text{эл.}} = T_{\text{э}} \cdot N_{\text{т}} \cdot T_{\text{р.об}},$$

где $T_{\text{э}}$ – стоимость 1 кВт·ч электроэнергии, руб. (4,8 руб.);

$N_{\text{т}}$ – суммарная мощность, кВт (500 кВт);

$T_{\text{р.об.}}$ – время работы оборудования в год, час (8160 час).

$$З_{\text{эл.}} = 4,8 \cdot 500 \cdot 8160 = 19\,584\,000 \text{ руб/год.}$$

Расчет затрат на воду:

$$З_{\text{вод.}} = T_{\text{в}} \cdot T_{\text{р.об.}} \cdot B,$$

где $T_{\text{в.}}$ – стоимость 1 м³ воды, руб. (19,28 руб/м³);

B – часовой расход воды, м³ (10 м³/ч).

$$З_{\text{вод.}} = 19,28 \cdot 8160 \cdot 10 = 15\,732\,480 \text{ руб/год.}$$

Затраты на освещение:

$$З_{\text{осв.}} = \left(\frac{15 \cdot S_{\text{п}} \cdot M \cdot T_{\text{р.об.}}}{1000} \right) \cdot T_{\text{э}},$$

где 15 – количество Ватт на 1 м² пола;

$S_{\text{п}}$ – площадь пола, м^2 (360м^2);

M – количество часов искусственного освещения в сутки (24 ч.);

$T_{\text{э}}$ – стоимость 1 кВт·ч электроэнергии, руб. (4,8 руб.);

$T_{\text{р.об.}}$ – число дней работы производства в году, (365 дней).

$$Z_{\text{осв.}} = (15 \cdot 360 \cdot 24 \cdot 365 / 1000) \cdot 4,8 = 227059,2 \text{ руб/год.}$$

Затраты на вентиляцию:

$$Z_{\text{вент.}} = (P_{\text{э.д.}} \cdot T_{\text{КАЛ}}) \cdot T_{\text{э}},$$

где $T_{\text{КАЛ}}$ – календарный фонд времени (час);

$P_{\text{э.д.}}$ - мощность электродвигателя вентиляции, кВт; установим в цехе вентиляторы в количестве 6 штук, ($P_{\text{э.д.}} = 20$ кВт).

$$Z_{\text{вент}} = (20 \cdot 6 \cdot 24 \cdot 365) \cdot 4,8 = 5045760 \text{ руб/год.}$$

Затраты на отопление:

$$Z_{\text{отоп.}} = \left(\frac{a \cdot S_{\text{п}} \cdot T \cdot V_{\text{о.п.}}}{1000} \right) \cdot T_{\text{э}},$$

где a – количество тепла на 1 м^3 помещения, кВт (4,4 кВт);

T – продолжительность отопительного сезона, ч (4896 ч).;

$V_{\text{зд}}$ – объем отапливаемого помещения, м^3 (2160 м^3).

$$Z_{\text{отоп.}} = (4,4 \cdot 4896 \cdot 2160 \cdot 2,93) / 1000 = 136337,54 \text{ руб/год.}$$

Затраты на ОТ и ТБ:

Затраты, связанные с организацией труда и техникой безопасности, принимаются равными 15 % от полного годового фонда заработной платы:

Расходы на охрану труда и технику безопасности составляют 12% от $\Phi_{\text{общ.}}$:

$$Z_{\text{от. тб.}} = 21520747,8 \cdot 0,12 = 2582489,64 \text{ руб/год.}$$

Отчисления на социальные нужды:

Размер отчислений на социальные нужды составляет 30 % от полного годового фонда заработной платы:

Отчисления от заработной платы составляют 30% от Z :

$$Z_{\text{соц.}} = 21520747,8 \cdot 0,3 = 6456224,34 \text{ руб/год.}$$

8.6 Расчет затрат на реагенты

Таблица 8.6 – Затраты на реагенты

Наименование	Цена за единицу, руб./тн.	Количество на весь годовой выпуск, ед./тн.	Итоговые затраты, руб./год
Ильменитовый концентрат	8600	10000	86000000
NH ₄ OH	10300	1407	14492100
NH ₄ HF ₂	1500	32857	49285500
NH ₄ F	1500	2348	3522578,4
H ₂ O дист	7000	2348	16439438
Итого:	169739616,8		

8.7 Калькуляция себестоимости передела

Определим стоимость получения на определенный объем производства $Q_{\text{год}} = 5460,634$ тонн в год. Калькуляция себестоимости передела приведена в таблице 7.7.

Таблица 8.7 – Калькуляция стоимости передела

Статьи затрат	Ед. измер.	Цена ед. прод., руб.	Норма в год	Сумма руб./год
Ильменитовый концентрат	т	8600	10000	86000000
NH ₄ OH	т	10300	1407	14492100
NH ₄ HF ₂	т	1500	32857	49285500
NH ₄ F	т	1500	2348	3522578,4
H ₂ O дист	т	7000	2348	16439438
Электроэнергия на тех. нужды	кВт	4,8	4080000	19584000
Итого условно-переменные затраты				189323616,4

Продолжение таблицы 8.7

Статьи затрат	Ед. измер.	Цена ед. прод., руб.	Норма в год	Сумма руб./год
Фонд ЗП:	руб.			21520747,8
Отчисления на соц. нужды	руб.			6456224,34
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования:				
амортизация оборудования	руб.			8887476
тек.и кап. ремонты	руб.			13331214
содержание оборудования	руб.			4443738
Цеховые расходы:				
аренда здания	руб.			2160000
содержание здания	руб.			6982404,74
расходы на ОТ и ТБ	руб.			2582489,64
Итого условно-постоянные затраты				66364294,52
Себестоимость передела				255687910,9

Таким образом, себестоимость передела составляет 255687910,9 рублей в год. При этом основная доля, равная 71 %, приходится на закупку реагентов. На содержание и эксплуатацию оборудования направляется 4%, на долю оплаты труда приходится 9 %. На содержание и эксплуатацию здания доля составляет 4 %. 3 % затрат направляется на социальные нужды. Затраты на технологические нужды составляют 8 % от общей суммы. Расходы на охрану труда и технику безопасности составляют 1 %. Диаграмма себестоимости приведена на рисунке 8.1.

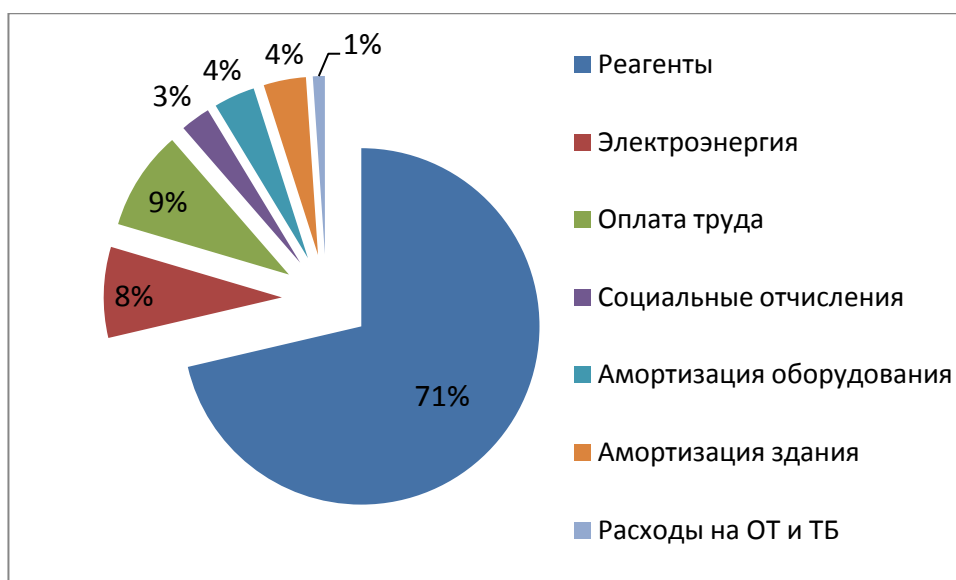


Рисунок 8.1 – Диаграмма основных затрат

Вывод: Таким образом, произведен расчет стоимости передела ильменитового концентрата, который составил 255687911 руб. При применении данной технологии наблюдается снижение себестоимости за счет снижения затрат на реагенты, т.к. образующиеся отходы направляются на переработку и дальнейшее использование, с целью получения исходных реагентов. За счет автоматизации процесса, уменьшается количество обслуживающего персонала.

Заключение

По результатам выполнения данной дипломной работы можно сделать следующие выводы:

1. Представлена технологическая последовательность гидрометаллургической переработки фтораммонийных комплексов титана, железа, кремния, алюминия и других металлов после гидрофторирования ильменитового концентрата;
2. Предложено аппаратное оформление к представленной принципиальной технологической схеме для гидрометаллургического передела;
3. Проведены исследования и выбраны оптимальные условия для процессов растворения и осаждения комплексных солей титана, железа, кремния, алюминия и других металлов для гидрометаллургической переработки в лабораторных условиях;
4. Произведены расчёты материального и теплового балансов основных стадий, обозначенных в принципиальной технологической схеме;
5. Рассчитан и сконструирован основной аппарат – аппарат с механическим перемешивающим устройством (агитатор);
6. Рассчитаны основные технико-экономические показатели проекта, подтверждающие эффективность и перспективность данного проекта;
7. Рассмотрены вопросы обеспечения безопасного ведения работ в спроектированном цеху;
8. Разработана функциональная схема автоматизации, упрощающая управление процессами, облегчающая труд и сокращающая численность обслуживающего персонала.

Список публикаций студента

1. Кантаев А.С., Лаштур А.Л. Гидрофторирование титансодержащего сырья в барабанно-вращающейся печи // Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Международной научной конференции. 21–22 мая 2015 г. / под ред. Ю.Г. Слижова. – Томск: Издательский Дом ТГУ, 2015. – Том 3. – 62-64 с.

2. Kantaev A.S., Lashtur A.L. «Obtaining Titanium Dioxide of Rutile Form of Crystal Lattice from The Solutions Contained Fluorammonium Titanium Complex Salts» // Lecture Notes in Engineering and Computer Science, Hong Kong, March 16-18, 2016. - Hong Kong: Newswood Limited, 2016 - Vol. 2 - p.719-720.

3. Кантаев А.С., Лаштур А.Л. «Исследование влияния рутилизирующих добавок вводимых в гидратированный диоксид титана при термообработке», Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: тезисы докладов V Всероссийской научной молодежной школы-конференции, 15-20 мая, 2016, Омск / ИППУ СО РАН., с 372-373.

4. Кантаев А.С., Лаштур А.Л. «Исследование влияния рутилизирующих добавок вводимых в гидратированный диоксид титана при термообработке»// Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2016 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016., с 418-419.

5. Кантаев А.С., Лаштур А.Л. «Получение диоксида титана рутильной формы кристаллической решетки из растворов содержащих фтораммонийные комплексные соли титана» // Химия фтора: материалы X Всероссийской конференции, приуроченной к 100-летию со дня рождения член-корреспондента АН СССР Ю.В. Гагаринского, Томск, 1-5 Июня 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 69-71.

6. Еремин В. В., Лаштур А.Л. «Маркетинг рынка диоксида титана» // Экономика России в XXI веке: сборник научных трудов XII Всероссийской научно-практической конференции "Экономические науки и прикладные исследования": в 2 т., Томск, 17-21 Ноября 2015. - Томск: Изд-во ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 223-227.

7. Kantaev A.S., Lashtur A.L. «Obtaining Titanium Dioxide of Rutile Form of Crystal Lattice from The Solutions Contained Fluorammonium Titanium Complex Salts» // International MultiConference of Engineers and Computer Scientists, IMECS 2016: proceedings, Hong Kong, March 16-18, 2016. - London: International Association of Engineers, 2016 - Vol. 2 - p. 719-720