

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

С.И. Выступов

ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Вопросы и задачи

Санкт-Петербург

2011

УДК 669.2

Выступов С.И. **Производство цветных металлов и сплавов: Вопросы и задачи.**/ СПб., 2011. с.

В предлагаемом издании приводятся задачи и упражнения по дисциплинам “Металлургия легких металлов”, “Технология сплавов” и “Металлургия тяжелых цветных металлов”. Пособие предназначено для студентов III-V курса факультета технологии и исследования материалов, обучающихся по специальности 150102.65 – Металлургия цветных металлов, и студентов, обучающихся по учебным планам бакалавриата по направлению подготовки 150400.62 “Металлургия” по профилю 150400.62.06 “Металлургия цветных металлов.

Пособие соответствует государственному образовательному стандарту.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель настоящего сборника – помочь студентам в усвоении дисциплинам “Металлургия легких металлов”, “Технология сплавов” и “Металлургия тяжелых цветных металлов”, а также привить навык в решении типичных задач, возникающих в практике инженера-металлурга.

Все необходимые для расчетов справочные данные приведены в приложениях в конце сборника.

1. ПИРОМЕТАЛЛУРГИЯ

1. Согласно химическому анализу в медном концентрате находится 18 мас. % меди в виде халькопирита CuFeS_2 . Определите содержание данного минерала в концентрате.

2. Медная руда содержит (мас. %): Cu – 5, Fe – 7 и S – 8. Определите количество халькопирита CuFeS_2 и пирита FeS_2 в руде, если известно, что вся медь и все железо связаны в эти соединения.

3. Медная руда имеет следующий элементарный состав (мас. %): Cu – 0,5, Fe – 41,0, S – 46,0, Zn – 1,1, остальное – пустая порода. Рассчитайте рациональный состав концентрата, если известно, что вся медь находится в виде халькопирита CuFeS_2 , цинк связан в сфалерит ZnS , а железо в пирит FeS_2 и в пирротин Fe_7S_8 .

4. Рассчитайте рациональный состав богатого медного концентрата следующего состава (мас. %): Cu – 36,5, Fe – 7,1, S – 12,6, Zn – 1,1. Известно, что вся Cu связана в борнит Cu_5FeS_4 и халькозин Cu_2S , а весь Zn в сфалерит ZnS .

5. Сформулируйте достоинства и недостатки включения в пирометаллургическую схему переработки медных руд и концентратов стадии предшествующего плавке окислительного обжига.

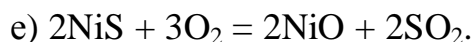
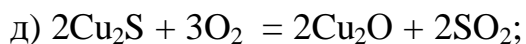
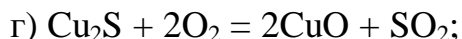
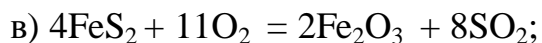
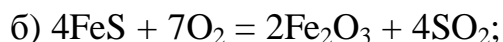
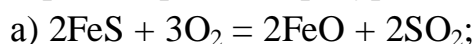
6. Определите количество воздуха, необходимое для обжига “намертво” 1 т медного концентрата состава (мас. %): CuFeS_2 – 12, FeS_2 – 43, Cu_2S – 33,

$\text{FeS} - 9$, $\text{CaCO}_3 - 2$, $\text{SiO}_2 - 1$. Рассчитайте состав получаемого газа, выраженный в массовых процентах.

7. При обжиге медного концентрата, состав которого приведен в задаче № 6, количество отходящих газов составляет $107,3 \text{ м}^3$ (при н.у.) на 100 кг концентрата. Рассчитайте степень десульфуризации при обжиге, если содержание SO_2 в отходящих газах – $12,1 \text{ об. \%}$.

8. Каким образом можно повысить концентрацию сернистого ангидрида SO_2 в отходящих газах при обжиге медного концентрата?

9. Определите тепловые эффекты следующих реакций (в расчете на один моль кислорода), протекающих в ходе окислительного обжига медных руд и концентратов при температуре 850°C :

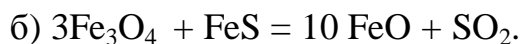
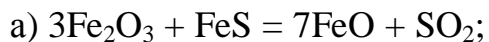


10. При температуре 850°C окислительному обжигу подвергается шихта следующего состава (мас. %): медный концентрат – 79 , кремнезем – 20 , известняк – 1 . Состав медного концентрата приведен в задаче № 6. Степень десульфуризации при обжиге – 55 \% . Принять, что молекулярное соотношение низших сульфидов железа и меди в огарке остается таким же, как и в исходном концентрате после полного разложения высших сульфидов. Определите выделяющееся при обжиге количество теплоты в расчете на 1 кг шихты, принимая, что FeS и Cu_2S окисляются соответственно до Fe_2O_3 и CuO . Средняя удельная теплоемкость халькопирита равна $0,131 \text{ ккал/(кг}\cdot\text{град)}$. При расчете пренебрегите реакциями взаимодействия твердых составляющих шихты.

11. Чем определяются максимальная и минимальная температуры, допустимые в печах кипящего слоя при обжиге медных руд и концентратов?

12. Определите образование какого оксида: а) железа (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), б) меди (CuO , Cu_2O) термодинамически наиболее вероятно при температуре 850°C в случае взаимодействия соответствующих сульфидов (FeS , Cu_2S) с кислородом.

13. Рассчитайте константы равновесия нижеприведенных реакций для температуры 1000°C :



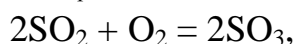
14. С какой целью при обжиге медных концентратов в шихту добавляется известняк CaCO_3 ?

15. При какой температуре теоретический выход серного ангидрида по реакции



будет равен 90 %, если в исходном газе содержится 6 об. % SO_2 и 12 об. % O_2 ? Для расчета воспользуйтесь приближенным уравнением $\Delta G = -94560 + 89,5T$.

16. Из печи кипящего слоя под давлением 800 мм. рт. ст. выходит равновесная газовая смесь следующего состава (об. %): $\text{N}_2 - 75,2$, $\text{O}_2 - 9,8$, $\text{SO}_2 - 11,8$, $\text{SO}_3 - 3,2$. Определите K_p реакции



выразив давление в атмосферах.

17. Окислительному обжигу при температуре 800°C подвергается медный концентрат состава (мас. %): $\text{CuFeS}_2 - 12$, $\text{FeS}_2 - 43$, $\text{Cu}_2\text{S} - 33$, $\text{FeS} - 9$, $\text{CaCO}_3 - 2$, $\text{SiO}_2 - 1$. Степень десульфуризации при обжиге составляет 50 %, а расход воздуха на 20 % превышает теоретически необходимый (по массе). Пусть $2/3$ теоретически необходимого расхода кислорода идет на образование SO_2 , а $1/3$ на образование оксидов. Рассчитайте концентрацию SO_3 в отходящих газах, если константа равновесия (K_p) реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ при 800°C равна 0,713.

18. Вычислите тепловые эффекты реакций горения:

а) метана CH_4 , б) этана C_2H_6 , в) ацетилена C_2H_2 , г) этилена C_2H_4 , д) пропана C_3H_8 .

19. Рассчитайте количество и состав продуктов горения природного газа состава (об. %): $\text{CH}_4 - 89,6$, $\text{C}_2\text{H}_2 - 5,7$, $\text{C}_2\text{H}_4 - 2,8$, $\text{N}_2 - 0,8$, $\text{CO}_2 - 0,7$, $\text{H}_2 - 0,4$ при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,1$.

20. Рассчитайте низшую теплоту сгорания следующих веществ состава (мас. %): а) мазута: $\text{H}^P - 10,5$, $\text{C}^P - 85,45$, $\text{N}^P - 0,7$, $\text{S}^P - 0,7$, $\text{O}^P - 0,5$, $\text{W} - 2,0$, $\text{A} - 0,15$, б) каменного угля: $\text{H}^P - 4,95$, $\text{C}^P - 74,2$, $\text{N}^P - 1,42$, $\text{S}^P - 0,8$, $\text{O}^P - 9,2$, $\text{W} - 3,1$, $\text{A} - 9,33$.

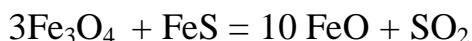
21. Определите количество тепла, уносимого из печи отходящими газами, при сжигании природного газа следующего состава (об. %): $\text{CH}_4 - 92,0$, $\text{C}_2\text{H}_6 - 3,3$, $\text{C}_2\text{H}_2 - 3,1$, $\text{N}_2 - 0,9$, $\text{CO}_2 - 0,5$, $\text{H}_2 - 0,2$. Температура газов на выходе из печи – 1300°C . Сжигание природного газа осуществляется с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,1$.

22. Определите калориметрическую температуру полного горения углерода.

23. Рассчитайте теоретическую температуру горения природного газа состава (об. %): $\text{CH}_4 - 92,8$, $\text{C}_2\text{H}_6 - 3,9$, $\text{C}_2\text{H}_2 - 1,5$, $\text{N}_2 - 1,0$, $\text{CO}_2 - 0,5$, $\text{H}_2 - 0,3$ с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,05$.

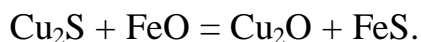
24. Вычислите, сколько тепла потребуется на расплавление 100 кг меди, если ее начальная температура 25°C .

25. Определите, каким образом изменится равновесное давление SO_2 для реакции



при увеличении температуры с 1000 до 1350°C .

26. Рассчитайте для температуры 1300°C константу равновесия реакции



27. Рассчитайте время осаждения капель штейна диаметром 200 мкм из шлаковой ванны глубиной 0,8 м, если вязкость шлака 10 Пз, а вязкость штейна $2 \cdot 10^{-2}$ Пз. Плотность шлака – $4,119 \text{ т/м}^3$, штейна – $5,2 \text{ т/м}^3$.

28. Установлено, что при отражательной плавке медного концентрата значительная часть меди переходит в шлак вследствие физических потерь. Предложите способы снижения потерь меди со шлаком.

29. Отражательная печь для плавки обожженного медного концентрата, содержащего 12,2 мас. % серы, отапливается природным газом следующего состава (об. %): $\text{H}_2\text{S} - 0,17$, $\text{CO}_2 - 0,7$, $\text{CH}_4 - 88,5$, $\text{C}_2\text{H}_6 - 6,17$, $\text{N}_2 - 4,46$. Расход топлива $14,5 \text{ м}^3$ на 100 кг концентрата. Сжигание топлива ведется при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,1$, причем кислород воздуха расходуется только на горение топлива. Рассчитайте состав отходящих газов, если степень десульфуризации при плавке составляет 15 %.

30. При отражательной плавке медного концентрата сжигание топлива ведется при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,05 - 1,1$. К каким последствиям приведет увеличение (снижение) величины α относительно номинальной?

31. Рассчитайте количество серы, выбрасываемой в атмосферу за год в результате работы двух отражательных печей с площадью пода 300 м^2 , с удельным проплавом $6 \text{ т/м}^2 \cdot \text{сут}$. Остальные параметры работы печи аналогичны приведенным в задаче № 29.

32. Определите парциальное давление CO в отходящих газах отражательной плавки при температуре 1400°C , если известно, что

парциальные давления углекислого газа и кислорода равны соответственно 0,16 атм и 0,005 атм. Константа равновесия реакции



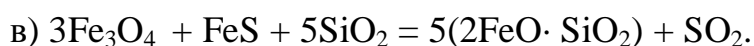
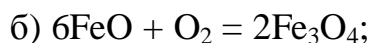
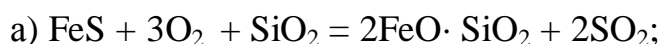
равна $3,5 \cdot 10^{-21}$ при температуре 1000 К.

33. Вследствие нарушения технологического режима работы отражательной печи, переплавляющей медный концентрат, произошло повышение температуры относительно номинальной. Каким образом это скажется на величине химических потерь меди со шлаком?

34. Расход мазута, используемого при отоплении отражательной печи для плавки на штейн обожженного медного концентрата, составляет 12,2 кг в расчете на 100 кг шихты. Сжигание топлива осуществляется с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,1$. Предполагается перевод печи на отопление природным газом. Определите каким, при прочих равных условиях, будет расход природного газа, если подаваемый на сжигание воздух с теплоемкостью $1,30 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ имеет температуру 30°C , а температура отходящих газов – 1300°C . При расчете воспользуйтесь составами мазута и природного газа, приведенными в задаче № 20.

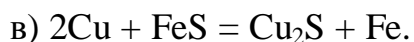
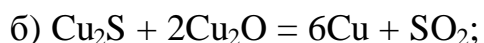
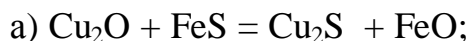
35. Во сколько раз можно снизить расход природного газа при плавке обожженного медного концентрата (задача № 34), если использовать обогащенное кислородом дутье (30 об. % O_2)?

36. Рассчитайте тепловые эффекты следующих реакций, протекающих в ходе процесса конвертирования медных штейнов при температуре 1300°C :



37. Каким образом потери меди с конвертерным шлаком зависят от концентрации в шлаке магнетита Fe_3O_4 ?

38. Рассчитайте стандартные изменения энергии Гиббса при 1300°C для следующих реакций:



39. Почему в ходе первого периода конвертирования медных штейнов не происходит накапливания в конвертере металлической меди и ее оксида Cu_2O ?

40. Какое количество штейна потребуется для заполнения конвертора емкостью 60 т черновой меди, содержащей 99,2 % Cu. Штейн содержит

25,3 % Cu, 45,2 % Fe. При расчете принять, что все железо переходит в конверторный шлак, содержащий 3 % Cu и 48 % Fe. Все проценты – массовые.

41. Какой из оксидов меди Cu_2O или CuO будет образовываться при продувке воздуха через черновую медь при температуре 1200°C ?

42. По стандарту допускается содержание растворенного кислорода в черновой меди не более 0,2 мас. %. Рассчитайте максимально допустимое содержание Cu_2O в меди, полагая, что весь кислород связан в это соединение.

43. Почему при конвертировании медных штейнов продувка воздухом прекращается при остаточном содержании серы в черновой меди порядка 0,5 мас. %?

44. Рассчитайте равновесное давление SO_2 для основной реакции второго периода конвертирования медных штейнов



при температуре 1200°C , приняв, что взаимодействуют свободные конденсированные фазы. Определите, как меняется это давление с ростом температуры.

45. Какое количество конверторов, рассчитанных на 80 т черновой меди (99,2 мас. % Cu), необходимо для переработки штейна (22,5 мас. % Cu и 47,7 мас. % Fe), получаемого в двух отражательных печах с площадью пода 400 м^2 и с удельным проплавом по шихте $2,7\text{ т}/(\text{м}^2\cdot\text{сут})$. Выход штейна составляет 50 % от массы загруженной шихты. Длительность первого периода конвертирования 12 ч, а второго – 2,5 ч. Получаемый конверторный шлак содержит 2,7 мас. % Cu и 49,2 мас. % Fe.

46. После первого периода конвертирования в конвертере осталось 70 т Cu_2S . Растворимость Cu в Cu_2S при температуре конвертирования составляет 10 мас. %. Определите время, по прошествии которого в конвертере появится самостоятельная фаза металлической меди, после начала продувки воздухом со скоростью $500\text{ м}^3/\text{мин}$ во втором периоде конвертирования, если коэффициент использования кислорода 0,95.

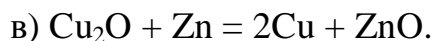
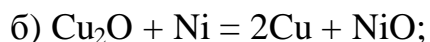
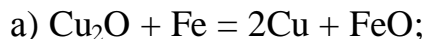
47. Определите состав отходящих газов и время продувки воздухом со скоростью $500\text{ м}^3/\text{мин}$ во втором периоде конвертирования. Коэффициент использования кислорода 0,95. Расчет производите на 80 т конвертерной меди (99,2 мас. % Cu). Принять, что продувается чистый “белый матт”.

48. В первом периоде конвертирования для шлакования железа используется кварцевый песок, содержащий 70 мас. % SiO_2 . Определите расход кварцевого песка на 1 т штейна состава (мас. %): Cu – 25,3, S – 24,9, Fe – 45,2,

О – 4,6. Плавка ведется на шлак, содержащий (мас. %): Fe – 48, SiO₂ – 23, Cu – 3.

49. На чем основывается процесс огневого рафинирования меди?

50. Рассчитайте тепловые эффекты следующих реакций при температуре 1160 °С:



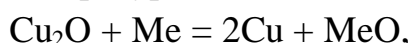
51. Каким образом повышение температуры процесса огневого рафинирования меди скажется на качестве получаемого металла?

52. Печь для окислительного рафинирования меди отапливается мазутом, который имеет следующий состав (мас. %): H^P – 9,5, C^P – 86,45, N^P – 0,7, S^P – 0,7, O^P – 0,5, W – 2,0, A – 0,15. Сжигание топлива осуществляется с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,1$. Рассчитайте количество тепла, уносимого уходящими газами. Температура газов на выходе из печи – 1350 °С.

53. Сколько времени потребуется на расплавление 32 т медного анодного скрапа в топливной печи, отапливаемой природным газом следующего состава (об. %): CH₄ – 90,5, C₂H₆ – 4,4, C₂H₄ – 3,4, N₂ – 1,1, CO₂ – 0,4, H₂ – 0,2. Горение производится с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,1$, а расход природного газа составляет 1000 м³/ч. Принять, что потери тепла в окружающую среду через стены, свод и под печи составляют 10 % от выделяемого в ходе горения тепла. Температура газов на выходе из печи – 1300 °С.

54. Какие стадии включает в себя процесс огневого рафинирования меди?

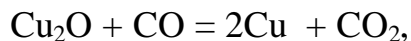
55. Рассчитайте для температуры 1160 °С константу равновесия реакции



где Me – а) Fe, б) Ni, в) Pb, г) Zn.

56. Рассчитайте равновесное парциальное давление СО в отходящих газах печи огневого рафинирования меди, если их температура – 1400 °С. В качестве топлива используется природный газ следующего состава (об. %): CH₄ – 89,6, C₂H₂ – 5,7, C₂H₄ – 2,8, N₂ – 0,8, CO₂ – 0,7, H₂ – 0,4. Горение производится с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,15$.

57. Печь огневого рафинирования меди отапливается мазутом следующего состава (мас. %): H^P – 10,5, C^P – 84,4, N^P – 0,7, S^P – 0,7, O^P – 0,5, W – 3,0, A – 0,2. Сжигание топлива осуществляется с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,1$. В каком направлении будет протекать реакция



если температура в печи – 1200 °С.

58. Вследствие технических неполадок в системе подачи воздуха коэффициент избытка воздуха при горении природного газа снизился с 1,15 до 0,9. Каким образом это скажется на процессе огневого рафинирования меди?

59. Оцените минимальную величину давления, под которым в ванну металлической меди глубиной 0,3 м должен подаваться воздух при огневом рафинировании меди.

60. Огневому рафинированию при температуре 1200°C подвергается конвертерная медь следующего состава (мас. %): Cu – 98,9, S – 0,25, Fe – 0,45, Ni – 0,2, O – 0,1. Рассчитайте, каково отношение концентраций никеля и железа в получаемой анодной меди, если активности оксидов этих металлов в шлаке одинаковы.

61. Какова цель операции “дразнения” при огневом рафинировании меди?

62. При температуре 1160°C растворимость Cu_2O в металлической меди составляет 8,4 мас. %. Определите концентрацию кислорода в меди, насыщенной Cu_2O , при данной температуре.

63. При выполнении операции “дразнения” при огневом рафинировании меди в печи должна поддерживаться нейтральная атмосфера по отношению к меди. Определите, каково должно быть отношение парциальных давлений углекислого и угарного газов в печи, если температура отходящих газов 1200°C .

64. Почему при наличии в технологической схеме переработки сульфидных медных руд стадии электролитического рафинирования, способного очистить медь от всех вредных примесей и извлечь ценные компоненты, дополнительно в схему включается стадия огневого рафинирования?

65. Оцените минимальную ежемесячную потребность в медной руде медеплавильного комбината, перерабатывающего медную руду, содержащую 0,5 мас. % Cu, с годовой производительностью 240000 т катодной меди марки М-1 (99,9 % Cu). Среднее извлечение меди по основным переделам (%): флотационное обогащение – 92,0, обжиг – 99,7, отражательная плавка – 93,5, конвертирование – 98,8, огневое рафинирование – 99,8, электролитическое рафинирование – 99,7.

66. Медно-никелевый сульфидный концентрат содержит (мас. %): Ni – 6,5, Cu – 6, Co – 0,15, S – 29 и Fe – 39. Рассчитайте рациональный состав концентрата, если известно, что вся сера связана в следующие минералы: халькопирит CuFeS_2 , пентландит $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, кобальтовый пирит $(\text{Co,Fe})\text{S}_2$ и пирротин Fe_7S_8 .

67. Каково назначение кокса, входящего в состав шихты при шахтной плавке сульфидных никелевых руд?

68. Отходящий из шахтной печи газ содержит 3,65 об. % кислорода и 69,83 об. % азота. Определите коэффициент избытка воздуха относительно теоретического при сжигании топлива в ходе плавки.

69. Какими преимуществами обладает электроплавка сульфидных медно-никелевых концентратов по сравнению с шахтной плавкой?

70. Какова цель специально применяемого режима охлаждения файнштейна?

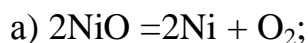
71. Никелевый концентрат, получаемый после флотационного разделения файнштейна, имеет следующий элементарный состав (мас. %): Ni – 69,0, Cu – 3,1, Co – 0,9, S – 23,5, Fe – 3,0 и прочие – 0,5. Рассчитайте рациональный состав концентрата.

72. Определите количество воздуха, необходимое для обжига “намертво” 1 т никелевого концентрата следующего состава (% масс): Ni – 72,0, Cu – 2,4, Co – 0,6, S – 21,0, Fe – 3,4 и прочие – 0,6.

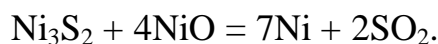
73. Рассчитайте концентрацию SO₂ (выраженную в массовых процентах) в газе, получаемом в результате обжига никелевого концентрата, состав которого приведен в задаче № 72, если коэффициент избытка воздуха при обжиге – 1,2.

74. Чем отличается конвертирование медно-никелевого штейна от конвертирования медного штейна?

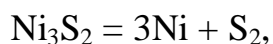
75. Определите температурные зависимости изменения стандартной энергии Гиббса в интервале температур 1000 – 1500 °С для следующих химических реакций:



76. Рассчитайте для температуры 1300 °С константу равновесия реакции



В связи с отсутствием литературных данных о теплоемкости сульфида никеля, используйте при расчете имеющуюся температурную зависимость изменения стандартной энергии Гиббса для химической реакции



описываемую уравнением $\Delta G^0 [\text{кДж}] = 331,54 - 0,163 \cdot T$ [8].

77. Почему при конвертировании медно-никелевых штейнов не производится максимально возможная очистка от железа, а получаемый на данном переделе файнштейн содержит до 2 мас. % железа?

78. Вычислите тепловые эффекты следующих реакций, протекающих в ходе восстановительной электроплавки закиси никеля, при температуре 1500 °С:

- а) $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$;
- б) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$;
- в) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2$;
- г) $2\text{NiO} + \text{C} = 2\text{Ni} + \text{CO}_2$;
- д) $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$;
- е) $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{C} = 4\text{Cu} + \text{CO}_2$.

79. Рассчитайте для температуры 1600 °С константу равновесия реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$.

80. Определите, при какой температуре может начаться восстановление оксида никеля углеродом по реакции:

- а) $2\text{NiO} + \text{C} = 2\text{Ni} + \text{CO}_2$;
- б) $\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$.

81. Возможно ли с точки зрения термодинамики образование карбида никеля Ni_3C при восстановительной электроплавке закиси никеля?

82. При 1453 °С растворимость кислорода в металлическом никеле составляет 0,24 мас. %. Рассчитайте концентрацию NiO в Ni, если весь кислород связан в это соединение.

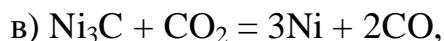
83. Полученный в результате флотационного разделения файнштейна никелевый концентрат состава (мас. %): Ni – 69,0, Cu – 3,1, Co – 0,9, S – 23,5, Fe – 3,0 и прочие – 0,5 подвергается окислительному обжигу в печи кипящего слоя. Продукт обжига – огарок – направляется в дуговую электрическую печь на восстановительную плавку. Определите максимальный удельный расход нефтяного кокса (в расчете на 1 т получаемого чернового никеля), содержащего 96 мас. % C, при плавке, принимая, что все имеющиеся в огарке оксиды восстанавливаются полностью.

84. Определите температурную зависимость изменения стандартной энергии Гиббса в интервале температур 1000 – 1700 °С для реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$.

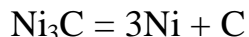
85. Каким образом при восстановительной электроплавке никелевого огарка производится удаление растворенного в получаемом металле углерода?

86. Определите стандартное изменение энергии Гиббса при температуре 1600 °С для следующих реакций:

- а) $\text{Ni}_3\text{C} + \text{NiO} = 4\text{Ni} + \text{CO}$;
- б) $\text{Ni}_3\text{C} + 2\text{NiO} = 5\text{Ni} + \text{CO}_2$;



если известно, что температурная зависимость стандартной энергии Гиббса для химической реакции



описывается уравнением: $\Delta G^0 [\text{Дж}] = -33932 + 7,11 \cdot T [8]$.

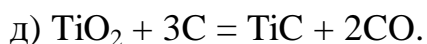
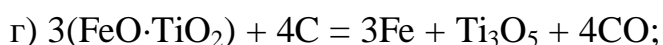
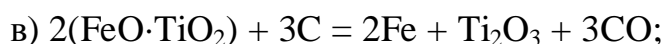
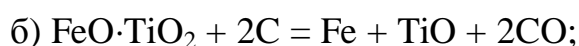
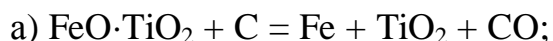
87. В дуговой электропечи находится 4,5 т чернового никеля, содержащего 2 мас. % растворенного углерода. Какое количество NiO следует добавить для снижения концентрации углерода до 0,1 мас. %?

88. Оцените возможность использования газообразных восстановителей (а) H_2 , б) CO) для восстановления ильменита. Рассчитайте равновесный состав газовой фазы при температуре 1600 °С в случае использования этих восстановителей.

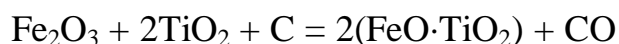
89. Определите, при какой температуре может начаться реакция восстановления TiO_2 углеродом?

90. Высокая температура плавления и значительная вязкость титановых шлаков обуславливают применение высокотемпературных электропечей на стадии восстановительной плавки ильменитового концентрата. Почему на данной стадии не используются добавки флюсов, позволяющие снизить температуру процесса?

91. Определите стандартное изменение энергии Гиббса при температуре 1500 °С для следующих реакций:



92. Стандартное изменение энергии Гиббса при температуре 500 °С для реакции



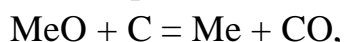
равно –29,35 кДж. Рассчитайте константу равновесия данной реакции при температуре 1000 °С, если средний тепловой эффект данного процесса составляет –117 кДж.

93. Почему при восстановительной плавке ильменитового концентрата содержание оксида железа в титановом шлаке составляет не менее 3 %?

94. В руднотермической печи производится восстановительная плавка титанового концентрата следующего состава (мас. %): TiO_2 – 57,6, Fe_3O_3 – 19,7, FeO – 14,5, SiO_2 – 2,1, Al_2O_3 – 1,3, MgO – 0,7, V_2O_5 – 0,2, CaO – 0,2,

прочие – 3,7. Продуктами плавки являются чугуны, содержащий 2 мас. % С, и титановый шлак, содержащий 5 мас. % FeO. В качестве восстановителя применяется антрацит марки АММ (87 мас. % С). Оцените расход антрацита (в расчете на 1 т концентрата) при плавке, приняв, что в восстановительных реакциях участвуют только окислы железа.

95. Возможно ли восстановление оксидов алюминия, магния, кальция и кремния при температуре 1500 °С по реакции:



если парциальное давление угарного газа составляет 0,5 атм?

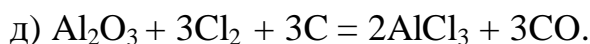
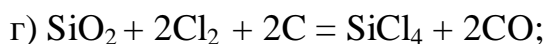
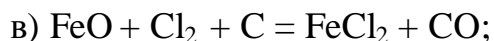
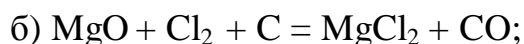
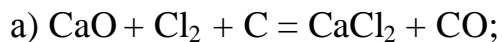
96. Какими преимуществами обладает процесс хлорирования титановых шлаков в расплаве солей по сравнению с хлорированием в шахтной электропечи?

97. Рассчитайте удельный расход хлора на хлорирование титанового шлака следующего состава (мас. %): TiO_2 – 85,0, FeO – 5,0, SiO_2 – 4,5, Al_2O_3 – 3,1, MgO – 1,5, CaO – 0,9 по реакции

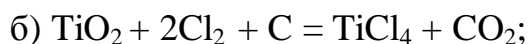
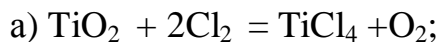


Принять, что все оксиды хлорируются полностью, а коэффициент использования хлора равен 100 %.

98. Вычислите тепловые эффекты следующих реакций, протекающих в ходе процесса хлорирования титановых шлаков, при температуре 800 °С:



99. Определите температурную зависимость изменения стандартной энергии Гиббса в интервале температур 600–1000 °С для следующих реакций:



100. В герметичном реакторе при температуре 800 °С находится 100 кг TiO_2 и хлор под давлением 1 атм в количестве необходимом и достаточном для полного протекания реакции хлорирования. Определите:

а) содержание тетрахлорида титана в равновесной газовой фазе;

б) количество прореагировавшего оксида титана по окончании процесса хлорирования;

в) количество хлора, которое необходимо пропустить через реактор для полного хлорирования TiO_2 (принимая, что из реактора выходит равновесная газовая смесь);

г) количество хлора, которое необходимо пропустить через реактор для полного хлорирования TiO_2 , если процесс ведется в присутствии восстановителя (углерода), а хлорирование протекает с образованием углекислого газа.

101. С какой целью при хлорировании титановых шлаков в состав шихты добавляется нефтяной или пековый кокс?

102. Определите равновесный состав газовой фазы для системы



при температуре 1073 К.

103. Рассчитайте количество теплоты, выделяющееся в результате полного хлорирования 1 кг титанового шлака следующего состава (мас. %): TiO_2 – 86,0, FeO – 6,5, SiO_2 – 4,6, MgO – 1,7, CaO – 1,2, если процесс ведется при температуре 800 °С.

104. С какой целью используется предварительная химическая очистка технического тетрахлорида титана от алюминия и ванадия, если в последующем производится очистка методом ректификации?

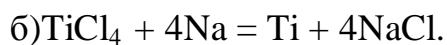
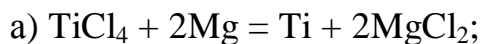
105. Определите, при какой температуре может начаться реакция восстановления титана из его тетрахлорида водородом?

106. Каким требованиям должен удовлетворять металл, используемый при металлотермическом восстановлении тетрахлорида титана?

107. При стоимости магния – 10 у.е./т и натрия – 8 у.е./т какой из этих двух металлов предпочтительнее для металлотермического восстановления тетрахлорида титана, если принять, что все прочие расходы на единицу готовой продукции одинаковы?

108. Определите, какой из возможных восстановителей – Ca, Na или Mg – может обеспечить лучшее восстановление тетрахлорида титана до металла при температуре 1000 °С.

109. Вычислите тепловые эффекты следующих реакций, протекающих в ходе процесса металлотермического получения титана, при температуре 1100 °С:



110. Чем ограничивается верхняя граница температурного диапазона, в котором допустимо вести процесс магниетермического восстановления тетрахлорида титана?

111. Рассчитайте удельное количество теплоты, выделяющееся в ходе процесса магниетермического восстановления тетрахлорида титана, проводимого при температуре 1100 °С.

112. До какой температуры могли бы нагреться продукты процесса магниетермического восстановления при температуре 800 °С тетрахлорида титана, если бы все выделяемое в ходе процесса тепло тратилось на их нагрев?

113. Определите количество магния, необходимое для получения 1 т титана, входящего в состав реакционной массы, если коэффициент использования магния равен 60 %.

114. Для предотвращения выхода из строя из-за перегрева реактора, в котором проводится металлотермическое восстановление тетрахлорида титана, стенки агрегата охлаждаются воздухом. В каком случае потребуются больший расход воздуха на охлаждение: при использовании в качестве восстановителя магния или натрия?

115. Почему при проведении вакуумной сепарации реакционной массы в производстве титана используется электрическая печь, а не топливная?

116. Перечислите основные источники попадания примесей в титановую губку.

117. Определите массы компонентов, необходимые для приготовления 1 т сплава (мол. %): а) нихрома состава: 21,9 Cr – 67,9 Ni – 10,2 Fe; б) бронзы состава: 3,96 Sn – 5,14 Zn – 89,93 Cu – 0,97 Pb; в) никелина состава: 1,12 Mn – 35,73 Ni – 63,15 Cu.

118. Можно ли использовать для расплавления тугоплавкого сплава топливную печь, отапливаемую природным газом следующего состава (об. %): CH_4 – 94,2, C_2H_6 – 3,0, C_3H_8 – 1,2, N_2 – 1,0, CO_2 – 0,5, H_2 – 0,1? Принять, что потери тепла в окружающую среду через стены, свод и под печи составляют 30 % от выделяемого в ходе горения тепла. Температура плавления сплава 1520 °С.

119. Определите, при какой температуре может начаться реакция восстановления глинозема углеродом?

120. Определите стандартное изменение энергии Гиббса при температуре 1000 °С для реакции $4\text{Al} + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3$.

2. ЭЛЕКТРОЛИЗ В МЕТАЛЛУРГИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

2.1. Теоретические основы

Э л е к т р о л и з о м называется совокупность явлений, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через границу электрод – электролит. В технологических схемах получения цветных металлов электролиз, как правило, является конечным переделом, обеспечивающим получение металла требуемой чистоты. Этот передел может быть реализован как электролитическое рафинирование чернового металла (медь, никель, алюминий) или как электролитическое выделение (электроэкстракция) металла из раствора (расплава) соли (цинк, алюминий, магний).

Агрегат, в котором ведется процесс электролиза, называется электролизером. В электролизере должны быть установлены по меньшей мере два электрода. На границе отрицательный электрод (катод) – электролит протекают процессы восстановления ($\text{Me}^{z+} + z \bar{e} \rightarrow \text{Me}$; $2 \text{H}^+ + 2 \bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ и т.д.). На границе положительный электрод (анод) – электролит протекают процессы окисления ($\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+} + z \bar{e}$; $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \bar{e}$ и т.д.).

Процесс электролиза характеризуется следующими параметрами:

- 1) сила тока I [А, кА];
- 2) плотность тока j [А/см², А/дм²]:

$$j = I/S,$$

где S – площадь рабочей поверхности электрода. В общем случае различают анодную и катодную плотности тока;

- 3) выход по току Вт [%]

Процесс электролиза всегда сопряжен с некоторыми потерями тока, вызванными короткими замыканиями электродов, утечками тока в землю, а также идущими параллельно с основным процессом на электроде побочными бесполезными процессами (разряд водорода, примесей и т. д.). С учетом этого введено очень важное для практики понятие о выходе по току Вт , представляющем, в сущности, коэффициент полезного действия электрического тока в электрохимических процессах:

$$\text{Вт} = (P_{\text{пр}}/P_{\text{т}}) 100,$$

где $P_{\text{пр}}$ – количество полезного вещества, восстанавливающегося на катоде или окисляющегося на аноде; $P_{\text{т}}$ – количество вещества, которое могло бы быть

восстановлено на катоде или окислено на аноде, если бы на электродах протекал только один полезный электрохимический процесс.

Величина P_T может быть вычислена на основании закона Фарадея:

$$P_T = qIt,$$

где t – время, q – электрохимический эквивалент.

Электрохимическим эквивалентом называют теоретическую массу вещества, которая должна участвовать в электрохимическом процессе при прохождении через электролизер единицы количества электричества. Величины электрохимических эквивалентов, обычно выраженные в граммах на ампер-час [г/(А·ч)], содержатся в справочниках или могут быть рассчитаны по формуле

$$q = \frac{M}{zF},$$

где M – молекулярная (атомная) масса вещества, F – число Фарадея, равное 26,8 (А·ч)/г-экв, z – число электронов в уравнении реакции, отнесенное к одному молю.

Значение электрохимического эквивалента для одного и того же вещества может быть различным в зависимости от вида электрохимического процесса, в котором данное вещество участвует.

Расчет электрохимического эквивалента сплава осуществляется по формуле

$$q_{\text{спл}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n b_i / q_i},$$

где b_i – массовая доля i -го компонента в n -компонентном сплаве, q_i – электрохимический эквивалент этого компонента;

4) производительность P [кг, т]:

$$P = qIt \text{ Вт}$$

5) удельный расход электроэнергии постоянного тока на электролиз W [кВт·ч/т]:

$$W = \frac{U \cdot 10^3}{q \cdot Bm};$$

6) напряжение на электролизере U [В].

В общем случае напряжение на электролизере складывается из следующих составляющих:

$$U = E_{\text{нр}} + |\eta_{\text{а}}| + |\eta_{\text{к}}| + \Delta U_{\text{эл}} + \Delta U_{\text{д}} + \Delta U_{\text{ом}},$$

где $E_{\text{нр}}$ – напряжение разложения; $\eta_{\text{а}}$ – анодное перенапряжение; $\eta_{\text{к}}$ – катодное перенапряжение; $\Delta U_{\text{эл}}$ – падение напряжения в электролите; $\Delta U_{\text{д}}$ – падение

напряжения в диафрагме; $\Delta U_{\text{ом}}$ – падение напряжения на металлических участках цепи.

Напряжение разложения представляет собой разность равновесных потенциалов анодной и катодной электродных реакций

$$E_{\text{нр}} = E_{\text{а}}^{\text{Р}} - E_{\text{к}}^{\text{Р}}.$$

Равновесным потенциалом электрода $E^{\text{Р}}$ называют потенциал неполяризованного (неработающего) электрода, находящегося в обратимом равновесии с электролитом. В прикладных расчетах величина равновесного потенциала обычно определяется с помощью уравнения Нернста

$$E^{\text{Р}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}},$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал; z – число электронов, участвующих в реакции; $a_{\text{окисл}}$ и $a_{\text{восст}}$ – произведения активностей окисленной и восстановленной форм вещества в соответствующих степенях.

Активность иона

$$a_i = \gamma_i C_i,$$

где γ_i – коэффициент активности; C_i – концентрация иона.

Величина напряжения разложения может быть также рассчитана на основании термодинамических данных по уравнению

$$E_{\text{нр}} = \frac{\Delta G}{zF},$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса при электрохимическом процессе.

Перенапряжение – это величина, характеризующая смещение потенциала электрода от равновесного значения, необходимое для осуществления электродной реакции с заданной скоростью (плотностью тока).

2.2. Электролиз в металлургии тяжелых металлов

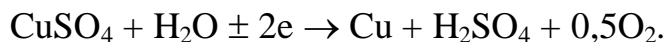
1. Рассчитайте электрохимические эквиваленты следующих металлов:

а) никеля; б) меди; в) железа; г) кобальта; д) алюминия; е) магния.

2. Рассчитайте электрохимический эквивалент чернового никеля, содержащего (мас. %): никеля – 90, меди – 5, железа – 3 и кобальта – 2. Принять, что при анодном растворении все компоненты сплава окисляются с образованием двухвалентных ионов в растворе.

3. Какую роль играет структура электролитических осадков в электрометаллургии тяжелых цветных металлов?

4. Электролизная ванна регенерации меди работает при силе тока 10 кА. Пусть выход по току равен 97 % как для катодного, так и для анодного процессов. Определите часовые количества получаемой меди, серной кислоты, объем кислорода и количество разложившейся воды, если суммарная электрохимическая реакция такова:



5. Рассчитайте годовую производительность цеха электролитического рафинирования меди и удельный расход электроэнергии, если число электролизеров – 1000, напряжение на электролизере – 0,42 В, сила тока – 10 кА, катодный выход по току меди – 98 %.

6. Каким образом в состав катодного металла при электролизе попадают неметаллические примеси (кислород, водород, сера и др.)?

7. Последовательная цепь из 968 непрерывно работавших ванн рафинирования меди нагрузкой 9 кА выдала за 30 сут 7030 т катодной меди. Среднее напряжение в цепи равнялось 282 В. Рассчитайте выход по току и удельный расход электроэнергии при рафинировании меди.

8. Цикл наращивания металла на катодах ванн рафинирования меди продолжается 4 сут при силе тока на ванну 14 кА и катодном выходе по току 95 %. Определите массу готового одиночного катода (среднего), если масса исходного маточного листа равна 5 кг и в ванне установлено 48 катодов и 47 анодов?

9. Определите время полного растворения анода из чернового никеля массой 200 кг, содержащего (мас. %): никеля – 90, меди – 5, железа – 3, кобальта – 2. Сила тока 300 А, анодный выход по току сплава – 98 %. (Предполагается, что при анодном растворении все компоненты чернового никеля окисляются с образованием двухвалентных ионов в растворе.)

10. Почему в ходе процесса электролиза при увеличении толщины гладкого электролитического осадка целевого металла содержание примесей в нем уменьшается?

11. Определите количество электричества, которое необходимо пропустить через электролизер для анодного растворения 1 кг сплава, содержащего 58 мол. % Ag и 42 мол. % Cu. Выход по току сплава 99 %.

12. В лабораторном электролизере при силе тока 2 А за время 2 ч 15 мин был получен сплав меди с никелем, содержащий 64 мол. % Cu и 36 мол. % Ni. Масса сплава 2,5 г. Определите выход по току сплава и его компонентов.

13. Какие примеси являются наиболее опасными при электролитическом рафинировании меди и почему?

14. После огневого рафинирования конвертерной меди производится отливка анодов для последующего электролитического рафинирования в ваннах с 28 анодами и с токовой нагрузкой 9 кА. Глубина погружения анодов в электролит – 940 мм. Доля неработающей поверхности анодов (ушки) составляет 5 % от всей их площади. Расход анодов (с учетом шламообразования и побочных процессов) – 1,031 т на 1 т катодной меди. Катодный выход по току 95 %. Выход анодного скрапа 14 % от начальной массы анодов. Рассчитайте, какой толщины должны быть отливаемые аноды шириной 820 мм, чтобы срок их срабатывания составил 30 сут. Плотность меди 8,92 г/см³.

15. Каково назначение циркуляции электролита при электролитическом рафинировании меди?

16. При электролитическом рафинировании меди в электролизере объемом 1,5 м³ анодный выход по току на 2 % превосходит катодный. Сила тока 15 кА. Определите изменение концентрации меди в электролите за 1 ч.

17. Проектируется цех рафинирования меди на 1000 электролизеров с силой тока 15 кА. Предполагается, что катодный выход по току меди будет на 2,5 % меньше анодного. Рассчитайте, какое количество ванн регенерации, работающих при той же силе тока, потребуется для удаления избыточной меди из электролита, если выход по току в ваннах регенерации 87 %.

18. Перечислите причины увеличения концентрации меди в электролите в ходе электролитического рафинирования черновой меди.

19. Рассчитайте толщину и массу маточного листа, наращиваемого в течение суток в матричной ванне с нагрузкой 10 кА и катодным выходом по току 96 %, если число матриц в ванне $n = 36$, а габариты маточного листа 860 x 860 мм. Плотность меди 8,92 г/см³.

20. В ванне электролитического рафинирования меди, габаритные внутренние размеры которой – 4810 x 1010 x 1160 мм, установлено 38 катодов (900 x 0,5 x 950 мм) и 37 анодов (855 x 51,5 x 900 мм). Температура электролита 55 °С. В течение часа с 1 м² поверхности электролита при данной температуре испаряется 2,47 кг воды. Определите расход воды для компенсации испарения из ванны в расчете на 1 т катодной меди, если ванна работает при силе тока 15 кА, а катодный выход по току меди – 96 %.

21. Проектируется цех электролитического рафинирования меди производительностью 200000 т катодной меди в год с нагрузкой 15 кА. Определите количество катодов габаритами 900 x 950 мм в отдельном электролизере проектируемого цеха, если катодная плотность тока – 250 А/м².

22. Чем опасно наличие ионов хлора в составе электролита для электролитического рафинирования меди?

23. Рассчитайте время, необходимое для полной смены электролита в электролизной ванне, аналогичной описанной в задаче № 20, если скорость циркуляции электролита равна 20 л/мин. При этом ванна заполняется электролитом и электродами на 90 % от своего внутреннего объема.

24. Рассчитайте количество электролизных ванн в медерафинировочном цехе с годовой производительностью 150000 т катодной меди (без меди, полученной в ваннах регенерации). Машинное время работы ванн равно 0,94. Катодный выход по току меди 95 %. Сила тока составляет 10 кА.

25. Скорость циркуляции электролита рафинирования меди через ванну регенерации нагрузкой 10 кА равна 20 л/мин; концентрация поступающего раствора: 86,6 г/л CuSO_4 , 160 г/л H_2SO_4 . Катодный (по меди) и анодный (по кислороду) выходы по току равны 97 %. Определите концентрацию компонентов в электролите, выходящем из ванны регенерации.

26. Предложите пути интенсификации процесса электролитического рафинирования меди.

27. В электролизере объемом 2 м^3 электролитическому рафинированию подвергается черновая медь следующего состава (мас. %): 99,6 – меди, 0,1 – железа и 0,3 – никеля. Предполагается, что при анодном растворении все компоненты черновой меди окисляются с образованием двухвалентных ионов в растворе, а выделения никеля на катоде не происходит. Через какое время концентрация: а) никеля, б) железа в электролите увеличится на 5 г/л, если процесс идет при силе тока 10 кА, а анодный выход по току 98 %.

28. В электролизере с объемом электролита 4 м^3 электролитическому рафинированию при силе тока 10 кА подвергается черновая медь, содержащая 0,05 мас. % Bi . Анодный выход по току – 99 %. Определите, через какое время начнется выпадение осадка $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ($\text{IP} = 4,3 \cdot 10^{-31}$), если рН электролита равно 5

29. Металлическая деталь, поверхность которой равна 100 см^2 , должна быть покрыта слоем электролитически осажденного никеля толщиной 0,3 мм. Плотность никеля – $8,9 \text{ г/см}^3$. Сколько времени должно длиться осаждение при силе тока 3 А, если выход по току никеля равен 90 %.

30. Перечислите преимущества и недостатки сульфат-хлоридного и хлоридного электролитов, используемых при электролитическом рафинировании никеля.

31. Рассчитайте годовую производительность цеха электролитического рафинирования никеля на 600 электролизеров и удельный расход электроэнергии при рафинировании никеля, если напряжение на электролизере 3,1 В, сила тока 15 кА, катодный выход по току никеля 96 %.

32. Катодными основами в ваннах рафинирования никеля служат маточные никелевые листы габаритами 850 x 890 мм, получаемые электролитически в специальных матричных ваннах. Плотность никеля – 8,9 г/см³. Определите длительность процесса катодного наращивания маточных листов толщиной 0,45 мм, если катодная плотность тока равна 200 А/м², а выход по току никеля составляет 96 %.

33. Какая из составляющих баланса напряжения вносит наибольший вклад в величину напряжения на ванне при электролитическом рафинировании никеля?

34. Продолжительность работы никелевых анодов габаритами 880 × 780 мм составляет 25 сут. Анодная плотность тока 220 А/м², выход скрапа 19 %, шлама 5 % от первоначальной массы анодов. Анодный выход по току 100 %. Найдите массу и толщину одного никелевого анода, если плотность чернового никеля равна 8,8 г/см³. При расчете не учитывать различие в электрохимических эквивалентах никеля и анодно растворяющихся примесей.

35. Каким образом меняется напряжение на ванне в ходе срабатывания анодов при электролитическом рафинировании никеля?

36. Процесс катодного наращивания никеля при рафинировании продолжается 3 сут при плотности тока 250 А/м² и выходе по току 96 %. Плотность никеля – 8,9 г/см³. Рассчитайте массу никелевого катода габаритами 900 x 800 мм после окончания процесса рафинирования, если исходный маточный (никелевый) лист имеет толщину 0,5 мм.

37. Рабочее напряжение на ванне рафинирования никеля равно 3,2 В. Потери напряжения в соединительных и главном шинопроводах цеха составляют 3 % от напряжения на ваннах, а катодный выход никеля по току 96 %. Найдите удельный расход электроэнергии на 1 т рафинированного никеля.

38. Почему удельный расход электроэнергии при электролитическом рафинировании никеля примерно в 10 раз выше, чем при рафинировании меди?

39. Скорость циркуляции электролита в ванне рафинирования никеля нагрузкой 9 кА составляет 0,6 м³/ч. Катодный выход по току 96 %. Определите концентрацию никеля в катодите при переходе последнего в анодное пространство, если подаваемый в диафрагму раствор содержит 70 г/л Ni²⁺.

40. В цех электролитического рафинирования никеля поступают на переработку аноды следующего состава (мас. %): Ni – 90,5; Cu – 4,5; Co – 1,5; Fe – 3,5. Электролизеры цеха работают при силе тока 12 кА с катодным выходом по току никеля 95 %. Скорость циркуляции электролита в расчете на один электролизер составляет 0,75 м³/ч. Подаваемый в катодные ячейки католит содержит 86 г/л никеля (содержанием примесей можно пренебречь). Анодный выход по току составляет 100 %. Рассчитайте содержание никеля в католите, переходящем в анодное пространство, и состав анолита, выходящего из электролизера, принимая, что все примеси анода растворяются полностью.

41. Стандартный потенциал меди составляет +0,34 В. Объясните, каким образом ионы меди попадают из чернового никеля в электролит при рафинировании никеля.

42. При электролитическом рафинировании никеля потенциал катода составляет –0,55 В относительно нормального водородного электрода. Нужна ли очистка электролита от цинка, имеющего стандартный потенциал –0,77 В?

43. В лабораторном электролизере при силе тока 2 А совместно с никелем за 90 мин электролиза при температуре 55 °С выделилось 60 см³ водорода. Рассчитайте выход по току никеля.

44. Назовите причины снижения концентрации ионов Ni²⁺ в электролите в ходе процесса электролитического рафинирования никеля.

45. Перечислите способы устранения дисбаланса по никелю при его электролитическом рафинировании.

46. Ванна рафинирования никеля нагрузкой 20 кА, имеющая 38 катодов, работает при катодной плотности тока 240 А/м². Выход по току никеля – 96 %. Исходный электролит, подаваемый в катодное пространство ванны, содержит 75 г/л Ni²⁺. Определите минимальную скорость подачи электролита в каждую диафрагму электролизера, приняв, что допустимый минимум концентрации никеля в выходящем католите равен 60 г/л Ni²⁺.

47. Каким образом выход по току никеля при электролитическом рафинировании зависит от pH электролита?

48. Чем ограничивается рост рабочей катодной плотности тока при попытке интенсифицировать процесс электролитического рафинирования никеля в электролизере традиционной конструкции?

49. Рассчитайте концентрацию железа в рафинированном никеле, если концентрация FeSO₄ в католите составляет 1,9 мг/л, а коэффициент диффузии ионов Fe²⁺ равен 4,7·10⁻⁵ см²/с. Процесс электролитического рафинирования

ведется при катодной плотности тока 200 А/м^2 с выходом по току никеля 95 %. При этом толщина диффузионного слоя $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}$.

50. Перечислите компоненты электролита, используемого при: а) электролитическом рафинировании меди, б) электролитическом рафинировании никеля, в) электроэкстракции цинка. Объясните назначение каждого из компонентов.

51. За 20 мин осаждения цинка при плотности тока 324 А/м^2 на катоде площадью $0,8 \text{ дм}^2$ совместно с цинком при нормальных условиях выделилось 55,6 мл водорода. Определите выход по току и количество полученного цинка.

52. Найдите массу и среднюю толщину цинкового катодного листа, полученного на алюминиевой основе габаритами $660 \times 1050 \text{ мм}$, если рабочая катодная плотность тока 500 А/м^2 , а продолжительность осаждения цинка на катоде 24 ч. Катодный выход по току 90 %. Плотность цинка – $7,13 \text{ г/см}^3$.

53. Как известно, при электроэкстракции цинка с ростом кислотности раствора ZnSO_4 выход по току цинка падает. Чем объяснить тот факт, что в рабочем электролите оптимального состава концентрация серной кислоты достигает 120–160 г/л?

54. Оцените величину концентрации сульфата цинка в электролите с $\text{pH} = 4$, при которой возможно получение цинка без выделения водорода на катоде.

55. Рассчитайте теоретическое значение напряжения разложения сернокислого раствора сульфата цинка (с учетом выделения на катоде только цинка) при 35°C . Раствор содержит 135 г/л ZnSO_4 и 150 г/л H_2SO_4 , pH при этом практически равно нулю. Коэффициент активности ионов Zn^{2+} в данном растворе принять равным 0,5, а парциальное давление кислорода равным единице. ($E^0_{\text{Zn}} = -0,762 \text{ В}$, $E^0_{\text{O}_2} = 1,229 \text{ В}$.)

56. Ванна электроэкстракции цинка работает при токовой нагрузке 16 кА с выходом по току цинка 90 %. Какова должна быть скорость подачи нейтрального раствора (155 г/л Zn^{2+}) в ванну, чтобы отходящий раствор содержал 55 г/л цинка?

57. Проектируемый цех электролитического получения цинка с токовой нагрузкой 17 кА должен быть рассчитан на годовую производительность 100000 т катодного металла. Среднее напряжение на ванне 3,75 В. Катодный выход по току для цинка 90 %, машинное время работы ванн 0,95. Потери напряжения в шинопроводах цеха составят около 3 % от падения напряжения в

ваннах. Сколько электролизеров необходимо установить в цехе? Каков удельный расход электроэнергии на 1 т катодного цинка?

58. Объясните разницу в сроках наращивания катодного металла при электролитическом рафинировании меди, никеля и электролитическом получении цинка.

59. Ванна электроэкстракции цинка работает с токовой нагрузкой 20 кА и с катодным выходом по току цинка 91 %. Рабочий электролит содержит растворенного цинка 50 г/л и серной кислоты 145 г/л. Рассчитайте часовую производительность ванны по цинку и необходимую скорость циркуляции раствора через ванну, если подаваемый в электролизер раствор содержит 130 г/л цинка.

60. Охлажденный сернокислый электролит, поступающий в ванну получения цинка, работающую с токовой нагрузкой 25 кА, содержит 120 г/л цинка. Определите концентрацию H_2SO_4 в отходящем электролите, если концентрация цинка в нем составляет 45 г/л.

61. Каким образом поддерживается требуемая температура электролита при: а) электролитическом рафинировании меди; б) электролитическом рафинировании никеля; в) электроэкстракции цинка? Объясните, в чем причина различий температурных режимов этих процессов.

62. Каковы нормальные объемы кислорода и водорода, выделяющихся из электролизной ванны за один час при электроэкстракции цинка, если сила тока на ванне 20 кА, а катодный выход по току цинка 91 %. Принять, что анодный ток полностью расходуется на выделение кислорода.

63. Нейтральный сернокислый электролит, поступающий в ванну получения цинка, работающую при токовой нагрузке 22 кА, имеет концентрацию цинка 145 г/л. Принять, что объем раствора при электрохимическом превращении $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ не меняется, а анодный ток полностью расходуется на выделение кислорода. Какова должна быть скорость циркуляции электролита, чтобы вытекающий раствор содержал 45 г/л цинка? Какова концентрация H_2SO_4 в отходящем растворе? Катодный выход по току 90 %, зеркало раствора в ванне $2,7 \text{ м}^2$, скорость испарения воды $0,77 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

64. Предложите материалы, которые могут быть использованы в качестве катода при электроэкстракции цинка.

65. Определите годовые потери электроэнергии в медных шинопроводах электролизного цеха, работающего с токовой нагрузкой 16 кА, если их суммарная длина составляет 400 м. Проходная плотность тока в шинах $1,7 \text{ А}/\text{мм}^2$. Удельное сопротивление меди – $0,021 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$.

2.3. Электролиз в металлургии легких металлов

66. Почему алюминий и магний получают электролизом расплавленных солей, а не водных растворов?

67. Почему процесс электролиза алюминия ведется из криолито-глиноземных расплавов, а не реализован способ непосредственного электролиза глинозема?

68. Анализ электролита алюминиевой ванны дал следующие результаты (мас. %): 51,42 – F; 28,29 – Na, 3,29 – O, 17,0 – Al. Определите криолитовое отношение электролита.

69. Рассчитайте массы глинозема, фторида натрия и фторида алюминия, необходимые для приготовления 10 т электролита с криолитовым отношением 2,6 и 5 мас. % Al_2O_3 .

70. Почему в ходе работы алюминиевого электролизера криолитовое отношение должно поддерживаться в пределах 2,5 – 2,7?

71. Каковы причины изменения криолитового отношения в ходе работы алюминиевого электролизера?

72. Анализ электролита, находящегося в алюминиевом электролизере, показал, что криолитовое отношение равно 2,0, а концентрация глинозема составляет 3,0 мас. %. Какое количество соды необходимо ввести в электролизер для того, чтобы криолитовое отношение увеличилось до 2,5, если масса электролита в ванне 10 т?

73. Алюминиевый электролизер работал при следующих параметрах: $I = 160$ кА, $U = 4,4$ В, $\eta = 86$ %. После проведения модернизации эти параметры составили: $I = 162,5$ кА, $U = 4,35$ В, $\eta = 86,5$ %. Определите изменения суточной производительности электролизера и удельного расхода электроэнергии, произошедшие в результате модернизации.

74. Какие требования предъявляются к глинозему при электролитическом производстве алюминия?

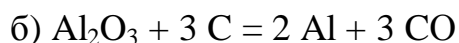
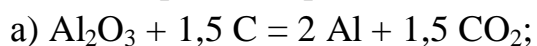
75. Оцените минимальную суточную потребность в глиноземе цеха электролиза алюминия с токовой нагрузкой 156 кА и средним цеховым выходом по току металла 84 %. Число электролизеров в цехе – 550.

76. Сколько электролизеров должно быть в цехе электролитического получения алюминия для обеспечения годовой производительности 100000 т металла, если выход по току 88 %, а машинное время работы электролизеров составляет 0,96?

77. Перечислите технологические операции, выполняемые в ходе обслуживания алюминиевого электролизера при нормальном режиме его работы.

78. Чем опасны горячий и холодный ход работы электролизера при получении алюминия?

79. Для насыщенного глиноземом криолитоглиноземного расплава определите напряжение разложения глинозема по следующим реакциям:



при температуре 1300 К.

80. Серия из 150 непрерывно работающих алюминиевых электролизеров нагрузкой 145 кА выдала за 30 сут работы 4700 т металла, содержащего 99,5 мас. % Al. Среднее напряжение на серии (с учетом периодических “анодных вспышек”) составило $V = 695$ В. Определите выход по току и удельный расход электроэнергии для полученного алюминия (в расчете на 100 %-ный металл).

81. С какой целью при электролизе алюминия в электролит вводят добавку фторида кальция?

82. Среднее рабочее напряжение на алюминиевом электролизере без учета анодных эффектов составляет 4,5 В. Продолжительность “анодной вспышки” 6 мин, частота – 1 раз в сутки. Катодный выход по току при электролизе – 88 %. Рассчитайте удельный расход электроэнергии при электролизе с учетом того, что во время анодного эффекта повышение напряжения относительно обычного составляет 30 В.

83. Рассчитайте на какую величину уменьшатся годовые затраты на оплату электроэнергии алюминиевого завода производительностью 200000 т металла в год, если продолжительность анодного эффекта на электролизере будет снижена с 6 до 3 мин при неизменной частоте один раз в сутки. Во время “вспышки” повышение напряжения относительно среднего рабочего напряжения составляет 32 В. Выход по току алюминия при электролизе 87 %. Цена 1 кВт·ч электроэнергии 20 у.е.

84. Перечислите достоинства и недостатки использования при электролизе алюминия предварительно обожженных анодов.

85. В алюминиевом электролизере с предварительно обожженными анодами нагрузкой 175 кА установлено 24 анода сечением 1450 x 700 мм и высотой 600 мм. Плотность анодов 1,6 г/см³. Продукты сгорания анода содержат 60 об. % CO₂ и 40 об. % CO. Рассчитайте удельный расход анодов на

1 т получаемого в ванне алюминия, если возврат огарков составляют 20 % от первоначальной массы анодов, а механическое разрушение анодов при работе равно 17 % от расхода анода на собственно электрохимический процесс. Выход по току принять равным 86 % как для катодного, так и для анодного процессов.

86. Чем определяется срок службы алюминиевого электролизера?

87. В чем причина того, что не удается реализовать процесс непосредственного восстановления глинозема углеродом?

88. При электролитическом рафинировании алюминия по трехслойному методу выход по току составляет 96 %, а напряжение на ванне 5,2 В. Определите удельные затраты электроэнергии на 1 т рафинированного алюминия.

89. Рассчитайте массы хлоридов натрия, калия и магния, необходимые для приготовления 1 т электролита состава $\text{KCl} : \text{NaCl}$ (3:1 мол.) – 12 мол. % MgCl_2 .

90. Определите плотность при температуре 700 °С электролитов следующего состава:

а) $\text{KCl} : \text{NaCl}$ (3:1 мол.) – 15 мас. % MgCl_2 ;

б) $\text{KCl} : \text{NaCl}$ (1:1 мол.) – 5 мас. % MgCl_2 ;

в) $\text{KCl} : \text{NaCl}$ (1:1 мол.) – 20 мас. % MgCl_2 ;

г) $\text{KCl} : \text{NaCl}$ (1:3 мол.) – 15 мас. % MgCl_2 .

Для расчета воспользуйтесь данными приложения 3.

91. Почему при электролизе магния концентрация MgCl_2 должна поддерживаться в определенных границах? К чему приведет выход величины концентрации из оптимального диапазона?

92. Магнийевый электролизер работает при силе тока 120 кА. Катодный выход по току магния 82 % (катодный процесс $\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}^0$), анодный выход по току хлора 85 % (анодный процесс $2\text{Cl} - 2e = \text{Cl}_2^0$). Рассчитайте суточную производительность электролизера по магнию и объем выделившегося за сутки хлора при 720 °С (плотность хлора при данной температуре 3,1 г/л).

93. Магнийевый электролизер нагрузкой 130 кА работает со средним выходом по току магния 78 % и напряжением на ванне 5,5 В. Рассчитайте удельный расход электроэнергии постоянного тока при электролизе и количество возвратного MgCl_2 , которое необходимо загрузить в электролизер в течение суток.

94. Перечислите преимущества и недостатки диафрагменных и бездиафрагменных электролизеров получения магния.

95. Рассчитайте напряжение разложения хлорида магния при температуре 810 °С.

96. Для расплава $\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$ при температуре 720 °С активность хлорида магния равна 0,11. Подсчитайте напряжение разложения MgCl_2 в этом расплаве, если для чистого хлорида магния при той же температуре эта величина равна 2,52 В.

97. Каким образом примеси, входящие в состав электролита магниевых электролизеров, влияют на показатели его работы?

98. Рассчитайте теоретический удельный расход электроэнергии при электролизе магния, если используемый электролит имеет следующий состав: $\text{KCl} : \text{NaCl}$ (3:1 мол.) – 15,6 мас. % MgCl_2 . Температура электролита 700 °С. Коэффициент активности хлорида магния в данном расплаве 0,001.

99. Среднее рабочее напряжение на магниевом электролизере – 5,2 В. Межэлектродное расстояние в ванне 7 см, а удельное сопротивление электролита 0,52 Ом·см. При этом величина проходной плотности тока в расплаве 0,45 А/см². Определите какую долю в общем напряжении на ванне составляет падение напряжения в электролите, если увеличение сопротивления электролита за счет газонаполнения – 6 %.

100. Определите величину падения напряжения в электролите магниевых электролизеров с межэлектродным расстоянием 7 см и плотностью тока в электролите 0,52 А/см². Используемый электролит имеет следующий состав: $\text{KCl} : \text{NaCl}$ (3:1 мол.) – 15,6 мас. % MgCl_2 . Температура электролита 700 °С. Увеличение сопротивления электролита за счет газонаполнения – 5 %.

101. Перечислите технологические операции, выполняемые при обслуживании магниевых электролизеров, питающегося по карналлитовой схеме.

102. Рассчитайте величину предельной диффузионной катодной плотности тока при электролитическом получении магния из электролита следующего состава: $\text{KCl} : \text{NaCl}$ (1:1 мол.) – 10 мас. % MgCl_2 при температуре 700 °С. Величина коэффициента диффузии ионов магния в данном расплаве $4,1 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Толщину диффузионного слоя принять равной $1,4 \cdot 10^{-2}$ см.

103. В чем преимущества поточной технологии электролитического получения магния?

104. Определите, какое количество отработанного электролита, содержащего 5 мас. % хлорида магния, должно удаляться из магниевых

электролизера перед введением в него расплава карналлита (KMgCl_3), если объем расплава в ванне – $9,0 \text{ м}^3$? После заливки карналлита электролит должен содержать 14 мас. % MgCl_2 . Плотность расплава принять равной $1,6 \text{ г/см}^3$ независимо от содержания хлорида магния.

105. Определите удельное электросопротивление при температуре 700°C электролитов следующего состава:

а) $\text{KCl} : \text{NaCl}$ (3:1 мол.) – 10 мас. % MgCl_2 ;

б) $\text{KCl} : \text{NaCl}$ (1:1 мол.) – 5 мас. % MgCl_2 ;

в) $\text{KCl} : \text{NaCl}$ (1:1 мол.) – 15 мас. % MgCl_2 .

Для расчета воспользуйтесь данными приложения 3.

О Т В Е Т Ы

Раздел 1

1. 52 мас. % CuFeS_2 . 2. CuFeS_2 – 1,44 мас. %, FeS_2 – 5,6 мас. %. 3. Состав (мас. %): FeS_2 – 80,27, Fe_7S_8 – 5,26, ZnS – 1,64, CuFeS_2 – 1,44. 4. Состав (мас. %): Cu_5FeS_4 – 29,94, ZnS – 1,64, Cu_2S – 21,96. 6. 1914 м^3 ; 28,1 % SO_2 , 71,6 % N_2 , 0,3 % CO_2 . 7. 50 %. 9. а) 310 кДж/моль; б) 347 кДж/моль; в) 305 кДж/моль; г) 266 кДж/моль; д) 266 кДж/моль; е) 311 кДж/моль. 10. 1583 кДж/кг. 12. а) Fe_3O_4 ; б) Cu_2O . 13. а) 0,385; б) $3,1 \cdot 10^{-5}$. 15. 531°C . 16. $K_p = 0,713$. 17. 1,56 об. % SO_3 . 18. а) 791 кДж/моль CH_4 ; б) 1428 кДж/моль C_2H_6 ; в) 1256 кДж/моль C_2H_2 ; г) 1323 кДж/моль C_2H_4 ; д) 2044 кДж/моль C_3H_8 . 19. $11,55 \text{ м}^3/\text{м}^3$ топлива, состав (об. %): O_2 – 1,8, N_2 – 72,5, CO_2 – 9,2, H_2O – 16,5. 20. а) 40656 кДж/кг; б) 28925 кДж/кг. 21. $1992 \text{ кДж}/\text{м}^3$. 22. 2028°C . 23. 1977°C . 24. 68123 кДж. 25. Увеличится в 9290 раз. 26. $4,58 \cdot 10^{-5}$. 27. 6,3 ч. 29. Состав (об. %): N_2 – 71,66, H_2O – 17,04, CO_2 – 8,78, O_2 – 1,73, SO_2 – 0,78. 31. 24378 т. 32. $1,1 \cdot 10^{-4}$ атм. 34. $15,22 \text{ м}^3$ на 100 кг шихты. 35. В 1,44 раза. 36. а) 935,2 кДж; б) 616,3 кДж; в) –1030,4 кДж. 38. а) –135,1 кДж; б) –81,4 кДж; в) 30,0 кДж. 40. 235,37 т. 41. Cu_2O . 42. 0,18 мас. %. 44. 10,6 атм. 45. 3 конвертора; 46. 13 мин. 47. Состав (об. %): N_2 – 79, SO_2 – 20, O_2 – 1; 2,34 ч. 48. 0,309 т. 50. а) 77,06 кДж; б) 46,47 кДж; в) 278,62 кДж. 52. $2094 \text{ кДж}/\text{м}^3$. 53. 2,3 ч. 55. а) 6264; б) 36,5; в) 3,6; г) 10408. 56. $2,7 \cdot 10^{-5}$ атм. 57. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} \leftarrow 2\text{Cu} + \text{CO}_2$. 59. 1,23 атм. 60. $[\text{Ni}]:[\text{Cu}] = 163$. 62. 0,94 мас. %. 63. $\text{CO}_2 : \text{CO} = 1495$. 65. 3169405 т. 66. Состав (мас. %): $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ – 18,98, CuFeS_2 – 17,32, $(\text{Co}, \text{Fe})\text{S}_2$ – 0,46, Fe_7S_8 – 41,64. 68. 1,25. 71. Состав (мас. %): Ni_3S_2 – 77,0, Cu_2S – 3,9, CoS – 1,4, Ni – 12,5, FeS – 4,7, прочие – 0,5. 72. 1448 м^3 . 73. 19,1 мас. % SO_2 . 75. а) $\Delta G^0 = 471,0 - 0,173 \cdot T$, кДж; б) $\Delta G^0 = -467,7 + 0,146 \cdot T$, кДж. 76. $1,5 \cdot 10^{-8}$. 78. а) 29,8 кДж; б) 30,4 кДж; в) 163,6 кДж; г) –101,9 кДж; д) –427,1 кДж; е) 164,5 кДж. 79. 20030. 80. а) 177°C ; б) 437°C . 82. 1,11 мас. %. 83. 212 кг/т. 84. $\Delta G^0 = 167,7 - 0,172 \cdot T$, кДж. 86. а) –189 кДж; б) –237 кДж; в) –142 кДж. 87. 530,6 кг. 88. а) 62 об. % H_2 , 38 об. % H_2O ; б) 94 об. % CO , 6 об. % CO_2 . 89. 2873°C . 91. а) –100,6 кДж; б) –123,5 кДж; в) –300,8 кДж; г) –377,6 кДж; д) –66,6 кДж. 92. 123385. 94. 82,3 кг/т. 97. $0,558 \text{ м}^3/\text{кг}$ при н.у. 98. а) 243,3 кДж; б) 106,6 кДж; в) 138,9 кДж; г) –26,8 кДж; д) –231,4 кДж. 99. а) $\Delta G^0 = 175,56 - 0,055 \cdot T$, кДж; б) $\Delta G^0 = -221,07 - 0,0545 \cdot T$, кДж; в) $\Delta G^0 = -52,17 - 0,2277 \cdot T$, кДж. 100. а) 0,15 об. %; б) 0,294 кг; в) $19044,6 \text{ м}^3$ при н.у.; г) $56,1 \text{ м}^3$ при н.у. 102. 88,4 об. % CO , 11,6 об. % CO_2 . 103. 1123 кДж. 105. 2369°C . 107. Mg . 108. Ca . 109. а) 414,3 кДж; б) 1136,3 кДж. 111. 8649 кДж/кг Ti . 112. 1496°C . 113. 1691 кг. 117. а) 700 кг Ni , 200 кг Cr , 100 кг Fe ; б) 850 кг Cu , 70 кг Sn , 50 кг Zn , 30 кг Pb ; в) 650 кг Cu , 340 кг Ni , 10 кг Fe . 119. 2022°C . 120. –154,3 кДж.

Раздел 2

1. а) 1,095 г/А·ч; б) 1,185 г/А·ч; в) 1,042 г/А·ч; г) 1,099 г/А·ч; д) 0,336 г/А·ч; е) 0,453 г/А·ч. 2. 1,098 г/А·ч. 4. H_2O – 3,3 кг, Cu – 11,5 кг, H_2SO_4 – 17,7 кг, O_2 – 2,03 м³. 5. $P = 101730$ т, $W = 362$ кВт·ч/т. 7. $\text{ВТ} = 94,6$ %, $W = 241$ кВт·ч/т. 8. 36,5 кг. 9. 620 ч. 11. 426,8 А·ч. 12. $\text{ВТ}_{\text{спл}} = 48,2$ %, $\text{ВТ}_{\text{Cu}} = 30,9$ %, $\text{ВТ}_{\text{Ni}} = 17,3$ %. 14. $\delta = 43$ мм. 16. $\Delta C_{\text{Cu}} = 237$ г/м³. 17. 29 ванн; 19. $m = 3,8$ кг, $\delta = 0,57$ мм. 20. 465 кг/т. 21. 36 катодов. 23. 3 ч. 24. 1618 электролизеров. 25. CuSO_4 – 62,5 г/л, H_2SO_4 – 175 г/л. 27. а) 12 сут; б) 36 сут. 28. 61 ч. 29. 9 ч. 31. $P = 82877$ т, $W = 2949$ кВт·ч/т. 32. 19 ч. 34. $m = 261$ кг, $\delta = 43$ мм. 36. $m = 30,45$ кг. 37. $W = 3135$ кВт·ч/т. 39. 54,3 г/л Ni. 40. $C_{\text{Ni}}^{\text{к}} = 69,4$ г/л, $C_{\text{Ni}}^{\text{а}} = 85,2$ г/л, $C_{\text{Fe}}^{\text{а}} = 0,61$ г/л, $C_{\text{Cu}}^{\text{а}} = 0,79$ г/л, $C_{\text{Co}}^{\text{а}} = 0,26$ г/л. 43. $\text{ВТ}_{\text{Ni}} = 96$ %. 46. 37 л/ч. 49. 0,06 мас. % Fe. 51. $\text{ВТ} = 84,6$ %, $m_{\text{Zn}} = 0,891$ г. 52. $m_{\text{Zn}} = 9,13$ кг, $\delta = 1,85$ мм. 54. $6,4 \cdot 10^{17}$ моль/л ZnSO_4 . 55. 2,003 В. 56. 0,18 м³/ч. 57. 644 электролизных ванны, $W = 3518$ кВт·ч/т. 59. 22,2 кг Zn/ч, 0,28 м³/ч. 60. 112,5 г/л H_2SO_4 . 62. H_2 – 0,745 л/ч, O_2 – 4,179 л/ч. 63. 0,23 м³/ч, 159 г/л H_2SO_4 . 65. 2001,5 МВт·ч. 68. $\text{КО} = 2,5$. 69. 0,5 т Al_2O_3 , 4,13 т AlF_3 , 5,37 т NaF . 72. 0,83 т Na_2CO_3 . 73. $\Delta P = 23,8$ кг/сутки, $\Delta W = -261$ кВт·ч/т. 75. 1094,5 т Al_2O_3 . 76. 505 электролизеров. 79. а) 1,153 В; б) 1,007 В. 80. $\text{ВТ} = 89$ %, $W = 15515$ кВт·ч/т. 82. $W = 15689$ кВт·ч/т. 83. 914965403 у.е. 85. 761 ч, 0,487 т/т Al. 88. 16189 кВт·ч/т. 89. 669 кг KCl, 175 кг NaCl, 156 кг MgCl_2 . 90. а) 1,564 г/см³; б) 1,575 г/см³; в) 1,580 г/см³; г) 1,593 г/см³. 92. $P = 1070$ кг, $V = 1,05$ м³. 93. $W = 15553$ кВт·ч/т, 4,33 т MgCl_2 . 95. 2,453 В. 96. 2,61 В. 98. 6400 кВт·ч/т. 99. 33,4 %. 100. 2,135 В. 102. 0,935 А/см². 104. 2,54 т. 105. а) 0,525 Ом·см; б) 0,454 Ом·см; в) 0,502 Ом·см.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Энтальпии, энтропии, температуры и тепловые эффекты фазовых переходов химических элементов и их соединений [7]

Элемент, соединение	Агрегатное состояние	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	$T_{\text{превр}}$, К	$L_{\text{превр}}$, кДж/моль	$T_{\text{пл}}$, К	$L_{\text{пл}}$, кДж/моль	$T_{\text{кип}}$, К	$L_{\text{кип}}$, кДж/моль
Al	к	0	28,32			933	10,711	2723	290,79
Al ₄ C ₃	к	207,27	88,95			2500			
AlCl ₃	к	705,63	109,29			466	35,35	454 _в	117,15
AlCl ₃	к	584,50	314,29						
AlF ₃	к	1510,42	66,53	728	0,56			1549 _в	272,38
Al ₂ O ₃	к	1673,60	51,04			2323	87,45		
C(графит)	к	0	5,74						
CH ₄	г	86,00	186,31						
C ₂ H ₂	г	-226,75	200,80						
C ₂ H ₄	г	-52,28	219,40						
C ₂ H ₆	г	84,67	229,49						
C ₃ H ₈	г	103,85							
CO	г	110,53	197,56						
CO ₂	г	393,51	213,68						
Ca	к	0	41,63	737	0,97	1123	8,54	1756	150,62
CaCl ₂	к	800,82	113,81			1055	28,45		
CaO	к	633,46	40,00			2888	71,96	3773	
CaCO ₃	к	1206,67	88,70						
Cl ₂	г	0	222,96						

Элемент, соединение	Агрегатное состояние	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	$T_{\text{превр}}$, К	$L_{\text{превр}}$, кДж/моль	$T_{\text{пл}}$, К	$L_{\text{пл}}$, кДж/моль	$T_{\text{кип}}$, К	$L_{\text{кип}}$, кДж/моль
Cu	к	0	33,35			1356	13,01	2843	306,7
Cu ₂ O	к	170,6	93,10			1515	64,23		
CuO	к	155,7	42,68			1395 _p	11,80		
Cu ₂ S	к	82,0	119,25	376 718	5,61 1,21	1403	10,88		
CuS	к	50,6	66,53						
CuFeS ₂	к	188,3	148,12			1273			
CuSO ₄	к	769,89	112,14			1078 _p			
Fe	к	0	27,16	1033 1185 1667	5,10 0,91 1,11	1809	13,81	3343	349,8
FeCl ₂	к	342,25	120,08			950	43,10	1347	125,52
FeCl ₃	к	400,41	134,72			588	36,86	605	30,33
FeCl ₃	г	148,53	287,48						
FeO	к	264,9	60,75			1650	30,96	2592	432,6
Fe ₂ O ₃	к	825,5	87,45	953	0,67	1735 _p			
Fe ₃ O ₄	к	1120,9	146,24	866	0	1867	138,08		
2FeO·SiO ₂	к	1476,5	145,18			1493	92,05		
FeS	к	100,4	60,29	411 598	2,38 0,50	1468	32,34		
FeS ₂	к	163,18	52,93						
FeSO ₄	к	922,62	107,53			944 _p			
FeTiO ₃	к	1236,4	104,18			1658	90,8		
H ₂	г	0	130,57						

Элемент, соединение	Агрегатное состояние	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	$T_{\text{превр}}$, К	$L_{\text{превр}}$, кДж/моль	$T_{\text{пл}}$, К	$L_{\text{пл}}$, кДж/моль	$T_{\text{кип}}$, К	$L_{\text{кип}}$, кДж/моль
HCl	г	92,31	186,77						
H ₂ O	ж	285,83	69,95					373	43,97
H ₂ O	г	241,81	188,72						
K	к	0	64,18			337	2,34	1030	79,08
KCl	к	436,56	82,55			1044	26,28	1710	155,39
Mg	к	0	32,51			923	8,49	1378	140,58
MgCl ₂	к	641,62	89,54			987	43,10	1710	136,82
MgO	к	601,24	27,40			3098	77,40		
N ₂	г	0	191,50						
Na	к	0	51,25			371	2,64	1155	107,53
NaCl	к	411,41	72,13			1074	28,16	1738	170,29
NaF	к	572,87	51,46			1269	33,47	2060	251,88
Ni	к	0	29,79	631	0,59	1728	18,67	3187	370,4
Ni ₃ C	к	-67,36	106,27						
NiO	к	239,5	38,08	525	0	2228	50,63		
Ni ₃ S ₂	к	202,1	133,89			1081	24,27		
NiS	к	84,9	52,93	669	-2,64	1283			
NiSO ₄	к	873,53	103,77			1113 _p			
O ₂	г	0	205,03						
Pb	к	0	64,81			601	4,824	2018	177,94
PbCl ₂	к	359,82	134,28			771	24,267	1227	126,77
PbO	к	219,29	66,11	762	0,42	1170	25,52	1808	228,03
PbS	к	100,42	91,21			1392	17,57	1553	229,28

Элемент, соединение	Агрегатное состояние	$-\Delta H^0_{298},$ кДж/моль	$S^0_{298},$ Дж/моль·К	$T_{\text{превр}},$ К	$L_{\text{превр}},$ кДж/моль	$T_{\text{пл}},$ К	$L_{\text{пл}},$ кДж/моль	$T_{\text{кип}},$ К	$L_{\text{кип}},$ кДж/моль
Si	к	0	18,83			1688	49,79	3522	85,00
SiCl ₄	ж	687,85	239,74					330	28,62
SiO ₂ (α-кварц)	к	910,94	41,84	846	0,63				
S (ромбич.)	к	0	31,92	368,5	0,40	392	1,25	718	10,46
S ₂	г	-127,39	228,03						
SO ₂	г	296,91	248,08						
SO ₃	г	395,87	256,70						
Ti	к	0	30,65	1155	4,18	1941	13,22	3591	
TiC	к	183,68	24,27			3290	83,68	4578	
TiCl ₄	ж	804,16	252,40					410	35,77
TiO	к	519,61	51,04	1264	3,43	2023	58,58	3934	383,25
TiO ₂	к	944,75	50,37			2143	66,94		
Ti ₂ O ₃	к	1520,84	78,79	473	0,92	2112	110,46		
Ti ₃ O ₅	к	2459,15	129,29	450	11,76	2173	138,07		
Zn	к	0	41,63			692,5	7,23	1180	115,31
ZnO	к	350,63	43,64			2248			
ZnS (сфалерит)	к	205,98	57,74			2048			

**Коэффициенты уравнения температурной зависимости теплоемкости
вида $C_p = a + b \cdot 10^{-3}T + d \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ Дж/(моль·К) [7]**

Элемент, соединение	Агрегатное состояние	a	b	d	Температурный интервал, К
Al	к	20,67	12,38		298 – 933
Al	ж	31,75			933 – 1650
Al ₄ C ₃	к	100,75	132,21		298 – 600
AlCl ₃	к	55,44	117,15		273 – 466
AlCl ₃	ж	130,54			466 – 500
AlCl ₃	г	82,84		–11,05	298 – 1800
Al ₂ O ₃	к	114,56	12,89	–34,31	298 – 2315 _п
С (графит)	к	17,15	4,27	–8,79	298 – 2300
CO	г	28,41	4,10	–0,46	298 – 2500
CO ₂	г	44,14	9,04	–8,53	298 – 3500
α – Ca	к	22,22	13,93		298 – 737 _ф
β – Ca	к	6,28	32,38	10,46	737 – 1123 _п
Ca	ж	30,12			1123 – 1756 _к
CaCO ₃	к	84,22	42,84	–13,98	298 – 1000
CaCl ₂	к	71,88	12,72	–2,51	298 – 1056 _п
CaCl ₂	ж	102,53			1056 – 1800
CaO	к	48,83	4,52	–6,53	298 – 2888 _п
CaO	ж	69,04			2888 – 4000
Cl ₂	г	36,90	0,25	–2,84	298 – 3000
Cu	к	22,64	6,28		298 – 1356 _п
Cu	ж	31,38			1356 – 2800
Cu ₂ O	к	62,34	23,85		298 – 1200
Cu ₂ O	ж	100,42			> 1509
CuO	к	38,79	20,08		298 – 1250
CuO	ж	92,05			
α – Cu ₂ S	к	81,59			298 – 376 _ф
β – Cu ₂ S	к	97,28			376 – 623
γ – Cu ₂ S	к	85,02			623 – 1400
CuS	к	44,35	11,05		273 – 1273
CuSO ₄	к	78,54	71,97		298 – 900
α – Fe	к	17,49	24,77		298 – 1033 _ф

Элемент, соединение	Агрегатное состояние	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	Температурный интервал, К
$\beta - \text{Fe}$	к	37,66			1033 – 1185 _ф
$\gamma - \text{Fe}$	к	7,70	19,50		1185 – 1667 _ф
$\delta - \text{Fe}$	к	43,93			1667 – 1809 _п
Fe	ж	40,88	1,67		1809 – 3000
FeCl_2	к	79,24	8,70	–4,89	298 – 950 _п
FeCl_2	ж	102,17			> 950
FeCl_3	к	123,68		–25,56	298 – 588 _п
FeCl_3	ж	133,89			588 – 605
FeO	к	51,80	6,78	–1,59	298 – 1200
FeO	ж	68,20			1650 _п – 3600
$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	к	98,29	77,83	–14,85	298 – 954 _ф
$\beta - \text{Fe}_2\text{O}_3$	к	150,63			954 – 1054 _ф
$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	к	132,64	7,36		1054 – 1735
$\alpha - \text{Fe}_3\text{O}_4$	к	91,55	201,68		298 – 866 _ф
$\beta - \text{Fe}_3\text{O}_4$	к	200,84			866 – 1867 _п
$\alpha - \text{FeS}$	к	21,72	110,46		298 – 411 _ф
$\beta - \text{FeS}$	к	72,81			411 – 598 _ф
$\gamma - \text{FeS}$	к	51,05	9,96		598 – 1468 _п
FeS	ж	71,13			1468 – 1500
FeS_2	к	74,81	5,52	–12,76	298 – 1000
FeTiO_3	к	116,61	18,24	–20,04	298 – 1658 _п
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	к	148,99	39,16	–28,03	298 – 1493 _п
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	ж	240,58			1493 – 1724
H_2	г	27,28	3,26	0,50	298 – 3000
HCl	г	26,53	4,60	1,09	298 – 2000
H_2O	ж	75,44			273 – 373
H_2O	г	30,00	10,71	0,33	298 – 2500
Mg	к	22,30	10,25	–0,43	298 – 923 _п
Mg	ж	33,89			923 – 1130
Mg	г	20,79			298 – 2000
MgCl_2	к	79,08	5,94	–8,62	298 – 987 _п
MgCl_2	ж	92,47			987 – 1500
MgO	к	57,38			298 – 3098 _п
Na	к	20,92	22,43		298 – 371 _п

Элемент, соединение	Агрегатное состояние	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	Температурный интервал, К
Na	ж	37,45	–19,15		371 – 1100
Na	ж	24,60	4,23		> 1100
Na	г	20,79			298 – 2000
NaCl	к	45,94	16,23		298 – 1074
NaCl	ж	66,94			1074 – 1700
NaCl	г	37,28	0,84	–1,67	298 – 2000
α – Ni	к	32,64	1,97	–5,59	298 – 631 _ф
β – Ni	к	29,71	4,18	–9,33	631 – 1728 _п
Ni	ж	38,91			1728 – 2200
α – NiO	к	–20,88	157,24	16,28	298 – 525 _ф
β – NiO	к	58,08			525 – 565 _ф
γ – NiO	к	46,78	8,45		565 – 1800
NiO	ж	59,83			
NiS	к	38,70	53,56		298 – 600
NiSO ₄	к	125,94	41,51		298 – 1200
O ₂	г	29,96	4,18	1,67	298 – 3000
Pb	к	23,56	9,75		298 – 601
Pb	ж	32,49	–3,10		601 – 2018
Pb	г	19,37	1,76	0,75	298 – 2000
PbCl ₂	к	66,78	33,47		298 – 771
PbCl ₂	ж	104,18			771 – 1227
PbO	к	44,35	16,74		298 – 762
PbO	к	46,36	11,34	–3,56	762 – 1170
PbO	ж	65,00			1170 – 1789
PbS	к	45,10	11,38		298 – 1281
S (ромбич.)	к	14,98	26,11		298 – 368,5
S	к	14,90	29,12		368,5 – 392
S	ж	22,59	23,01		392 – 718
S	г	22,01	–0,42	1,51	298 – 2400
S ₂	г	35,73	1,17	–3,30	298 – 2000
SO ₂	г	43,43	10,63	–5,94	298 – 1800
SO ₃	г	57,32	26,86	–13,05	298 – 1200
α – Ti	к	22,09	10,04		298 – 1155
β – Ti	к	18,16	9,21		1155 – 1941

Элемент, соединение	Агрегатное состояние	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	Температурный интервал, К
Ti	ж	35,56			1941 – 3558
TiC	к	49,50	3,35	–14,98	298 – 3290
TiC	ж	62,76			3290 – 4500
TiCl ₄	ж	145,60			298 – 410
TiCl ₄	г	106,48	1,00	–9,87	298 – 2000
α – TiO	к	44,22	15,06	–7,78	298 – 1264 _ф
β – TiO	к	49,58	12,55		1264 – 2023 _п
TiO	ж	66,94			> 2023
TiO	г	35,06	1,09	–3,64	298 – 4000
TiO ₂ (рутил)	к	75,19	1,17	–18,20	298 – 1800
TiO ₂	ж	87,86			> 2143
α – Ti ₂ O ₃	к	73,22	274,05		298 – 473 _ф
β – Ti ₂ O ₃	к	145,10	5,44	–42,68	473 – 2112 _п
Ti ₂ O ₃	ж	156,9			2112 – 3300
α – Ti ₃ O ₅	к	148,41	86,11		298 – 450 _ф
β – Ti ₃ O ₅	к	174,05	33,47		450 – 2173 _п
Ti ₃ O ₅	ж	234,30			> 2173
Zn	к	22,38	10,04		298 – 692,5 _п
Zn	ж	31,38			692,5 – 1180
Zn	г	20,79			298 – 1200
ZnO	к	49,00	5,10	–9,12	298 – 1600
ZnS (сфалерит)	к	50,88	5,19	–5,69	298 – 1200

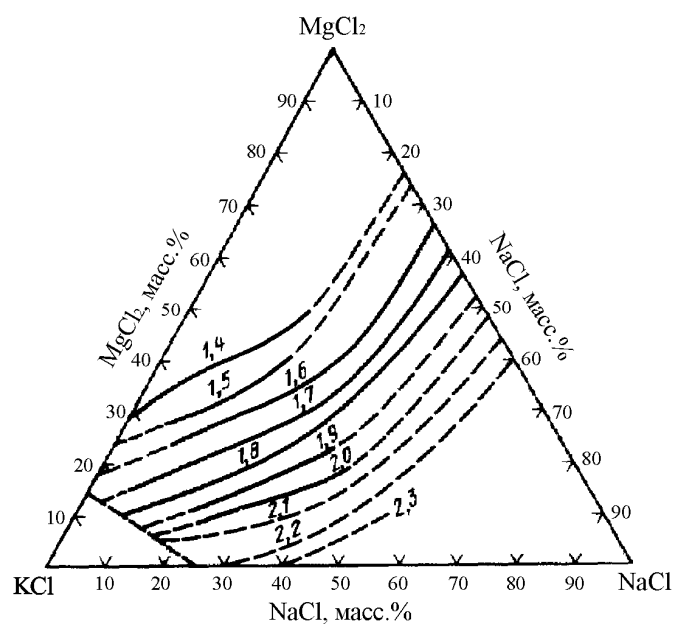


Рис.1. Изотермы электропроводимости расплавов системы KCl – NaCl – MgCl₂ при 700 °C, Ом⁻¹·см⁻¹ [9].

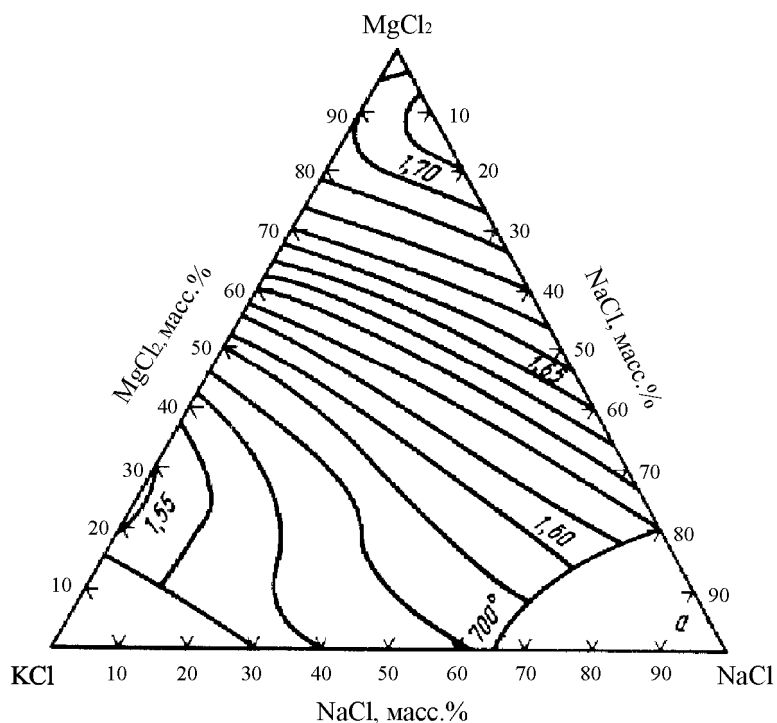


Рис.2. Изотермы плотности расплавов системы KCl – NaCl – MgCl₂ при 700 °C, г/см³ [9].

Список литературы

1. *Борисоглебский Ю.В., Ветюков М.М.* Металлургия цветных металлов: Учеб. пособие / ЛПИ. Л., 1986. 90 с.
2. Технологические расчеты в металлургии тяжелых цветных металлов / Н.В. Гудима, Ю.А. Карасев, Б.Б. Кистяковский и др. М.: Металлургия, 1977. 255 с.
3. *Агеенков В.Г., Михин Я.Я.* Металлургические расчеты / ГНТИ. М., 1962. 207 с.
4. Физическая химия: Сборник задач и упражнений / А.Г. Морачевский, Б.В. Патров, И.Б. Сладков, Е.А. Майорова СПб.:Изд-во СПбГТУ, 1997. 80 с.
5. *Флеров В.Н.* Сборник задач по прикладной электрохимии. М.: Высш. шк., 1987. 319 с.
6. Топливо, огнеупоры и металлургические печи / А.А. Вагин, В.А. Кривандин, И.А. Прибытков, Н.И. Перлов. М.: Металлургия, 1978. 432 с.
7. *Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С.* Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.
8. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термехимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
9. *Лебедев О.А.* Производство магния электролизом. М.: Металлургия, 1988. 286 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. Пирометаллургия	3
2. Электролиз в металлургии цветных металлов	17
2.1. Теоретические основы	17
2.2. Электролиз в металлургии тяжелых металлов	19
2.3. Электролиз в металлургии легких металлов	27
Ответы	32
Приложения	34
Список литературы	43

