

10247
В. И. СМЕРНОВ

ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ
ПЛАВКА



Собр. на им. В. Г. Белого
Академии наук БССР

ПОДАЧЕНО

1936

ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
СВЕРДЛОВСК—МОСКВА

В. И. СМЕРНОВ

Д Е П

ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ ПЛАВКА

2005



1 9 3 6

ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

СВЕРДЛОВСК — МОСКВА

ИЗДАНИЕ ИМ. Н. Г. БУД-
ДЕНКО

Характеристика отражательной плавки

Термин „отражательная плавка“ впервые получил применение в США как сокращенное название процесса плавки медных руд и концентратов в пламенных (отражательных) печах и как противопоставление термину „шахтная плавка“. В настоящее время оба термина прочно вошли в технический лексикон и широко применяются в нашей отечественной литературе.

В простейшем представлении отражательная плавка рисуется в следующем виде: имеется пламенная (отражательная) печь длинной (внутри рабочего пространства) в среднем от 30 до 32 м; шириной 6—8 м и высотой от пода до свода 2,5—3 м. Печь выложена из высокосортного динасового кирпича, имеет нефтяное (мазутное) или пылеугольное отопление (в США в настоящее время широко применяется отопление отражательных печей натуральным газом); в полость рабочего пространства печи через боковые отверстия в своде загружается мелкий шихтовый материал, образующий на поверхности ванны или непосредственно на лежади шихтовые скопления; при боковой загрузке эти скопления шихты заполняют откосы печи и предохраняют кладку стенок от быстрого разгорания и шлакования; шихта плавится, жидкие продукты плавки стекают в ванну и разделяются в последней по удельному весу на шлак и штейн.

Механизм отражательной плавки резко отличается от механизма шахтной плавки. В шахтной печи загружаемая на колошнике шихта при своем опускании непрерывно пронизывается восходящими газами и таким образом, проходя всю высоту печи, подвергается тем или иным химическим воздействиям при последовательно возрастающих температурах. Диапазон этих температур определяется температурой фокуса 1400—1450° и температурой газов, покидающих шихту на колошнике, т. е. 200—600°. Благодаря длительному и совершенному контакту шихты с печными газами, в шахтной печи получают довольно значительный

коэффициент использования тепла, порядка 60%, и меньшие потери тепла в обработанных газах в сравнении с отражательной плавкой.

В отражательной печи топливо сжигается отдельно от шихты, и продукты горения — газы — свободно проходят через рабочее пространство, контактируя с тремя поверхностями: сводом, боковыми стенками печи и поверхностью, или зеркалом, жидкой ванны. Загружаемая в печь шихта здесь сразу попадает в область высоких температур порядка 1300—1450° и практически плавится на месте своего отложения при незначительном опускании ее по высоте печи при подплавлении шихтовой кучи. Печные газы в отражательной печи не пронизывают шихты, а омывают ее только с поверхности, так что в непосредственном контакте с топочными газами находится только часть шихты. Поэтому условия отдачи тепла печными газами шихте здесь несравнимо менее совершенны, чем в шахтной печи. Следует все же отметить, что худшие условия теплоотдачи газами в отражательной печи компенсируются в известной степени теплотой, отражаемой раскаленным сводом и стенками печи. Использование отраженного тепла и послужило поводом для названий: „отражательная печь“ и „отражательная“ плавка. Сама по себе шихта является плохим проводником тепла; для ее быстрого расплавления требуется, чтобы температура газов в печи была значительно выше температуры плавления шлака. Это требование вызывается тем обстоятельством, что скорость теплопередачи от газа к шихте прямо пропорциональна разности температур газов и шихты.

Иное положение в шахтной печи. Здесь температура в зоне плавления в основном определяется составом шлака и температурой его плавления. В шахтной печи не может быть значительной разницы между температурами газов и плавления шлаков, ибо образовавшийся жидкий шлак тотчас же уходит из зоны плавления, и его место занимает уже нагретый противоточными газами и подготовленный к плавлению новый шихтовый материал.

Имеется существенное различие в процессах шахтной и отражательной плавки и в химическом действии печных газов. В шахтной плавке (в любой ее разновидности) основными взаимодействиями, определяющими химизм процесса, являются реакции между газовой фазой и твердыми или жидкими веществами (материалами и продуктами плавки). В отражательной плавке нейтральные или слабокислотные газы печного пространства, омывающие шихту только с поверхности, выполняют главным образом, механическую функцию передатчиков тепла; химизм процесса здесь в основном сводится к взаимодействию между твердыми и жидкими веществами, а также к химическим превращениям, обязанным исключительно высоким температурам, господствующим в полости рабочего пространства.

В шахтной печи плавление идет в приборе, имеющем металлические (кессонированные) стенки, охлаждаемые водой и не поддающиеся быстрой коррозии жидкими продуктами плавки. Стенки отражательной печи обычно выкладываются из динаса (в редких случаях они футеруются на уровне ванны магнезитом) и сравни-

тельно быстро могут быть ошлакованы основной шихтой. Поэтому требуется постоянная заправка стенок печи кислыми флюсами; помимо этого, сама шихта должна содержать повышенное количество кремнезема, чтобы свести до минимума ошлакование стенок. Другими словами, отражательная плавка ведется, как правило, на более кислые шлаки в сравнении, например, с шахтной пиритной или полупиритной плавкой. Работа отражательной печи на основные шлаки имеет следствием кратковременную службу стенок печи и допускается только в отдельных случаях.

Как было указано, отражательная печь имеет нейтральную или слабоокислительную атмосферу, только в специальных случаях в рабочем пространстве печи создают восстановительную (восстановительная плавка) или сильноокислительную (обжигово-реакционная плавка) атмосферу. Обычная для отражательной плавки нейтральная или слабоокислительная атмосфера рабочего пространства является результатом очень небольшого избытка воздуха, искусственно вдуваемого в печь или засасываемого извне естественной тягой. Такая атмосфера создается для того, чтобы получить в печи наиболее высокую температуру, а тем самым повысить в печи так называемый „температурный напор“ и ускорить плавление шихты. Вообще максимально возможная проплавка шихты, в единицу времени есть основная функция работы отражательной печи, и ей подчинены все прочие условия плавки. Специальные виды плавки, само собой, представляют исключение из этого положения.

При желании, в отражательной печи довольно легко создать резко выраженную окислительную атмосферу; проще всего она достигается усилением тяги, способствующим поступлению в печь большого количества избытка воздуха; однако одновременно с этим температура в печи понижается, и скорость плавления, а следовательно, и производительность печи падает. Только в одном отношении окислительная атмосфера отражательной печи является желательной — это в части возможного повышения десульфуризации при плавке. Все же уменьшение производительности печи обычно всегда перекрывает это преимущество окислительной атмосферы, и металлург из экономических соображений отказывается от него в пользу нейтральной атмосферы и более форсированного ведения плавки.

В отличие от шахтной печи, перерабатывающей кусковую руду или вообще окускованный материал (агломерат, брикеты и т. п.), отражательная печь требует мелкой шихты. Развитие отражательной плавки за последние десятилетия объясняется главным образом широким применением обогащения медных руд, которое дает очень мелкий продукт — концентрат, пригодный только для этого вида плавки. Непригодность отражательной печи для переработки кусковых материалов вытекает из того, что шихта в отражательной печи остается практически без движения и может быстро реагировать и плавиться лишь при наличии хорошего контакта ее отдельных ингредиентов; этому условию хорошо удовлетворяет только очень мелкая и тщательно

перемешанная шихта. Обычно в отражательную печь поступает огарок от обжига смеси флотационных концентратов (60—80% крупностью минус 200 меш) с хорошо измельченными (не крупнее 5—6 мм) флюсами и оборотными материалами. Таким образом, обжиговая печь выполняет функции не только собственно обжига и подогрева шихты, но и ее смесителя. Хорошее перемешивание составных частей шихты настолько существенно для плавки, что его применяют и на тех заводах, где нет потребности в обжиге руды или концентрата. Операция перемешивания шихты производится в специальных смесителях барабанного типа; иногда применяют обычные обжиговые печи при слабом их нагревании с целью одновременной подсушки материала.

При загрузке в отражательную печь неизбежно происходит некоторое всплывание мелкой шихты. Всплывание шихты является весьма нежелательным по следующим причинам:

- 1) увеличивается унос пыли с отходящими газами и понижается извлечение меди при плавке;

- 2) всплывшая основная шихта садится на свод, постепенно шлакуется и значительно сокращает срок его службы;

- 3) часть всплывшей шихты осаждается на поверхность ванны и повышает потери меди в шлаках.

В связи с этим в современной отражательной плавке применяется ряд специальных мер к более спокойной загрузке шихты в печь и максимальному уменьшению ее распыления.

В зависимости от химического и минералогического состава проплавляемых материалов процесс плавки в отражательных печах имеет различный характер. Из разновидностей отражательной плавки наиболее распространенной является так называемая „реакционная плавка“. Название „реакционная плавка“ известно со времени применения старого английского способа отражательной плавки и произошло оно от реакций взаимодействия окислов меди с сульфидами. В настоящее время это название применяют к тем видам плавки, где вообще имеют место взаимодействия сульфидов с окислами. Отличительная особенность современной реакционной плавки — одновременное присутствие в шихте сульфидов и окислов железа и меди. В реакционную плавку обычно поступает обожженный сульфидный материал (руда или концентрат), более редко — смесь сырых сульфидной и окисленной руд (или концентратов). При плавке такой шихты в нейтральной или слабоокислительной атмосфере отражательной печи окисление и десульфуризация в основном идут за счет так называемого „твердого кислорода“, т. е. кислорода, присутствующего в самой шихте в форме различных окислов.

Другая характерная особенность реакционной плавки — высокая производительность печи и сравнительно низкий расход топлива. Эта особенность является следствием загрузки в печь горячей, обожженной и хорошо перемешанной шихты, а также небольшого избытка воздуха, обеспечивающего наиболее высокую температуру горения топлива, а следовательно, и наиболее высокую температуру печи.

Ингредиенты шихты и их индивидуальное поведение при высоких температурах

Шихта, поступающая в отражательную плавку, представляет собой достаточно разнообразный материал и имеет в своем составе следующие ингредиенты:

- 1) сульфиды: Cu_2S , FeS , FeS_2 , CuFeS_2 , ZnS и вообще MeS ;
- 2) окислы и ферриты: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO (Cu_2O), ZnO , MeO Fe_2O_3 (где $\text{Me} = \text{Zn}$, Cu , Ca и т. д.), MnO_2 , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 и т. д.;
- 3) сульфаты: CuSO_4 , ZnSO_4 , PbSO_4 , BaSO_4 , CaSO_4 и т. д.;
- 4) карбонаты: CaCO_3 , MgCO_3 , BaCO_3 и т. д.;
- 5) силикаты: в общем виде $x\text{MeO} \cdot y\text{SiO}_2$, главным образом кальциевые, магниевые, алюминиевые и другие силикаты, попадающие в шихту в форме породообразующих минералов.

В незначительных количествах в шихте могут присутствовать также арсенаты, антимонаты, арсениды, антимониды и прочие соединения.

Наибольший удельный вес в шихте и наибольшее влияние на характер процесса плавки имеют ингредиенты 1-й 2-й групп. Обычно эти ингредиенты составляют до 90% и выше по весу всей шихты и в основном определяют химизм плавки.

Ингредиенты 3-й группы могут присутствовать в шихте в незначительных количествах, так как в большинстве случаев на медеплавильных заводах применяется сильный предварительный обжиг шихты при 750—800° и выше, т. е. при таких температурах, при которых большая часть сульфатов тяжелых металлов разлагается с выделением окислов этих металлов.

Карбонаты и силикаты поступают в печь главным образом с флюсами и заправочными материалами; силикаты также в оборотных материалах (конверторных шлаках, корках и т. п.). Содержание этих соединений в шихте незначительно и нехарактерно для процесса плавки.

Относительное содержание главных составных частей шихты (сульфидов, окислов, ферритов) зависит от первоначального состава руды или концентрата, от температуры и продолжительности обжига, от метода обжига, величины зерна и прочих факторов.

В продуктах обжига (в „огарке“) сильножелезистых сульфидных руд и концентратов с невысоким содержанием меди превалируют соединения железа — FeS (FeS_2), Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Соотношение между сульфидами железа и окислами в огарке определяется степенью обжига; соотношение между окисью железа и магнетитом — воздушным режимом обжиговой печи, температурой, продолжительностью обжига, условиями перегибания шихты на подах, и т. д.

Сульфиды железа при обжиге, в сравнении с сульфидами других металлов, в частности с сульфидами меди, подвергаются предпочтительному окислению и оказывают восстанавливающее действие на окислы этих металлов. Поэтому характер соединений меди и их удельное (относительное) количество в продук-

тах обжига зависят в значительной степени от концентрации сульфидов железа в подвергающейся обжигу шихте и степени самого обжига. Чем больше в исходной шихте сульфидов железа и меньше сульфидов меди, тем меньше будет присутствовать в огарке, при одинаковых условиях обжига (температура, продолжительность и пр.), окиси меди и относительно большее количество сульфидов меди. В общем можно считать, что относительный процент меди в огарке в форме окиси зависит от степени обжига, от относительных концентраций сульфидов железа и меди в шихте обжиговой печи и от скорости окисления этих сульфидов. Так как обжиг медных сульфидов протекает менее интенсивно, чем сульфидов железа, окисленные соединения меди в больших количествах, при одинаковых условиях обжига, могут присутствовать в огарках богатых медью. При обжиге сильно-железистых сульфидных концентратов и руд огарок обычно содержит небольшое количество окиси меди. Поэтому при расчете шихты из такого огарка для отражательной плавки часто для упрощения расчета принимают всю медь в форме полусернистой меди.

Присутствие свободного кремнезема в шихте отражательной плавки зависит от характера проплавляемых материалов, т. е. от степени их предварительного обжига и количества содержащихся в них окислов железа, а также от состава шлака, на который ведется плавка. Чем больше обожжен материал и чем больше он содержит окислов железа, тем больший требуется процент кремнезема в шихте для получения одного и того же шлака. Обычно содержание SiO_2 в шихте отражательной печи составляет от 10 до 25%, нередко повышаясь до 30% и выше.

Во многих случаях в шихту отражательной печи вводится известняк для понижения температуры плавления и удельного веса шлака. В сравнении с другими основаниями, известь, как одно из наиболее сильных оснований, подвергается предпочтительному ошлакованию за счет SiO_2 и, следовательно, не может присутствовать в шлаке в свободном состоянии. Старые отражательные печи, как правило, работали на шлаки с довольно высоким содержанием извести—8—10%, а иногда и выше.

Специальные исследования на заводе Норанда в Канаде (плавка обожженных сульфидных концентратов) показали, что при получении шлаков с повышенным содержанием извести, абсолютные потери меди не только не уменьшаются, но могут даже возрастать, так как количество шлаков при введении известняка в шихту значительно увеличивается.

В связи с этим американские заводы, перерабатывающие сульфидные руды и концентраты, в настоящее время вводят в состав шихты небольшой процент известняка и получают шлаки с содержанием 4—5% CaO ; некоторые же предприятия совершенно отказались от добавки известняка в шихту и получают шлаки с содержанием 1,5—2% CaO за счет наличия этого основания в руде или концентрате в форме породообразующих минералов. Таким образом, богатые известью шлаки мало свойственны современной реакционной плавке, но, с другой стороны,

они характерны для других разновидностей отражательной плавки, например для переработки в отражательных печах окисленных руд или руд самородной меди.

Помимо твердой шихты, в отражательную печь сливается еще жидкий конверторный шлак с целью его обезмеживания. Роль конверторного шлака в отражательной плавке и поведение его составляющих будут рассмотрены особо.

Многочисленные соединения, присутствующие в шихте отражательной печи, при плавке подвергаются воздействиям двойного рода: во-первых, воздействиям высоких температур, которые могут иметь следствием индивидуальные химические превращения отдельных соединений; и во-вторых, при повышающихся температурах — взаимным химическим воздействиям, которые приводят к образованию новых химических соединений.

Как было указано выше, основные химические превращения и взаимодействия в реакционной плавке происходят в твердой и (в меньшей степени) жидкой фазах. Химическое действие газовой фазы в этом виде плавки может иметь лишь побочное, нехарактерное значение.

Чтобы лучше уяснить химизм процесса, следует прежде всего рассмотреть индивидуальное поведение при высоких температурах в нейтральной атмосфере отдельных соединений шихты, поступающей в печь для плавки.

Соединения железа

1) *Сульфиды железа*. Из сульфидных соединений железа наиболее распространен в природе серный или железный колчедан.

Серный колчедан встречается в двух модификациях — в форме пирита и в форме марказита.

Пирит кристаллизуется в правильной системе, образуя куб, икосаэдр, пентагональный додекаэдр и комбинированные формы из трех перечисленных видов. Минерал имеет желтовато- или зеленовато-серый цвет с металлическим блеском, удельный вес его — от 4,83 до 5,2.

Марказит, тоже соответствующий формуле двусернистого железа — FeS_2 , менее распространен, чем пирит; кристаллизуется в ромбической системе, окрашен светлее пирита, имеет удельный вес 4,65—4,88. Марказит легко выветривается на воздухе и сравнительно скоро превращается в купорос.

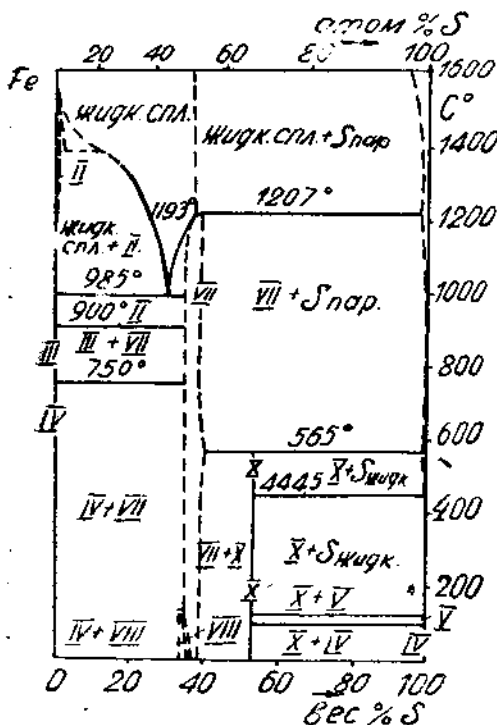
Лукьянов (1)¹ так характеризует местонахождение пирита и марказита: „Пирит встречается в породах как вулканического, так и осадочного происхождения. Марказит встречается в осадочных породах, очень часто — в битуминозных сланцах и каменноугольных напластованиях“.

Следующий природный сульфид железа — магнитный колчедан или пирротин — Fe_7S_8 — имеет удельный вес 4,5—4,7 и содер-

¹ Цифры в скобках, стоящие после фамилий, указывают литературные источники, приведенные в разделе „Литература“ (в конце книги).

жание серы — 39,5% против 53,42% в пирите и марказите. Наконец, в природе встречаются комплексные сульфиды — медный (2CuFeS_2) и мышьяковый (FeAs_2S) колчеданы.

Среди чистых железных сульфидов имеются только два определенных химических соединения — FeS и FeS_2 , что подтверждается диаграммой Гюртлера (фиг. 1), которая показывает состояние системы $\text{Fe} - \text{S}$ при различных концентрациях железа и серы.



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Fe} - \text{S}$ (по Гюртлеру).

что у железа существуют только два сульфида — FeS и FeS_2 , а сплавы с промежуточным содержанием серы представляют твердые растворы. Несколько позднее (в 1917 г.) к тем же выводам пришли Аллин и Ломбард (2).

В результате определений упругости диссоциации пирита и промежуточных сплавов они получили следующие значения упругостей паров серы от диссоциации;

при 575°	0,75 мм	при 655°	168 мм
„ 595°	3,5 „	„ 665°	251 „
„ 610°	13,5 „	„ 672°	343 „
„ 625°	36,3 „	„ 680°	518 „
„ 635°	61,0 „		

Работы д'Ора и Редера (1930 г.) показывают более высокие значения упругостей диссоциации. Термодинамические расчеты некоторых авторов, произведенные с учетом приведенных

данных исследований, дают возможность сделать вывод, что в реакции разложения пирита принимают участие несколько молекул этого соединения и что газовая фаза состоит из паров серы, в молекулах более сложных, чем S_2 .

Сернистое железо — FeS — до температуры плавления (1171°) является весьма устойчивым соединением и практически не подвергающимся диссоциации.

По данным проф. А. А. Байкова (3), упругость диссоциации для FeS , при температурах ниже точки его плавления, выражается в следующих цифрах:

при 1000°	0,03 мм рт. ст.
„ 1050°	0,30 „ „ „
„ 1100°	1,08 „ „ „

Еллинек, Дейбель и Заковский (4) исследовали восстановление сульфидов водородом и на основании полученных результатов подсчитали упругость паров S_2 над сульфидами и в частности над сернистым железом. Подсчет дал следующие значения ватмосферах:

при 730°	$10^{-9,15}$
„ 910°	$10^{-7,09}$
„ 1100°	$10^{-4,51}$

С повышением температуры упругость диссоциации сернистого железа возрастает, и это соединение частично начинает распадаться с выделением металлического железа. В частности Карпентер и Хейвард объяснили наличие металлической меди в штейнах частичной диссоциацией FeS при высоких температурах и действием металлического железа на сульфид меди. Нужно все же отметить, что в условиях температур заводских процессов, например в условиях отражательной плавки, упругость диссоциации сернистого железа остается слишком незначительной величиной, чтобы это разложение получило практически заметное значение.

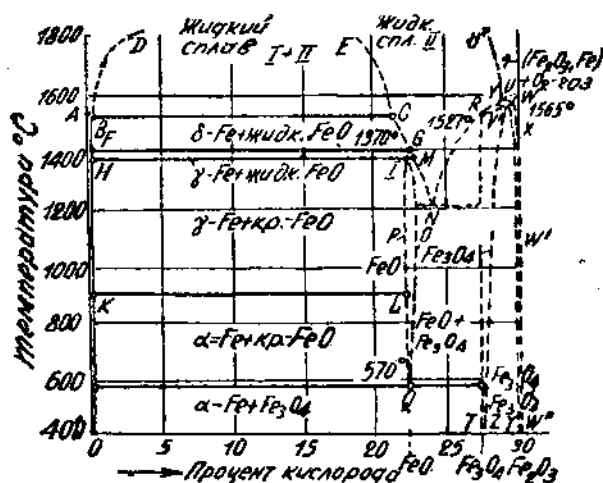
При нагревании сульфидов железа в окислительной атмосфере воздуха происходит непосредственное окисление FeS_2 , а также и образующегося от его разложения FeS до Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Реакции окисления сульфидов железа до окиси железа и магнетита характерны для процесса обжига, но не для отражательной плавки. При обычной реакционной плавке (например при плавке сульфидных концентратов с добавкой конверторного шлака) в условиях нейтральной или слабоокислительной атмосферы, окисление сульфидов железа газовой фазой незначительно и особого практического значения не имеет. По крайней мере опыт завода Маями (5) показывает, что при плавке сырых концентратов с конверторным шлаком десульфуризация процесса составляет около 85% свободно-атомной серы, содержащейся в шихте. На Красноуральском медеплавильном заводе из общей

величины десульфуризации, при плавке сырых концентратов, не менее 80% приходилось на свободно-диссоциирующую серу. Остальное удаление серы в процессе шло, очевидно, за счет реакции взаимодействия сульфидов и окислов при сливе конверторного шлака. Таким образом, исключение серы при такой плавке за счет непосредственного окисления сульфидов избыточным воздухом определяется единицами, а может быть, и долями единицы процента. Без больших допущений это небольшое количество окисляющей серы в расчетах может быть не принято во внимание, тем более, что в действительных условиях плавки частично возможно неполное разложение высших сульфидов, вследствие чего оставшаяся сера будет компенсировать ее окисление.

2) Окислы железа. Железо с кислородом дает три химических соединения:

- а) окись железа — Fe_2O_3 (30,06% O);
- б) закись-окись железа — $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeOFe}_2\text{O}_3$ (27, 64% O);
- в) закись железа — FeO (22,28% O).

Раньше предполагали (Кольмейер, Кауфман, Хаузер и др.), что существует несколько химических соединений между FeO и Fe_2O_3 , но эти предположения в дальнейшем не нашли подтверждения: ни в одном исследовании предполагаемые соединения не были получены в кристаллическом состоянии.



Фиг.2. Диаграмма состояния системы Fe — O (по Бенедиксу и Лефквисту).

Гильперт еще в 1913 г. считал, что среди ферроферритов преобладают твердые растворы FeO в Fe_2O_3 . В 1916 г. Сошман и Гостеттер создали теорию, отрицающую существование химических соединений FeO с Fe_2O_3 (помимо Fe_3O_4) и утверждающую образование при диссоциации Fe_2O_3 — непрерывного ряда твердых растворов Fe_3O_4 в Fe_2O_3 . По результатам

дальнейших работ данные о способности обоих окислов к образованию твердых растворов расходятся, но большинство исследований указывает лишь на незначительную способность образования твердых растворов. В частности последние работы Руера и Накамото, Симона и Шмидта выяснили, что „закись окись железа“ при 1150° растворяет лишь около 2% окиси железа, а окись железа растворяет только следы закиси-окиси железа“.

В вообще в системе Fe—O до настоящего времени остается еще много неясных точек. Наиболее вероятной формой диаграммы „концентрация—температура“ этой системы считается диаграмма, недавно (1927 г.), составленная Бенедиксом и Лефквистом (6). Эти авторы при построении диаграммы (фиг. 2) использовали большую часть произведенных работ по исследованию систем:



Из диаграммы видно, что между областями закиси и закисно-окиси железа имеется эвтектика с температурой плавления 1200°. Наличие этой эвтектики было обнаружено еще Викоффом и Криттенденом (1925 г.), а позднее более точно было определено Бомом (1928 г.).

Растворимость „свободного“ кислорода и жидком железе весьма ограничена. Еще больше ограничена растворимость кислорода в твердом железе; по диаграмме Бенедикса и Лефквиста, 0,03% O являются пределом поглотительной способности в интервале температур твердого железа; по более же поздним исследованиям Шенка и Генглера, в чистое железо может диффундировать до 0,2% O. При большем содержании кислород присутствует в сплаве уже в форме закиси железа—FeO, а по Шенку и Генглеру—в форме твердого раствора FeO и Fe₃O₄, так называемого вюстита.

Диаграмма показывает также достаточно ограниченную взаимную растворимость окислов железа в твердом состоянии, что подтверждено отмеченными выше работами.

Несколько иной характер имеет неполная диаграмма системы Fe—O (фиг. 3), построенная Шенком и Генглером в 1931 г. для области металл—закись-окись железа. Эта диаграмма дает более широкие границы *J—Q—U* поля XII, внутри которого образуются твердые растворы FeO и Fe₃O₄ (вюстит), а также более широкую область твердых растворов металла и кислорода (до 0,2% O при температурах выше 900°).

Обе диаграммы отчетливо показывают неустойчивость низшего окисла железа—закиси железа—при температурах ниже точки ее плавления. О разложении закиси железа Шенк (7) говорит следующее:

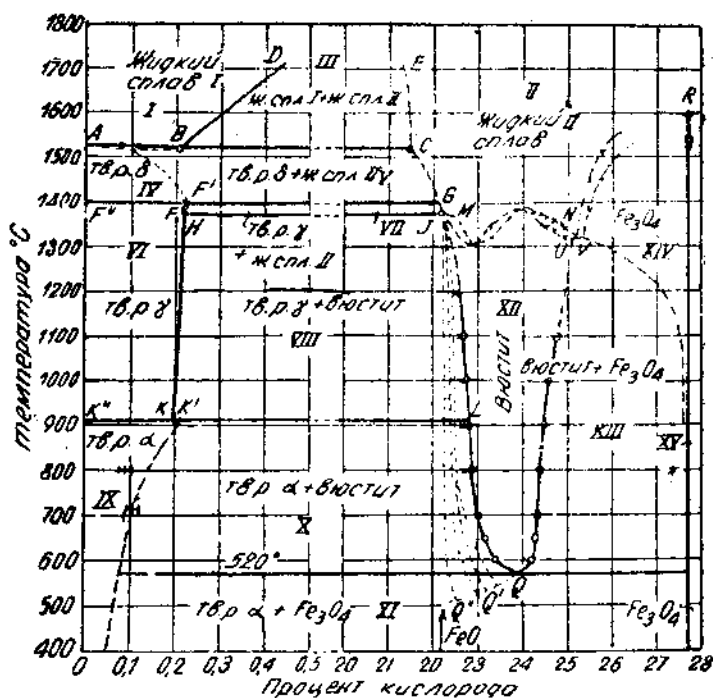
„Вдоль кривой *J—Q* закись железа, как составная часть вюститной фазы, распадается с выделением насыщенного твердого раствора железа, согласно уравнению:



этот процесс при температурах ниже 570° ведет к полному разложению вюстита на Fe₃O₄ и насыщенный твердый раствор кислорода в α -железе.

Так как кривая *J—Q* с понижением температуры все более отдалается от концентрации кислорода, соответствующей закиси железа, то получение этого окисла в чистом виде является невозможным и при температурах выше 570°. Однако данные Шенка и его сотрудников оправдывают предположение, что ход кривой *J—Q* может испытать метастабильное перемещение в сторону

меньшей концентрации кислорода, как это, например, для наглядности изображено линиями $J-Q'$, $J-Q''$ (см. фиг. 3). Вследствие этого закись железа следовало бы рассматривать как конечное звено ряда метастабильных твердых растворов, которые иногда могут быть получены при очень осторожном восстановлении высших окислов железа. При высоких температурах пограничная кривая $J-Q$ достигает концентрации чистой закиси железа, которая, по совпадающим данным Розенхайна, Триттона и Гансона, Обергоффера и Греблера, а также по данным Шенка и Генглера, плавится при температуре в 1370° (неконгруэнтная точка



Фиг. 3. Диаграмма состояния системы Fe — O (по Шенку и Генглеру).

плавления). Посредством закалки такой закиси железа, устойчивой непосредственно ниже точки плавления, можно получить это вещество в чистом виде, даже при комнатной температуре, в качестве метастабильной фазы⁴.

Неустойчивость закиси железа известна из элементарных курсов химии. Например, Смит в своем курсе неорганической химии отмечает, что закись железа на воздухе самопроизвольно загорается, переходя в высшие окислы.

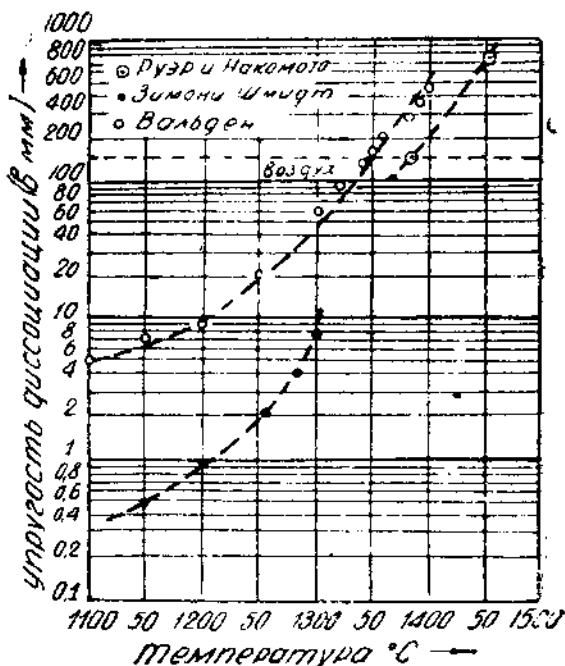
При высоких температурах в нейтральной атмосфере закись железа — весьма прочное соединение. По Шталю и Юптнеру, температура полной диссоциации закиси железа на металл и кислород находится выше 2200° . Проф. И. А. Соколов (8) дает сле-

дующие, приближенные значения давления кислорода диссоциирующей закиси железа, вычисленные по формуле Нернста:

при 600°	$P_{O_2} = 5,1 \cdot 10^{-42}$	атм
„ 800°	$P_{O_2} = 9,1 \cdot 10^{-30}$	„
„ 1000°	$P_{O_2} = 2,0 \cdot 10^{-22}$	„
„ 1200°	$P_{O_2} = 1,6 \cdot 10^{-19}$	„
„ 1400°	$P_{O_2} = 5,9 \cdot 10^{-14}$	„
„ 1600°	$P_{O_2} = 2,8 \cdot 10^{-11}$	„
„ 1800°	$P_{O_2} = 3,3 \cdot 10^{-9}$	„
„ 2000°	$P_{O_2} = 1,6 \cdot 10^{-7}$	„

В условиях отражательной плавки при температурах 1250—1450° упругость диссоциации закиси железа, как видно из вышеприведенных данных, представляет ничтожную величину. Поэтому в нейтральной атмосфере печи это соединение остается неизменным, но, будучи весьма активным основанием, оно дает с свободной кремнекислотой силикаты закиси железа, которые представляют основную составляющую шлаков медной плавки.

Высший окисел железа — окись железа (Fe_2O_3) — вполне устойчив при низких температурах, но при высоких температурах проявляет способность к отщеплению кислорода. Определение температуры плавления этого соединения весьма затруднено, так как для перевода его в жидкое состояние без разложения требуются довольно значительные давления кислорода. По данным Гильперта и Кольмейера, окись железа плавится при температуре около 1565°, эта точка и принята в диаграмме Бенедикса и Лефквиста.



Фиг. 4. Диаграмма упругости диссоциации Fe_2O_3

Целый ряд исследований (Вальдена, Симона и Шмидта, Кольмейера, Руэра, Накамото и др.) показал, что упругость кислорода в окиси железа в интервалах температур 1350—1380° достигает 0,2 атм, т. е. выше парциального давления кислорода воздуха, а при 1455° — 1 атм. Графически результаты отдельных исследований по измерению упругости диссоциации

ации окиси железа при различных температурах показаны на фиг. 4. Таким образом, окись железа, еще до достижения точки плавления, разлагается с выделением кислорода по уравнению:



Поскольку отражательная плавка ведется при температурах выше 1250° , то в процессе плавки под влиянием высоких температур может происходить заметное разложение окиси железа.

Следует заметить, что в характеристике отдельных соединений шихты отражательной плавки имеется в виду их индивидуальное поведение при температурах процесса. При совместном присутствии в шихте ряда соединений и хорошем их контакте между собою, поведение отдельных соединений при плавке зависит не только от температуры, но и от влияния контактирующих веществ.

В частности в условиях отражательной плавки, еще в период подогрева шихты, т. е. до достижения температур заметной диссоциации Fe_2O_3 , значительная часть этого соединения будет восстановлена сернистым железом или ошлакована металлическими окислами, т. е. в форме силикатов или ферритов переведена в шлак. Вопрос о влиянии сернистого железа, кремнезема и окиси кальция на поведение окиси железа при плавке будет рассмотрен в дальнейшем.

В отличие от окиси железа, магнетит при высоких температурах весьма устойчив и, будучи изолированным от контакта с сульфидами и кремнекислотой, плавится при температуре $1527-1538^\circ$ без каких-либо изменений. По подсчетам Шталя и Юпнера (9), температура диссоциации чистого магнетита так же, как и чистой закиси железа, находится выше 2200° .

Соединения меди

1) *Сульфиды меди.* Медь с серой дает два химических соединения: полусернистую медь Cu_2S (соединение одновалентной меди) и сернистую медь CuS (соединение двухвалентной меди).

Система $\text{Cu}-\text{S}$ исследовалась неоднократно. Наиболее изученной в настоящее время является частная система $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}$, диаграмма плавкости которой, по работе Гейна и Бауэра, представлена на фиг. 5. Как видно из диаграммы, для этой системы характерно расслаивание при температуре 1102° в интервале $10-90\%$ Cu_2S ; с повышением температуры интервал расслаивания суживается.

Для частной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuS}$, известны работы Жукова и Уразова, которыми выявлено существование ограниченной области твердых растворов CuS и Cu_2S с максимальным содержанием $1,12\%$ S в виде CuS .

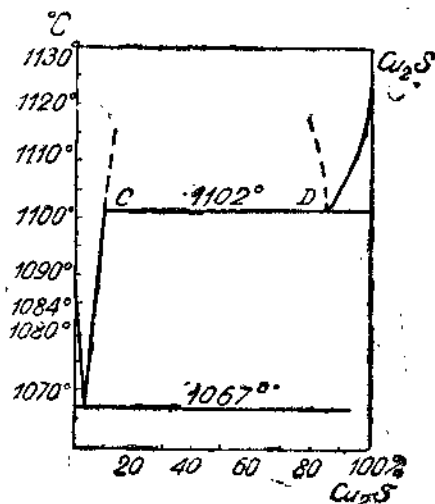
Температура плавления полусернистой меди Cu_2S , по данным различных исследований, находится в пределах $1125-1135^\circ$; по работе Гейна и Бауэра— 1127° . Это соединение является единственным устойчивым сульфидом меди при высоких температурах и в нейтральной атмосфере при обычном давлении плавится

без значительного изменения состава. [Вычисления Емлинска и Ваковского (10) дали следующие значения упругости диссоциации Cu_2S :

при 835° ($1108,2^\circ\text{K}$). . . $P_{\text{S}_2} = 0,0,145^{\text{атм}}$ ($\lg P = -7,84$)
 „ 910° ($1183,2^\circ\text{K}$). . . $P_{\text{S}_2} = 0,0,119$ „ ($\lg P = -7,16$)

При дальнейшем повышении температуры упругость диссоциации полусернистой меди, хотя и возрастает, но в пределах температур отражательной плавки оно (возрастание) характеризуется весьма незначительной величиной. Поэтому без больших допущений можно считать, что Cu_2S переходит в неизменном виде в штейн.

Высший сульфид меди CuS и комплексный сульфид меди и железа 2CuFeS_2 при нагревании разлагаются с выделением элементарной серы. Упругость диссоциации сернистой меди определяли Аллин и Ломбард, Прейнер и Шупп, Бильц и Юц и ряд других авторов. Резкое расхождение данных разных авторов объясняется изменением молекулярного строения газовой фазы. Пары серы состоят из молекул различного состава: S_8 ; S_6 ; S_2) и влиянием неучитываемых условий взаимодействия веществ в конденсированной фазе (образование насыщенного или ненасыщенного твердого раствора CuS в Cu_2S). Суммарное давление паров серы, по результатам различных исследований, приводится в табл. 1 (11).



Фиг. 5. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}$ (по Гейну и Бауэру).

Таблица 1

Температура		Давление паров серы P (в мм)	Температура		Давление паров серы P (в мм)
в $^\circ\text{C}$	в $^\circ\text{K}$		в $^\circ\text{C}$	в $^\circ\text{K}$	
393,3	666,5	0,6	474,0	747,2	190—210
399,9	673,1	1,5	474,9	748,1	250
409,9	683,1	2,7	474,9	748,1	170
421,4	694,5	5,3	479,9	753,1	313
433,3	706,8	11,2	483,7	756,9	295
447,3	720,5	29,0	483,9	758,1	393
459,9	733,2	80—90	489,9	763,1	510
467,2	740,4	110	502,2	775,4	595

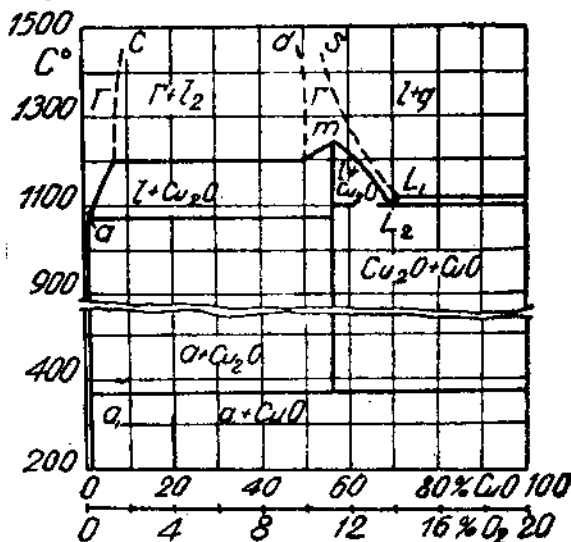
Последние исследования Бильца и Юца дают возможность сделать вывод, что более высокие значения упругости диссоциации из данных различных авторов, являются наиболее достоверными.

Во всяком случае, выше температуры 600° сернистая медь, как самостоятельная фаза, не существует. Поэтому при отражательной плавке это соединение разлагается с выделением элементарной серы и образованием более устойчивой полусернистой меди Cu_2S .

Аналогичное поведение при нагревании проявляет комплексный сульфид меди и железа — халькопирит 2CuFeS_2 .

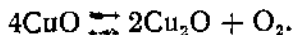
2) *Оксиды меди.* Известны два оксида меди — закись меди Cu_2O и окись меди CuO .

Система $\text{Cu}—\text{O}$ исследовалась неоднократно. Новейший вид диаграмм состояния этой системы по Фогелю и Похеру показан на фиг. 6. Общий вид диаграммы несколько напоминает диаграмму



Фиг. 6. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}—\text{O}$ (по Фогелю и Похеру).

видно, что Cu_2O устойчива лишь при температурах выше 370° , при более низких температурах Cu_2O разлагается с выделением твердого раствора и CuO . Обратные свойства показывает окись меди; это соединение устойчиво только при температурах ниже $1020—1060^\circ$. С достижением этих температур происходит диссоциация окиси меди по уравнению:



В результатах отдельных исследований упругости диссоциации окиси меди имеются небольшие расхождения. По одним данным, упругость диссоциации не зависит от относительных количеств CuO и Cu_2O , что говорит об отсутствии твердых растворов этих окислов (в диаграмме Фогеля и Похера также нет признаков существования областей таких твердых растворов). По данным других авторов, упругость диссоциации для чистой окиси меди выше, чем для смеси CuO и Cu_2O , что указывает на образование твердых растворов CuO и Cu_2O .

В частности, по исследованиям Веллера и Фосса, упругость кислорода в системе чистой CuO и в системе $50\% \text{ CuO} + 50\% \text{ Cu}_2\text{O}$, в зависимости от температуры, изменяется следующим образом (табл. 2):

Таблица 2

Температура		Упругость кислорода (в мм рт. ст.)	
в °C	в °K	Система чистой CuO	Система $50\% \text{ CuO} + 50\% \text{ Cu}_2\text{O}$
960	1233,2	50	31
1010	1283,2	142	—
1030	1303,2	212	108
1060	1333,2	380	164

Табл. 2 показывает, что при температурах выше $1010-1050^\circ$ давление кислорода достигает величины, равной парциальному давлению кислорода воздуха. Поэтому в этих пределах должно происходить окончательное разложение CuO , т. е. при высоких температурах может присутствовать только Cu_2O .

По последним данным, температура плавления закиси меди составляет 1235° . Непосредственные измерения диссоциации закиси меди ниже температуры ее плавления, произведенные Робертсом и Смитом, дали следующие результаты (табл. 3):

Таблица 3

Температура		Упругость диссоциации закиси меди	
в °C	в °K	в мм рт. ст.	в атм
1119,2	1392,3	0,028	0,04368
1150,4	1423,5	0,035	0,04460
1184,6	1457,7	0,041	0,04540

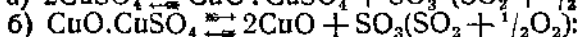
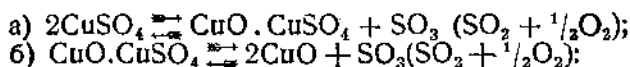
Для жидкой закиси меди, по измерениям Следа и Ферроу, суммарная упругость пара составляет:

при 1205°	4 мм
„ 1240°	10 „
„ 1260°	12 „
„ 1324°	25 „

Давление паров меди при этих температурах — меньше 1 мм. Приведенные данные показывают, что при высоких температурах закись меди является вполне устойчивым соединением, и при

отсутствии восстановителей остается неизменной. В условиях отражательной плавки и при наличии сульфидов меди и железа окислы меди еще в процессе нагревания шихты легко восстанавливаются до металлической меди или сульфурятся в Cu_2S .

3) *Сульфат меди.* Огарок, поступающий в отражательную плавку, может содержать некоторое количество меди в форме сульфата. Сульфат меди CuSO_4 при нагревании претерпевает следующие изменения:



По измерениям Рейндерса и Гудриана, были получены следующие значения упругости диссоциации CuSO_4 и $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ (табл. 4 и 5).

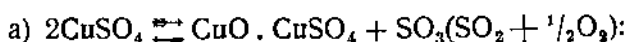


Таблица 4

Температура		Упругость газовой фазы $P_{(\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)}$ (в мм)
в °C	в °K	
680	953,2	34
710	983,2	76
740	1013,2	169
760	1033,2	287
780	1053,2	442



Таблица 5

Температура		Упругость газовой фазы $P_{(\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)}$ (в мм)
в °C	в °K	
740	1013,2	61
760	1033,2	84
780	1053,2	144
800	1073,2	224
810	1083,2	284
812	1085,2	354

В условиях отражательной плавки сульфат меди полностью распадается на CuO и $\text{SO}_3 (\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$.

Соединения цинка

Соединения цинка совершенно не характерны для шихты отражательной печи, так как обычно они присутствуют в довольно незначительных количествах, а во многих случаях отсутствуют совершенно. Исключение представляют предприятия Флин-Флон (в Канаде), Юнайтед Верде (США) и наши уральские медеплавильные заводы. На всех этих заводах отражательные печи перерабатывают концентраты и руды с значительным содержанием цинка. Особенно велико содержание цинка в шихте отражательной печи Калатинского завода. В связи с этим представляется необходимым хотя бы кратко остановиться и на характеристике поведения соединений этого металла при высоких температурах.

В шихте отражательной плавки могут присутствовать следующие соединения цинка: сульфид ZnS , окись ZnO , ферриты окиси цинка $ZnO \cdot Fe_2O_3$, сульфат $ZnSO_4$. Все они нежелательны для процесса плавки; особенно же нежелательной составляющей шихты нужно считать сульфид цинка.

Сульфид цинка — весьма трудноплавкое соединение. Химически чистый сернистый цинк удалось расплавить Тиде и Шлееде только при температурах от 1800 до 1900° при давлении в $100-150$ атм в атмосфере азота. При значительно более низких температурах сернистый цинк летит. Заметная летучесть цинка, по одним данным, проявляется при температуре 1200° , по другим — только при 1350° . Вследствие легкой летучести Zn и S и трудноплавкости ZnS диаграмма плавкости системы $Zn-S$ не получена.

Как химическое соединение — ZnS весьма устойчив. Упругость диссоциации этого соединения ниже 1000° представляет ничтожную величину, которая не может быть непосредственно измерена. По косвенным вычислениям Еллинека и Заковского, при 730° :

$$P_{(s_2)} < 0,0_{10} 159 \text{ атм} = 0,0_7 121 \text{ мм.}$$

При высоких температурах ZnS разлагается металлическим железом, смесью окислов железа с углем, частично окисью железа, но в условиях отражательной плавки большая часть этого соединения остается неизменной. В присутствии ZnS продукты плавки становятся вязкими, плохо расслаиваются и с большими затруднениями выпускаются из печи. В некоторых случаях сульфид цинка образует в ванне печи промежуточный вязкий продукт, который всплывает на поверхность нормального штейна и при его выпуске быстро засоряет выпускное отверстие.

Распределение ZnS в продуктах плавки — штейне и шлаке — зависит от состава этих продуктов. При обычных условиях до $40-50\%$ ZnS переходит в штейн, другая часть его запутывается или растворяется в шлаке. Растворимость ZnS в шлаках увеличивается с понижением их кислотности.

Окись цинка ZnO присутствует в огарке, полученном при сильном продолжительном обжиге медных руд и концентратов, содержащих сульфид цинка ZnS .

ZnO — неплавкое соединение (по исследованиям Бунтига, температура плавления ZnO — 1973° (12); при температуре около

1300° ZnO частично летит; более заметная его летучесть наблюдается при 1400° и выше. Исследования Файзера в 1929 г. дали следующие значения упругости пара ZnO (табл. 6):

Таблица 6

Упругость (в мм)	Температура	
	в °C	в °K
1,5 (1,2)	1300	1573,2
3,0 (3,1)	1400	1673,2
10,4	1500	1773,2

Упругость диссоциации окиси цинка ничтожна. Вычисления Штала, по приближенной формуле Нернста, дали:

при 227° C, или 500° K . . . $P = 1,333 \cdot 10^{-67} \text{ атм}$

" 1227 " " 1500 " . . . $P = 3,620 \cdot 10^{-17} \text{ "}$

" 1727 " " 2000 " . . . $P = 9,489 \cdot 10^{-7} \text{ "}$

В условиях температур отражательной плавки окись цинка, таким образом, является вполне устойчивым соединением. Как слабое основание, она дает силикат 2 ZnOSiO_2 (температура плавления 1450°), который свободно разлагается более сильными основаниями, в частности CaO, с выделением свободной ZnO.

ZnO растворяется в шлаке до предела ее растворимости; остальная часть ZnO механически замешивается в виде твердых частиц и обуславливает плохую текучесть и вязкость шлака.

Из этого следует, что шлак, в который переходит ZnO, сам, по себе не должен быть густым и вязким, т. е. он должен содержать меньше SiO_2 . Точно так же шлак не должен содержать много CaO, ибо это основание выделяет ZnO из ее силикатов в свободном виде. ZnO лучше всего усваивается жидкими сильножелезистыми шлаками.

На ряду с свободной окисью цинка, в шихте отражательной плавки (вернее в огарке от обжига) может быть феррит окиси цинка.

Из феррито во окиси цинка наибольшее значение имеет метаферрит $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Кроме этого соединения, предполагается существование более основных ферритов— $2\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $4\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. По некоторым данным, основные ферриты представляют собой растворы ZnO в $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Впервые феррит окиси цинка был получен Эбельменом и Гордженом путем нагревания смеси ZnO и Fe_2O_3 в форме бриллиантово-черных октаэдрических кристаллов, более твердых, чем полевой шпат, слегка магнитных и имеющих удельный вес 5,13.

В природе феррит окиси цинка встречается как минерал франклинит. При обжиге сульфидной железистой цинковой руды

он образуется при сравнительно низких температурах (650°), при чем количественное его образование возрастает по мере повышения температуры и более тесного контакта Fe и Zn или, вернее при более тонком проращении сульфидов железа и цинка, а также при большей продолжительности времени обжига.

По исследованиям Шварца и Краускопфа, окись железа и окись цинка соединяются в феррит при 650°. В присутствии CaO этот феррит разлагается при температуре 850°. В отношении влияния кремнекислоты на образование ферритов окиси цинка — Зитц (13) приводит следующие взаимодействия:

а) $ZnO + Fe_2O_3 + SiO_2 \rightarrow ZnO \cdot Fe_2O_3 + SiO_2$ — выше 650° в атмосфере воздуха;

б) $ZnO \cdot Fe_2O_3 + SiO_2 \rightarrow ZnO \cdot FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2 + nO_2$ при температуре выше 1250° в атмосфере азота и выше 1380° в атмосфере воздуха.

Эти условия взаимодействий указывают на достаточную прочность соединения и в известной степени объясняют тот факт, что в процессе плавки часть феррита окиси цинка остается неизменной и, как таковая, переходит в шлак.

Точных, проверенных данных относительно восстановимости феррита окиси цинка не имеется, но известно, что это соединение уже при 535° восстанавливается за счет сернистого ангидрида с образованием закиси железа и цинкового сульфата.

Незначительная часть цинка в огарке, поступающем в плавку, может присутствовать в форме сульфата $ZnSO_4$. При плавке сульфат цинка полностью диссоциирует на ZnO , SO_2 и O_2 . Разложение сернокислого цинка в печи происходит еще во время нагревания шихты в интервалах температур 700—850°. Вычислениями найдены следующие парциальные давления SO_2 , O_2 и SO_3 над диссоциирующим $ZnSO_4$ (табл. 7).

Таблица 6

Температура		Общее давление (в атм)	Парциальное давление (в атм)		
в °C	в °K		P_{O_2}	P_{SO_2}	P_{SO_3}
700	973,2	0,01236	0,023724	0,027448	0,02119
750	1023,2	0,08017	0,02344	0,04688	0,02985
800	1073,2	0,24950	0,07211	0,14422	0,0332
850	1123,2	0,59020	0,1718	0,3436	0,0748

Соединения свинца

Соединения свинца в шихте отражательной плавки встречаются очень редко (заводы Туэли и Гарфильд в США, в СССР — Танаалыково-Баймакский завод, когда там работала регенеративная отражательная печь) и при том в очень незначительных количествах. Возможные формы соединений этого металла в шихте — сульфид, окись и сульфат.

1) *Сульфид свинца* (PbS) плавится при температурах 1120—1130°; летит значительно ниже температуры плавления; например, по Бильцу возгонка PbS уже начинается при 950°. В условиях отражательной плавки, вследствие образования легкоплавких эвтектик PbS с сульфидами Fe и Cu , летучесть этого соединения незначительна.

2) *Оксид свинца* (PbO) — также весьма летучее соединение; летучесть его замечается уже при 800° (температура плавления PbO — 883°) и энергично идет при 950°. Незначительные примеси SiO_2 , Al_2O_3 и др. значительно понижают летучесть этого соединения. Будучи сильным основанием, PbO дает силикаты, которые образуются и плавятся значительно ниже точки его плавления. Точно так же PbO дает весьма плавкие соединения с окислами почти всех металлов. Поэтому при плавке большая часть PbO переходит в шлак; однако значительная часть ее, несомненно, летит и одновременно способствует потерям других металлов.

3) *Сернокислый свинец* (PbSO_4) относится к ряду наиболее стойких сульфатов. Он начинает диссоциировать только лишь при 800°, при чем окончательное его разложение идет при температурах, близких к точке плавления, т. е. в пределах температур 1000—1100°. В присутствии SiO_2 или Fe_2O_3 разложение PbSO_4 идет значительно быстрее и сопровождается ошлакованием образующегося от разложения PbO . Некоторая часть окиси свинца при разложении сульфата летит.

Соединения никеля

Во всех известных сульфидных никелевых месторождениях, наряду с никелем, присутствует медь (Канадские и Норильское месторождения, Монча-Тундра). Опыты селективной флотации таких руд не дали до сего времени положительных экономических результатов. Поэтому в отражательную плавку поступает или обожженная медно-никелевая руда или обожженный коллективный медно-никелевый концентрат.

Из сульфидных минералов никеля, встречающихся в природе, следует отметить миллерит (NiS) и ряд комплексных сульфидов: пентландит (FeNi_3S_4), полидимит (Ni_3FeS_6) и т. д. Природный сульфид никеля (NiS) при нагревании легко распадается с образованием нового химического соединения — Ni_3S_2 и выделением элементарной серы.

Ni_3S_2 плавится без разложения при 787°, и с сульфидами меди и железа дает медно-никелевые и никелевые штейны.

По исследованиям Борнемана, помимо Ni_3S_2 , существует еще второе химическое соединение — Ni_8S_6 с температурой плавления около 800°. При нагревании выше области его существования — Ni_8S_6 легко переходит в Ni_3S_2 .

При обжиге медно-никелевых руд и концентратов часть сульфидов никеля окисляется до закиси никеля NiO .

Закись Ni — NiO — единственный устойчивый при высоких температурах окисел. Вычисление по формуле Нернста давления кислорода диссоциирующей закиси никеля дает следующие значения (14):

при 1000° $P_{O_2} = 8,4 \cdot 10^{-20} \text{ атм}$
 „ 1200° $P_{O_2} = 2,6 \cdot 10^{-15} \text{ „}$
 „ 1400° $P_{O_2} = 4,4 \cdot 10^{-12} \text{ „}$

При отражательной плавке закись никеля реагирует с сернистым железом, образуя Ni_3S_2 , который сплавляется с прочими сульфидами и переходит в штейн.

Флюсы и породообразующие минералы

В флюсах и породообразующих минералах заключаются свободные окислы (SiO_2 , MnO и т. п.), карбонаты ($CaCO_3$, $MgCO_3$ и т. п.), силикаты, гигроскопическая и конституционная влага и т. д. При нагревании, под действием высоких температур происходит выделение влаги и разложение карбонатов; природные силикаты, как устойчивые соединения, остаются неизменными и после расплавления переходят в шлак. При температурах плавки свободный кремнезем связывает основания, имеющиеся в шихте и образовавшиеся в процессе, и таким образом является важнейшим флюсующим веществом.

Особо следует рассмотреть поведение при высоких температурах соединений марганца. В окисленной медной руде и в специальном марганцевом флюсе, который вводится в шихту при недостатке железа, могут присутствовать: Mn_2O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO .

Наиболее устойчивой при высоких температурах является закись марганца (MnO).

Высшие окислы марганца при нагревании легко разлагаются с выделением кислорода и поэтому в процессе плавки играют роль окислителей; при их значительном присутствии в шихте выход штейна уменьшается (15). Некоторая часть марганца в виде MnS переходит в штейн.

Закись марганца (MnO) является сравнительно сильным основанием, напоминающим MgO , и в шлаках медной плавки вполне может замещать FeO . При таком замещении, как показали исследования Гофмана, происходит некоторое повышение температуры образования шлака, но не настолько значительно, чтобы вызвать какие-либо особенные затруднения при плавке.

Химические взаимодействия в процессе реакционной отражательной плавки

Выше было рассмотрено индивидуальное поведение отдельных составляющих шихты под действием высоких температур, независимо от их взаимного влияния. В действительности, отдельные составляющие шихты тесно соприкасаются между собой и в условиях отражательной плавки, как было указано ранее, находятся одновременно под действием высоких температур и под взаимным химическим воздействием. В результате этого в отражательной печи происходит целый ряд химических взаимодействий между составляющими шихты, который завершается получением конечных продуктов плавки (шлак, штейн, газы).

Разбор многообразных и сложных химических взаимодействий в процессе отражательной плавки первоначально требует рассмотрения ряда отдельных частных систем, представляющих основные процессы плавки. Путем постепенного рассмотрения отдельных систем можно подойти к анализу всех основных химических взаимодействий при отражательной плавке в их совокупности.

1. Система $\text{CuO}(\text{Cu}_2\text{O})-\text{Cu}_2\text{S}$

Простейший случай реакционной отражательной плавки представляет плавка смеси сырого и обожженного белого мата на черновую медь в так называемом „прямом“ процессе старого английского способа. Проф. Гофман (16) так характеризует прямой процесс: „Это модификация обжига-плавки, при которой дробленый белый мат, необожженный и обожженный „намертво“, смешивается в правильной пропорции (обычно 1:2), установленной опытной плавкой в тигле, и плавится в отражательной печи“. Плавка ведется с присадкой SiO_2 для ошлакования небольшого количества железа, присутствующего в белом металле. Игнорируя небольшое количество железа, шихту отражательной печи в этой плавке можно рассматривать, для простоты состоящей из двух соединений — CuO и Cu_2S . Тогда химизм процесса в основном определяется взаимодействием этих двух соединений, т. е. системой $\text{CuO}(\text{Cu}_2\text{O})-\text{Cu}_2\text{S}$.

Система $\text{CuO}(\text{Cu}_2\text{O})-\text{Cu}_2\text{S}$ является важнейшей в металлургии меди и в частности в процессах отражательной плавки. Она представляет частный случай более общей системы $\text{Cu}-\text{S}-\text{O}$, изучению которой посвящен целый ряд работ, в том числе Шенка и Гемпельмана, Рейндерса и Гудриана, Стуббса, Неймана, Лангера и Колера и, наконец, последняя работа Силле (17).

Этим работам начало положили исследования Гейна и Бауэра, затем Зивертса и Крумбхаара по изучению растворимости SO_2 в металлической меди. На основании ряда опытов, указанные авторы пришли к выводу, что SO_2 в твердой меди не растворим совершенно; в расплавленной же меди растворимость его, по Зивертсу и Крумбхаару, возрастает с повышением температуры по закону прямой линии. Изменение давления газовой фазы сопровождается и изменением растворимости SO_2 , при чем связь между давлением P и растворимостью m , где m представляет количество граммов SO_2 , растворенного в 100 г металлической меди, выражается формулой:

$$C = \sqrt{\frac{P}{m}},$$

где C — постоянная, отвечающая данной температуре.

Шенк и Гемпельман (18) первые показали, что нерастворимость SO_2 в твердой меди при температурах ниже 1000° имела место у предшествующих исследователей только вследствие малой величины применяемых давлений. При больших давлениях SO_2 реагирует с металлической медью, с образованием Cu_2O и Cu_2S

даже при значительно более низких температурах. В результате экспериментального изучения взаимодействия между Cu_2O и Cu_2S и одновременно между Cu и SO_2 указанные авторы пришли к выводу, что эти взаимодействия представляют прекрасный пример обратимой реакции:



При температурах ниже точки плавления эта система состоит из 4 фаз и, следовательно, моновариантна, т. е. каждой определенной температуре отвечает определенное давление сернистого газа.

Условия равновесия этой реакции исследованы Шенком и Гемпельманом в интервалах температуры $510\text{--}730^\circ$ путем статического измерения равновесных давлений. Эта работа дополнена исследованием Стуббса, который продолжил измерения до 1051° .

В 1922 г. Рейндерс и Гудриан подвергли экспериментальной проверке результаты исследований их предшественников и дополнили их рядом новых данных.

Упругость P_{SO_2} для реакции $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ по результатам различных исследований приводится в табл. 8 (19).

Приведенные значения упругости P_{SO_2} относятся к взаимодействиям полусернистой меди с закисью меди в твердом состоянии; в жидкой фазе реакция экспериментально не изучалась.

Учитывая ограниченную взаимную растворимость в жидком состоянии в системах $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{S}$ и $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$, Шенк и Гемпельман считают, что для теории реакционной плавки наибольший интерес представляет трехфазная система: медь — штейн — газовая фаза. Эта система дивариантна, и упругость SO_2 зависит не только от температуры, но и от состава расплавленных веществ. При данной температуре давление SO_2 — функция от концентрации жидких фаз.

Благодаря присутствию штейна концентрация полусернистой меди в металле становится вполне определенной величиной; поэтому возможные изменения концентрации остаются лишь на долю закиси меди, концентрация которой меняется в более или менее широких пределах. Растворенная в металле закись меди реагирует с полусернистой медью до тех пор, пока давление сернистого газа не достигнет той величины, которая обуславливается ее концентрацией в расплаве.

На основании этого Шенк и Гемпельман определяют реакционную плавку на металлическую медь как „взаимодействие растворенных в металле закиси меди и полусернистой меди при одновременном присутствии отчасти растворимых друг в друге металлической и сульфидной фаз“.

При отражательной плавке SO_2 постоянно удаляется; одновременно с этим, под влиянием притока воздуха в обжигово-реакционном процессе переработки белого мата на черновую медь, образуются все новые и новые количества Cu_2O ; в результате этого в реакцию вступают все новые и новые количества Cu_2S .

Температура		P_{SO_2}	Температура		P_{SO_2}
в °C	в °K		в °C	в °K	
508 ¹	781,1	0,0047	645	918,1	0,3395
516	789,1	0,0474	650	923,1	0,2952
526	799,1	0,0724	653	926,1	0,3750
530	803,1	0,0816	657	930,1	0,415
536	809,1	0,0578	660	933,1	0,4220
539	812,1	0,1131	661	934,1	0,4355
540	813,1	0,0658	662	935,1	0,4315
547	820,1	0,0788	663	936,1	0,453
550	823,1	0,0960	664 ²	937,1	0,451
551	824,1	0,0934	669 ²	942,1	0,3802
561	834,1	0,0947	673	946,1	0,500
563	836,1	0,0961	674	947,1	0,5108
576	849,1	0,1237	685	958,1	0,544
580	853,1	0,1442	691 ²	964,1	0,5135
586	859,1	0,0961	693	966,1	0,607
590	863,1	0,1802	698	971,1	0,655
591	864,1	0,1567	702	975,1	0,728
591	864,1	0,1565	704	977,1	0,744
594	867,1	0,1711	910 ²	983,1	0,642
597	870,1	0,1710	722	995,1	0,893
605	878,1	0,2017	726,5 ³	999,7	0,908
607 ¹	880,1	0,1679	730	1003,1	1,007
614	887,1	0,2105	730 ²	1008,1	0,788
615	888,1	0,2803	768 ³	1041,1	1,451
616	889,1	0,2210	810,5 ³	1083,6	2,170
623	898,1	0,2448	851,5 ³	1124,6	3,072
625	898,1	0,2503	893,5 ³	1166,1	4,015
626	899,1	0,2580	931,5 ³	1204,6	4,960
629	902,1	0,2200	973,5 ³	1246,6	5,73
630	903,1	0,2738	1012,5 ³	1285,6	6,27
633	906,1	0,2923	1051,5 ³	1324,6	6,46
636	909,1	0,2975	—	—	—
637	910,1	0,3186	—	—	—
642	915,1	0,3265	—	—	—

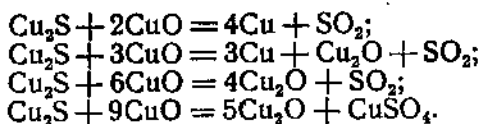
Примечание. В табл. 8 все цифровые данные, кроме отмеченных цифрами-сносками „2“ и „3“, принадлежат Шенку и Гемпельману; отмеченные цифрой-сноской „2“ — данные Рейндерса и Губриана, „3“ — данные Стуббса.

Продолжается это до тех пор, пока не будет израсходован весь запасный материал в виде штейна. Таким образом, роль штейна (в данном случае белого/мата) состоит в том, чтобы вводить в металл все новые и новые количества сульфида, который постоянно расходуется при взаимодействии с Cu_2O .

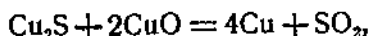
Благодаря постоянному удалению газов из печи парциальное давление SO_2 в атмосфере печи остается ниже упругости, которая обуславливается концентрацией закиси меди в ванне, и благоприятствует течению реакции.

Когда исчезает сульфидная фаза и металлическая ванна перестает быть насыщенной полусернистой медью, давление становится зависимым от двух факторов: концентрации Cu_2S и концентрации Cu_2O , так как концентрация Cu_2S уменьшается, давление SO_2 падает. Поэтому при наличии в атмосфере печи некоторого количества SO_2 реакционная плавка не может быть доведена до конца, и в растворе неизбежно останутся небольшие количества Cu_2S и Cu_2O .

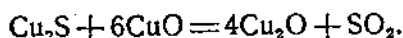
Рассмотренная реакция: $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ представляет частный случай системы $\text{Cu} - \text{S} - \text{O}$, в которой имеет место ряд взаимодействий. Эта система полностью еще не изучена, и в результатах различных исследований имеются расхождения в отношении ее других реакций. Из других реакций, кроме вышеуказанной, наибольший интерес для процесса отражательной плавки имеют реакции взаимодействия окиси меди с полусернистой медью, а именно:



Работами Неймана, Лангера и Колера (20) установлено, что при нагревании смеси полусернистой меди и окиси меди в атмосфере азота реакция с выделением сернистого ангидрида начинается при температуре ниже 400° и достигает наибольшего своего развития при 430° . При этой реакции происходит образование не металлической меди, как должно было бы быть по уравнению:



а промежуточного продукта — закиси меди Cu_2O — по уравнению:



Только при температуре выше 430° реакция протекает согласно первому уравнению с выделением металлической меди. Взаимодействие между полусернистой медью и закисью меди в атмосфере азота начинается при температуре несколько выше 400° и происходит с выделением сернистого ангидрида. На основании ряда экспериментов, авторы работы приходят к выводу, что с полусернистой медью скорее и легче всего реагирует сульфат меди, затем идет окись меди и, наконец, закись меди.

Результаты исследований Неймана, Лангера и Колера находят подтверждение в новейшей работе Силле (21). Последний дает следующее заключение в отношении системы $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{S}$: „В системе $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{S}$ происходит при нагревании в нейтральной газовой среде, только следующее взаимодействие:



Оно не представляет обратимого равновесия, но интересно в том отношении, что, как это доказано, восстановление окиси меди посредством полусернистой меди должно следовать сначала до состояния закиси меди, и через этот промежуточный продукт, при достаточном содержании полусернистой меди, возможно восстановление до металлической меди за счет реакции между Cu_2O и Cu_2S “.

II. Система $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4) - \text{FeS}$

Химические взаимодействия в системе $\text{CuO}(\text{Cu}_2\text{O}) - \text{Cu}_2\text{S}$ представляют важнейшие реакции отражательной плавки, но далеко еще не исчерпывают всей сложности процесса. Они дают, как было отмечено, наиболее полное отражение только простейшего случая реакционной плавки при переработке белого мата на черновую медь по прямому английскому методу.

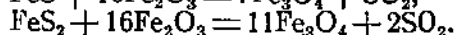
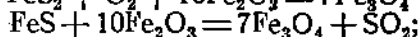
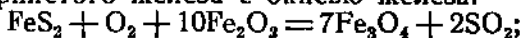
Обожженный концентрат, или огарок, поступающий в современную отражательную плавку, характеризуется высоким содержанием железных соединений. В связи с высокой концентрацией железа в исходных материалах, химизм процесса отражательной плавки во многих случаях определяется не столько превращениями и взаимодействиями соединений меди, сколько реакциями соединений железа.

Из реакций соединений железа для процесса отражательной плавки наибольший интерес и значение имеют взаимодействия высших окислов (окись и закись-окись железа) с сульфидами металлов, в первую очередь — с сульфидами самого железа.

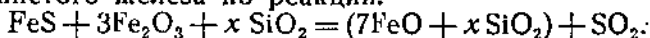
Эти взаимодействия до настоящего времени окончательно еще не изучены, хотя за последние 15 лет в Германии проведено несколько исследовательских работ, значительно обогативших наши знания в отношении изучения системы $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4) - \text{FeS}(\text{FeS}_2)$.

Реакции в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4) - \text{FeS}(\text{FeS}_2)$ впервые привлекли внимание металлургов при рассмотрении процесса обжига пиритных руд.

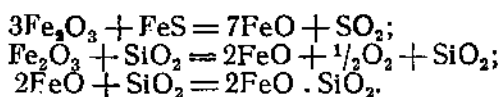
Уоринг⁽²²⁾, позднее Франке и Косни⁽²³⁾, изучавшие обжиг пирита, в частности отметили следующие реакции взаимодействий пирита и сернистого железа с окисью железа:



Разбирая процесс отражательной плавки, известный американский металлург проф. Питерс (24) отметил, что в процессе имеет место восстановление высших окислов железа шихты за счет сернистого железа по реакции:

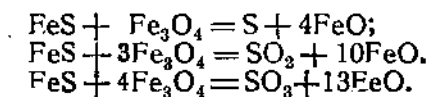


В 1912 г. другой американский металлург, Фр. Лайст, проанализировал химизм отражательной плавки на основе опыта работы завода Анаконда и пришел к выводу (25), что в этом процессе в частности происходят следующие взаимодействия:



Эти реакции, на ряду с взаимодействиями окислов и сульфидов меди, приводятся во всех последующих трудах по металлургии меди для объяснения процесса отражательной плавки.

Специально изучением реакций взаимодействия магнетита с сернистым железом занимались Вартман и Олдрайт. В опубликованном ими отчете о работе (26) приводятся следующие взаимодействия, имеющие место в интервалах температур 1000—1300°:

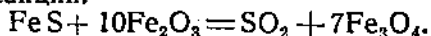


Проф. Карнаузов (27) расчетным путем приходит к выводу, что окисление FeS кислородом Fe_3O_4 очень затруднено и может происходить лишь при увеличении концентрации Fe_3O_4 в шлаке. В мартеновском и бессемеровском процессах такое окисление осуществляется в сравнительно незначительной степени, „так как при этих способах производства шлаки недостаточно железисты — концентрация Fe_3O_4 в них слишком мала для осуществления технически полной десульфуризации путем окисления S в SO_2 “.

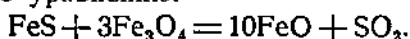
Иные условия создаются в пудлинговом процессе. „Удаление S из металла при помощи очень окислительных шлаков с образованием SO_2 имеет наибольшее развитие при пудлинговом процессе, при котором, благодаря тому, что под печи устроен из кусков руды или вообще из богатого окислами железа материала, образуются очень железистые шлаки. При пудлинговом процессе десульфуризацию можно представить следующим образом. По мере расплавления чугуна и образования жидкого шлака FeS и MnS переходят из металла в шлак, распределяясь между этими двумя жидкостями в соответствии с коэффициентами распределения; FeS и MnS частью окисляются в шлаке за счет кислорода высших окислов железа, и образующийся SO_2 удаляется в атмосферу. Благодаря непрерывному удалению серы из шлака в виде SO_2 , в шлак переходят новые количества FeS и MnS из металла в соответствии с постоянством коэффициентов распределения. Так как шлаки в пудлинговом процессе получаются очень железистыми, то окисление S шлака в SO_2 происходит настолько интенсивно, что удастся осуществить весьма совершенную десульфуризацию металла. В некоторых случаях удастся удалить более 95% S чугуна и получить пудлинговое железо с содержанием менее 0,01% S, даже при перееде чугунов со значительным содержанием серы“.

Наиболее подробные исследования взаимодействий окислов железа с сульфидами, как указывалось, производились в Германии.

В 1922 г. Мартин и Фукс (28) экспериментально подтвердили наличие реакции:

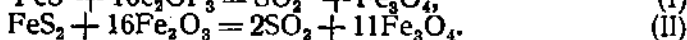
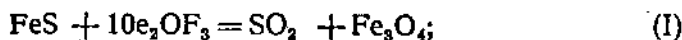


По результатам работы названных авторов, эта реакция наступает при 550° и заканчивается полностью при 800° . Образующаяся закись-окись железа (магнетит) действует на избыток сернистого железа, но очень медленно, в интервалах температур $900 - 1000^\circ$, согласно уравнению:

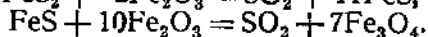
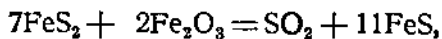


Смеси состава $\text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ и $2\text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ при нагревании в атмосфере азота до 1000° также выделяли в быстрозамедляющейся реакции некоторое количество сернистого газа. Оживление реакции, на некоторое время, наступало только при нагревании до 1100° , а затем, видимо, устанавливалось состояние покоя.

Позднее (1923 г.) механизм реакций взаимодействия окислов и сульфидов железа подтвержден исследованием Велера, Мартина и Шмидта⁽²⁹⁾ по вопросу получения элементарной серы при действии сернистого газа на сульфиды металлов. Велер и соавторы приводят следующие реакции сульфидов железа с окисью железа:



Последняя реакция является суммарной следующих двух реакций:



Результаты исследований Велера и других графически представлены на диаграммах (фиг. 7). На осях абсцисс в обоих случаях отложены количества молей окиси железа, которые смешивались в каждом опыте с одним молем сульфида; на осях ординат нанесены молекулярные проценты сернистого ангидрида, который выделялся по реакции. Реакция заканчивается при окислении всей серы в сернистый ангидрид, т. е. при 100 молекулярных процентах SO_2 . Этому положению и соответствуют приведенные выше уравнения, выражающие конечное состояние системы. При протекании реакции взаимодействия FeS с Fe_2O_3 строго по уравнению (I) — полученные данные о десульфуризации, или, что то же, о молекулярном проценте образующегося SO_2 для всех молекулярных соотношений компонентов в смеси должны были бы точно располагаться на теоретической прямой $\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Как видно из диаграммы, точки десульфуризации для средних молекулярных соотношений $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeS}$ в смеси — лежат выше теоретической прямой и дают возможность авторам работы провести некоторую промежуточную (между прямыми $\text{FeS} \rightarrow \text{FeO}$ и $\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$) кривую реакции.

Несовпадение результатов промежуточных опытов с теоретической прямой приводит авторов к выводу, что при недостаточном количестве окиси железа (в сравнении с количеством

Fe_2O_3 по уравнению) продукт реакции состоит не из чистого магнетита, а содержит, наряду с непрореагировавшим сернистым железом, большее или меньшее количество закиси железа.

При опытах с пиритом отклонений от теоретической прямой не наблюдалось, и в остатке можно было считать только присутствие магнетита, но не других окислов железа.

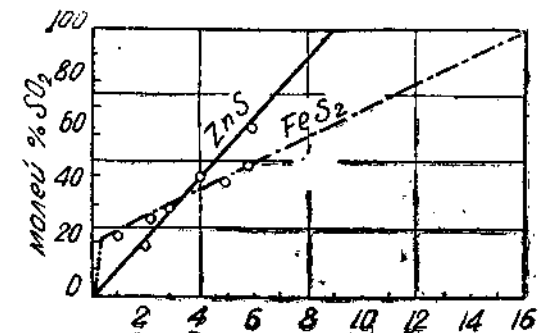
В качестве препаратов в опытах Велера применялись: высоко-сортный испанский пирит с содержанием 98,6% FeS_2 и искусственно приготовленное из пирита (путем его прокаливании в струе водорода при 700—800°) сернистое железо с содержанием 97,2% FeS . Окисью железа служил мерковский препарат, с содержанием 99,9% Fe_2O_3 . Наконец, магнетит был получен из препарата окиси железа путем его частичного восстановления смесью водорода и водяных паров по способу Гильперта и Бейера.

Следующая работа по вопросу взаимодействий окислов железа с сульфидами проведена в 1930 г. Дипшлагом и Горном (30) и

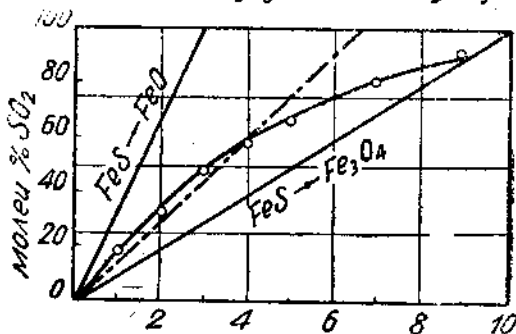
Указанные авторы применяли идентичные их предшественникам препараты окиси железа и магнетита, но пользовались значительно более чистым сернистым железом. Последний препарат они готовили следующим образом. Чистая окись железа (99,9% Fe_2O_3) мерковского изготовления восстанавливалась водородом до металла; металл смешивался с серой и постепенно нагревался в атмосфере водорода. Затем масса тонко измельчалась и для перевода оставшегося железа в сульфид нагревалась до 1000° в атмосфере сероводорода. После повторного прокаливании препарата в струе водорода получалось сернистое железо с содержанием 99,5% FeS .

В результате работы—Дипшлаг и Горн пришли к следующим выводам:

1. Реакция $\text{FeS} + 10\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$ начинается при 550° и полностью протекает при 850°.



Содерж. молекул Fe_2O_3 на 1 молекул сульфида

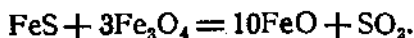


Содерж. молекул Fe_2O_3 на 1 молекул сульфида

Фиг. 7. Графики взаимодействий Fe_2O_3 с сульфидами (по опытам Велера и сотрудников).

2. В твердых продуктах реакции FeS с различными количествами Fe_2O_3 ни в одном случае нельзя было установить свободной закиси железа, найденной в аналогичных опытах Велером и соавторами. Все полученные точки хорошо располагаются на теоретической прямой $\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (фиг. 8).

3. Избыточное сернистое железо начинает реагировать с магнетитом при 1100° (но не при 900° , как у Велера), по уравнению:

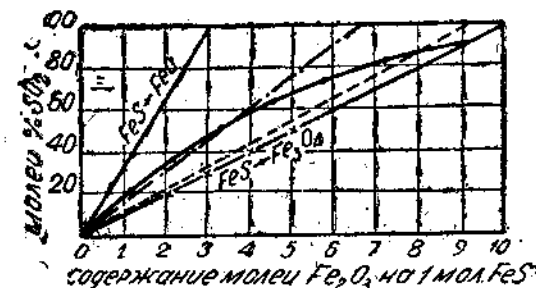


Совершенное восстановление до закиси дали смеси с избыточным сульфидом при нагревании от 1300 до 1350° . При этом

можно было даже установить частичное восстановление до металлического железа.

4) Изучение обратимости реакций не привело ни к каким результатам.

Чисто теоретический разбор реакций взаимодействия окислов и сульфидов железа приводит Шенк в своей прекрасной



Фиг. 8. График взаимодействий Fe_2O_3 с FeS (по опытам Дипшлага и Горна; данные их отмечены крестиками).

книге „Физико-химия металлургических процессов“ (изд. 1932 г., русский перевод 1935 г.). „При окислении FeS посредством Fe_2O_3 и FeO следует ожидать, — говорит Шенк, — только очень низких давлений, знать которые необходимо для суждения о том, при каком содержании газообразной фазы реакции будут протекать в правую сторону“ (31).

Сравнивая свои данные, полученные расчетным путем (фиг. 9), с данными Дипшлага и Горна, Шенк устанавливает их соответствие и приходит к такому заключению: „В доставляемом токе азота $\{\sum \text{Sg}\} = 0$, (где $\sum \text{Sg}$ — весовые количества серы в г в 1 норм. м^3 газа. — В. С. поэтому обессеривание принципиально возможно. Газ, при условии, что окислителями служат Fe_2O_3 или FeO, может поглотить лишь незначительные количества серы. Только при высоких температурах поглощение серы в токе азота настолько увеличивается, что с течением времени можно ожидать полного обессеривания металла“.

Последняя работа по экспериментальному изучению взаимодействий высших окислов железа с сульфидами металлов выполнена в лаборатории цветных металлов Уральского индустриального института В. И. Смирновым и А. А. Веселовским. Материалами исследования в этой работе служили:

1. Окись железа — химически чистый препарат Союзлабор-реактива, с содержанием $99,75\%$ Fe_2O_3 .

2. Сернистое железо — искусственно приготовленный в лаборатории института препарат с содержанием $99,8\%$ FeS. Препарат

приготовлен из химически чистого, восстановленного водородом железа путем повторных прокаливаний его в смеси с серой в атмосфере азота при температурах до 1000—1100°.

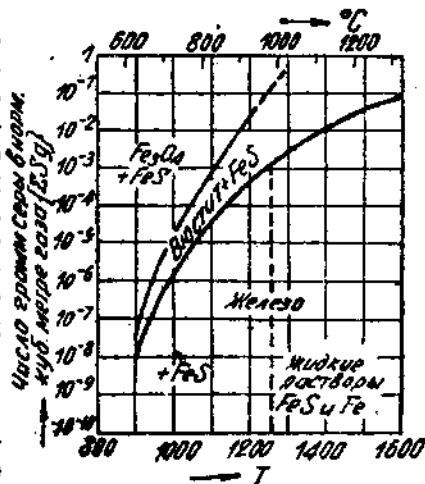
3. Магнетит, приготовленный в Уральском институте металлов из химически чистой окиси железа с содержанием 98—98,8% Fe_3O_4 .

Методика экспериментальной части работы была следующая. Небольшая навеска окиси железа или магнетита смешивалась с сернистым железом в соотношениях на 1 моль FeS —от 1 до 10 молей Fe_2O_3 , или от 1 до 3 молей Fe_3O_4 . Смесь тщательно истиралась в фарфоровой ступке и загружалась в фарфоровую лодочку в количестве 1—3 г. Лодочка вставлялась в трубчатую печь с платиновой обмоткой и температурой нагрева до 1300°. Смесь подвергалась прокаливанию в атмосфере азота при определенной температуре в течение известного отрезка времени; обычная продолжительность прокаливания составляла 1 час, для некоторых опытов—2 часа. Выделяющийся по реакции сернистый ангидрит, проходя индикатор (сильно разбавленный раствор 0,5-иода, чувствительность реакции—0,000146 г S или 0,0002 г SO_2), определяющий момент начала реакции, поглощался титрованным 0,1-н раствором иода в иодистом калии в ряде (2—6) специальных промывателей печного газа.

Во всех опытах тщательно фиксировались температуры всего процесса, а также начало реакции.

Остаток от прокаливания взвешивался (тем самым определялась потеря в весе при реакции) и поступал в анализ на серу, а в некоторых случаях—на двухзарядное и трехзарядное железо. Раствор иода из поглотителей оттитровывался 0,1-н раствором тиосульфата натрия. При таком методе работы имелась возможность постоянного контроля результатов отдельных определений, так как заранее известно, что сумма серы в остатке от реакции и сумма серы, поглощенной в промывателях печного газа в форме SO_2 , должна быть близкой к 100% (небольшая разница может быть отнесена к молекулярной сере, выделения которой не наблюдалось во многих опытах); с другой стороны, количество серы, поглощенной в промывателях, должно было составить примерно половину потери (от веса шихты) от прокаливания.

В отношении системы FeS — Fe_2O_3 при исследовании были получены результаты, приведенные в табл. 9.

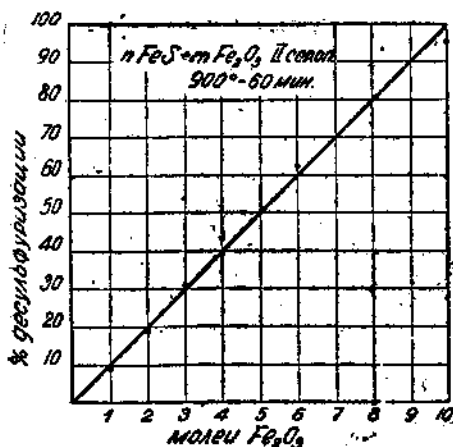


Фиг. 9. Состояние равновесия между содержащими серу газами и сернистым железом в присутствии различных окислов железа (рассчитано).

№ опы- тов по по- рядку	Состав шихты	Температура (в °C)	Время (в мин.)	Достигну- тый % десульфур- изации
13	$\text{FeS} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	9,66
14	$\text{FeS} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	19,32
17	$\text{FeS} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	31,17
19	$\text{FeS} + 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	43,72
21	$\text{FeS} + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	62,51
24	$\text{FeS} + 10\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	95,62

Те же результаты графически показаны на фиг. 10.

Из диаграммы (фиг. 10) видно, что полученная опытами линия десульфуризации довольно незначительно отклоняется от теоретической прямой взаимодействия Fe_2O_3 с FeS до состояния Fe_3O_4 . Незначительные отклонения от теоретической прямой можно объяснить условиями опытов (степень измельчения и перемешивания, толщина слоя в лодочке, неточности анализов и т. д.), которые, несмотря на всю тщательность проведения работы, не могут быть абсолютно одинаковыми.



Фиг. 10. График взаимодействий FeS с Fe_2O_3 (по Смирнову и Веселовскому).

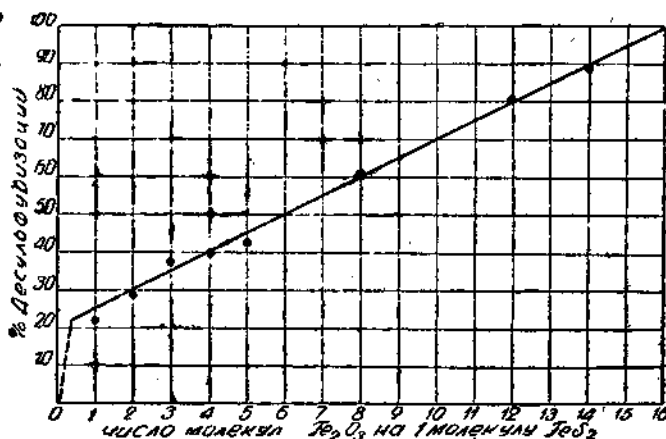
В следующей серии опытов исследовались взаимодействия пирита с окисью железа. Применяемый в опытах природный пирит (флотационный концентрат от обогащения пиритных хвостов) содержал только 95% FeS_2 . Этим, оче-

видно, и объясняется также весьма незначительное отступление результатов опытов, как и в других опытах исследований (системы $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnS} - \text{Fe}_2\text{O}_3$) от теоретической прямой взаимодействий. Результаты опытов по изучению взаимодействий FeS_2 с Fe_2O_3 приведены в табл. 10 и графически изображены на фиг. 11.

При прокаливании в атмосфере азота смеси из сернистого железа и магнетита были получены результаты, приведенные в таблице 11 и графически изображенные на фиг. 12.

Таблица 10

№№ опы- тов по по- рядку	Состав шихты	Температура (в °C)	Время (в мин.)	Достигну- тый % десульфу- ризации
27	$\text{FeS}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	21,72
28	$\text{FeS}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	28,36
29	$\text{FeS}_2 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	37,07
63	$\text{FeS}_2 + 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	39,56
65	$\text{FeS}_2 + 8\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	60,11
68	$\text{FeS}_2 + 12\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	80,94
70	$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	88,71



Фиг. 11. График взаимодействий окиси железа с пиритом

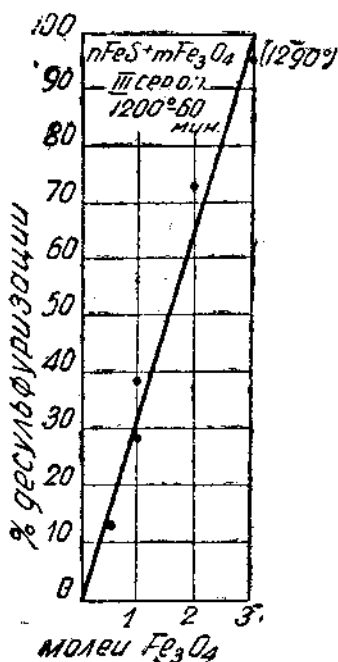
Таблица 11

№№ опы- тов по по- рядку	Состав шихты	Температура (в °C)	Время (в мин.)	Достигну- тый % десульфу- ризации
75	$\text{FeS} + 0,5\text{Fe}_3\text{O}_4$	1200	60	14,41
76	$\text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	1200	60	38,28
79	$\text{FeS} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	1200	60	72,70
80	$\text{FeS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4$	1200	60	81,93
81	$\text{FeS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4$	1200	60	96,40

Аналогичные опыты были проведены также со смесями из Cu_2S с Fe_2O_3 и ZnS с Fe_2O_3 . Цифровые данные этих опытов приводятся в табл. 12 и 13.

На основе произведенных исследований авторы дают в предварительном сообщении о работе такое заключение:

1. При взаимодействиях с сульфидами железа, меди и цинка окись железа первоначально восстанавливается в интервалах температур 550—900° до магнетита, и лишь при более высоких температурах (свыше 900—1600°) идет более замедленно и неполно дальнейшее восстановление магнетита до закиси железа.



Фиг. 12. График взаимодействия FeS с Fe_3O_4 .

Таким образом, работа подтверждает механизм взаимодействий, установленный Велером, Дипшлагом и их соавторами для сульфидов железа и цинка, также и по отношению к сульфидам меди.

2. Полученные в отдельных опытах результаты десульфуризации при прокаливании в струе азота смесей с различным молекулярным соотношением окиси железа и сульфида хорошо располагаются или весьма близко подходят к теоретической прямой, отражающей отмеченный выше механизм восстановления окиси железа. Наблюдаемые Велером и его сотрудниками повышенные (в сравнении с теоретическими) десульфуризации для смесей $FeS + xFe_2O_3$ с промежуточным молекулярным соотношением (x в пределах от 1 до 9) подтвердились, но в значительно меньшей степени. Тем самым отчасти подтвердилось предполагаемое Велером присутствие в продуктах реакции при температурах не выше 900°, на ряду с магнетитом, некоторого количества закиси железа. Этот результат работы не вполне согласуется с опытными

данными Дипшлага и Горна.

3. На ряду с окислительным действием на сульфиды окиси железа, происходит также частично окислительное действие и образующегося сернистого ангидрида по реакции:



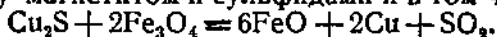
Эта реакция объясняет наблюдаемое во многих опытах выделение молекулярной серы.

4. Скорость реакций взаимодействия магнетита с сульфидами заметно возрастает с повышением температуры. Для смеси $FeS + 3Fe_3O_4$ при продолжительном прокаливании при температуре около 1300° в атмосфере азота практически достигается почти полная десульфуризация. Опыты проводились в фарфоровых лодочках, которые при прокаливании при температурах выше 1100° всегда тлаковались. Последующие исследования показали, что повышенное восстановление магнетита против данных Дипшлага и Горна объясняется участием в реакции кремнезема фарфоровой лодочки. Дипшлаг и Горн пользовались при своих экспериментах цирконовыми лодочками и при температурах 1200—1250° получали неполное восстановление магнетита.

Система $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4) - \text{Cu}_2\text{S}$

В известной автору литературе нет каких-либо указаний о специальных исследованиях этой системы. Встречаются только отдельные ссылки на наличие реакции между высшими окислами железа и полусернистой медью. Такую ссылку в частности дает Тафель в своем курсе „Металлургия меди“ (32).

Объясняя механические потери меди в отвальных шлаках за счет флотации штейна пузырьками газа, Тафель приводит ряд реакций между магнетитом и сульфидами и в том числе реакцию:



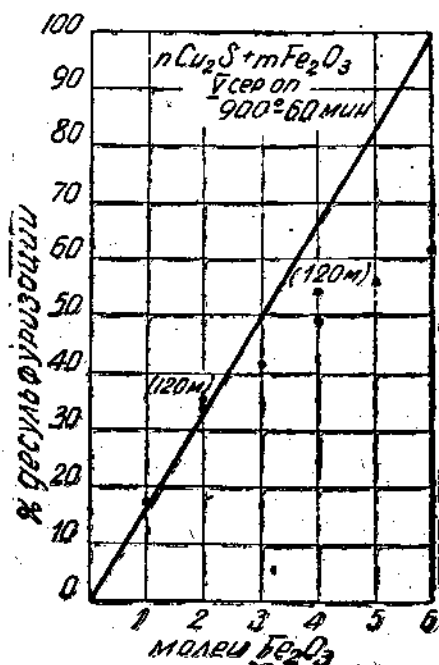
Условия и механизм взаимодействий полусернистой меди с окисью железа и магнетитом изучались в лаборатории цветных металлов Уральского промышленного института. Для работы был приготовлен, путем прокаливания обрезков тонкой листовой электролитической меди в присутствии паров серы, в атмосфере азота (при температурах около $900-1000^\circ$), препарат химически чистой, полусернистой меди с содержанием $79,86\%$ Cu и $20,14\%$ S.

Прокаливание смеси препарата с окисью железа при температуре 900° в атмосфере азота дало результаты, приведенные в табл. 12 и графически изображенные на фиг. 13.

Таблица 12

№№ опы- тов	Состав шихты	Температура (в $^\circ\text{C}$)	Время (в мин.)	Достигну- тый % десульфур- изации
31	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_3\text{O}_3$	900	60	17,56
32	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	34,70
55	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	120	35,37
47	$\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	41,60
39	$\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	49,12
49	$\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	120	54,93
40	$\text{Cu}_2\text{S} + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	55,94
35	$\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	61,91

Во всех приведенных опытах индикатор показывал начало реакции в интервалах температур $550-650^\circ$; в продуктах реакции уже простым глазом можно было обнаружить присутствие металлической меди; анализы этих продуктов подтвердили, что реакция идет с образованием металлической меди и магнетита. Из диаграммы (фиг. 13) видна определенная тенденция к отставанию фактической линии десульфуризации от теоретической прямой при возрастании в шихте Fe_2O_3 при одних и тех же температурном режиме и продолжительности опыта. При увеличе-



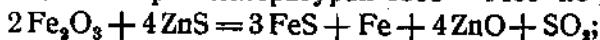
Фиг. 13. График взаимодействий Cu_2S с Fe_2O_3 (по Смирнову и Веселовскому).

степень десульфуризации заметно возрастает; в частности, для смеси $1\text{Cu}_2\text{S} + 1\text{Fe}_2\text{O}_3$, при нагревании в продолжение одного часа в атмосфере азота, найденный процент реагирующей серы составил $40\%_0^1$.

IV. Система $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4) - \text{ZnS}$

Литературные данные о взаимодействиях высших окислов железа с сернистым цинком довольно ограничены и иногда противоречивы.

По старым данным Лепярчика (33), окись железа реагирует с сернистым цинком при температурах $1300 - 1400^\circ$ по уравнению:



¹ Как выяснилось при последующих исследованиях, заметное протекание реакции в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ происходит при температуре около 1200° , т. е. при значительно более высокой температуре, чем в системе $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Пониженная сравнительно с сернистым железом химическая активность полусернистой меди к взаимодействиям с окислами железа находится в полном соответствии с величинами упругостей диссоциации этих двух сульфидов: при температурах 900° и выше упругость диссоциации Cu_2S меньше упругости диссоциации FeS .

Несовершенное взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ также отчасти объясняется чисто физическими явлениями — спеканием и сплавлением шихты при температуре $1100 - 1200^\circ$.

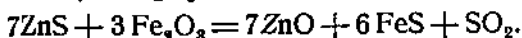
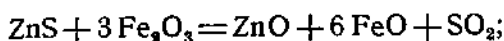
нии продолжительности опыта отставание кривой, характеризующей десульфуризацию, от теоретической прямой уменьшается.

Отмеченное отставание в степени десульфуризации при взаимодействии полусернистой меди с окисью железа дает основание предполагать о меньшей химической активности Cu_2S по сравнению с сульфидами железа.

Опыты прокаливания смеси магнетита и полусернистой меди в атмосфере азота дали довольно изменчивые результаты в отношении степени десульфуризации. Поэтому данные этих опытов не приводятся, так как они подвергаются проверке и уточнению. Все же нужно отметить, что во всех проведенных опытах при температуре 1200° обнаруживалась значительная десульфуризация смеси; при повышении температуры в период опыта

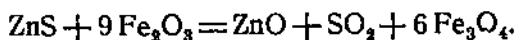
в присутствии углерода реакция идет с образованием металлического цинка.

По Тафелю (34), в окислительной атмосфере (температуры не указываются) имеют место следующие реакции ZnS с Fe_2O_3 :



В восстановительной атмосфере, естественно, происходит восстановление ZnO до металлического Zn .

Исследования Велера, Мартина и Шмидта показали, что взаимодействие Fe_2O_3 с ZnS в атмосфере азота (при температурах 550—900°) идет по схеме:



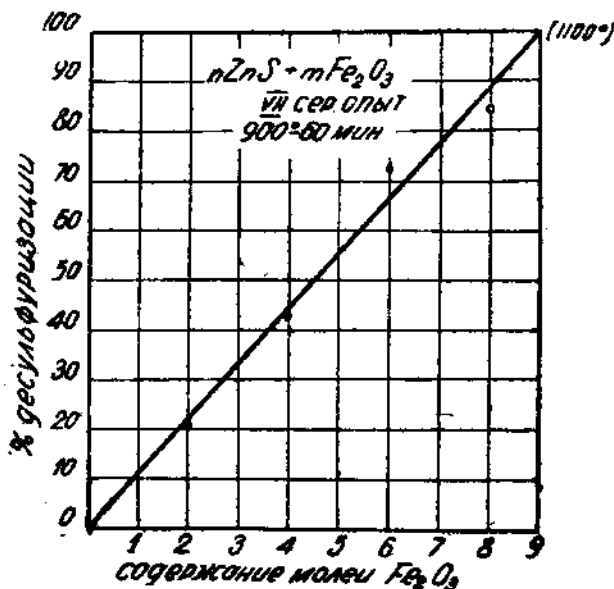
Дальнейшая реакция образующегося магнетита с избыточным сернистым цинком при температурах до 1000° установлена не была.

Приведенная схема реакции также подтверждается опытами В. И. Смирнова и А. А. Веселовского, которые экспериментировали с искусственно полученным ZnS с содержанием 66,73% Zn и 32,9% S . Результаты опытов приводятся в табл. 13 и графически изображены на фиг. 14.

Таблица 13

№ опы- тов	Состав шихты	Температура (в °C)	Время (в мин.)	Достигну- тый % десульфу- ризации
56	$\text{ZnS} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	20,78
57	$\text{ZnS} + 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	40,32
58	$\text{ZnS} + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	72,62
78	$\text{ZnS} + 8\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	84,15
60	$\text{ZnS} + 9\text{Fe}_2\text{O}_3$	900	60	102,90

Во всех опытах замечалась частичная возгонка цинковых соединений, которые конденсировались в холодных концах фарфоровой трубки. Это явление также наблюдается при прокаливании смеси сульфида цинка и магнетита при температурах 1200—1250°. При температуре опыта шихта спекается, что, повидимому, служит основной причиной весьма изменчивых, требующих проверки результатов этих опытов. Несмотря на это, со всей очевидностью удалось выяснить, что в атмосфере азота при упомянутых температурах 1200—1250° довольно интенсивно идет взаимодействие магнетита с сернистым цинком с образованием окиси цинка и закиси железа.



Фиг. 14. График взаимодействий ZnS с Fe_2O_3 (по Смирнову и Веселовскому).

V. Система $Fe_2O_3(Fe_3O_4) - SiO_2$

Эта система экспериментально исследована Клеффнером и Кольмейером (35). Исследование производилось в платиновой печи Гереуса, в атмосфере азота, с кальбаумовскими препаратами. Оказалось, что чистая окись железа, без добавки кремнезема, при прокаливании в струе азота начинает разлагаться при 1150° ; разложение идет примерно до температуры 1275° , после достижения которой продукт реакции остается неизменным вплоть до температуры его плавления — 1585° . Анализ продукта показал соотношение $FeO : Fe_2O_3 = 1:1$, точно соответствующее составу магнетита. При нагревании в воздушной атмосфере интервалы температуры разложения окиси железа зафиксированы на 100° выше, т. е. в пределах $1250-1375^\circ$, что находится в полном соответствии с целым рядом предшествующих исследований.

Прокаливание окиси железа в смеси с кремнеземом существенно изменяло результаты опытов. Правда, начало диссоциации Fe_2O_3 отмечалось при той же температуре 1150° , но при дальнейшем нагревании около 1360° происходило новое разложение магнетита с образованием железного силиката.

Факт разложения магнетита кремнеземом хорошо известен металлургам из практики многих металлургических процессов (в металлургии меди — из процессов бессемерования и отражательной плавки). Экспериментально, в лабораторных условиях, этот факт наглядно показал еще Мак-Кенсе (36), изучавший влияние изменений концентрации SiO_2 в шлаке на концентрацию Fe_3O_4 . Произведенные им плавки железной окалины с различными

количествами SiO_2 при температуре до 1400° дали шлаки состава, приведенного в табл. 14.

Таблица 14

№№ проб	SiO_2 (в %)	FeO (в %)	Fe_2O_3 (в %)	$\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$
1	—	80,7	17,5	4,6
2	15,0	69,8	13,4	5,2
3	25,0	62,5	10,8	5,8
4	35,0	58,9	4,8	12,3

На основании данных Клеффнера и Мак-Кенса, можно сделать вывод, что с повышением концентрации SiO_2 в шлаке одновременно понижается концентрация Fe_2O_3 , и при одной и той же температуре становится больше отношение $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$.

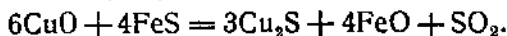
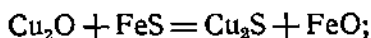
К этому выводу можно прийти чисто теоретическим путем, как это, например, делает проф. Карнаухов в своем курсе „Металлургия стали“ (36). В самом деле, согласно формуле Вант-Гоффа, дающей зависимость константы равновесия от температуры, для реакции:



следует, что при повышении температуры концентрации Fe_3O_4 и SiO_2 убывают, а концентрация $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ возрастает. С другой стороны, выражение константы равновесия этой реакции показывает, что при одной и той же температуре повышение концентрации SiO_2 в шлаке влечет за собой снижение концентрации Fe_3O_4 и наоборот.

VI. Система $\text{CuO}(\text{Cu}_2\text{O}) - \text{FeS}$

В литературе приводятся следующие данные о взаимодействии в системе $\text{CuO}(\text{Cu}_2\text{O}) - \text{FeS}$:



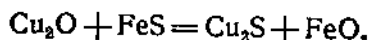
Эти реакции подтверждаются многолетним опытом медной плавки и обычно приводятся как доказательство повышенного сродства меди к сере в сравнении с сродством железа к сере в условиях металлургической переработки.

Экспериментально изучена только частная система $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeS}$ в интервалах температур $200 - 800^\circ$. Эту работу провел Н. Ф. Юшкевич путем нагревания порошкообразной смеси закиси меди и сернистого железа в атмосфере азота. Он пришел к выводу, что уже при температуре 280° начинается взаимодействие исходных компонентов без выделения сернистого газа и с образованием химического соединения $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$ по реакции:



Скорость реакции с повышением температуры заметно увеличивается.

Поскольку в процессах медной плавки железо полностью переводят в шлак, а медь концентрируют в белый мат, весьма близко подходящий по своему составу к полусернистой меди, нужно считать, что, в конечном итоге, взаимодействие идет по реакции:



Практически полное завершение этой реакции слева направо подтверждается приближенным термодинамическим расчетом Х. К. Аветисяна (37). Рассматривая реакцию как обратимую, Аветисян вычисляет, по упрощенному уравнению Габера для максимальной работы, значения константы равновесия данной реакции K ,

где:
$$K = \frac{[\text{Cu}_2\text{S}] \cdot [\text{FeO}]}{[\text{FeS}] \cdot [\text{Cu}_2\text{O}]}$$

Эти значения K для разных температур приводятся в табл. 15.

Таблица 15

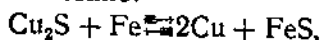
Температура		lg K	K
в °C	в °K		
527	800	7,0	$1 \cdot 10^7$
727	1000	5,8	$4 \cdot 10^5$
927	1200	4,6	$4 \cdot 10^4$
1127	1400	3,9	$8 \cdot 10^3$
1327	1600	3,4	$2,5 \cdot 10^3$
1527	1800	3,0	$1 \cdot 10^3$

Как видно, в условиях температур отражательной плавки значения произведения равновесных концентраций Cu_2S и FeO в тысячи раз превосходят значения произведения концентраций Cu_2O и FeS . Другими словами, закись меди при отражательной плавке может полностью сульфидироваться за счет сернистого железа при наличии последнего в достаточном количестве в шихте.

VII. Система $\text{Cu} - \text{FeS}$

При взаимодействиях полусернистой меди с окислами меди и железа происходит образование металлической меди. Металлическая медь реагирует с сульфидами других металлов и образует полусернистую медь. При отражательной плавке в основном имеет место взаимодействие металлической меди с сернистым железом, которое обычно является одним из главных компонентов шихты.

Реакции металлической меди с сернистым железом и одновременно металлического железа с полусернистой медью изучались неоднократно. В результате ряда исследовательских работ установлено, что эти взаимодействия представляют одну обратимую реакцию, а именно:



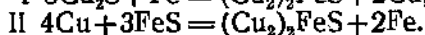
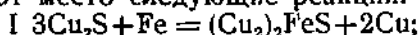
направление которой определяется количественным соотношением реагирующих компонентов и температурой, т. е. подчиняется закону действия масс и закону Ле-Шателье — Вант-Гоффа.

Обратимый характер реакции и ее неполное завершение были отмечены еще в 1906 г. Рентгеном. В этом же году Гибб и Филп провели работу по разложению расплавленной полусернистой меди посредством металлического железа. Добавляя в тигель с расплавленной полусернистой медью избыток железа, Гибб и Филп получили в тигле два продукта: нижний — черновая медь (не проанализирована), верхний — штейн следующего состава: $\text{Cu} - 60,6\%$; $\text{Fe} - 17,8\%$; $\text{S} - 21,7\%$.

Два года позднее обратную задачу, т. е. разложение сернистого железа металлической медью, выполнили Байков и Трутнев. Эти два автора сплавляли смесь из 90% меди и 10% сернистого железа. Они также получили два продукта: нижний — медный королек с содержанием $94,49\%$ меди и $5,32\%$ железа (сера не определялась), верхний — штейн, почти такого же состава, какой получили Гибб и Филп ($\text{Cu} - 60,8\%$; $\text{Fe} - 17,60\%$; $\text{S} - 21,7\%$).

Описанные работы наглядно показали, что направление реакции зависит от относительных количеств применяемых реагентов.

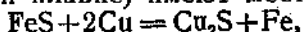
Следующую работу по изучению системы $\text{Cu} - \text{FeS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Fe}$ провел Н. Ф. Юшкевич. Последний прежде всего обнаружил, что при совместном нагревании Cu_2S и FeS (в виде порошкообразной смеси) уже при 200° образуется ранее упомянутое химическое соединение $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$ вместе с неизменившимся избыточным компонентом. При нагревании полусернистой меди с железом при температуре 400° выделяется металлическая медь и образуется то же соединение $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$. Это соединение образуется при той же температуре, но с одновременным появлением металлического железа при нагревании смеси из сернистого железа и металлической меди. По мнению Юшкевича, при нагревании имеют место следующие реакции:



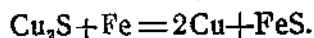
Вопрос о том, что действительно существует химическое соединение $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$ — до настоящего времени остается неясным (см. ниже раздел „Штены отражательной плавки“), но во всяком случае теперь известно, что при более высоких температурах (выше $500 - 550$) полусернистая медь и сернистое железоникаких химических соединений не дают.

Независимо от этого, исследования Юшкевича представляют интерес в том отношении что они подтверждают обратимость реакций меди с сернистым железом и железа полусернистой медью, только для этих реакций даются несколько иные уравнения.

И так в условиях металлургических процессов (в частности и при отражательной плавке) имеют место как реакция:

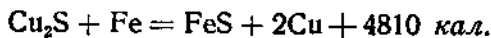


так и реакция:



Обе эти реакции не идут до конца, а приводят к состоянию равновесия, т. е. к образованию системы, в состав которой входят все четыре компонента: Cu , Fe , Cu_2S и FeS . Состав этой системы зависит от: 1) относительных количеств меди, железа и серы, и 2) от температуры.

Принимая теплоту образования для сернистого железа 23070 кал на 1 молекулу и для полусернистой меди — 18260 кал на 1 молекулу, имеем следующее термохимическое уравнение реакции:



Константа равновесия этой реакции:

$$K_c = \frac{(\text{Cu}_2\text{S}) \cdot (\text{Fe})}{(\text{FeS}) \cdot (\text{Cu})^2}.$$

Из уравнения константы равновесия видно, что при частичном удалении или добавке одного из компонентов у системы нарушается равновесие, но система будет стремиться его восстановить; поэтому в системе пойдет реакция с образованием удаленного компонента (или с уменьшением прибавленного компонента).

При повышенных температурах в условиях отражательной плавки, как увидим ниже, металлическое железо в свободном состоянии не остается, а все время окисляется и переходит в шлак, т. е. выбывает из системы. В то же время, вследствие взаимодействий с окислами, концентрация полусернистой меди понижается, и увеличивается (прибывает) количество металлической меди. В этих условиях реакция идет в сторону образования новых количеств металлического железа и полусернистой меди, или в сторону уменьшения концентраций металлической меди и сернистого железа.

Направление реакции, в зависимости от температуры, может быть установлено из уравнения изохоры Вант-Гоффа, определяющего зависимость константы равновесия от температуры. Из этого уравнения следует, что с возрастанием температуры для экзотермических реакций константа равновесия возрастает, т. е. реакция идет в сторону поглощения тепла. Это же следует и из более общего закона природы, известного под названием принципа Ле-Шателье или, как иногда называют, принципа тормозящего противодействия, который гласит:

„Всякая физико-химическая система стремится сохранить состояние равновесия, и на все процессы, действующие на нее извне, отвечает возникновением процессов внутри системы, стремящихся парализовать эти воздействия“.

Пользуясь этим принципом, можно судить о направлении реакции по одному только характеру теплового эффекта; эндотермические реакции свойственны высоким температурам, экзотермические — низким.

Из этого принципа так же, как и из уравнения изохоры Вант-Гоффа, следует, что при повышении температуры (что имеет место в условиях отражательной плавки) реакция идет в сто-

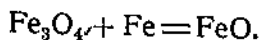
рону образования полусернистой меди; при понижении температуры (например, при застывании штейна) — обратно, т. е. в сторону выделения металлической меди.

VIII. Система $\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$

При сульфидировании меди за счет сернистого железа, как установлено выше, происходит выделение металлического железа. Поскольку в шихте отражательной плавки присутствуют также окислы железа — Fe_2O_3 и Fe_3O_4 (последнее соединение также содержится в продуктах плавки), — металлическое железо не может оставаться неизменным; неизбежно оно должно окисляться и переходить в шлак.

Неустойчивость системы $\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ можно видеть из диаграмм состояния системы $\text{Fe} - \text{O}$ Бенедикса и Лефквиста, Шенка и Генглера (см. фиг. 2 и 3).

Система $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ устойчива только до температуры 570° . При этой температуре устанавливается равновесие:



Выше 570° металлическое железо совместно с Fe_3O_4 и тем более с Fe_2O_3 существовать не может, так как система $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ дает одну из следующих систем: $\text{Fe} - \text{FeO}$, $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Так как при отражательной плавке количество высших окислов железа, по сравнению с количеством металлического железа, велико и в шихте присутствует кремнезем, то металлическое железо окисляется до закиси, которая одновременно связывается кремнеземом и переходит в шлак в форме силиката закиси железа.

IX. Общее рассмотрение реакций отражательной плавки

Химические взаимодействия, протекающие в рассмотренных частных системах, являются наиболее типичными для отражательной плавки обожженных медных руд и концентратов, но, конечно, они не исчерпывают всех реакций, которые имеют или могут иметь место в этом процессе.

Шихта отражательной печи представляет собою смесь многих ингредиентов, и можно было бы привести ряд других систем, в которых происходят те или иные взаимодействия; однако все эти взаимодействия имеют подчиненное значение и не меняют характера процесса, который определяется вышеприведенными основными реакциями.

Точно так же не меняет характера процесса и взаимное влияние отдельных систем, т. е. совместное протекание ряда реакций. Больше того, это влияние скорее сказывается в положительную сторону и приводит к более полному завершению реакций. Действительно, реакции, с одной стороны, Cu_2S с $\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO})$, Cu с FeS , Fe с Fe_3O_4 , с другой стороны, FeS с Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ с SiO_2 , FeO с SiO_2 являются последовательным продолжением одна другой и взаимно благоприятствуют при совместном протекании.

Наибольшую активность во всех перечисленных реакциях проявляют окислы меди и железа, присутствие которых служит характерной особенностью шихты реакционной отражательной плавки.

Суммируя возможные изменения и воздействия, которым подвергается каждый из этих окислов, имеем следующие результаты:

1) Окись меди (закись меди):

а) может подвергаться воздействию высоких температур (выше 1000° CuO переходит в Cu_2O);

б) может подвергаться действию FeS ;

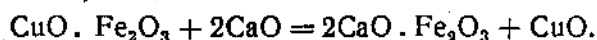
в) " " " Cu_2S ;

г) " " " прочих сульфидов,

д) " " " окиси железа и кремнезема (образование ферритов и силикатов).

Все реакции, за исключением первой, начинаются и проходят энергично при температурах ниже 1000° , т. е. еще до разложения CuO . Поэтому первая реакция для отражательной плавки не является характерной и происходит случайно, вследствие недостаточно тесного соприкосновения реагирующих веществ шихты.

Реакции окислов меди с окисью железа и кремнеземом имеют место в интервалах температур $600-900^{\circ}$ и приводят к образованию: в первом случае — ферритов окиси и закиси меди, во втором случае — силикатов закиси меди. Все эти соединения весьма непрочны и легко разлагаются сильными основаниями и сульфидами. Например, по исследованиям проф. Мостовича, метаферрит окиси меди разлагается известью при температуре 850° по реакции:



Опытами Вартмана установлено, что феррит закиси меди реагирует с сульфидами при температурах ниже 900° и дает металлическую медь и магнетит, при чем последний, по мнению Вартмана, при более высоких температурах и в контакте с железным сульфидом сравнительно легко восстанавливается до закиси железа.

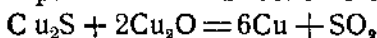
Аналогичные реакции разложения силикатов закиси меди хорошо известны из литературы и из практики медной плавки. Эти реакции также приводят к образованию металлической меди или сопровождаются одновременным сульфидированием меди (при разложении сернистым железом) и дают полусернистую медь. В шлаках отражательной плавки могут присутствовать лишь самые незначительные количества феррита и силикатов закиси меди как результат недостаточного контакта ингредиентов шихты или в случае недостатка в шихте серы.

Основные взаимодействия окиси и закиси меди в условиях отражательной плавки сводятся к реакциям этих соединений с металлическими сульфидами. Реакции окислов меди с сульфидами происходят весьма энергично при температурах более низких, чем ферритообразование или силикатообразование и, таким образом, препятствуют ошлакованию меди.

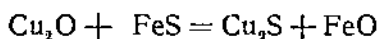
Наибольшее значение имеют взаимодействия окислов меди с сульфидами меди и железа. Прочие сульфиды в шихте имеют относительно невысокую концентрацию, и их реакции в процессе плавки играют второстепенную роль.

Вопрос, какая реакция окислов меди с сульфидами меди и железа идет преимущественно и в первую очередь, имеет не столько практический, сколько академический интерес. В зависимости от физических условий плавки (характер соприкосновения реагирующих веществ в шихте) и от сравнительных концентраций сульфидов меди и железа может преимущественно идти та или другая реакция, но, в конечном итоге, на сульфидирование меди будет затрачено одно и то же количество серы.

При идеальных условиях соприкосновения реагирующих веществ в молекулярных соотношениях, даваемых химическими уравнениями реакций, та реакция получает развитие, для которой выше максимальная работа или пропорциональный ей логарифм константы равновесия. В отношении реакций:



и



интересные сравнения приводит инж. Аветисян на основе произведенных им приближенных вычислений логарифмов констант равновесия этих реакций. Подсчитанные по приближенному уравнению Нернста логарифмы констант равновесия, или, что то же $\lg P_{\text{SO}_2}$, для первой реакции имеют следующие значения (табл. 16).

Таблица 16

Температура		Экспериментальные данные		Подсчитано по уравнению
в °C	в °K	P_{SO_2} атм	$\lg P_{\text{SO}_2}$	$\lg P_{\text{SO}_2}$
508	781	0,045	-1,35	-1,96
591	864	0,159	-0,80	-1,22
730	1003	1,007	+0,03	-0,33
851,5	1125	3,030	+0,48	+0,22
973,5	1247	5,730	+0,76	+0,62
1051,5	1325	6,460	+0,81	+0,82

Для второй реакции подсчитанные значения логарифмов констант равновесия были приведены в табл 15 (см. стр. 44).

Сравнивая вычисленные значения при одинаковых температурах, мы убеждаемся, что $\lg K$ в условиях температур подогрева шихты в отражательной печи в несколько раз превышает

$\lg P_{\text{SO}_2}$; значит, максимальная работа реакций $\text{C u}_2\text{O}$ с F eS значительно превосходит максимальную работу реакции $\text{C u}_2\text{O}$ с $\text{C u}_2\text{S}$, и $\text{C u}_2\text{O}$ будет вступать во взаимодействие с F eS .

Рассмотренные реакции окислов меди приводят к следующему общему выводу: окись и закись меди в свободном виде в продуктах отражательной плавки существовать не могут. При наличии в шихте достаточного количества серы вся медь будет сульфидироваться и перейдет в штейн. При недостатке серы часть меди в форме $\text{C u}_2\text{O}$ будет связана окисью железа в феррит ($\text{C u}_2\text{O} \cdot \text{F e}_2\text{O}_3$) и кремнеземом в силикат ($2\text{C u}_2\text{O} \cdot \text{S iO}_2$) и перейдет в шлак.

2) Окись железа: в условиях отражательной плавки возможны следующие изменения и взаимодействия окиси железа:

а) разложение под действием высоких температур до магнетита;

б) восстановление под действием сернистого железа до магнетита;

в) восстановление под действием полусернистой меди;

г) восстановление под действием прочих сульфидов;

д) восстановление под действием металлического железа до закиси железа;

е) образование ферритов под действием окислов металлов.

По тем же причинам, что и для окислов меди, взаимодействия окиси железа при отражательной плавке в основном представляют ее реакции с сульфидами. Все эти реакции начинаются при температурах порядка 500° и завершаются полностью с образованием магнетита (при наличии достаточного количества сульфидов) в пределах температур $850-900^{\circ}$. Наиболее активно происходит взаимодействие окиси железа с сернистым железом, которое обычно присутствует в шихте в достаточно больших количествах, но, в зависимости от условий плавки, одновременно могут происходить взаимодействия и с другими сульфидами.

Ферриты, как было указано ранее, образуются при температурах $600-900^{\circ}$. В этих же интервалах температур происходит частичное разложение некоторых ферритов сульфидами. Кремнезем разлагает ферриты при более высоких температурах. Например, феррит окиси кальция по исследованиям Кольмейера, разлагается кремнеземом при температурах 1250° и выше.

Вывод. Окись железа в свободном виде в процессе отражательной плавки оставаться не может. Активно реагируя с сульфидами при температурах ниже точки ее разложения, окись железа переходит в магнетит; часть ее восстанавливается металлическим железом до состояния закиси железа. При недостатке сульфидов или вследствие несовершенного контакта отдельных ингредиентов шихты, окись железа в различных количествах связывается металлическими окислами и в форме ферритов переходит в шлак.

3) Магнетит.

Магнетит поступает в отражательную печь вместе с огарком и конверторным шлаком, а также образуется, как промежуточное соединение, в процессе восстановления окиси железа. При отражательной плавке возможны следующие реакции магнетита:

а) восстановление магнетита металлическим железом до закиси железа;

б) то же — сернистым железом и прочими сульфидами;

в) разложение магнетита кремнеземом;

г) то же — окислами щелочно-земельных металлов: CaO , BaO и т. д.

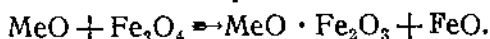
Наиболее полное восстановление магнетита имеет место при первой реакции. Однако количество образующегося в процессе отражательной плавки металлического железа невелико, и значительная часть магнетита остается невозстановленной.

Поэтому восстановление магнетита при отражательной плавке в основном идет за счет сульфидов при одновременном действии

на магнетит кремнезема. Реакции восстановления магнетита сульфидами, как мы видели раньше, требуют высоких температур и идут медленно и неполно. Вот почему в старых отражательных печах с их невысокими температурами (порядка 1250°) неизбежно возникали затруднения при выпуске продуктов плавки; в этих продуктах всегда присутствовало большое количество невосстановленного магнетита.

В современной отражательной печи температура достигает 1450° и выше; поэтому восстановление магнетита сульфидами и одновременное разложение его кремнеземом с образованием силиката закиси железа происходит несравнимо полнее и приводит к получению достаточно легкоплавких шлаков. Очевидно, при высоких температурах кумулятивное и одновременное действие на магнетит сульфидов и кремнезема ускоряет и делает более полным его разложение. Наглядным примером может служить завод Норанда, где при отражательной плавке восстанавливается 88% всего магнетита шихты.

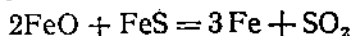
По данным Мартина и Фукса (38), ферриты щелочно-земельных металлов устойчивее ферро-феррита или магнетита (Fe_3O_4); поэтому окислы этих металлов разлагают магнетит по уравнению:



К сожалению, в литературе не освещены какие-либо экспериментальные данные в отношении этой реакции. В настоящее время эта реакция экспериментально изучается в лаборатории цветных металлов Уральского индустриального института.

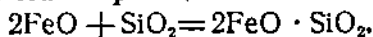
Вывод. В условиях отражательной плавки восстановление магнетита идет в зависимости от температуры печи и концентрации в шихте сульфидов и кремнезема. При соответствующих условиях (высокая температура печи, достаточно высокое содержание в шихте сернистого железа и кремнезема, хорошее перемешивание составляющих шихты и т. д.) большая часть магнетита восстанавливается до закиси железа и переходит в шлак в форме силиката закиси железа. Меньшая часть магнетита переходит в продукты плавки (шлак и штейн) в свободном виде и с течением времени, в зависимости от температурного режима ванны печи, может высаживаться на лещади и создавать настыли. Некоторое количество магнетита разлагается щелочно-земельными основаниями и переходит в шлак в форме ферритов щелочно-земельных металлов.

Дальнейшее восстановление закиси железа до металлического железа по уравнению:



в условиях отражательной плавки практического значения не имеет по следующим причинам:

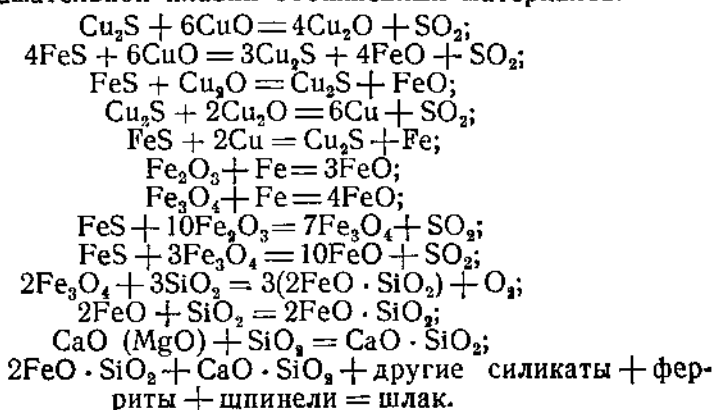
а) В шихте отражательной печи и в ее футеровке содержится значительное количество кремнезема, который тотчас же связывает образующуюся закись железа в устойчивое соединение — силикат закиси железа по реакции:



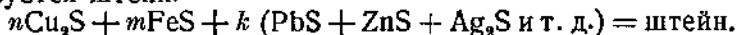
Эта реакция энергично проходит уже в интервалах температур 1000—1100° и заметно ускоряется с повышением температуры.

б) Для взаимодействия закиси железа с сернистым железом приближенные вычисления Шенка дают ничтожные значения упругости сернистого ангидрида. Очевидно, максимальная работа этой реакции, а следовательно, и сродство реагирующих веществ ничтожны. Поэтому при температурах отражательной плавки закись железа не будет вступать во взаимодействие с сернистым железом, а будет реагировать с кремнеземом и целиком перейдет в шлак в форме силиката.

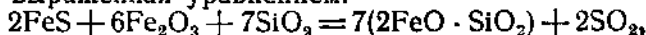
Таковы главнейшие взаимодействия наиболее активных ингредиентов шихты — окислов меди и окислов железа. Суммируя эти взаимодействия, а также взаимодействия других ингредиентов шихты, имеем следующие наиболее типовые реакции современной отражательной плавки обожженных материалов:



При взаимном растворении сульфидов меди и железа и одновременном растворении некоторых других ингредиентов шихты (сульфиды других металлов, металлы, ферриты и т. п.) образуется штейн:



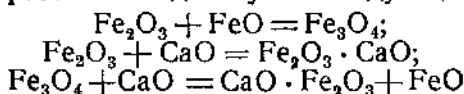
При плавке сильно железистых обожженных концентратов основные реакции идут за счет соединений железа. Суммарная реакция, выраженная уравнением:



может считаться основной реакцией этой плавки.

Из других явлений в процессе отражательной плавки следует отметить ферритообразование и улетучивание некоторых примесей.

Ферритообразование идет путем следующих реакций:

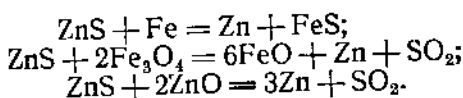


и т. д.

Помимо серы, которая удаляется в процессе плавки в виде SO_2 (частично, при разложении высших сульфидов, в виде моле-

кулярной серы), происходит возгонка соединений цинка, свинца, мышьяка, сурьмы, висмута и других летучих примесей.

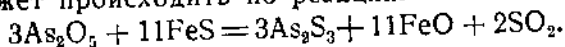
Практика плавки показывает, что улетучивается до 6—10% всего цинка шихты. Цинк летит главным образом в виде металлического цинка, который выделяется по следующим (возможным) реакциям:



В значительно меньшей степени в условиях отражательной плавки цинк летит в виде ZnS и ZnO .

Отгонка свинца при плавке примерно та же, что и цинка. Соединения свинца (окись и сульфид свинца) несравнимо более летучи, чем соединения цинка. Однако летучесть этих соединений при плавке сильно понижается вследствие образования химических соединений (окись свинца с другими окислами) и легкоплавких эвтектик (сульфид свинца с сульфидами прочих металлов).

Мышьяк и сурьма при плавке возгоняются в форме их летучих окислов и сульфидов. Образование летучих сульфидов при плавке может происходить по реакции:



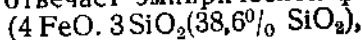
Большая часть соединений мышьяка и сурьмы при плавке переходит в шлак и штейн.

Обсуждая химизм отражательной плавки, мы совершенно не касаемся реакций печных газов с составляющими шихты. В виду нейтральной или слабоокислительной атмосферы печи, а также по условиям нахождения шихты в печи, ограничивающим ее соприкосновение с печными газами (шихта остается в печи неподвижной в форме больших куч), эти реакции практически заметного значения не имеют.

Жидкий конверторный шлак и условия его обезмеживания в отражательной печи

В отражательную печь, помимо твердой шихты, обычно поступает, с целью извлечения меди, жидкий конверторный шлак.

Конверторный шлак представляет собой сложный сплав, состоящий из железного силиката, свободного кремнезема, магнетита, сульфидов меди и железа и других составляющих. Исследование конверторных шлаков в Экспериментальной станции Горного бюро США в 1930 г. установило (39), что их силикатная составляющая отвечает эмпирической формуле:



но по своей природе является файалитом ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), насыщенным кремнеземом.

Диаграмма Герти и Фиттерера (фиг. 15) показывает в системе $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ наличие только одного химического соединения $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ с температурой плавления 1335° и двух эвтектик с температурами плавления 1240 и 1260° . Поскольку температура

плавления конверторного шлака ниже этих точек, то очевидно, что присутствующие в шлаке несиликатные ингредиенты, в роде сульфидов и Fe_3O_4 , понижают температуру плавления его силикатной составляющей.

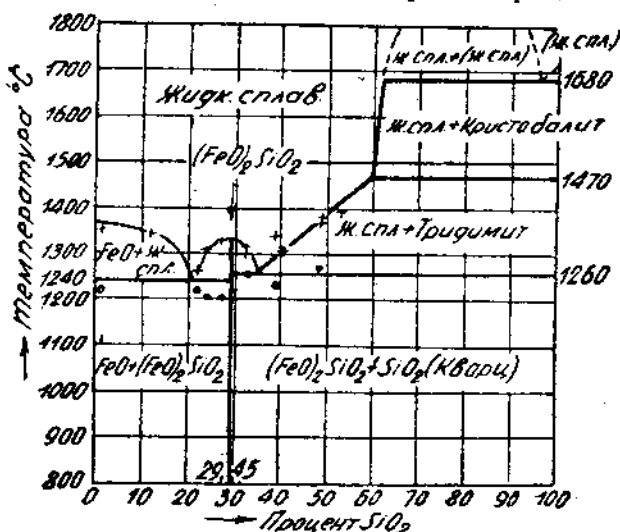
Особенно характерным для конверторных шлаков является содержание в них магнетита, обычно составляющее 15—20% от веса шлака, а иногда и больше. Подтверждением могут служить следующие данные, приведенные в табл. 17, упомянутых исследований конверторных шлаков в США.

Таблица 17

№ проб	1	2	3	4	5	6
Составные части шлака						
Анализ шлака: % Si	1,74	2,34	7,28	1,64	1,10	4,64
% $\text{Fe}_{\text{общ}}$	51,1	53,7	54,4	53,05	52,6	54,45
% S	0,34	0,21	1,1	1,48	0,86	1,95
% Al_2O_3	3,14	1,96	2,84	1,60	0,44	1,12
% SiO_2	24,4	21,5	13,3	19,3	21,6	14,5
% Fe_3O_4	20,0	22,8	49,8	28,3	15,5	44,3

Как видно из приведенных анализов, содержание магнетита в шлаке находится в зависимости от содержания кремнезема — с повышением содержания кремнезема оно падает, и наоборот.

Частично магнетит может образоваться при окислении силиката закиси железа на воздухе в процессе охлаждения шлака.



Фиг. 15. Диаграмма состояния системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ (по Герти, Фитгеру и Грейгу).

Условия взятия и охлаждения проб шлака, исследованных Экспериментальной станцией, неизвестны, но во всяком случае возможность образования магнетита при охлаждении шлака должна была быть принята во внимание.

Независимо от этого, высокое содержание магнетита в жидком конверторном шлаке является фактом, хорошо подтверждаемым

хотя бы исследованием лещадных настелей из переднего горна или из отражательной печи (при плавке сырых концентратов), куда этот шлак сливается.

Образование магнетита в жидкой ванне конвертора Мак-Леллен объясняет следующим образом (40):

„В центрах реакции, где окислительное действие кислорода превосходит восстанавливающее действие серы, FeS штейна окисляется до FeO и затем дальше окисляется до магнетита $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. В первой стадии бессемеровского процесса, когда концентрация FeS штейна еще велика, реакции, выявленные Вартманом и Олдрайтом (т.е. реакции взаимодействия магнетита с сернистым железом. — В. С.) приводят к разложению уже образовавшегося магнетита. Между тем, окислительная атмосфера конвертора требует немедленного контакта свободных FeO и SiO_2 , чтобы предупредить образование магнетита.

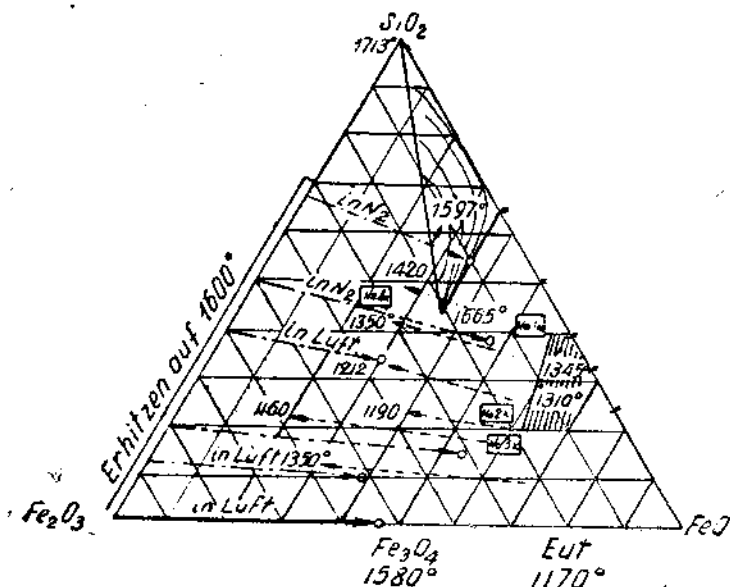
Когда магнетит уже образовался в конверторе, — имеется мало надежды на разложение более или менее значительного его количества. Поскольку разложение магнетита зависит прежде всего от концентрации свободно реагирующей S (нужно понимать от концентрации FeS . — В. С.) в присутствии свободной SiO_2 , магнетит становится, с прогрессом бессемеровского процесса, все более и более устойчивым. Исследование тонких пластинок частично сплавившихся конверторных шлаков, взятых в различные стадии процесса, показывает, что реакционные оболочки, окружающие поля магнетита, более рельефно заметны в первых шлаках (в первых его спусках) и практически исчезают в последних. Можно допустить, что полукolloидальный магнетит, встречающийся в реакционных оболочках, является результатом окисления части FeO , которая образовалась при взаимодействии между FeS и магнетитом“.

Образование магнетита при бессемеровании штейнов есть неизбежное явление, представляющее прямое следствие всего механизма процесса; оно (образование) обуславливается: характером расположения в ванне кварца (кварц остается плавающим на поверхности ванны и лишь частично увлекается в глубь ее при продувке в конвертор воздуха), окислением сульфидов в нижней части ванны, несовершенством контакта вакиси железа с SiO_2 , наконец, недостаточно высокой температурой внутри прибора ($1200-1250^\circ$), препятствующей его полному восстановлению за счет FeS или разложению за счет SiO_2 , и т. д.

В большинстве примеров практики конверторные шлаки содержат не больше 25% SiO_2 . Это показывает, что силикатная составляющая конверторного шлака, которая сама по себе содержит 38,6% SiO_2 , всегда значительно разубожена магнетитом и механически запутавшимися в шлаке сульфидами, при чем количество последних (т.е. сульфидов), в сравнении с магнетитом, невелико. Таким образом, состав конверторных шлаков в основном определяется тремя ингредиентами: закисью железа, кремнеземом и магнетитом, т.е. системой $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Fe_3O_4).

Самую низкую точку плавления в системе $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ следует ожидать в области магнетит — файалит — грюнерит. Очевидно, к этой области и относятся конверторные шлаки. На фиг. 16 представлена диаграмма системы $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, в которой Кольмейером собраны и отмечены все известные данные в от-

ношении этой системы. Точки застывания, обозначенные 1310 и 1345°, вблизи файалита, найдены Герти и Фиттерером, а точки, граничащие с областью расслаивания с SiO_2 , обозначенные 1597 и 1665°, определены Грейгом. Прямые со стрелками указывают на конечные продукты, определенные аналитическим путем при опытах Клефнера и полученные путем нагревания окиси железа



Фиг. 16. Система SiO_2 — Fe_2O_3 — FeO .

с кремнекислотой в атмосфере азота или воздуха. Последнее приводило к продуктам, примыкающим, по положению на диаграмме, к линии Fe_3O_4 — SiO_2 , тогда как при нагревании в азоте получились силикаты, более богатые закисью железа. Области № 1 и № 2 представляют местонахождение двух мансфельдских шлаков, а заштрихованная часть диаграммы — область практических железных шлаков (кричные, сварочные и пудлинговые).

Медь в конверторных шлаках присутствует главным образом в форме механически запутавшихся сульфидов (штейна), отчасти в форме растворившейся полусернистой меди и в незначительных количествах в форме силиката закиси меди и металлической меди как таковой. Закись меди и металлическая медь больше всего присущи конверторным шлакам последних сливов, т. е. концу первого периода бессемерования, когда ванна конвертора значительно обогащена медью. В этих же формах имеют медь, шлаки, иногда получаемые во втором периоде бессемерования, например при „передув“ меди, в случае преждевременной постановки конвертора „на медь“, и т. д.

Опыты флотационного обогащения конверторных шлаков показали довольно хорошее извлечение меди, достигающее 90% и выше, и вполне подтверждают отмеченные формы соединений меди в шлаках.

В отражательной печи жидкий конверторный шлак претерпевает следующие изменения.

1. Шлак перегревается и отстаивается. Обычно температура сливаемого в отражательную печь конверторного шлака составляет около 1150° . В отражательной печи, в зависимости от ее состояния, шлак перегревается на $100-150^{\circ}$ и при отстаивании выделяет механически запутавшиеся сульфиды (штейны). Выделение механически запутавшихся в конверторном шлаке штейнов в отражательной печи, видимо, способствует то обстоятельству, что шлак здесь непрерывно пронизывается массой расплавленного штейна, стекающего вместе с кислым шлаком с откосов печи.

Такая мысль была впервые высказана Джекманом и Хейвардом (61). По мнению этих авторов, обезмеживание шлака за счет добавки пирита, вероятно, происходит больше вследствие физического и механического действия расплавленных сульфидов, нежели благодаря их химическому действию. При плавлении пирита получается сравнительно большое количество низкопроцентного по содержанию меди штейна. Этот штейн, проходя через шлак, собирает дисперсные частички медных сульфидов, механически запутавшиеся в шлаке, и удаляет их из шлака при отстаивании.

Инженер Х. К. Аветисян (41), под руководством которого была проведена в Карабаше работа по изучению обезмеживания конверторных шлаков в отражательной печи, пишет следующее.

„Ликвирующая через конверторный шлак штейновая масса, очевидно, способствует коагуляции мелких штейновых включений конверторного шлака и уносит их с собой вниз. При подсушенной или сырой шихте образуется значительное количество бедного по меди штейна, тогда как при обожженной шихте количество штейна резко уменьшается... Поэтому, промывая слой конверторного шлака, штейновая масса увлекает с собой тем больше медных включений и тем больше магнетита, чем штейн беднее по меди и, следовательно, чем больше его количество“.

2. Магнетит конверторного шлака в отражательной печи частично восстанавливается за счет сульфидов или разлагается за счет SiO_2 . Восстановлению магнетита в конверторе препятствуют: окислительная атмосфера прибора, недостаточная и все время убывающая концентрация сернистого железа, наконец, недостаточно высокая температура (1200° , максимум 1250°). Легко понять, что условия восстановления магнетита конверторного шлака в отражательной печи значительно улучшаются: благодаря большой длине отражательной печи, наличию шихтовых откосов и штейновой ванны магнетит конверторного шлака более или менее удовлетворительно контактирует с сульфидами, при чем контакт имеет место в нейтральной среде печной ванны при более высоких температурах. Кроме сульфидов, магнетит конверторного шлака в отражательной печи приходит в соприкосновение с кварцем, заключающемся в шихте и в стенках печи. В результате кумулятивного действия на магнетит сульфидов и кварца, в нейтральной атмосфере и при температурах порядка $1200-1350^{\circ}$ происходит его (магнетита) частичное восстановление с одновременным ошлакованием образующейся в результате восстановления закиси

железа. Таким образом, конверторный шлак является дополнительным потребителем кремнезема в отражательной печи,—этот факт хорошо известен металлургам-практикам.

Чем полнее происходит восстановление магнетита конверторного шлака, тем лучше выделяются механически запутавшиеся в шлаке частицы штейна, и следовательно, тем полнее осуществляется его обезмеживание. Однако в отражательной печи трудно создать идеальные условия для полного восстановления магнетита жидкого конверторного шлака, ибо невозможно достигнуть полного соприкосновения его с компонентами шихты.

При боковой загрузке твердой шихты жидкий конверторный шлак проходит по центральному каналу рабочего пространства и лишь частично входит в контакт с сульфидами шихтовых откосов и ванны. Некоторые металлурги считают (42), что при взаимодействии сульфидов и окислов происходит своего рода агитация ванны (вследствие довольно бурной реакции), которая способствует дальнейшему увеличению контакта составляющих твердой шихты с конверторным шлаком и более быстрому их плавлению. Все же, несомненно, лучшие условия можно было бы создать при переработке холодного конверторного шлака, достаточно тонко измельченного и тщательно перемешанного с прочими компонентами твердой шихты; однако такая работа вряд ли может оказаться выгодной в экономическом отношении (повышенный расход топлива, меньшая производительность отражательной печи и т. д.).

Особенно трудную задачу представляет переработка в отражательной печи сильножелезистого магнетитного конверторного шлака. Поэтому не удивительно, что на многих заводах первые попытки обезмеживания жидких конверторных шлаков в отражательной печи оказались неудачными. Например, в 1915—1916 гг. на заводе Коппер-Квин всегда наблюдалось расслаивание в отражательной печи при сливании в нее жидкого конверторного шлака: бессемеровский шлак как более тяжелый, чем печной, не смешивался с последним и в достаточной степени не обезмеживался. Тогда решено было, по возможности, снизить содержание магнетита в конверторном шлаке за счет увеличения его кислотности. Вертикальные конверторы Грет-Фоллс были оборудованы пушками Гара, и за счет непрерывного вдувания в приборы измельченного кварца удалось значительно повысить кислотность конверторного шлака. В дальнейшем переработка конверторных шлаков в отражательных печах получила на заводе регулярное применение и оказалась вполне экономичной.

Когда конверторный шлак не смешивается с печным и тонет в ванне, условия восстановления магнетита, а вместе с тем и условия обезмеживания шлака ухудшаются. Джекман и Хейвард (61) считают, что температура взаимодействия штейна с магнетитом меняется в зависимости от состава штейна, количества и состояния магнетита в шлаке, концентрации SO_2 и давления. „Последний фактор зависит от глубины ниже поверхности ванны. В отражательной печи — на одной глубине ванны не может быть реакции, тогда как на другой она протекает интенсивно. Около лещади печи — штейн холодный и имеет слабую тенденцию реаги-

ровать с магнетитом. Здесь он может быть насыщен магнетитом, который, действительно, высаживается из раствора. В плоскости контакта между шлаком и штейном — в печи, несомненно, имеются места, где реакция протекает и частицы штейна увлекаются в шлак. С приближением к поверхности шлака температура жидкой ванны продолжает возрастать, так что интенсивность и полнота реакции будут возрастать, если газовые пузырьки будут продолжать выносить частички (сульфидов) кверху. Когда реакции взаимодействия протекают достаточно полно и интенсивно в первой половине печи, во второй ее половине — отстойной — достигается удовлетворительное отстаивание увлеченных частичек штейна. В случае вялого и неполного восстановления магнетита газовая флотация во второй половине печи создает условия для обогащения отвальных шлаков.

Значительная часть магнетита конверторного шлака неизбежно остается невосстановленной и переходит в продукты отражательной плавки (штейн и шлак) или высаживается на лещади и постепенно образует настыли. По некоторым данным рационального состава продуктов плавки необоженных сульфидных концентратов с конверторным шлаком при обычных методах боковой загрузки можно полагать, что восстанавливается около 60—70% всего магнетита, а иногда и больше. Интересные цифры в отношении восстановления магнетита дают Богс и Андерсон (43) из практики отражательной плавки на заводе Норанда, где ведется ежемесячный учет содержания магнетита. Как пример такого учета приводится таблица 18, показывающая содержание магнетита в огарке, конверторном шлаке и отвальном шлаке отражательной печи за май 1933 г.

Таблица 18

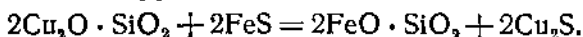
Материалы и продукты плавки	Количество (в т)	Содержание Fe_3O_4		От веса всего Fe_3O_4 (в %)	Восстано- вилось в отража- тельной печи (в %)
		в %	в т		
Огарок	64,703	10,4	6729	47	—
Конверторный шлак	42,550	17,2	7319	53	—
Отвальный шлак отражатель- ной печи	70,330	2,3	1618	12	88

Одновременно с приведенным цифровым материалом Богс и Андерсон отмечают следующее: „Около 88% магнетита печной шихты восстанавливается в печи. В отражательной печи нужно восстанавливать как можно больше магнетита, так как избыток магнетита в шлаке приводит к высоким потерям в шлаке, а если магнетит высаживается на лещади печи, он вызывает затруднения по выпуску штейна.“

При увеличении степени обжига концентрата, поступающего в плавку, очевидно, процент восстанавливаемого магнетита кон-

верторного шлака снижается. В связи с этим при плавке сильно-обоженных концентратов в отражательных печах всегда значительно сокращают переработку конверторных шлаков.

3. Происходит разложение силикатов закиси меди конверторного шлака. На ряду с отстаиванием и восстановлением магнетита в отражательной печи, идет также, за счет сульфидов твердой шихты, и разложение случайно присутствующих в конверторном шлаке силикатов закиси меди. Реакция разложения может протекать по уравнению:



4. Происходит частичное взаимное растворение конверторного и печного силикатов. При отстаивании в отражательной печи жидкий конверторный шлак в зависимости от температуры перегрева растворяет новые ингредиенты твердой шихты и в той или иной степени смешивается с печным шлаком. Чем полнее происходит смешение или взаимное растворение двух шлаков, тем совершеннее обезжележивается конверторный шлак.

При растворении новых составляющих твердой шихты и при коррозии диносовых стенок печи, в общем имеет место окремнение конверторного шлака, и в известной зависимости от него — смешение или растворение в печном шлаке. Достаточному окремнению конверторного шлака в отражательной печи препятствует его большое количество и тяжелый удельный вес; последний приводит к тому, что жидкий конверторный шлак иногда располагается в отражательной печи в виде промежуточного слоя между шлаком и штейном и оказывается мало активным к каким-либо изменениям. Такие случаи неоднократно наблюдались в заводской практике и всегда объяснялись сильножелезистым магнетитным характером конверторных шлаков. Такое явление, в частности, наблюдается в работе отражательной печи Карабашского завода.

„Содержание кремнезема в пробах, взятых с верхнего слоя ванны,—говорит Х. К. Аветисян (41),—обычно значительно больше, чем $\% \text{SiO}_2$ в отвальном шлаке... Повидимому, конверторный шлак, содержащий в дни эксперимента 16—21 $\% \text{SiO}_2$ и 64—70 $\% \text{FeO}$, как более тяжелый, течет по нижнему уровню шлакового слоя непосредственно над штейновым слоем; поверху же плавают слой шлака более легкий и значительно более кислый, образовавшийся в результате плавки твердой шихты, офлюсованной избыточным количеством кварца, из расчета окремнения сливаемого в печь жидкого конверторного шлака.

Но как ясно обнаружило настоящее исследование, эти два слоя не перемешивались в печи по крайней мере до второй половины печи... Следовательно, взаимодействие между обоими этими шлаками идет весьма медленно, несовершенно и на ограниченном участке в конце печи; возможно, что эти два слоя перемешиваются непосредственно при выпуске шлаковой массы из печи в виде отвального шлака. Тогда нам становится понятным, почему так высоки колебания по содержанию меди в отдельных пробах отвального шлака (по 0,3 $\%$ в ту и другую сторону

от среднего содержания) в дни большого количества принятого в печь конверторного шлака".

И в заключение Х. К. Аветисян пишет: „Вследствие указанных затруднений в окремнении конверторного шлака в отражательной печи большое значение для извлечения меди из него имеет кислотность самого конверторного шлака; работа отражательной печи Карабашского завода при сырой шихте показала, что извлечение меди—в основном высокое (по сравнению с обожженной шихтой)—все же зависит от содержания кремнезема в конверторном шлаке, резкое понижение процента SiO_2 в нем от, — 22—24 до 16—18, заметно обогащает отвалы шлаки отражательной печи как вследствие усиления расслаивания шлаковой ванны, так и вследствие затруднений в достаточной гибкости флюсования кварцем шихты отражательной печи. Поэтому необходимо гребовать от цеха конверторов равномерной (по сменам) подачи в отражательную печь конверторного шлака с возможно равным содержанием SiO_2 — не ниже 23%".

Необходимо отметить, что в отношении расслаивания в печи конверторного и отвального шлаков имеет значение не столько процент SiO_2 в конверторном шлаке, сколько содержание в нем магнетита. Но так как между этими двумя величинами имеется отмеченная ранее зависимость (с увеличением процента SiO_2 содержание магнетита в конверторном шлаке понижается), содержание SiO_2 косвенно и в конечном итоге влияет на поведение конверторного шлака в отражательной печи. В связи с этим следует также напомнить, что иностранные заводы, за редкими исключениями, не получают конверторных шлаков с содержанием ниже 20—22% SiO_2 . Что касается отражательной плавки на Карабашском заводе вообще, то ни по производительности, ни по составу и характеру материалов и продуктов плавки — она, безусловно, не может считаться типичной. Все же изложенные наблюдения Аветисяна представляют весьма ценную иллюстрацию поведения конверторных шлаков отражательной печи в зависимости от их состава.

Анализируя возможные изменения жидкого конверторного шлака в отражательной печи, следует прийти к выводу, что степень его обезмеживания вообще зависит от целого ряда факторов, в частности: от температуры печи, времени пребывания жидкого шлака в печи, состава твердой шихты, порядка ее распределения по рабочему пространству (способ загрузки), равномерности слива шлака в печь, его количества в сравнении с твердой шихтой, состава и т. д.

Значение перегрева шлака для его отстаивания понятно и не требует объяснений.

Время пребывания шлака в печи обуславливается размерами рабочего пространства (длиной и шириной печи), степенью переполнения ванны перед сливом конверторного шлака, порядком слива отвального шлака и т. д. Наблюдения на целом ряде американских заводов показывают, что широкие печи дают лучшее обезмеживание конверторных шлаков, поскольку они обеспечивают более медленное их прохождение по длине ванны.

Богатые отвальные шлаки большей частью свойственны именно узким чечам. Значение ширины рабочего пространства печи для проплава и для обезмеживания шлаков наглядно показывает опыт завода Норанда, где с небольшим расширением печей в 1932/33 г. значительно улучшены все технические показатели по плавке.

Длина пути, проходимого жидким шлаком в печи, тоже несомненно имеет значение. Ограничением длины служит определенный температурный режим в конце печи, который необходимо иметь для получения достаточно жидких отвальных шлаков в месте их спуска.

Перед сливом конверторного шлака ванна не должна быть переполненной; в противном случае нельзя будет обеспечить в дальнейшем медленного и ровного спуска отвального шлака. При бурном выходе из печи отвальный шлак неизбежно будет уносить больше меди. После слива конверторного шлака следует несколько задерживать спуск отвального шлака, — это увеличивает время пребывания конверторного шлака в ванне и таким образом способствует лучшему отделению сульфидов.

Для обезмеживания конверторного шлака необходимо иметь в печи сульфидную шихту. При сильном предварительном обжиге твердой шихты и при большом количестве жидкого конверторного шлака трудно ожидать хороших результатов его обезмеживания. Завод Анаконда, имеющий специальную отражательную печь для переработки жидких конверторных шлаков, загружает эту печь необожженными сульфидными концентратами. Благодаря этому завод перерабатывает в печи до 50% и выше от всей шихты (твердой и жидкой, суммарно) конверторного шлака, или около 100% от веса твердой шихты. Сильный обжиг сульфидных концентратов применяется теми заводами, где количество конверторного шлака не превышает 20%, максимум 25% от веса твердой шихты.

Загрузку сульфидной шихты при переработке конверторных шлаков следует производить таким методом, который обеспечивает наилучший контакт ее сульфидов с ванной. Применение одной только боковой загрузки, в отношении обезмеживания конверторных шлаков, вряд ли сможет дать особенно хорошие результаты. Завод Анаконда загрузку твердой шихты в отражательную печь конверторного цеха производит одновременно через боковые и центральные отверстия в своде. По существу, во всех случаях при сливе в отражательную печь конверторного шлака в больших количествах следует одновременно загружать в печь через центральные отверстия сульфидный материал (например пиритную руду, концентрат и т. д.), ибо такая дополнительная загрузка, несомненно, увеличивает контакт сульфидов и окислов и способствует их более полному взаимодействию. Еще более лучшие результаты, вероятно, может дать метод загрузки шихты распределением ее по поверхности ванны с помощью так называемых „торпедных фидеров“, какие применяются в Гарфильде.

Степень отстаивания конверторного шлака зависит также

ит равномерности его слива в печь. Как показали исследования на заводе Коппер-Квин, степень обезмеживания конверторного шлака повышается при условии его регулярно поступления в печь через определенные промежутки времени и при условии равномерного и спокойного его слива небольшой струей.

Среднее извлечение меди из конверторных шлаков при отражательной плавке обычно не превышает 70—80%. Как исключение, завод Анаконда, перерабатывающий богатые конверторные шлаки (6—8% Cu) вместе с сульфидными концентратами (11—12% Cu), имеет среднее извлечение из всех медесодержащих материалов до 93%.

Изложенные условия обезмеживания конверторных шлаков с отражательной печи хорошо согласуются с только-что опубликованными материалами б. Бюро Уиллера (44). Инженер-консультант Бардуэл по вопросу переработки конверторных шлаков сообщает:

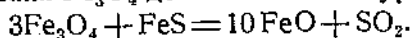
„Для удовлетворительной переработки конверторного шлака в отражательной печи, необходимо поддерживать содержание кремнезема в шлаке равным 22,0—23,0%.

Штейн должен быть не выше 40%, чтобы получить как можно чище шлак“.

„Второе условие — соответствующая высокая температура в той точке печи, где производится заливка шлака.

Третье — достаточное количество кремнистого материала в печи для получения необходимого состава шлака и для предохранения стенок печи от разъедания.

Четвертое — обязательная загрузка сульфидного материала для восстановления Fe_3O_4 до FeO согласно уравнению;



Это необходимо, чтобы магнетит, находящийся в конверторном шлаке, мог быть ошлакован и из образующегося в печи отвального шлака лучше удалена медь.

Находящийся в печи низкопроцентный штейн увлекает не только богатый штейн шлака, но также действует на окисленную медь“.

В своем письме Бардуэл приводит типичные анализы конверторного шлака и продуктов отражательной плавки Анаконда (печь № 9 для переработки жидких конверторных шлаков), которые нами приведены в таблице 19.

Таблица 19

Содержание элементов (в %)	Конверторный шлак	Штейн	Отвальный шлак
SiO_2	23,2	1,4	32,0
FeO	59,9	28,6	53,8
Al_2O_3	5,5	—	5,0
S	1,1	23,1	1,3
Cu	3,32	48,73	0,64
CaO	0,1	—	1,6
Zn	—	1,0	—

Твердая часть шихты состоит из смеси сульфидных концентратов и хвостов, с содержанием от 4 до 6% меди, 50—55% кремнезема и 18—21% серы.

Процесс плавления в отражательной печи, конечно, происходит не сразу после загрузки шихты, а требует известного промежутка времени на ее подогрев до температурной точки плавления. Время, в течение которого происходит выплавление наиболее легкоплавких составляющих (сульфидных и силикатных эвтектик), измеряется с момента загрузки шихты, в зависимости от условий плавки, минутами и десятками минут. Неплавкие ингредиенты шихты подвергаются химической коррозии и растворению в жидких шлаках в течение ряда часов, а иногда и суток. Таким образом, в отражательной печи, как и в шахтной, мы имеем своего рода опережение в плавлении сульфидов по отношению к остальным неплавким составным частям шихты.

Чем скорее происходит выплавление сульфидов и первичных силикатов и чем скорее идет потребление (путем растворения и химических взаимодействий) неплавких составляющих шихты, тем выше производительность печи. Очевидно, с уменьшением зерна шихты и с более тщательным и равномерным перемешиванием ее составных частей, т. е. при наличии более тесного контакта между различными ингредиентами шихты, скорость плавления возрастает, так как создаются условия более быстрого и интенсивного образования первичных силикатов в системе $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, а также образования эвтектических сплавов сульфидов. Отсюда понятна, подчеркнутая ранее, техническая целесообразность плавки в отражательных печах только мелких материалов, а с другой стороны, и вся важность операции по подготовке шихты к плавке (измельчение и перемешивание).

При данных физических особенностях шихты (величина зерна, степень перемешивания, температура, с которой шихта поступает в печь, и т. д.) скорость ее плавления зависит от минералогического состава, от температуры рабочего пространства печи и от способа загрузки шихты в печь.

Комплексные сульфидные минералы меди и железа (халькопирит, борнит) по своему составу отвечают промышленным штейнам и приближаются к эвтектическим сплавам, имеющим более низкие температуры плавления, чем чистые сульфиды этих металлов. Практика американских заводов отмечает несколько повышенную производительность отражательных печей, перерабатывающих концентраты, в которых медь присутствует в форме комплексного сульфида. Руды и концентраты, содержащие медный блеск, считаются более упорными для плавки.

Температура печи служит основным фактором, определяющим скорость плавления шихты и производительность прибора. Чем выше температура фокуса пламени и чем, следовательно, больше разница в температурах печных газов и шихты, тем больше скорость теплопередачи от газов к шихте и тем интенсивнее и быстрее идет плавление шихты. Вот почему в отражательных печах предпочитают иметь более короткий, но вместе с тем более „горячий“ факел пламени, и соответственно этому

загрузку шихты ведут только в наиболее горячей части рабочего пространства. Остальная часть печи играет роль отстойника штейна от шлака.

Метод загрузки шихты тоже имеет некоторое влияние на производительность печи. Чаще всего применяется загрузка по так называемому „кучному методу“, когда в печь через каждую загрузочную трубу сразу сыпается большая колша шихты, закрывающая всю поверхность боковой стенки и образующая естественный угол откоса к ванне печи. Преимущество такого метода загрузки состоит в предохранении стенок печи от быстрого оплавления и оплавления и тепловой подготовки шихты к плавлению. Однако, как увидим ниже, боковая загрузка шихты далеко не является совершенной в отношении скорости плавления.

В самом деле, как происходит процесс плавления в компактной массе шихтовой кучи? Плавление, естественно, начинается с поверхности кучи, которая скорее прогревается омывающими ее печными газами. Шихта внутри кучи, по мере ее прогрева, постепенно переходит в полуплавленное, вязкое состояние, препятствующее перколяции, или протеканию более жидких продуктов, образующихся на поверхности. Поэтому сравнительно быстро выплавляющиеся из шихты легкоплавкие сульфиды и шлаки стекают в ванну печи по поверхности кучи и за время своего пути все больше и больше перегреваются, растворяют и оплавляют новые составные части шихты, с которыми они приходят в контакт.

Состояние работающей печи и процесс плавления кучной шихты можно, с некоторой натяжкой, уподобить таянию прибрежных снегов и стоку весенних вод в реку во время первого потепления.

Состав „кучной“ шихты, по мере ее „таяния“, непрерывно изменяется и становится все более и более огнеупорным по мере того, как из нее вытапливаются сульфиды и силикаты. В конечном итоге, основание кучи будет состоять как бы из скелета, образованного главным образом из кварца и отложений других пороодообразующих и неплавких (глинозем, магнетит, магнезия и т. п.) ингредиентов шихты. Это неплавкое основание кучи постепенно разрушается, благодаря растворяющему и корродирующему (под которым подразумевается образование химических соединений) действию жидких шлаков, но в то же время непрерывно возобновляется отложениями неплавких остатков от последующих загрузок. Таким образом, уменьшение объема шихтовой кучи идет как бы одновременно в двух направлениях: с поверхности кучи — путем плавления и растворения ее составных частей, и у основания — за счет химической коррозии и растворения.

При одной и той же неизменной шихте имеется тенденция к увеличению в печи неплавких остатков, что с течением времени ведет к снижению производительности печи. Скопления неплавких остатков постепенно загромождают откосы печи и создают своеобразный ее профиль.

Применение термина „профиль“ к отражательной плавке кажется необычным. Между тем, наблюдения над работой печей дают возможность утверждать, что отражательная печь,

как и шахтная, при плавке имеет свойственный данным условиям профиль, который в значительной степени сказывается на результатах плавки. Этот профиль зависит, помимо формы рабочего пространства, еще от всех тех факторов, которые так или иначе влияют на скорость плавления, как-то: метода загрузки шихты и порядка ее распределения в печи, плавкости шихты при данных температурных условиях и т. д.

Скопление в печи неплавких остатков и наращивание шихтовых откосов приводит к значительному изменению профиля печи и ухудшает условия теплоотдачи. Скорость газов в печи увеличивается, одновременно уменьшается полнота горения топлива, начинает разгораться свод. При наличии узкого прохода между шихтовыми откосами жидкий конверторный шлак быстро проходит печь и плохо обезмеживается. Увеличение расхода топлива и тяги не может дать положительных результатов, ибо молотеплопроводный вязкий шлак, покрывающий шихту, препятствует ее плавлению. Такой шлак, покрывающий шихтовые откосы и остающийся только в размягченном состоянии, в американской практике известен под названием „blanket slag“.

В практике отражательной плавки наращивание шихтовых откосов в печи и замедленное плавление часто имеют место при увеличенном содержании в шихте кремнезема. Поверхность шихтовых куч в печи покрывается как бы коркой упорных к плавлению высококремнистых шлаков. Для стравливания выросших кремнеземистых откосов во многих случаях применяется весьма эффективный способ специальной загрузки в печь дробленого известняка¹.

Другой, наиболее распространенный способ ликвидации избыточных, отложений неплавких остатков в печи состоит в изменении состава шихты или временном прекращении ее загрузки. В отношении скопления в печи неплавких остатков и их ликвидации Мак-Леллен говорит, между прочим, следующее (45):

„Данная шихта может проплавляться в печи с большой скоростью в течение нескольких дней. К концу недели та же шихта может плавиться значительно медленнее, хотя не произошло никаких изменений в ее составе. Причиной такого поведения шихты является постепенное нарастание материалов, которые не растворяются быстро в легкоплавких частях шлака.“

Изменением состава шихты возможно автоматически увеличить способность плавких составляющих к растворению остатков и удалению их из печи в виде шлака. Если изменений в составе печной шихты не производится, остатки можно растворить при работе печи в течение нескольких часов при условии прекращения загрузки в печь новых порций шихты и выпуска продуктов плавки“.

Последнее обстоятельство хорошо известно уральским мастерам, ибо временное прекращение загрузки печи при замедленном плавлении есть обычное явление в практике заводов.

¹ В Кировградском заводе, при нарастании в печи цинковистых настелей, в печь загружают дегтирский концентрат.

При кучевом методе загрузки, как уже указывалось, благодаря вязкому полуплавленному состоянию частичек шихты внутри кучи, создаются препятствия к протеканию (прохождению) жидких веществ внутри самой кучи. Жидкие продукты стекают главным образом по поверхности кучи; поскольку поверхность кучи остается все время как бы защищенной тонкой пленкой жидких и полужидких продуктов плавки, естественно, ухудшаются условия теплопередачи к частям шихты внутри кучи. Поэтому скорость плавления шихты при кучном методе загрузки ниже, чем в том случае, когда шихта распределяется небольшими порциями по поверхности ванны. Однако последний вид загрузки имеет ряд недостатков в других отношениях, в частности он сокращает службу стенок печи, влечет большее распыливание шихты и т. д. В связи с этим большинство заводов применяет все же метод боковой кучной загрузки.

Выше отмечалось, что перевод в жидкое, расплавленное состояние огнеупорных неплавких ингредиентов шихты в отражательной печи происходит путем их ошлакования за счет соответствующих добавок флюсов или путем растворения их в жидких шлаках. При существующих в печном пространстве температурах порядка 1400° и выше, моносилкат закиси железа растворяет избыточного кремнезема до 40%. Высокая растворяющая способность моносилката закиси железа делает отражательную печь весьма гибкой в отношении переработки различных шихт, так как дает возможность получать широко меняющиеся по своему составу шлаки с содержанием от 30 до 50% SiO_2 .

Процесс шлакообразования в общем виде идет в следующем порядке. Первоначально при температурах около $1000-1100^{\circ}$ и в результате тесного контакта частичек шихты, содержащих Fe_2O_3 (Fe_3O_4), FeS и SiO_2 , образуется химическое соединение—моносилкат закиси железа ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$). Это химическое соединение с небольшими количествами свободных Fe_2O_3 (Fe_3O_4), SiO_2 и FeS дает легкоплавкие эвтектики, которые при дальнейшем повышении температуры просачиваются на поверхность шихты и стекают по ней в ванну печи. На пути стекания струйки шлака еще больше перегреваются и, вследствие контакта с новыми частицами шихты, растворяют в себе новые количества SiO_2 , Al_2O_3 и другие порообразующие составляющие. Одновременно с образованием и плавлением шлаков или еще раньше идет вытапливание сульфидов.

Капли и струйки сульфидов и шлаков механически запутываются и стекают по поверхности шихты совместно. При движении продуктов плавки в ванне, уже в жидком состоянии, происходят дальнейшие взаимодействия между свободными сульфидами и окислами. Этот процесс окончательно завершается в печной ванне, где продукты плавки распределяются по своему удельному весу, т. е. капли штейна погружаются на дно, а капли шлака остаются на поверхности ванны.

Таким образом, основные реакции отражательной плавки (образование первоначальных силикатов и первоначальных штейнов) происходят внутри и на поверхности твердой шихты, а так-

же за время стекания первичных продуктов плавки в ванну печи. В самой ванне, как только что отмечено, происходит своего рода завершение этих реакций.

Изменения в составе первичных шлаков за время их стекания в ванну рассмотрены. Что касается штейнов, то можно думать, что характер их изменения зависит от содержания в шихте меди и от минералогического характера ее соединений. В первую очередь образуются и выплавляются штейны, которые по составу приближаются к эвтектическим сплавам, т. е. содержат около 30—40% меди. В дальнейшем они растворяют новые количества FeS и Cu_2S ; таким образом, в зависимости от преимущественного содержания в шихте тех или иных сульфидов происходит в дальнейшем обогащение или обеднение первичных штейнов.

После того как штейн попадает в ванну, он теряет непосредственный контакт с газовой атмосферой печи, поскольку остается отделенным от нее слоем шлака. В этом факте можно усмотреть преимущества и недостатки плавки. Преимущества отсутствия контакта штейнов в ванне отражательной печи с газовой атмосферой состоят в том, что при невысокой теплопроводности шлака, покрывающего штейн, температура последнего остается значительно ниже температуры рабочего пространства печи (обычно на 150—250°), вследствие чего уменьшается взаимная растворимость штейнов и шлаков, в результате штейны и шлаки по своему составу получаются чище.

Недостаток постоянного покрытия штейнов слоем шлака заключается в том, что пылевидные частички шихты осаждаются на поверхности шлака, механически запутываются и не успевают высадиться за время движения шлака к выпускному отверстию. Этим самым в отражательной печи создается новый источник потерь меди в шлаках. Шлаки отражательной плавки вообще могут быть значительно богаче медью, чем, например, шлаки шахтной плавки.

Как было указано выше, узкий профиль печи невыгоден в отношении теплоотдачи (при заданном расходе топлива), а также в отношении разгара свода и обезмеживания конверторных шлаков. Хорошие результаты, очевидно, можно получить при условии, что профиль работающей печи приближается к естественному профилю ее рабочего пространства или, во всяком случае, остается достаточно широким. Отсюда понятны преимущества широких печей и вновь наблюдаемая в настоящее время тенденция к их применению.

Все же при наличии боковой загрузки, которая имеет громадное значение для сохранения динасовых стен, профиль работающей печи будет значительно отличаться от естественного профиля ее рабочего пространства. В этом усматривается второй своеобразный недостаток боковой загрузки. Этот недостаток наиболее характерно проявляется при периодической загрузке шихты большими колошами, когда профиль печи резко меняется и одновременно с этим изменяются в неблагоприятную сторону и газовый режим печи, скорость газов, подсос вторичного воздуха, разрежение и т. д.

Для сохранения постоянного теплового режима в печи необходимо иметь постоянный профиль, а это возможно только при условии равномерной и непрерывной загрузки шихты в количествах, соответствующих ее скорости плавления в данный момент. Отсюда необходимо сделать вывод, что непрерывная механическая конвейерная загрузка шихты по длине рабочего пространства печи (так называемая „струящаяся загрузка“) является более благоприятной в отношении общих условий работы последней. Идеальной же была бы такая загрузка, которая обеспечивала бы совершенно равномерное распределение шихты по всей поверхности ванны и давала бы возможность сохранять более или менее естественный профиль рабочего пространства. В этом направлении уже делаются известные попытки. Завод Гарфильд в течение нескольких лет применяет торпедо-фидерную загрузку, при которой шихта распределяется по поверхности ванны посредством трубчатых фидеров; фидеры вводятся внутрь печи в момент загрузки и оставляют шихту по ширине ванны. Разумеется, при таком методе загрузки необходимо иметь магнетитную футеровку стен или их водяное охлаждение.

Практика завода Гарфильд показывает, что, помимо лучшего сохранения профиля печи, торпедо-фидерная загрузка уменьшает унос пыли (благодаря более спокойному распределению шихты), удлинняет службу свода и позволяет иметь в печи более глубокую ванну, благоприятно сказывающуюся в отношении увеличения проплавки.

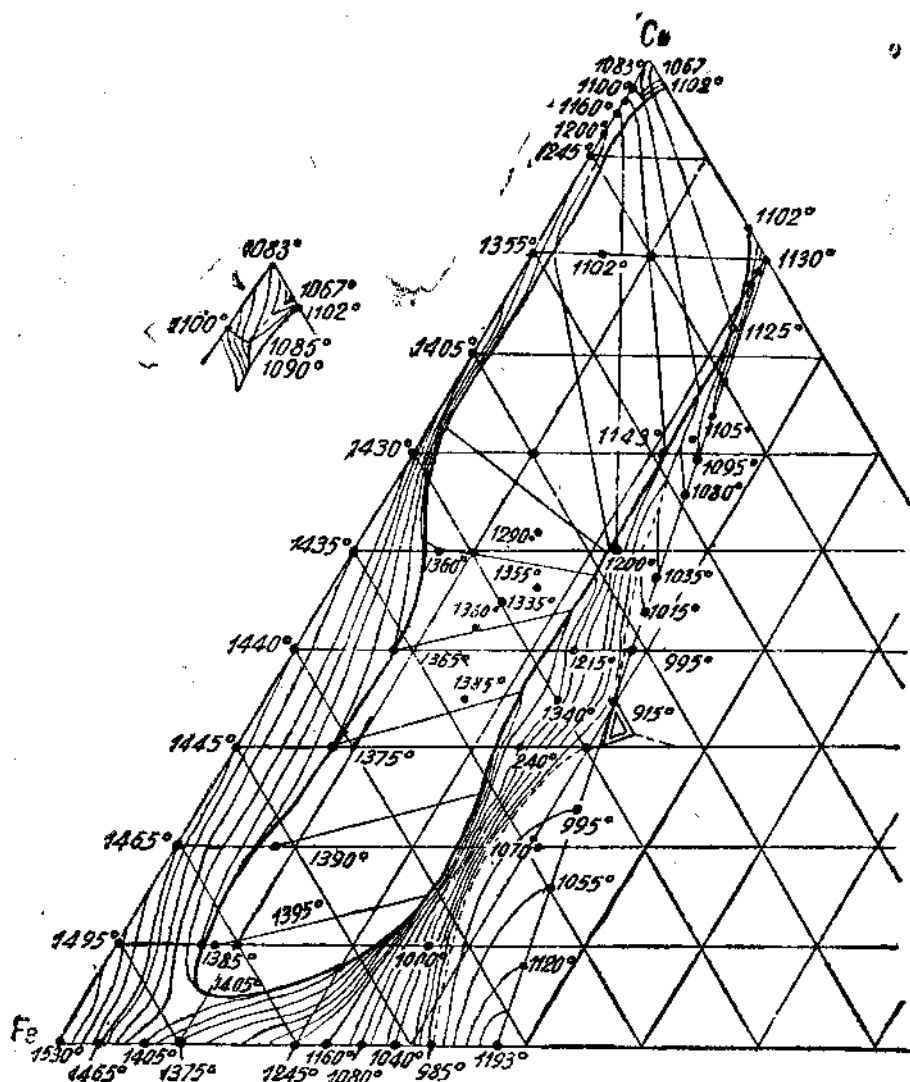
Штейны отражательной плавки

Продукт плавки медных руд и концентратов — штейн — представляет по своей природе сложный сплав, который состоит в основном из сульфидов меди и железа с небольшим содержанием металлов (меди и железа), шлаков, магнетита и других составляющих.

Штейны медной плавки подвергались неоднократным исследованиям методами термического анализа. Последнюю работу по изучению основной системы штейнов Cu—Fe—S провели Гюртлер и Рело (46). Построенная ими тройная диаграмма этой системы представлена на фиг. 17. Согласно общепринятой теории, область жидких штейнов определяется заштрихованной площадкой в пределах четырехугольника $\text{Fe—FeS—Cu}_2\text{S—Cu}$. Незаштрихованная часть четырехугольника представляет область расщепления системы на штейновую и металлическую фазы. За пределами четырехугольника находятся области высших сульфидов меди и железа, существование которых в жидких штейнах исключается вследствие неустойчивости последних при высоких температурах. Последнее допущение, как увидим ниже, не совсем точно оправдывается в применении к штейнам отражательной плавки.

В сравнении со штейнами шахтной плавки, штейны отражательной плавки отличаются некоторыми специфическими осо-

бенностями. Одна из таких особенностей состоит в том, что в штейнах отражательной плавки содержание серы почти всегда (за немногими исключениями) выше, чем в штейнах шахтной плавки с одинаковым содержанием меди. В первом случае, т. е.



Фиг. 17. Система Cu — Fe — S (по Гюртлеру и Рело).

при отражательной плавке, содержание серы в штейне иногда достигает 27% и выше, тогда как в штейнах шахтной плавки оно обычно не превышает 25%.

Проф. В. Я. Мостович (47) приводит состав штейнов отражательной плавки старых русских заводов (табл. 20).

Таблица 20

Заводы	Проба	Содержание (в %)					
		Cu	Fe	S	Pb	Zn	O
Карабашский	I	12,50	51,12	26,32	—	—	7,42
	II	12,50	51,50	25,91	—	—	7,71
Таналыкский	I	12,25	46,75	25,67	2,99	3,45	7,50
	II	12,75	48,05	25,89	3,29	3,10	7,63
Дзансульский	I	38,26	31,57	25,92	—	—	3,50
	II	37,76	31,87	26,06	—	—	3,80

Практика иностранных заводов дает штейны составов, указанных в табл. 21.

Таблица 1

Заводы	Содержание (в %)				
	SiO ₂	Fe	S	Cu	Zn
Калюмет энд Аризона	0,4	35,3	27,5	32,98	—
Интернэшннал Никель К ^о	—	50,3	26,7	17,00	—
Коппер-Квин	—	34,7	25,5	34,42	—
Анаконда	0,5	24,7	25,1	46,75	—
Туэль	0,5	43,0	26,5	23,00	—
Кананеа	0,54	37,17	26,87	31,91	—
Маями	—	30,93	25,00	40,56	—
Юнайтед Стетс-Метал	—	25,0	25,00	43,44	—
Юнайтед Верде	0,8	41,3	24,8	25,1	3,7
Гарфилд	1,4	33,2	22,7	40,0	—

Наконец, приводим данные о составе штейнов Красноуральского завода (табл. 22).

Таблица 22

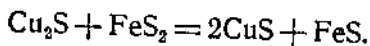
Месяцы и годы	Содержание (в %)						
	Cu	SiO ₂	Zn	S	Fe	Al ₂ O ₃	CaO
Сентябрь 1931 г.	17,18	1,18	2,24	30,48	45,03	1,55	0,83
Ноябрь „	15,62	1,18	2,36	28,26	49,86	0,44	1,63
Январь 1932 г.	18,50	1,02	1,92	27,48	49,92	—	0,48
Февраль „	17,62	1,48	1,02	27,98	50,11	0,24	1,24
Март „	15,91	3,64	1,24	29,78	43,04	1,00	1,15

Несмотря на изменчивый характер анализов различных заводов, все же не трудно подметить, что повышенный процент серы более свойственен бедным штейнам; теоретически это и должно быть именно так, в связи с тем, что с обеднением штейнов—в их составе увеличивается содержание сернистого железа, а следовательно, и содержание серы. Характерно, что наиболее богатые серой штейны получаются при плавке сырых сульфидных концентратов, как это видно из табл. 22. В Красноуральском заводе, после введения обжига концентратов, при плавке получают штейны с более высоким содержанием меди и более низким содержанием серы.

Причины повышенного содержания серы в штейнах отражательной плавки (плавка сырых концентратов) до настоящего времени точно не выяснены. Для объяснения этого явления может быть выдвинут ряд различных предположений, из которых наиболее достоверным является возможность неполного разложения природных сульфидов меди и железа.

В общей характеристике отражательной плавки было отмечено, что в этом виде процесса, в отличие от шахтной плавки, шихта при загрузке сразу попадает в область высоких температур и время ее подготовки к плавке (нагревание) значительно меньше. Можно думать, что содержание серы в штейнах отражательной плавки сырых концентратов зависит от температуры печи и скорости плавления шихты. Чем выше температура печи и чем скорее идет плавление, тем менее полно протекает диссоциация природных сульфидов.

Проф. В. Я. Мостович при сплавлении полусернистой меди с пиритом в графитовой трубке получил (48) штейны с содержанием 30—39% серы; при сплавлении диссоциация FeS_2 была далека от полной и, по мнению проф. Мостовича, при этом имело место образование CuS по реакции:



Возможность присутствия в жидких штейнах сульфидов с более высоким содержанием серы, чем в FeS и Cu_2S , подтверждается исследованиями Познака, Аллина и Мервина, доказавшими, что Cu_2S может удерживать в расплаве (т. е. при температурах выше точки плавления) значительное количество CuS . По указанным ранее исследованиям Уразова, расплавленная полусернистая медь при обычных условиях растворяет около 1,12% S. Диаграмма состояния системы $\text{Cu} - \text{S}$ показывает наличие небольшой области твердых растворов $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuS}$ (фиг. 18). Очевидно, сера в расплаве, при его застывании, оказывает сульфуризирующее действие и приводит к образованию CuS .

В сравнении с восстановительной шахтной плавкой содержание серы в штейнах отражательной плавки выше еще потому, что в последней меньше металлического железа. В условиях отражательной плавки железо не восстанавливается до металлического состояния; незначительная часть железа может получаться лишь при частичной диссоциации FeS при высоких температурах. Поскольку железо в штейне находится почти исклю-

чительно в виде сульфида, содержание серы в штейне оказывается повышенным.

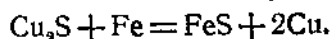
При затвердевании в штейнах происходит ряд изменений, которые значительно меняют их первоначальную природу, т. е. качественный состав штейнов. Поскольку все исследования имеют дело со структурой образцов уже затвердевших штейнов, вопрос относительно конституции жидких штейнов нельзя считать изученным. Хорошо известно только, что сульфиды меди, железа и других металлов, встречающихся в штейнах (например никеля, свинца, цинка), в жидком состоянии обладают неограниченной взаимной растворимостью.

В отношении изменений в составе штейнов при их затвердевании существует несколько теорий. Эти теории относятся к основной псевдобинарной системе штейнов $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$.

Согласно исследованиям Карпентера и Хейварда, сульфиды меди и железа при охлаждении ниже температуры плавления дают твердые растворы и эвтектические сплавы, но не образуют каких-либо химических соединений. Составленная ими диаграмма состояния системы показана на фиг. 19.

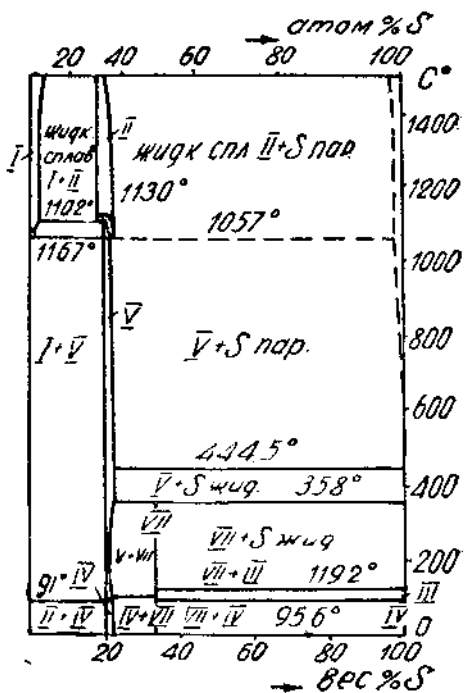
Однако в заводских пробах застывшего штейна и выломках из отражательной печи очень часто обнаруживается присутствие соединения латунно-желтого цвета, аналогичного медному колчедану, и почти всегда имеется присутствие металлической меди.

Наличие в штейнах металлической меди Карпентер и Хейвард объяснили частичной диссоциацией FeS при высокой температуре и действием образовавшегося металлического железа на Cu_2S при затвердевании штейна по реакции:



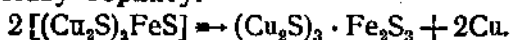
В отношении образования медного колчедана диаграмма Карпентера и Хейварда никаких объяснений не дает.

Старые исследования Рентгена (1906 г.), Борнемана и Шрейера (1908 г.) системы $\text{FeS} - \text{Cu}_2\text{S}$ говорят в пользу образования некоторых химических соединений, в частности, по исследованиям Борнемана и Шрейера, образуется соединение $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$.

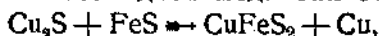


Фиг. 18. Диаграмма состояния системы $\text{Cu} - \text{S}$ (по Гюртлеру).

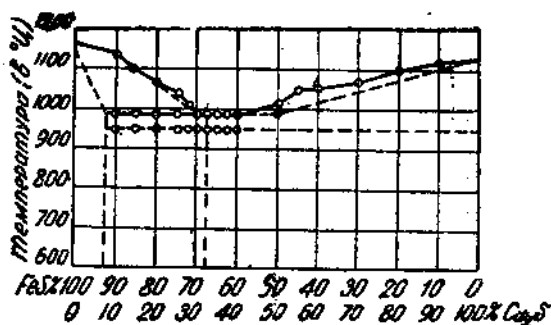
Образование подобного соединения было подтверждено Юшкевичем, который получал его при нагревании смеси $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$ в пределах температуры $200-400^\circ$. Это соединение, по данным авторов исследований, устойчиво при обыкновенной температуре, но разлагается при нагревании до 540° с выделением металлической меди и образованием нового соединения, аналогичного по своему составу борниту:



Байков и Трутнев, исследовавшие также систему $\text{FeS} - \text{Cu}_2\text{S}$ (1908 г.), нашли, что эти два компонента образуют систему твердых растворов. Процесс образования в штейнах медного колчедана и выделение волосовидной меди они объяснили реакцией:



которая имеет место при затвердевании штейнов в пределах температур $180-230^\circ$.

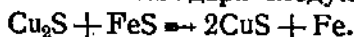


Фиг. 19. Диаграмма состояния системы $\text{FeS} - \text{Cu}_2\text{S}$ (по Карпентеру и Хейварду).

Проф. В. Я. Мостович, в результате исследования заводских штейнов, приходит к следующему выводу:

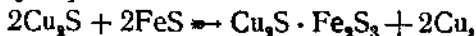
„В заводских штейнах, наряду с Cu_2S и FeS и их соединениями, заключается значительное количество CuS , Cu , небольшое количество металлического железа и возможно присутствие сульфидов железа, более богатых серой, чем FeS .“

Образование ковеллина при затвердевании штейна проф. Мостович считает возможным благодаря следующей реакции:



Вопрос о форме сульфидов железа в штейнах, более богатых серой, чем FeS , пока еще не разрешен вследствие отсутствия подходящих реактивов для разделения сульфидов железа в сплаве.

По мнению проф. Мостовича, возможной причиной образования высших сульфидов железа в штейне может быть реакция:



аналогичная реакции, предложенной Байковым и Трутневым для объяснения выделения металлической меди и медного колчедана.

В виду того, что в отражательной печи происходит очень незначительное удаление примесей, штейны при этом виде плавки обычно более загрязнены примесями, чем, например, штейны окислительной шахтной плавки.

Ниже приводится характеристика штейнов отражательной плавки по содержанию отдельных элементов.

1. Медь. Подавляющее большинство современных американских заводов работает на штейны с содержанием от 30 до 40% Cu; реже встречается работа на штейны содержащие 20—30% Cu, и на штейны с содержанием свыше 40—50% Cu. Плавка бедных штейнов (ниже 20% Cu) в отражательных печах в практике иностранных заводов является исключением в виду дороговизны последующей переработки таких штейнов в конверторах.

Вообще же говоря, в отражательной печи возможна переработка руд и концентратов на продукт с самым различным содержанием меди, т. е. от нескольких процентов до состава белого мата и даже до черновой меди (старый английский способ переработки белого мата). Вероятно, самые бедные штейны давали старые отражательные печи Верхнекуштымского, а позднее Карабашского заводов. В этих печах проплавливали ватержакетную пылевую смесь с рудной мелочью с средним содержанием 2,5—3% Cu и получали штейны, заключающие от 6 до 12% Cu.

Пример наиболее богатых штейнов в современной практике отражательной плавки дает африканский завод Роен-Антилоп. В плавку на этом заводе поступают сырые концентраты следующего состава: Cu—58,6%; FeO—3,9%; Al₂O₃—4,1%; SiO₂—13,4%; S—16,02%.

Благодаря высокому содержанию меди в шихте выход штейна при плавке достигает 70% от веса шихты. Состав получаемого штейна: Cu—78,73%; S—19,52%; Fe—0,58%, т. е. отражательная печь дает „белый мат“.

2. Сера. На ряду с высоким содержанием меди штейн завода Роен-Антилоп является самым малосернистым. Широкие колебания серы в штейнах отражательной плавки находятся в пределах 20—30%; наиболее же часто встречаются штейны, как видно из данных табл. 21, с содержанием 25—26% S.

3. Железо. Сумма трех главных составляющих штейна — меди, серы и железа — обычно равна 90—95%. При наличии в штейнах свинца и цинка эта сумма может снижаться до 80—85%, а в некоторых случаях и ниже. В основном содержание железа в штейне определяется содержанием меди. При упомянутых колебаниях меди, железо может присутствовать в штейнах от десятых долей процента до 50—60%; в наиболее же обычных для отражательной плавки штейнах — до 30—40%.

4. Магнетит и ферриты. Некоторая часть железа в штейнах отражательной плавки находится всегда в форме магнетита, а по мнению проф. Мостовича — в форме ферритов закиси железа переменного состава. В исследованных образцах штейнов, полученных на старых русских заводах, проф. Мостович обнаружил присутствие от 3,5 до 7,75% O; этот кислород связан в штейнах с железом в виде ферритов закиси железа, обладающих переменным составом и обуславливающих ферромагнитные свойства штейнов.

Позднейшая работа Гаулея (49) подтверждает обязательное присутствие в штейнах отражательной и шахтной плавки кислорода.

Гаулей связывает весь кислород с железом только в форме магнетита и дает пределы содержания этого соединения в штей-

нах (по исследованным образцам девяти заводов отражательной плавки и двух заводов шахтной плавки) от 4,6%, максимум до 17,8%. В виду того, что содержание магнетита в штейнах увеличивается с содержанием сернистого железа, Гаулей предполагает, что магнетит присутствует в растворе в сернистом железе.

По мнению проф. В. Я. Мостовича, „установившийся в литературе взгляд, что кислород находится в штейнах исключительно в виде магнетита, не может быть признан правильным.

В пользу различия в составе ферритов в штейнах говорят как результаты измерения относительной магнитной проницаемости штейнов, так и разнообразие условий образования ферритов. Лишь в частном случае эти условия таковы, что могут привести к образованию магнетита“.

Вопрос о том, что представляют собой ферриты закиси железа, определенные химические соединения или твердые растворы, в работе проф. Мостовича остался невыясненным.

Позднейшие работы по изучению системы Fe — O, обобщенные Бенедиксом и Лефквистом, а позднее — Шенком и Генглером, отрицают существование, как определенных химических соединений, каких-либо других ферритов закиси железа, кроме магнетита Fe₃O₄. Из построенных ими диаграмм видно, что при температурах ниже 570° существует весьма ограниченная область твердых растворов магнетита с окисью железа и совершенно исчезает область твердых растворов FeO — Fe₃O₄ (так называемый „вюстит“). Поэтому можно полагать, что „ферриты закиси железа“ или относятся к ограниченной области твердых растворов магнетита или представляют механический сплав того же магнетита с окисью железа.

Причины присутствия в штейнах отражательной плавки магнетита (а по проф. Мостовичу — ферритов закиси железа) объясняются различно. Американские металлурги в настоящее время считают, что магнетит попадает в отражательную печь только с материалами плавки (огарок и жидкий конверторный шлак) и совершенно игнорируют возможность его образования в печи за счет окисления сульфидов шихты печными газами.

Проф. Мостович полагает, что, кроме этих источников, ферриты закиси железа образуются в печи при окислении сульфидов: „Благодаря сильноокислительной атмосфере в печи, часть сульфидов, оставшихся в обожженных концентратах, окисляется в ферриты, а последние усваиваются штейном и шлаком“. Сильноокислительный характер атмосферы в отражательной печи Дзансульского завода проф. Мостович подтверждает следующим составом газов в печи (в объемных процентах):

CO₂ — 5,9%; CO — 0,4%; SO₂ — 0,3%; O₂ — 12,9%.

Безусловно, при наличии такого состава газов в печи идут довольно энергично реакции обжига, сопровождающиеся образованием магнетита. В старой практике отражательной плавки, когда не было еще надлежащей регулировки тяги и удельная производительность печей была в несколько раз меньше современной, по существу, всегда шел обжигово-реакционный процесс.

Современная реакционная плавка характеризуется нейтраль-

ной или слабоокислительной атмосферой печи (только в такой атмосфере возможна чрезвычайно высокая производительность современных печей при небольшом удельном расходе топлива), в которой не могут получить большое развитие реакции обжига сульфидов. Не отрицая совершенно частичное окисление сульфидов в печи за счет газовой фазы, следует полагать, что оно (т. е. окисление сульфидов) имеет небольшое практическое значение.

Кроме магнетита, в штейнах отражательной плавки возможно незначительное содержание окиси железа в форме ферритов различных металлов, которые попадают в штейн вместе с растворившимся в нем шлаком.

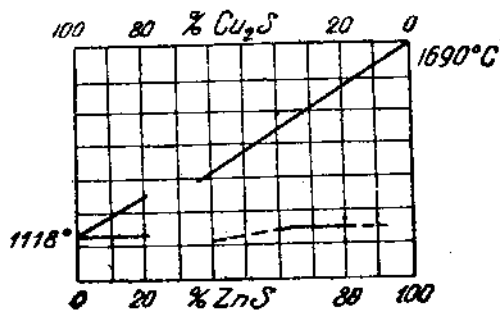
5. Шлак. В штейне всегда присутствует небольшое количество шлака в виде раствора и чисто механических включений. Растворимость шлаков в штейнах очень небольшая и зависит от целого ряда факторов: состава шлаков и штейнов, их относительных количеств, температуры в печи и т. д. Обычно штейны содержат от 4 до 5% (суммарно) шлаковых ингредиентов.

6. Цинк. Из иностранных заводов цинковистые штейны при отражательной плавке дают: Юнайтед-Верде (США), Флин-Флон (Канада) и Анаконда (США); в штейнах этих заводов содержится от 2 до 5% Zn (наибольшее содержание цинка — в штейнах завода Юнайтед-Верде).

В нашем Союзе все медеплавильные заводы, за исключением Корсак-Пайского, дают штейны с тем или иным содержанием цинка; наиболее же цинковистые штейны получаются в Кировградском заводе, где при плавке сырых цинковистых концентратов в отражательной печи, до 40% (а иногда и больше) всего цинка, присутствующего в шихте, переходит в штейн, который содержит в среднем от 6 до 8% Zn. Отдельные анализы штейна показали содержание цинка до 10% и выше.

Природа цинковистых штейнов может быть установлена из рассмотрения тройных систем Cu—S—Zn и Fe—S—Zn. Однако, эти системы не изучены вследствие трудностей экспериментального исследования бинарной системы Zn—S (диаграмма плавления этой системы до сего времени не построена вследствие летучести обоих компонентов). Поэтому неполное представление о конституции цинковистых штейнов можно получить только при ознакомлении с диаграммами состояния бинарных систем Cu_2S —ZnS и FeS—ZnS, изученных в свое время Фридрихом.

Диаграмма системы Cu_2S —ZnS (фиг. 20) показывает растворимость этих двух компонентов в жидком состоянии только при все возрастающих температурах — по мере увеличения concentra-



Фиг. 20. Диаграмма состояния системы Cu_2S —ZnS

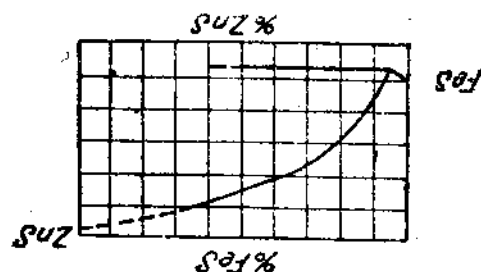
ции сернистого цинка; в твердом состоянии компоненты совершенно не растворимы.

В системе FeS—ZnS (фиг. 21) найдены эвтектика с содержанием 95% FeS и 5% ZnS с температурой затвердевания 1188° и незначительная растворимость ZnS в FeS (до 2—3% Zn). Как и для предшествующей системы, температура начала затвердевания расплава с увеличением в нем содержания ZnS сильно повышается.

На основании приведенных диаграмм можно сделать вывод, что сернистый цинк значительно повышает температуру плавления штейна и тем самым обуславливает ряд затруднений при плавке.

По данным Гофмана, медь содействует концентрации сернистого цинка в штейне; в связи с этим Гофман делает предполо-

жение, что присутствие Cu_2S увеличивает растворимую способность FeS. Однако практика плавки цинковистой шихты как будто не всегда оправдывает это предположение. Заводские наблюдения показывают, что в некоторых случаях плавки на богатые штейны цинковистой шихты в отражательной печи происходит своего рода расслаивание



Фиг. 21. Диаграмма состояния системы FeS—ZnS.

штейнов: вязкий цинковистый штейн, вследствие пониженного удельного веса (объяснение дает сам же Гофман (50), остается плавающим на поверхности нормального (менее цинковистого) штейна. При плавке на бедные штейны есть основания ожидать меньшего выделения сернистого цинка в промежуточный штейн в виду пониженной разницы в удельных весах сернистого цинка и штейна. Кроме того, богатые штейны обычно получают при плавке шихты с высоким соотношением $\text{Cu}:\text{S}$, в которой имеется серы меньше для связывания цинка; естественно, эти штейны должны содержать меньше сернистого цинка.

Последнее соображение наглядно подтверждается результатами опытных плавов, проведенных в лаборатории Севгинцветмета В. И. Смирновым и С. В. Береновым. Плавкам подвергались различные огарки от обжига одного и того же концентрата или концентратов, очень сходных по содержанию меди и цинка. Состав полученных штейнов приведен в табл. 23.

Как видим из таблицы, при штейнах близких к белому мату содержание ZnS в штейнах очень невелико; по мере обеднения штейна количество ZnS в нем увеличивается, и при штейнах, содержащих 25—30% Cu, содержание ZnS в штейнах достигает содержания ZnS в исходном огарке.

7. Свинец. В старой практике отражательной плавки можно найти ряд примеров получения свинцовистых штейнов. Один из таких примеров дает Питерс (51) при описании работы отражательной печи одного мексиканского завода. Материалы и продукты отражательной плавки имели следующий состав.

Обоженная руда (в %)	Шлак (в %)	Штейн (в %)
SiO ₂ . . . 31,62	44,10	Cu 50,5
FeO . . . 15,34	20,60	Pb 12,0
Al ₂ O ₃ . . . 12,52	16,64	Zn 3,2
CaO . . . следы	5,28	Fe 4,2
PbO . . . 9,00	3,40	S 25,0
ZnO . . . 7,40	9,10	Na раствор 2,1
S 6,10	—	Ag 2,266
Cu 13,10	0,70	
Ag 0,634	0,028	
95,714	99,846	99,266

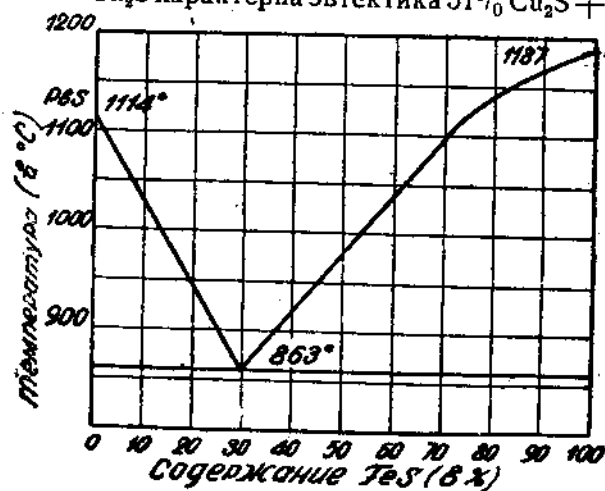
Таблица 23

№№ по пор.	Состав проплавленного огарка	Содержание меди в штейне (в ‰)	Содержание цинка в штейне (в ‰)
I серия плавов			
1	Cu — 10,64‰; Собщ. — 9,02‰	79,50	0,07
2	Zn — 12,93‰; Сульфат — 4,11‰	75,83	1,70
3		75,11	1,58
II серия плавов			
4		70,72	4,65
5		66,42	6,42
6		63,55	6,80
7	Cu — 10,83‰; Собщ. — 12,46‰	62,96	5,44
8		61,85	5,94
9	Zn — 12,74‰; Сульфат — 3,63‰	60,88	7,00
10		58,74	7,40
11		54,96	8,06
III серия плавов			
12		48,60	8,75
13		47,34	10,04
14	Cu — 10,42‰; Собщ. — 13,12‰	45,72	10,04
15	Zn — 12,44‰; Сульфат — 3,45‰	45,59	10,26
16		44,34	10,15
17		44,83	10,58
IV серия плавов			
18		38,28	16,95
19		37,77	16,61
20	Cu — 13,34‰; Собщ. — 18,35‰	33,08	17,82
21	Zn — 20,76‰; Сульфат — 2,37‰	32,04	20,73
22		30,59	21,38
23		28,65	22,92
V серия плавов			
24	Cu — 11,04‰; Собщ. — 16,35‰	27,42	12,74
	Zn — 12,96‰; Сульфат — 2,97‰	—	—

Свинец содержат всегда (в количестве 2,5—3%) также штейны из старой регенеративной отражательной печи Таналыко-Баймакского завода.

В современной отражательной плавке свинцовистые штейны представляют более редкое явление. Из иностранных заводов такие штейны (с содержанием до 2—3% Pb) в настоящее время дают Гарфильд и Туэли (в штате Юта США). В Советском Союзе свинец в небольшом количестве встречается в штейнах Карабашского завода.

Сернистый свинец, в форме которого этот металл присутствует в штейнах, значительно понижает температуры плавления сульфидов меди и железа. В системе $PbS - FeS$ (фиг. 22) характерна эвтектика 30% $FeS + 70\% PbS$, застывающая при 863° ; в системе $PbS - Cu_2S$ характерна эвтектика 51% $Cu_2S + 49\% PbS$, с температу-



Фиг. 22. Диаграмма состояния системы $PbS - FeS$.

рой затвердевания 540° . Обе системы (каждая в отдельности) показывают растворимость их компонентов в жидком состоянии и полную взаимную нерастворимость при затвердевании.

8. Н и к е л ь.
Медно-никелевые штейны в настоящее время получают при отражательной плавке на предприятии Интернацио-

нальной никелевой компании в Коппер-Клифф в Канаде.

В Советском Союзе имеются перспективы получения таких штейнов в Норильске и в Монча-Тундре.

В медно-никелевых штейнах возможно самое разнообразное содержание меди и никеля и довольно широкие колебания в соотношении этих двух металлов. Но чаще всего они встречаются в соотношении 1:1 при суммарном содержании от 12 до 25%. Основные системы медно-никелевых штейнов $Cu_2S - Ni_3S_2$ и $FeS - Ni_3S_2$ показывают взаимную растворимость компонентов в жидком состоянии и сравнительно невысокие температуры плавления. Поэтому получение медно-никелевых штейнов при отражательной плавке никаких затруднений не вызывает.

9. М ы ш ь я к, с у р ь м а, в и с м у т. Эти примеси встречаются в штейнах отражательной плавки в весьма небольших количествах в форме (первые две примеси) арсенидов и антимонидов. Образование при отражательной плавке шпейзы, как самостоятельного продукта, исключается вследствие отсутствия условий

для образования металлического железа. Штейны отражательной плавки, как и штейны медной плавки вообще, являются хорошим коллектором благородных металлов.

Шлаки отражательной плавки

В обычном представлении шлаки реакционной отражательной плавки, как и шлаки медной плавки вообще, являются в основном сплавами силикатов закиси железа и окиси кальция. Такие представления базируются на старых лабораторных работах Гофмана о плавкости железисто-известковых силикатов с различным содержанием трех шлакообразующих компонентов, т. е. FeO , CaO и SiO_2 .

Работы Гофмана дали обширный цифровой материал о так называемых „температурах образования“ синтетически приготовленных шлаков, но почти совершенно не касаются природы (строения) последних.

Изучение строения шлаков, основой которых служит тройная система $\text{FeO}—\text{CaO}—\text{SiO}_2$, с точки зрения их рационального состава, всегда встречало ряд затруднений, главным образом вследствие легкого переокисления закиси железа до состояния высших окислов. Черная металлургия (металлургия чугуна) в этом отношении находится в более благоприятном положении — шлаки доменной плавки изучены несравнимо полнее, в особенности с тех пор как Ранкин и Райт в 1915 г. выработали диаграмму состояния основной системы этих шлаков, т. е. тройную диаграмму $\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$.

Ниже дается краткий обзор важнейших работ по шлакам медной плавки, и в заключение разбираются особенности шлаков реакционной отражательной плавки.

Первые подробные исследования системы $\text{FeO}—\text{CaO}—\text{SiO}_2$ были произведены Гофманом в 1889 г., когда были определены отмеченные выше температуры образования шлаков различного состава. Позднее — в 1899 г. он исследовал влияние на „температуры образования“ шлаков, замещения основных компонентов другими, в частности влияние замещения CaO через MgO , ZnO и BaO , а также влияние замещения FeO через MnO . Гофман проводил опыты в тиглях в муфельной печи и определял точку размягчения шлака путем применения конусов Зегера.

Найденные им „температуры образования“ не следует смешивать с температурами плавления, которые определены в новейших исследованиях на основе термического анализа плавок, или статическим методом.

Под температурой плавления шлака понимается такая температура, при которой уже образовавшийся шлак переходит из неоднородно-тестообразного состояния в гомогенно-текучее состояние или при которой, в случае охлаждения шлака, происходит выделение первых твердых компонентов.

Термин „температура образования“ является более неопределенным. Образование шлаков может происходить как в жидком, так и твердом состояниях, т. е. в достаточно широком

интервале температур, в зависимости от тонкости измельчения шлакообразующих веществ и степени их взаимного контакта, который в свою очередь зависит от степени перемешивания. С другой стороны, степень размягчения или оплавления шлака также не поддается точному учету. В связи с этим данные Гофманом цифры температур образования имеют только сравнительную ценность при условии, что размеры зерен исходных материалов, а также конечное состояние шлака во всех случаях одинаковы. Кроме того, Гофман не определял в продуктах плавки окиси железа. Между тем, образование этого соединения при плавке в атмосфере воздуха неизбежно и доказано рядом позднейших работ. Различное содержание окиси железа в материалах и продуктах различных плавок, несомненно, отражается на температурах образования и плавления шлаков и также приводит к несравнимым результатам.

Этот недостаток в работах Гофмана был подмечен Стеффе, который задался (в 1908 г.) целью его выправить. Стеффе приготовил для своих экспериментов возможно чистую закись железа путем нагревания смеси окиси железа и металлического железа в струе азота, при чем сохранившееся в препарате небольшое количество окиси железа было определено аналитически и учитывалось в составе конечных шлаков. Плавки проводились в платиновых лодочках в печах Геру в атмосфере очищенного от кислорода азота. В результате ряда экспериментов Стеффе, как и Гофман, получил кривые, характеризующие плавкость. Гофман признал эти результаты более точными, но одновременно отметил, что его собственные опыты, проведенные в атмосфере воздуха, более соответствуют заводским условиям плавки. Поскольку Стеффе определял температуры образования шлаков, которые, как указано выше, являются достаточно неопределенными понятиями и зависят от ряда факторов, его данные также не могут считаться точными и научно обоснованными.

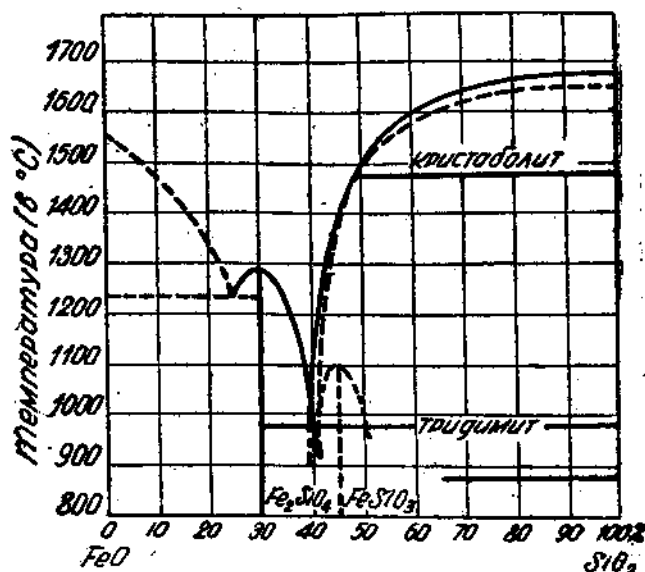
Большие работы по исследованию шлаков ставились геофизической лабораторией Института Карнеджи в Вашингтоне, затем со шлаками работали Ранкин (1915 г.) и позднее Эйтель (1927 г.). Но, к сожалению, этими работами, получившими большое значение для черной металлургии, керамиковой и цементной промышленности, не была представлена основная система шлаков плавки руд цветных металлов, т. е. система $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$.

В 1929 г. Лиддель выполнил камеральную работу, в которой старался обобщить старые данные Гофмана с новыми гипотетическими изотермами по работам Керна и Лоо, но должен был признать безнадежность своих стараний. Основная причина несравнимости результатов отдельных исследований, как справедливо указал Кембелл, состоит в изменчивом содержании в шлаках окиси железа.

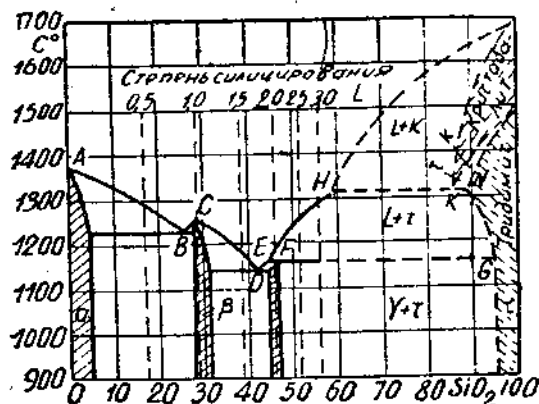
Последнее обстоятельство наглядно выявилось при изучении бинарной системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2$. Эту систему исследовали Уайтли и Халлимонд (фиг. 23), Кейл и Даммон, Селиванов (фиг. 24), наконец, Герти и Фиттерер. Хотя кривые, построенные в резуль-

тате различных исследований, имеют известное сходство (всеми исследованиями установлено химическое соединение $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), все же в отдельных точках имеются настолько большие расхождения, что их можно объяснить только различным составом исследуемых материалов.

Наиболее тщательно работа была проведена Герти и Фиттерером, которые занимались в основном сильножелезистыми силикатами в части системы $\text{FeO}-\text{SiO}_2$, примыкающей к стороне FeO ; другая половина на кривой плавкости, примыкающая к стороне SiO_2 , ими была принята на основании предшествующих исследований Грейга. В настоящее время диаграмма Герти и Фиттерера в иностранной литературе признается наиболее достоверной и служит предметом ссылок многочисленных исследований (фиг. 15).



Фиг. 23. Диаграмма состояния системы $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ (по Уайтли и Халлимонду).



Фиг. 24. Диаграмма состояния системы $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ (по Б. П. Селиванову).

Проф. И. А. Соколов (52) в своей книге „Термодинамика доменного процесса“ указывает также на возможность окисления

В сравнении с другими исследованиями, Герти и Фиттерер нашли частью более высокие точки плавления, повидимому, вследствие более тщательного соблюдения условий плавки, исключающих заметное окисление железа. Окисляемость силикатов закиси железа тщательно изучалась Фогтом, подтверждается исследованиями Эйтеля и давно известна в заводской практике.

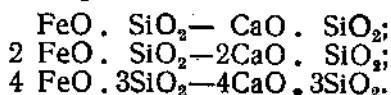
файалита ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) до окиси железа (Fe_2O_3) и подтверждает его термодинамическим расчетом. Сравнительно легкая окисляемость силикатов закиси железа, вероятно, и была причиной того, что опыты для составления диаграммы состояния системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ дали такие противоречивые цифры для точек плавления. Особенно склонны к окислению сильножелезистые силикаты с содержанием SiO_2 ниже 25 весовых процентов (конверторные шлаки). При недостатке кремнезема и при продолжительной продувке в конверторе образуются шлаки с значительным содержанием магнетита, характеризующиеся высокой температурой плавления и недостаточной текучестью при температурах конвертора $1200 - 1250^\circ$. С другой стороны, незначительные количества магнетита, видимо, понижают точку плавления силикатов закиси железа, косвенным подтверждением чего может служить хотя бы наличие эвтектики в системе $\text{Fe} - \text{O}$ между соединениями FeO и Fe_3O_4 . Большинство исследователей системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ упускали из виду возможность окисления закиси железа и находили или слишком низкие или слишком высокие точки застывания.

По мнению Кольмейера, „силикаты закиси железа, свободные от окиси, устойчивы только в атмосфере окиси углерода. По отношению к ватержакетным шлакам это означает, что только в зонах богатой концентрации CO , а по отношению к конверторным шлакам или шлакам пламенных печей — только при известной концентрации сернистого железа, шлаки могут оставаться свободными от окиси железа или магнетита“. Так как большое количество окиси железа присутствует в материалах реакционной плавки (в огарке), а в конверторе концентрация сернистого железа с прогрессом продувки непрерывно убывает, то присутствие этого соединения в шлаках пламенной реакционной плавки и бессемерования неизбежно.

Последнее обстоятельство приводит к необходимости, с целью изучения шлаков медной отражательной плавки, одновременного рассмотрения двух тройных систем: $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$. Эти две системы увязываются между собою процессами окисления и восстановления, и каждая из них в процессе плавки приводит к возникновению системы из четырех веществ: $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$.

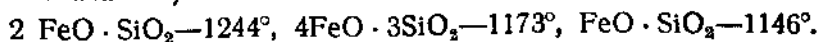
Обе системы были тщательно исследованы почти одновременно в период 1930/31 г.: первая — Вейнартом (Швеция) и Диттрихом (Германия); вторая — Зитцом (Германия).

Исходя из старых заводских определений шлака как моносески и бисиликата, Вейнарт вел исследования соответственно следующим разрезам тройной системы:



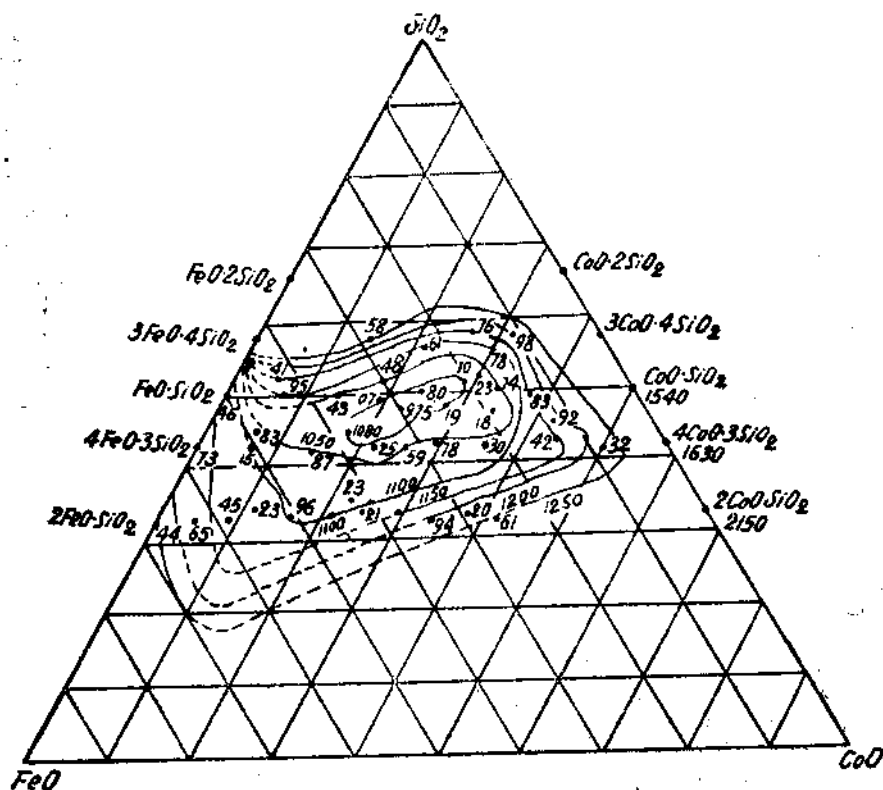
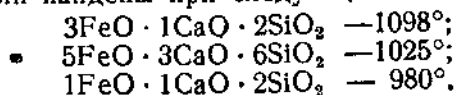
Плавки и охлаждение производились в атмосфере окиси углерода известной концентрации в смеси с азотом; благодаря этому содержание Fe_2O_3 в шлаках было ниже 1%. Для трех

силикатов закиси железа Вейнарт нашел следующие точки плавления (температуры плавления определялись методом термического анализа):



Эти цифры согласуются с данными работ Уайтли и Халлимонда, а также с данными Селиванова, но они значительно ниже данных Герти и Фиттерера. Последнее, очевидно, является результатом незначительного присутствия в силикатах окиси железа.

При замещении закиси железа через известь Вейнарт наблюдал падение температур плавления силикатов до отчетливого минимума, а затем опять их возрастание. Минимальные точки плавления были найдены при следующих молярных составах:



Фиг. 25. Система SiO_2 — CaO — SiO_2 . Новая диаграмма Вейнарта.

В продуктах опытных плавов Диттриха и Гофмана содержание Fe_2O_3 было несколько выше, чем у Вейнарта, и доходило до 5%. В соответствии с этим и точки плавления шлаков у него несколько отличны от точек Вейнарта. Самая низкая точка плавления у Диттриха и Гофмана — 990° — была обнаружена для моляр-

ного состава $1\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Они исследовали только два сечения, и для расплавов, идентичных с расплавами Вейнарта, получили значения на $40\text{--}100^\circ$ ниже.

Результаты исследований системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ Вейнарта представлены на фиг. 25 в виде изотерм, нанесенных на диаграмму этой системы.

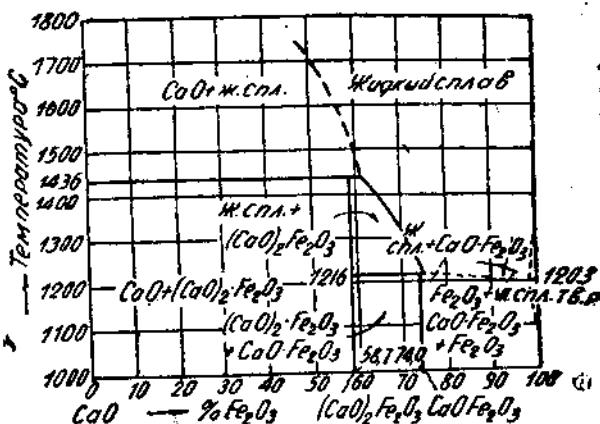
Система $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$, как указано выше, исследована в 1930 г. в Германии Зитцом (55), исследование проводилось в Берлинской высшей технической школе. Мысль о таком исследовании возникла в связи с трудностями изучения системы $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, вытекающими из сравнительно легкого окисления силикатов закиси железа. Предполагалось исследованием системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ проверить результаты всех предшествующих исследований системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ и установить известную связь между этими двумя системами.

Экспериментальная часть по изучению системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ значительно упрощалась и облегчалась, т. е. отпадала необходимость получения чистой закиси железа и ее силиката. Эта задача разрешалась всегда с большими трудностями и все же не давала достаточно чистых препаратов; возможность проведения работы в воздушной атмосфере весьма облегчала наблюдения. При плавке смеси из Fe_2O_3 , CaO и SiO_2 исключается какое-либо окисление; наоборот, здесь имеет место частичная диссоциация Fe_2O_3 . Но эта последняя (т. е. диссоциация Fe_2O_3) не является такой неопределенной величиной, как, например, окисление FeO . Условия диссоциации Fe_2O_3 изучались неоднократно. В 1929 г. Горное бюро США дало сводку всех исследований по диссоциации Fe_2O_3 . Из обобщенных данных видно, что давление O_2 при чистой Fe_2O_3 , начиная с 1100° , достигает измеримой величины. С возрастанием температуры оно поднимается и при 1340° достигает величины парциального давления кислорода воздуха. Диссоциация Fe_2O_3 в атмосфере воздуха есть явление обратимое; оно зависит от температуры и от природы тех соединений, какие Fe_2O_3 дает с металлическими окислами, в том числе и с FeO . Еще в 1909 г. исследования Кольмейера установили, что образование феррита окиси кальция существенно снижает диссоциацию Fe_2O_3 даже при температурах выше 1370° . Это обстоятельство также подтверждается работой Шенка, исследовавшего восстановимость различных ферритов.

Влияние SiO_2 на диссоциацию Fe_2O_3 недавно изучали Клеффнер и Кольмейер (35). Они пришли к выводу, что присутствие в смеси с Fe_2O_3 кремнекислоты приводит к образованию ферросиликатов. Таким образом, из трех факторов — температура, содержание в смеси SiO_2 и содержание CaO — первые два в воздушной атмосфере будут содействовать разложению, а последний — это разложение будет тормозить.

Исследование системы $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, в сравнении с системой $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$, еще облегчалось тем обстоятельством, что бинарная система $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ относительно изучена, тогда как система $\text{CaO} - \text{FeO}$ остается совершенно не ясной. Помимо Кольмейера, система $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ изучалась Сосманом и Мервином

которые дали диаграмму плавкости этой системы (фиг. 26). В составленной ими диаграмме имеется пробел на стороне, богатой окисью железа; этот пробел связан с диссоциацией Fe_2O_3 и возникающей в связи с этим тройной системой $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}$. Во всех работах подтверждается наличие химического соединения $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (метаферрита), с температурой плавления 1216° , и эвтектики с температурой плавления $1200-1203^\circ$. Другое химическое соединение — ортоферрит ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) — имеет уже значительно повышенную точку плавления.



Фиг. 26. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (по Сосману и Мервину).

Бинарная система $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ хорошо известна по целому ряду исследований (Дей—Шеферда, Ранкина и др.). В этой системе точно выявлены два химических соединения — $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и две эвтектики (фиг. 27).

Что касается системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, то она, как указывалось выше, изучалась Кольмейером с целью выяснения влияния SiO_2 на степень диссоциации Fe_2O_3 .

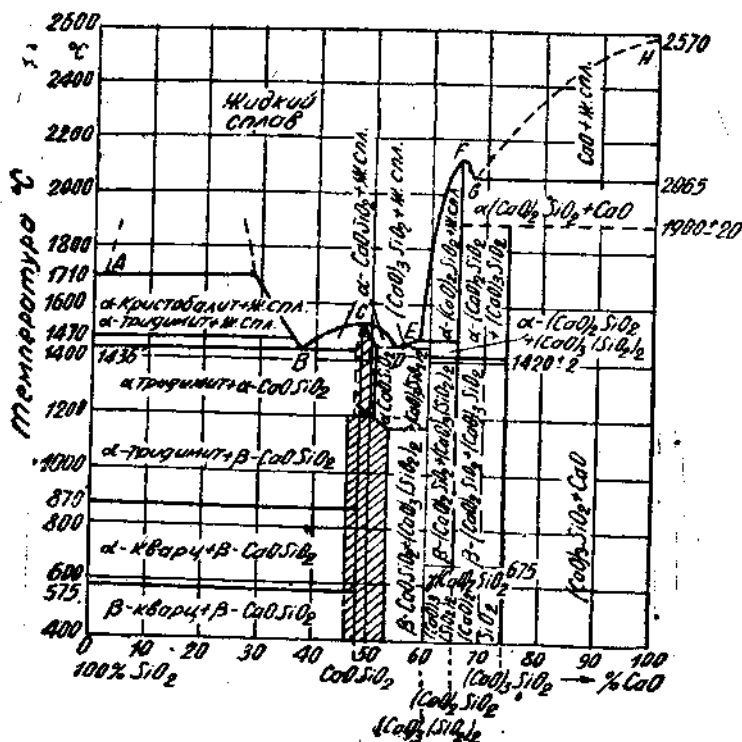
В отношении тройной системы $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в 1926 г. были проведены исследования Гензеном и Богю (53), но эта работа была выполнена применительно к задачам цементной промышленности и ограничилась изучением части системы, примыкающей к вершине CaO и при том только в твердом состоянии; работой было установлено в частности, что в пределах треугольника $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3-2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ нет ни одного тройного соединения.

В отличие от указанной работы, Зитц изучал в расплавленном состоянии свойства областей системы, интересных с точки зрения шлакообразования. В качестве материалов исследования применялись кальбаумовские реагенты SiO_2 , Fe_2O_3 и CaO . Плавки производились в платиновом тигле, емкостью 25—30 г, при температурах до 1430° . Полученный шлак охлаждался до затвердевания и затем подвергался вторичному расплавлению. Как при первой плавке, так и при переплавке шлака, при температуре около 1400° наблюдалось выделение кислорода; вторичное выделение кислорода было объяснено автором исследованием окисления составляющих шлака (т. е. железного силиката) в момент его охлаждения и последующего нагревания.

Частичная диссоциация окиси железа при быстром нагревании происходила так сильно, что имело место вспенивание расплавлен-

ного содержимого тигля. Ванна становилась спокойной лишь при выдерживании ее около 10 минут при температуре 1400° . Чтобы избежать практически заметного окисления, охлаждение расплава производилось быстрым погружением тигля в наполненную водой чашу.

При опытных плавках фиксировалось три состояния: спекание, начало текучести и полная жидкоплавкость (текучесть) шлака.

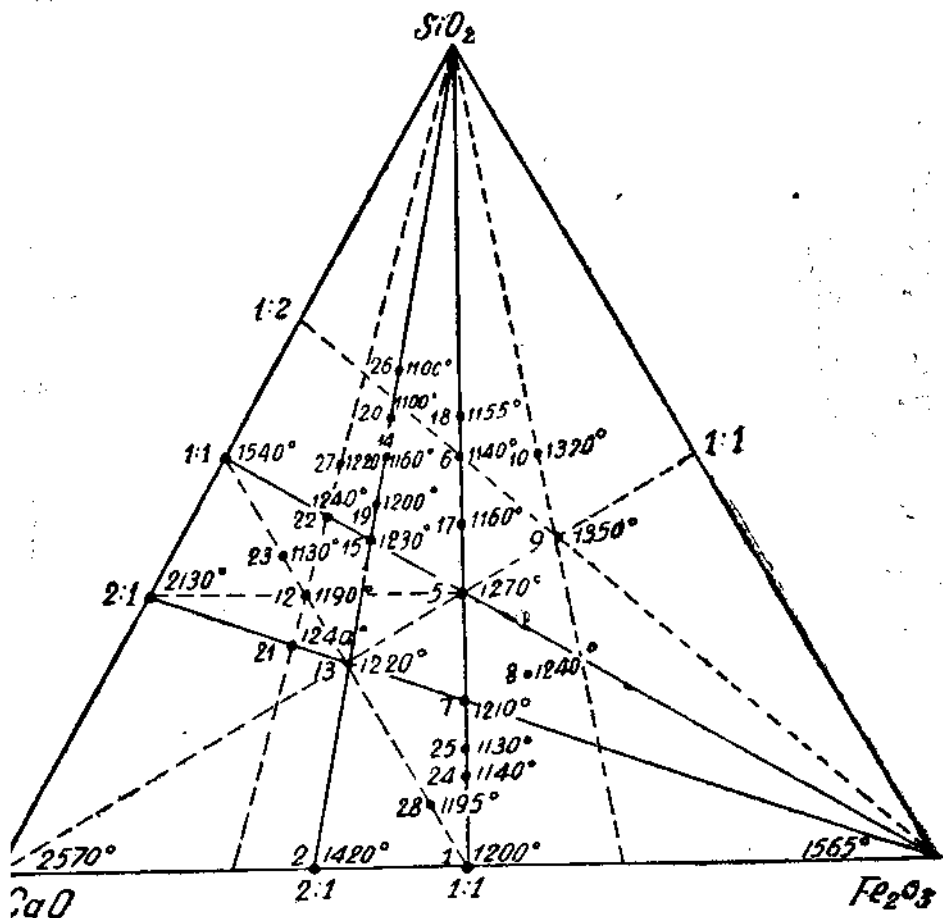


Фиг. 27. Диаграмма состояния системы SiO_2 — CaO (по Шеферду и Ранкину).

Для всех плавок составлены кривые нагревания и кривые охлаждения. Самая низкая точка плавления (1090°) была получена для следующего исходного продукта: $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (фиг. 28). Впадины с низкими точками плавления расходятся отсюда по направлению к Fe_2O_3 и $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Наиболее легкоплавкие шлаки лежат на линии $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ — Fe_2O_3 , и их область ограничивается линиями $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — SiO_2 и $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ — SiO_2 . Зитц делает предположение, что эти шлаки лежат вблизи эвтектических точек.

Результаты анализа ряда плавков показывают, что степень диссоциации Fe_2O_3 зависит от величины соотношения CaO и SiO_2 ; с возрастанием содержания SiO_2 диссоциация возрастает, с возрастанием содержания CaO — падает. Максимальная диссоциация Fe_2O_3 в расплавах Зитца достигала степени $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ или $2\text{FeO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Ниже линии $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (в области, богатой CaO) замечается отчетливое влияние на свойства шлаков известкового феррита: с дальнейшим возрастанием CaO диссоциация Fe_2O_3 падает в большей степени, чем возрастает соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$.

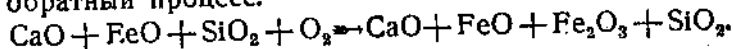


Фиг. 28. Температуры плавления шлаков в системе $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (по Зитцу)

Кольмейер считает (53), что в присутствии атмосферного воздуха происходит следующее:

- 1) $\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, начиная с 900° ;
- 2) плавка $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 1216° ;
- 3) $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + n\text{O}_2$, начиная с 1250° ; соотношение $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ зависит от отношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ и от температуры.

В присутствии закиси железа и в атмосфере воздуха может идти обратный процесс:

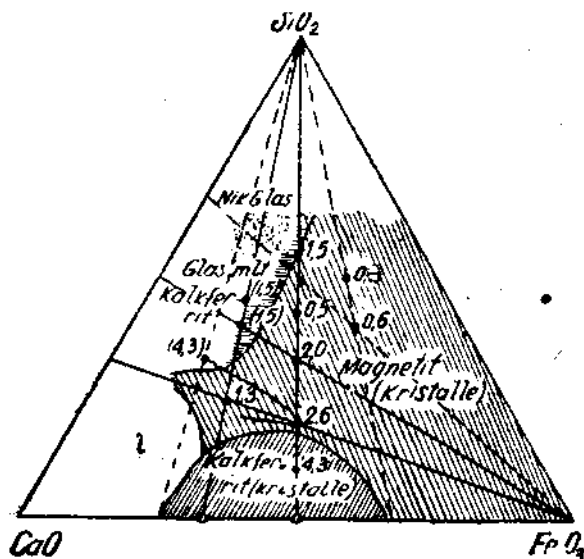


Этот процесс протекает с достаточной быстротой, когда CaO имеется больше, чем соответствует отношению $\text{CaO} : \text{SiO}_2$. Боль-

тая текучесть известково-железистых шлаков сильно способствуют этому. В опытах Зитца можно было непосредственно наблюдать энергичное присоединение кислорода диссоциированными расплавами $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при 1375° .

Исходный состав $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, который в расплавленном состоянии при 1420° диссоциировал до отношения $\text{FeO} : 3\text{Fe}_2\text{O}_3$, обнаружил при медленном охлаждении в платиновом тигле окисление кислородом воздуха около 67% диссоциированной закиси железа в окись (точка застывания 1270°). Максимальное окисление указанного состава (при всех других составах окисление всегда ниже) Зитц объясняет возможностью образования тройного соединения из CaO , Fe_2O_3 и SiO_2 с молярным соотношением 1:1:1.

Содержание FeO и Fe_2O_3 в шлаках опытных плавов показало определенную зависимость от скорости их охлаждения. При медленном охлаждении шлака, в среднем около 50% имеющейся при



Таким образом, степень диссоциации окиси железа при плавке зависит от температуры и состава шлака. При одинаковой температуре она пропорциональна отношению $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$. При одном и том же составе с возрастанием температуры диссоциация воз-

Фиг. 29. Формы застывания шлаков в системе²
 $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—CaO}$.

растает. При медленном охлаждении после расплавления происходит переокисление, при чем оно больше при текучих шлаках.

Наблюдение форм затвердевания шлаков Зитц проводил при быстром и медленном охлаждении расплава. Все данные наблюдений приводят к следующим результатам: в правой половине тройной диаграммы (фиг. 29), по крайней мере до линии $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, нет стекловидно застывающих шлаков; здесь как при быстром, так и при медленном застывании шлак кристаллизуется. Левее линии $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при быстром охлаждении частично замечается стекловидное затвердевание шлака; кристаллизация этих шлаков наступала только при медленном охлаждении. Наконец, третья область системы, в районе вершины SiO_2 , характери-

зутся тем, что остекленение шлака имеет место при медленном и быстром охлаждении. Типичны шлаки на линии $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$; при медленном охлаждении они распадаются в порошок. Все эти шлаки — магнитного типа. Магнитны также шлаки первой области, т. е. кристаллизующиеся при всех условиях охлаждения. Совершенно не магнитны стекловидные шлаки. В частности исследования показали, что стекловидные продукты закали вблизи найденной эвтектической точки $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ содержали трехвалентное железо в немагнитной форме.

Высокая вязкость расплавов, богатых SiO_2 , стоит в тесной зависимости от склонности шлаков к остекленению при охлаждении. Неблагоприятные по вязкости шлаки имеют состав, при котором, согласно диаграмме состояния, появляются свободные молекулы кремнекислоты. В связи с этим следует вспомнить, что самое бедное окисью кальция силикатное соединение представлено бисиликатом $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Практически уже давно было установлено, что так называемые бисиликаты ($\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$) представляют верхний предел относительно содержания кремнекислоты, который еще можно применять по степени вязкости. Расплавы, свободные от кремнекислоты, как, например, ферриты, вообще очень текучи и обладают хорошей кристаллизационной способностью.

Так как система $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ переходит частично в результате некоторой диссоциации или некоторого восстановления Fe_2O_3 к системе $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ и, наоборот, последняя система, в результате частичного окисления, дает опять первую систему, а обе вместе они приводят к системе из четырех веществ: $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$, — представляется интересным сравнить данные по изучению этих систем. Такое сравнение произведено Зитцом и Кольмейером.

При сравнении Зитц пересчитал содержание FeO в данных Вейнарта и Диттриха на Fe_2O_3 , исходя из соотношения 2 молекулы FeO на 1 молекулу Fe_2O_3 . Соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ этим пересчетом нарушено не было. Оказалось, что точки, соответствующие наиболее легкоплавким шлакам Вейнарта и Диттриха, в случае пересчета FeO на Fe_2O_3 , лежат на линии $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ или вблизи этой линии. Наиболее низкую температуру плавления показал шлак с молярным составом $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, который в непосредственном исследовании Зитца был отмечен как наиболее легкоплавкий.

В результате ряда пересчетов данных исследований и отдельных заводских шлаков по их анализам, Зитц приходит к выводу, что в диаграмме $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ можно довольно наглядно сравнивать несовместимые ранее данные отдельных работ по шлакам. С другой стороны, сравнивая диаграмму $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ с диаграммой $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$, он устанавливает между ними принципиальное сходство и соответствие, в связи с чем в пересчетах заводских шлаков он принимает глинозем равноценным окиси железа. Этот вывод подтверждает Кольмейер (53), который считает, „что даже при очень высоком содержании глинозема, последний играет такую же роль, как окись железа“.

Все перечисленные исследования по шлакам представляют лабораторные работы с искусственно приготовленными препаратами, в той или иной степени имитирующие заводские условия медной плавки вообще. Переходя к шлакам реакционной отражательной плавки, следует отметить, что основой этих шлаков, несомненно, являются железистые силикаты, более или менее измененные и дополненные ферритами и силикатами окиси кальция, магнезия, глинозема и пр. Такой состав шлака вытекает из самой сущности реакционной плавки, в которую поступают материалы, в основном состоящие из сульфидов, окиси железа или магнетита и кварца. Большая часть окиси железа при плавке восстанавливается до закиси железа, которая соединяется с кремнекислотой и дает силикаты. Меньшая часть окиси железа восстанавливается только до магнетита или соединяется с имеющимися в шихте основаниями и дает ферриты, и в форме этих соединений тоже переходит в шлак (некоторая часть магнетита растворяется в штейнах). При малоуглеродистой шихте основным растворителем прочих ингредиентов служит силикат конверторного шлака. Жидкие конверторные шлаки, которые обычно всегда сливаются в отражательную печь, неизменно вводят в состав отвального печного шлака дополнительное количество магнетита. Мак-Леллен (39) считает, что „большая гибкость отражательной печи в ее способности плавить шихту со значительными вариациями состава зависит от способности железистого силиката растворять большие количества многих других соединений без серьезного изменения плавильной способности“. По его наблюдениям, присутствие в шихте глинозема и щелочных оснований способствует растворению других ингредиентов в железистом силикате. Независимо от повышения или понижения температуры плавления, шлак при значительном содержании глинозема имеет тенденцию получаться более однородным, хотя его вязкость увеличивается.

Петрографическое изучение отражательных шлаков (39) показывает, что железистые силикаты, измененные небольшим количеством CaO , MgO и Al_2O_3 , выкристаллизовываются в форме длинных параллельных пластинок орто-ромбической системы. Промежутки между этими кристаллами заполнены ферритами и полукристаллическими силикатами, которые не растворились или выликировались при затвердевании расплавленных растворов. Составляющие этой области идентичны целому ряду минералов, среди которых следует отметить: геденбергит — $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$, мелилит геленито-акерманитового типа, в которых FeO замещает MgO , муллит — $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, анортит — $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и члены оливиновой группы минералов. Ферриты большей частью представлены магнетитом.

В характеристике отражательной плавки было отмечено, что шлаки этого вида плавки вообще отличаются повышенным содержанием кремнекислоты. Более кислый характер шлаков отражательной плавки, в сравнении с шахтными шлаками, объясняется дианасной (кислой) футеровкой стенок печи и введением в шихту повышенного количества кварца во избежание быстрой коррозии стенок. В связи с этим в шлаках отражательной плавки могут

присутствовать частицы свободного, непрореагировавшего SiO_2 . Как правило, это имело место в старой практике отражательной плавки, когда работали на так называемые „порфиновые шлаки“ с содержанием до 50% и выше SiO_2 . Такие шлаки нередко между прочим и в современной практике. Пример высококремнистых шлаков дают заводы: Корсак-Пайский, Роев-Антилоп (в Африке), Санта-Розалия (в Мексике) и другие. Все же такие шлаки нельзя считать характерными для практики реакционной плавки. В современной отражательной плавке чаще всего получают шлаки с содержанием 34—40% SiO_2 , при чем за последнее десятилетие, в связи с переходом в некоторых случаях на магнезитную футеровку стенок печи, это содержание иногда снижается до 32 и даже 30%. Конечно, возможна работа на более основные шлаки, но она сопровождается быстрым износом стенок печи и большими потерями в шлаках меди и вряд ли может быть экономически оправдана.

В отношении содержания в шлаках извести — некоторые данные приводились ранее. Обычно теперь в шлаках заключается от 1,5 до 5% CaO , но, вообще говоря, возможна работа и на сильно-известковые шлаки. Такие исключительные примеры дает практика переработки бедных железом материалов. Например, Корсак-Пайский завод до апреля 1934 г. работал на шлаки 44—48% SiO_2 , 16—18% CaO и 15—16% Fe . Позднее завод отказался от введения известняка в шихту (в шихту, как флюс, вводится только местный железняк) и стал получать шлаки с содержанием 50—52% SiO_2 , 23—25% Fe и только 2,5—3% CaO .

Другой пример высокоизвестковистых шлаков дает завод Роев-Антилоп, где анализ шлака показывает 11,4% CaO .

Помимо отмеченных в общей характеристике отражательной плавки исследований завода Норанда, опыты работы на шлаки с различным содержанием извести также ставились в 1928 г. на заводе Анаконда. При обычной работе шлаки отражательных печей этого завода имели следующий состав (июль 1928 г.):

Au —0,0008 унц/т	SiO_2 —32,7%
Cu —0,63%	FeO —41,5%
Pb —0,32%	S — 0,7%
Zn —2,4%	Al_2O_3 — 4,6%
Ag —0,15%	CaO — 4,5%
As_2O_3 —0,74%	

Штейн содержал около 43% Cu .

При повышенном введении известняка в шихту (24 и 25 июля 1928 г.) были получены шлаки состава, показанного в табл. 24.

Содержание меди в штейне все время сохранялось около 43%.

Результаты опытов показывают отсутствие каких-либо улучшений в обезмеживании шлаков и полностью подтверждают выводы, к каким пришли на заводе Норанда в отношении значения избыточного количества известняка в шихте.

На ряду с известью, в шлаках отражательной плавки почти всегда присутствуют небольшие количества магнезии. Вообще магнезия является нежелательной составляющей шлаков: она

Таблица 24

Смена и номера печей		Состав шлаков (в %)				
		Cu	SiO ₂	FeO	CaO	As ₂ O ₃
1-я смена (24 июля)	печь № 5	0,89	36,6	19,3	18,3	—
	„ № 6	0,61	36,0	23,8	19,8	—
	„ № 7	0,80	39,4	20,4	20,5	—
2-я смена (24 июля)	„ № 7	0,43	35,4	30,1	18,1	0,97
3-я смена (24 июля)	„ № 5	0,39	37,2	21,2	23,9	—
	„ № 6	1,12	37,2	24,2	20,7	—
	„ № 7	0,61	36,8	23,6	21,3	—
Генеральная проба шлака за 25 июля		0,92	37,7	22,5	20,5	Zn—2,0%

повышает температуру плавления шлаков и делает их вязкими. Считают, на основе старых исследований Гофмана, что в присутствии ZnO вредное влияние магнезии усиливается; эти два основания в отношении ухудшения качеств шлака как бы дополняют одно другое. Однако в шлаках отражательной плавки обычно содержится не больше 2—3% MgO, в таких количествах магнезии не может сильно влиять на свойства шлаков.

Исключительно высокое содержание магнезии встречается в рудах медно-никелевого месторождения Монча-Тундра. Даже при флотационном обогащении этих руд получают (исследования Механобра) концентрат с содержанием 15—17% магнезии и выше. Проектируемая в настоящее время плавка концентратов Монча-Тундра в отражательных печах представит пример работы на высокомагнезиальные шлаки.

Обычной составляющей шлаков отражательной плавки является глинозем — Al₂O₃. Глинозем попадает в шлаки из флюсов и породообразующих минералов руды или концентрата. Его содержание в шлаках меняется в довольно широких пределах — 5—12%, редко выше. Обычно высокое содержание глинозема встречается в силикокремнистых шлаках. Такие шлаки дают заводы Корсак-Пайский и Роев-Антилоп. Особенно необычный состав шлака дает последний завод. Анализ шлака этого завода следующий: SiO₂—47,3%; FeO—13,7%; CaO—11,4%; Al₂O₃—14,7%; MgO—2,9%. Этот шлак имеет сравнительно низкую температуру образования и достаточно жидок и текуч при существующей в отражательной печи температуре, а также хорошо отделяется от штейна.

Содержание глинозема в шлаках отражательной плавки Корсак-Пайского завода достигает 17%, а в среднем составляет 13—14%; содержание меди — 0,5—0,6% при штейнах с 55—60% Cu. Высокий процент глинозема также ожидается в шлаках проектируемого Балхашского завода.

Роль глинозема в шлаках в достаточной степени еще не выяснена. Поскольку Al₂O₃ служит слабым основанием по отношению к сильным кислотам и слабой кислотой по отношению к сильным основаниям, большинство металлургов принимают

его как основание или кислоту в зависимости от характера шлака. Зитц и Кольмейер в своих последних работах считают глинозем, по его поведению и влиянию на шлаки, аналогичным окиси железа.

Согласно старым исследованиям Гофмана, при замещении SiO_2 через Al_2O_3 температура образования шлака резко возрастает; при замещении CaO — понижается в пределах до $\frac{6}{8}$ замещаемого компонента, в дальнейшем возрастает; при замещении через Al_2O_3 и одновременно FeO и CaO — температура повышается.

При наличии окиси цинка и магнезии глинозем дает неплавкие соединения — шпинели, типа $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

В некоторых случаях шлаки отражательной плавки содержат закись марганца. Это имеет место при переработке мало-железистых руд и концентратов с добавкой марганцевого флюса (Корсак-Пайский завод) или — реже — при плавке сульфидных и окисленных руд, содержащих соединения марганца (завод Санта-Розалиа в Мексике).

Очень интересный пример получения богатых марганцем шлаков дает практика работы старого завода Колорадо в штате Монтана (США) (56).

Здесь в плавку поступала медно-серебряная руда с высоким содержанием цинковой обманки и посредственным содержанием кремнезема. Руду подвергали обжигу и смешивали с бедной кремнеземистой окисленной рудой. Флюсами для такой кислой и при том цинковистой шихты служили окисленные марганцевые руды (марганец в форме пиролюзита), содержащие некоторое количество серебра. При плавке получался совершенно необычайный по своему характеру шлак, с высокой температурой образования, но в то же время весьма текучий при температурах, существующих в печи. Один из анализов этого шлака показал следующее содержание: SiO_2 —48%; MnO —30%; ZnO —12,5%.

По внешнему виду шлак напоминал драгоценный камень обидиан; при медленном охлаждении он приобретал зеленоватую окраску, которая иногда наблюдается у известковистых шлаков.

Проплавляемая руда содержала 10—13% Cu ; штейны получались 50%. Окислы марганца в процессе плавки выполняли двойную роль: они служили флюсами для кремнезема и в то же время были окислителями по отношению к цинковой обманке.

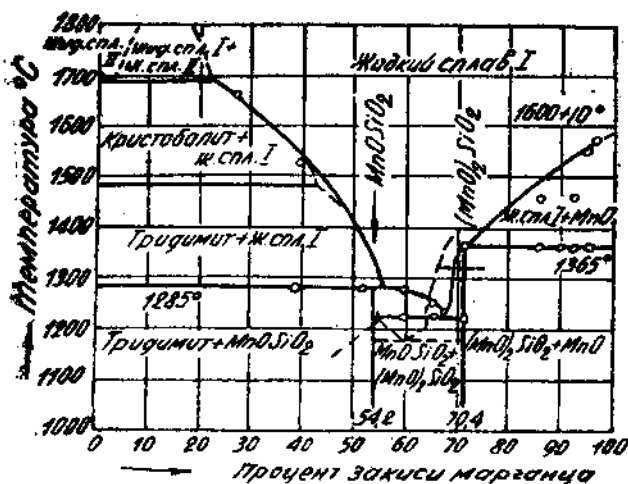
Приведенный пример является редким исключением, для которого вряд ли можно найти повторение в современной отражательной плавке.

Одно время в шихту отражательной печи Корсак-Пайского завода вводили в небольшом количестве, в качестве флюса, марганцевую руду с содержанием от 40 до 50% Mn , при чем при плавке получали шлаки, показывающие по анализу до 3—4% MnO . Такие шлаки также нередко встречаются и в иностранной практике.

Обычно в анализах содержание закиси марганца показывается суммарно с закисью железа. Вообще закись марганца по

своему поведению и влиянию на свойства шлака ближе всего подходит к закиси железа.

Диаграмма плавкости системы $\text{MnO}-\text{SiO}_2$, по исследованиям Глазера, Герти и других (57) имеет вид, показанный на фиг. 30. Из диаграммы видно наличие в системе двух химических соединений — $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (родонит) и $(\text{MnO})_2 \text{SiO}_2$ (тефroit). Эвтектика, с содержанием около 68% MnO , имеет температуру плавления порядка 1230° .



Фиг. 30. Диаграмма состояния системы $\text{MnO}-\text{SiO}_2$ (по Герти, Глазеру и др.).

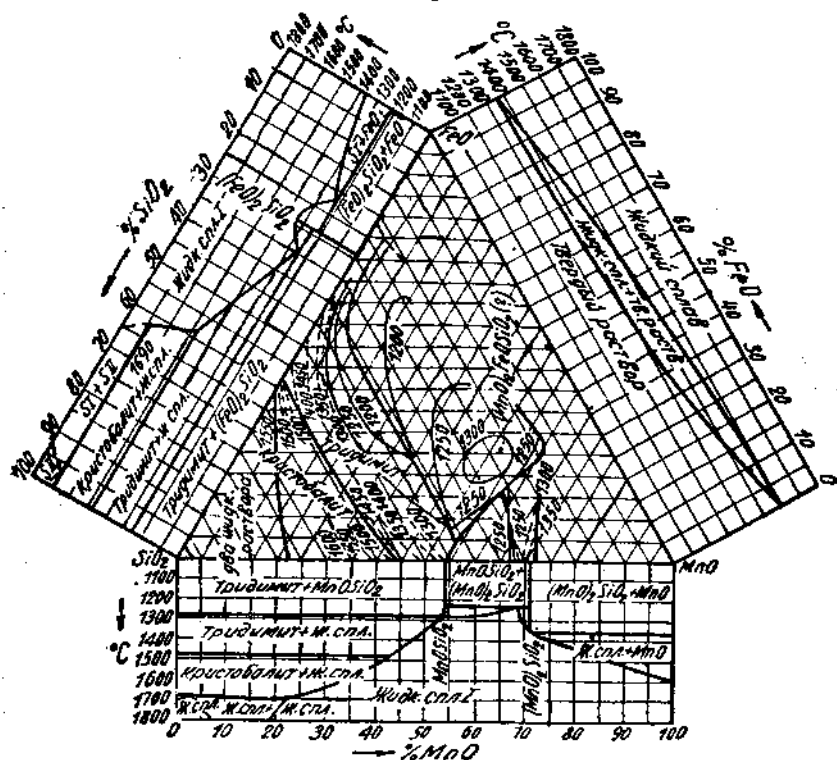
Тройная система $\text{SiO}_2-\text{MnO}-\text{FeO}$ недавно исследована Герти с сотрудниками. Диаграмма этой системы (фиг. 31) показывает довольно обширную область сравнительно легкоплавких шлаков с температурой плавления около 1200° . Область жидкотекучих шлаков в этой системе показана на фиг. 32.

Из других ингредиентов шлаков отражательной плавки следует отметить окись бария, магнетит и соединения цинка.

Окись бария в количествах 3—4%, а иногда и выше, встречается в шлаках отражательной плавки Карабашского завода. В шлаках других заводов эта составляющая встречается в меньших количествах, а иногда отсутствует совершенно. Особых затруднений при плавке окись бария, обычно присутствующая в шихте в форме барита — BaSO_4 , не вызывает; наоборот, шлаки, содержащие окись бария, весьма легкоплавки и текучи. Большим недостатком таких шлаков является их большой удельный вес и вызываемое этим ухудшение условий отстаивания шлаков от штейна.

Содержание магнетита в шлаках отражательной плавки зависит от характера перерабатываемых материалов (содержание магнетита в огарке и конверторном шлаке), от подготовки шихты (степень перемешивания составляющих шихты) и условий самой плавки. На заводе Норанда (в Канаде), при плавке железистых, хорошо обожженных руд и концентратов, нормально получают в шлаках 2—3% магнетита при условии, что 88% всего его количества, присутствующего в исходной шихте, восстанавливается в процессе до закиси железа.

Наиболее цинковистые шлаки при отражательной плавке в настоящее время получаются в Кировградском медеплавильном заводе. В отражательной печи здесь плавится смесь сырых сульфидных концентратов с ватержакетной пылью с средним содержанием 5—8% Zn, а иногда и выше (концентрат содержит до 15—17% Zn). При плавке получают шлаки с содержанием 6—7%, а временами и до 10% Zn, в которых цинк на 80% присутствует в форме ZnS.



Фиг. 31. Диаграмма состояния системы $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ (по Герти и его сотрудникам).

Кировградская плавка сопряжена с рядом затруднений, являющихся следствием физических и химических особенностей ZnS. В виду того, что большая часть этого соединения в условиях плавки остается неизменной, а также вследствие низкой растворимости ZnS в продуктах плавки при существующих в отражательной печи температурах, значительная часть его присутствует в шлаках и штейнах в форме механических включений; при этом разделение шлаков и штейнов очень ухудшается, и шлаки уходят из печи с повышенным содержанием меди.

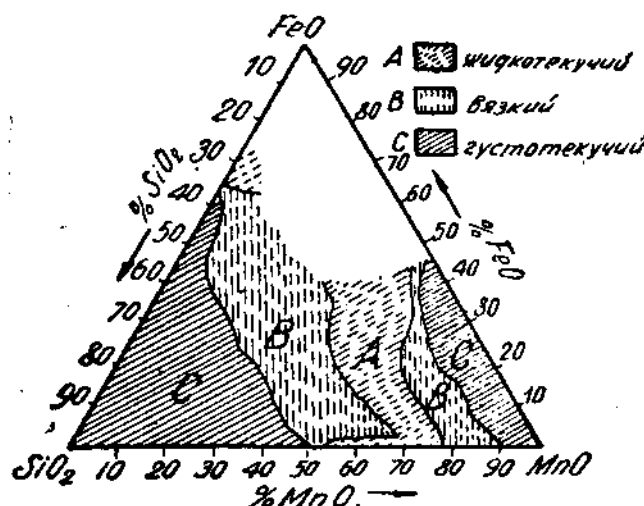
Еще из старой практики плавки медных руд известно, что ошлакование цинка облегчается в том случае, если он в шихте находится в форме окиси, т. е. ZnO. Для ошлакования окиси

цинка шлаки должны быть железистыми и с низким содержанием извести. Эти условия Фогт объясняет тем обстоятельством, что ZnO имеет тенденцию войти в группу соединений типа оливина, для образования которых требуется много железа и мало кремнезема.

В связи с этим, естественно, возникает мысль о необходи-

мости сильного предварительного обжига цинковистой сульфидной руды или концентрата с целью перевода большей части сульфида цинка в окись, которую скорее можно ошлаковывать в последующей плавке.

Исследования, проведенные в лаборатории Уралгинцветмета В. И. Смирновым и С. В. Береновым, подтверждают возможность



Фиг. 32. Диаграмма относительной вязкости смесей $FeO-MnO-SiO_2$ при $1550^\circ C$ (по Герти и его сотрудникам).

плавки на цинковистые шлаки кировградских медно-цинковых концентратов при условии их предварительного сильного обжига (58). Из ряда экспериментов можно сделать вывод о возможности перевода в шлак до 80% всего цинка, содержащегося в концентратах, против $50-60\%$ при плавке сырых (необожженных) концентратов.

Результаты отдельных плавков приводятся в табл. 25.

Как видно из таблицы, во всех плавках на цинковистые шлаки получалось достаточно высокое извлечение меди в штейн (от 93 до 96%), несмотря на кажущиеся большие потери в шлак.

Так как штейны получаются очень богатые ($50-70\%$ меди) и при бессемеровании их конверторы будут выдавать небольшое количество конверторных шлаков, — легко понять, что плавка сильнообожженных концентратов, несмотря на более богатые по удельному содержанию меди шлаки, дает, в конечном итоге, более высокое извлечение металла в сравнении с плавкой сырых концентратов.

Для плавки на цинковистые шлаки были приготовлены огарки с различным содержанием серы, но опыты показали, что хорошее разделение шлаков и штейнов имеет место при содержании в огарке $12-13\%$ S. Наилучшее разделение получено в опытах 2-й серии, когда штейн отделялся от шлака в холодном виде — в форме типичного короляка.

Таблица 25

№ плав-ки	Расчетный состав шлака		Фактический состав шлака (в %)			Состав штейна (в %)		Распределение цинка (в %)			Распределение меди (в %)	
	SiO ₂	CaO	Cu	Zn	SiO ₂	CaO	Cu	Zn	в штейн	в шлак	в штейн	в шлак
Серия опытов № 2. Огарок: Cu — 10,83%; Zn — 12,74%; S — 12,46%; S сульфид — 3,63%												
46	23,3	—	1,34	14,61	26,34	—	60,88	7,31	9,65	82,3	—	—
50	26,0	—	1,07	11,98	27,79	—	62,96	5,44	6,95	72,0	94,2	6,43
51	28,0	—	0,76	10,72	32,00	—	58,74	7,40	10,3	59,0	96,8	4,16
53	30,8	—	0,64	12,71	30,34	—	54,96	8,06	11,3	78,9	95,1	4,65
52	32,0	—	0,65	11,40	34,15	—	61,85	5,94	7,6	67,1	93,3	4,5
48	34,0	—	1,46	11,29	35,88	—	70,72	4,65	6,3	74,6	—	—
49	36,0	—	1,06	9,93	—	—	63,55	6,30	7,9	66,6	93,6	8,3
47	38,0	—	1,06	10,28	—	—	66,42	6,42	7,6	70,2	—	—
Серия опытов № 3. Огарок: Cu — 10,42%; Zn — 12,44%; S — 13,12%; S сульфид — 3,45%												
79	—	—	1,02	13,39	26,72	—	—	—	16,25	71,1	12,65	93,9
80	—	—	1,40	14,13	—	—	—	—	16,00	80,0	4,00	90,5
75	—	—	0,94	12,66	34,95	—	—	—	18,90	77,1	4,00	92,2
81	—	—	0,58	13,30	32,30	2,84	—	—	17,00	81,4	4,22	93,5
78	—	—	0,47	11,53	30,48	7,79	—	—	17,70	77,0	5,30	94,1
82	—	—	1,07	12,83	32,05	3,77	—	—	14,00	81,7	4,30	93,0
												6,5
												9,5
												6,84
												4,22
												3,75
												8,17

Повышенный в некоторых опытах плавки угар цинка объясняется восстановлением соединений цинка в атмосфере криптольной печи; плавки 3-й серии, где применялись плотные наружные шамотовые тигли (фабричного изготовления), дали угар— всего лишь 4—5% цинка. Установленный практикой плавки в отражательной печи Кировградского завода угар цинка составляет от 6 до 10% от всего его содержания в шихте.

За границей цинк встречается в настоящее время в шлаках отражательной плавки следующих заводов: Юнайтед Верде, Анаконда, Флин-Флон и других. Однако его содержание обычно составляет 3—5%, редко выше. Таким образом, кировградские условия отражательной плавки в отношении содержания в шихте цинка являются исключительными, если не считать приведенных ранее примеров из старой практики (завод Бостон Колорадо в штате Монтана, США).

Вопрос о форме, в какой цинк больше всего присутствует в шлаках отражательной плавки обожженных концентратов и руд (при плавке сырых сульфидных концентратов цинк находится в шлаках в основном в форме ZnS), до настоящего времени точно еще не изучен.

В составе шлаков свинцовой плавки австралийского завода Порт-Пири-Филип Морс (59) нашел следующее распределение цинка по отдельным видам соединений:

$ZnO \cdot Al_2O_3$	. . .	19,9%	от всего количества Zn
$ZnO \cdot Fe_2O_3$	. . .	59,7%	" " " "
ZnS		20,4%	" " " "

Силикат цинка в шлаках не обнаружен совсем. Последнее обстоятельство находится в противоречии с данными других авторов (например Мак-Леллена), которые подтверждают присутствие в шлаках также и силиката окиси цинка. Кроме того, можно считать вполне вероятным и наличие в шлаках свободной ZnO .

Шлаки медной плавки частично исследовались в Уралгипцветмете при проведении описанных выше опытных плавков.

Петрографическому изучению подвергался шлак от плавки № 53 из второй серии опытов (эта плавка была проведена наиболее тщательно, в моргановском тигле) следующего состава:

S		1,67%	Fe_2O_3	. . .	3,97%
Cu		0,68%	Al_2O_3	. . .	11,29%
Zn		12,71%	CaO	. . .	1,01%
SiO_2		30,34%	MgO	. . .	1,46%
FeO		30,41%			

В результате ориентировочного исследования этого шлака в проходящем и отраженном свете было обнаружено, что основной формой соединения цинка в шлаке является силикат $2ZnO \cdot SiO_2$, выкристаллизованный как в чистом виде, так и в растворе с силикатом закиси железа. В меньшей степени цинк находится в виде шпинели. Ферритов вообще обнаружено очень мало. Присутствие цинка в форме силиката вполне подтверждается данными Мак-Леллена (39), но противоречит приведенным

выше данным Морса о формах цинка в шлаках свинцовых заводов Австралии. Здесь, очевидно, сказывается более высокое содержание SiO_2 в шлаке. В исследованном указанным автором образце шлака содержалось только 23,4% SiO_2 , тогда как анализ шлака Уралгинцветмета показывает 30,34% SiO_2 . Повышенное содержание SiO_2 , частично присутствующего в шлаке в свободном виде, видимо, способствует разрушению ферритов и образованию силикатов окиси цинка. Это предположение вполне оправдывается исследованиями Зитца и Кольмейера.

Для общего представления о составе шлаков отражательной плавки ниже приводится табл. 26, в которой указаны наиболее типичные заводские анализы.

Таблица 26

Наименование завода	Состав шлаков отражательной плавки										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	FeO	CaO	S	Cu	Zn	Pb	Ag	Au
	(в %)	(в %)	Fe (в %)	(в %)	(в %)	(в %)	(в %)	(в %)	(в %)	(в унц/т)	
Корсак-Пайский	50	14	24	—	3	—	0,56	—	—	—	—
Роен-Антилоп	47,3	14,7	—	13,7	11,4	—	1,20	—	MgO	2,9	—
Гарфильд	41	4,3	35,5	—	4,5	1	0,38	—	0,5	0,04	0,001
Кананеа	41,8	8,4	—	40,9	2,9	—	0,3	—	—	—	—
Калюмет энд Аризона	39,3	6,2	—	44,3	4,6	0,7	0,41	—	—	0,069	0,001
Юнайтед Верде	36,6	6,1	38,2	—	2,1	1,4	0,35	3,5	—	—	—
Норанда	37,9	8,5	36,4	—	1,7	1,1	0,27	MgO	—	1,9	0,001
Анаконда	34,2	6	—	34	3,2	1	0,65	2	—	0,13	—
Интернэшн- нэл никель.	31	6	42,5	—	3,0	1,75	0,5	—	—	—	—
К ^о Карабашский	31,1	6,72	—	49,67	3,22	1,81	0,48	2—3	—	—	—
Красноуральск.	30—35	13	—	50	2,5	1,8	0,65	0,5	—	—	—
Кировградский	28—32	11,20	38	—	2—5	4—6	0,8— —0,9	6—7	—	—	—
Маями	30,95	6,53	—	56,7	1,47	1,2	0,53	—	—	0,02	—
Коппер-Квин	40,4	7,7	33,9	—	1,8	0,5	0,46	—	—	—	—

Медь в шлаках отражательной плавки

До начала текущего столетия вопрос о формах потерь меди в шлаках медной плавки вообще и в шлаках отражательной плавки в частности—был исследован очень мало. Большинство работ, относящихся к выяснению форм соединений меди в шлаках, появилось за последние 25—30 лет. Ниже отмечаем главнейшие из них (в порядке хронологическом).

В 1904 г. Хейвуд, в работе, опубликованной в „Американском горном журнале“, твердо установил, что потери меди в шлаках увеличиваются с обогащением штейнов. Одновременно с этим им было выяснено, что при одних и тех же штейнах потери меди понижаются с повышением кислотности шлаков.

В 1909 г. Райт сделал предположение, что потери в шлаках имеют место только частично за счет штейнов и что некоторая часть потерь обуславливается растворением в шлаках металлической меди.

Несколько позднее — в 1910 г. — С. А. Грабил классифицирует потери меди в шлаках на потери физического и химического характера. Физические потери имеют место вследствие плохого отстаивания, газовой флотации и малой разницы в удельных весах шлака и штейна. При нормальных условиях плавки потери этого вида незначительны. Химические потери, по его предположениям, могут происходить вследствие образования закиси меди или растворения металлической меди и ее сульфида (полусернистой меди). Наиболее значительная часть потерь относится к последнему источнику.

В 1912 г. В. А. Ванюков рядом лабораторных экспериментов подтвердил выводы Хейвуда относительно повышения потерь меди в шлаках с обогащением штейнов или с понижением кислотности шлаков. По мнению Ванюкова, „при нормальных условиях медной штейновой плавки медь находится в шлаках не в форме механических включений, а растворена химически в форме CuS^* (60). Присутствие закиси меди в шлаках штейновой плавки Ванюков отрицает.

Противоположную точку зрения в отношении конверторных шлаков высказал в 1914 г. Джон Джемс. По его заключению, медь в конверторном шлаке большей частью присутствует в форме закиси и, как таковая, входит в шлак отражательной печи, в которую сливается конверторный шлак.

Выводы Джона Джемса в известной степени подтверждены в 1915 г. Франком Лессом. По данным последнего автора, значительная часть меди в шлаках найдена в форме закиси. Лесс рассматривает закись меди как основную форму потерь меди в шлаках. Значительные потери в форме полусернистой меди он отрицает. В отношении влияния содержания в шлаке SiO_2 и богатства штейна на потери в шлаках выводы Лесса подтверждают прежние выводы Хейвуда.

В 1919 г. шлаки медной плавки изучали методами химического анализа и микроскопических исследований Майер и Ван-Арсдаль. Они определили, что медь в шлаках присутствует в двух формах: как растворенная полусернистая медь и в форме механически взвешенных частичек штейна. Механические потери происходят не только вследствие плохих условий отстаивания продуктов плавки, но также и вследствие флотационного действия газовых пузырьков, поднимающих частички штейна. Как предполагают авторы исследования, газовые пузырьки, вероятно, являются результатом реакции между окисью железа и штейном.

После появления в печати статьи Майера и Ван-Арсдаля Лесс (1920 г.) выступил с критикой аналитических методов, применяемых в различных исследованиях по определению форм потерь меди, и опять подтвердил присутствие в шлаках закиси меди и медного силиката, но вместе с тем он допустил также и наличие в шлаках растворенной металлической меди.

Большинство металлургов, базируясь на данных заводской практики и по чисто теоретическим соображениям, для объяснения потерь меди приняло за основу результаты исследований

Майера и Ван-Арсаля. В классических курсах металлургии потери в шлаках классифицируются как химические и механические. К химическим потерям относят полусернистую медь, растворяющуюся в шлаках, и окисленную ошлакованную медь, присутствующую в шлаках в форме силиката или ферритов. Запутавшиеся в шлаках частички штейна составляют механические потери.

Механическое запутывание штейнов в шлаках зависит от вязкости последних и условий отстаивания, а также вследствие флотационного действия пузырьков газа, поднимающих частички штейна на поверхность расплавленной ванны.

По Стедмену, основная часть потерь меди обусловлена растворимостью в шлаках полусернистой меди (до 67% всех потерь).

Недавно Джекман и Хейвард провели новую работу в металлургической лаборатории Массачусетского технологического института по шлакам отражательной плавки (61). Эта работа подтвердила еще новый вид механических потерь меди в шлаках отражательных печей. Исследованию были подвергнуты шлаки, полученные с пяти различных заводов в образцах весом каждый 5—7 кг.

Работа проводилась в следующем порядке.

1. Образцы полировались и тщательно исследовались под микроскопом при увеличении от 50 до 2000 раз.

2. Полированные поверхности подготовленных образцов шлаков подвергались химическому анализу с наблюдением под микроскопом.

3. Некоторые шлаки измельчались и подвергались флотации. Концентрат изучался посредством x -лучей, при чем формы дифракции сравнивались с таковыми для медного штейна, борнита, халькопирита, халькозина, куприта и металлической меди.

4. Тонкие пластинки шлака исследовались петрографическими методами.

5. Производились опыты выщелачивания шлака с целью определения растворимой меди.

В результате работы было установлено следующее:

1. Большая часть меди в шлаках отражательной плавки находится в форме сульфидов.

2. Основная часть этих сульфидов присутствует в шлаках в виде механически запутавшихся pellets неправильной формы; меньшая часть сульфидов находится в шлаках в растворенном состоянии. Металлическая медь встречается в шлаках очень редко и в ничтожных количествах. Признаков присутствия в шлаках силикатов меди обнаружено не было.

3. Авторы исследования полагают, что одной из причин присутствия меди в шлаках отражательной плавки является осаждение пыли на поверхности ванны. Другая причина механических потерь — флотация частичек штейна пузырьками газа.

4. Механически запутавшиеся в шлаке частички штейна по своему составу отличаются от пыли и основной массы штейна. Это отличие объясняется результатом реакции между штейном и окислами шлака. По своему составу штейновые включения

в шлаке приближаются к борниту или даже к белому мату, т. е. значительно богаче по меди, чем отстоявшийся в ванне печной штейн. Обогащение медью запутавшихся в шлаке штейновых включений следует объяснить взаимодействием сернистого железа с магнетитом, которое, как показали перечисленные выше исследования, идет относительно легче и полнее, чем аналогичное взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Особый интерес в работе Джекмана и Хейварда представляет установление нового вида потерь меди в шлаках через осаждение пыли на поверхности ванны,—факт, хорошо известный металлургам-практикам.

Этот факт особенно наглядно выявился на заводе Маями (62). Первоначально отражательная печь этого завода имела шлаковое окно в задней торцевой стенке; впоследствии оно было перенесено в боковую стенку и расположено до заворота газов в „аптейк“. Так как при резком изменении направления газов в районе их заворота в „аптейк“ происходило частичное выпадение взвешенной в газах пыли, шлаки, при их выпуске через торцевое окно, получались более богаты содержанием меди, чем в последующем — при спуске их через боковое окно.

Также характерный пример обогащения шлаков, в связи с осаждением взвешенной в газах пыли на поверхности ванны, дает работа опытной комбинированной обжигово-плавильной печи завода Анаконда (62). При нормальной загрузке плавильной части этой комбинированной печи содержание меди в шлаках было значительно меньше, чем в случае одновременной работы обжиговой (шахтной) и плавильной (отражательной) частей агрегата, когда вследствие большей высоты падения огарка и более значительной тяги, а следовательно, и большей скорости печных газов, происходило значительное всплывание шихты.

Таким образом, потери меди в шлаках отражательных печей, помимо всех прочих причин, в значительной степени зависят еще от степени всплывания шихты в печи. На всплывание шихты влияют следующие факторы.

1. Способ загрузки шихты. При спокойной загрузке шихты, ее всплывание конечно, несравнимо меньше, чем в случае, например, пневматической подачи шихты в печь. Но даже при одном и том же нормальном методе загрузки отражательной печи может иметь место различное распыливание шихты, в зависимости от высоты ее падения. Если печь не загружена (не имеет шихтовых откосов), при загрузке небольшими порциями шихта падает непосредственно на жидкую ванну и частично может уплывать к шлаковому окну. При заполненных откосах шихта падает на откосы (высота падения ее в этом случае значительно меньше) и поступает в ванну в расплавленном состоянии.

2. Количество первичного воздуха и тяга. При большом количестве первичного воздуха и недостаточной тяге, в передней части печи происходит взрывание, сопровождающееся распыливанием шихты и повышенными потерями в шлаках.

3. Режим горелок при загрузке шихты. Если в момент загрузки шихты работа горелок останавливается, всплывание

шихты значительно уменьшается. В связи с этим на многих американских заводах при загрузке шихты работа горелок сокращается или вовсе приостанавливается на самый короткий момент.

Помимо всплывания шихты, потери меди в шлаках от запутавшейся шихты зависят еще от вида топлива, на котором работает отражательная печь, затем—от порядка слива конверторного шлака и спуска отвального шлака.

При отоплении печи угольной пылью с высоким содержанием золы ванна покрыта слоем тугоплавкой золы (главным образом в конце печи). Шихтовая пыль задерживается на этом слое и не тонет; при мазутном или нефтяном отоплении, где такого слоя на поверхности ванны нет, создаются, следовательно, лучшие условия для обезмечивания шлаков. Всплывание шихты и унос ее с концы печи может происходить при бурном сливе в отражательную печь жидкого конверторного шлака или при ненормально форсированном спуске отвального шлака.

Другой вид механических потерь меди в шлаках отражательной плавки—от запутывания частичек штейна—вызывается следующими причинами.

1. Недостаточно высокой температурой печи и слабым перегревом продуктов плавки.

2. Составом самого шлака. Состав шлака должен быть таков, чтобы обеспечить его достаточно легкий удельный вес, который должен быть на 1—1,5 единицы меньше удельного веса штейна. Сильноосновные шлаки, с высоким содержанием закиси железа, имеют повышенный удельный вес и увлекают в себе больше штейна, чем более легкие по удельному весу и более кислые шлаки с содержанием кремнезема порядка 36—40% (73).

3. Неудовлетворительной подготовкой шихты к плавке. При слишком крупной шихте и недостаточном ее перемешивании взаимодействие между сульфидами и окислами происходит не столько в области шихтовых откосов (т. е. в твердом состоянии), как в самой жидкой ванне; в последнем случае, вследствие выделения газов, происходит своеобразная агитация ванны, препятствующая ее спокойному отстаиванию.

4. Неудовлетворительным качеством флюсующих материалов, в частности кварца. При загрязненных сортах кварца или кварцита и, следовательно, при недостаточном содержании в них свободного кремнезема флюс оказывается недостаточно активным и лениво реагирует с основаниями; шлаки при этом получают тугоплавкими, и происходит их несовершенное отделение от штейнов; часть штейна остается в шлаке в форме механически запутавшихся частиц и тем самым обогащает шлаки.

5. Присутствием в шихте сернистого цинка, препятствующего хорошему разделению шлака и штейна. Наглядный пример обогащения отвальных шлаков в связи с плавкой цинковистой шихты дает Кировградский медеплавильный завод, перерабатывающий в отражательной печи сырые концентраты с высоким содержанием цинка. Здесь содержание меди в отвальных шлаках нередко достигает 1% при наличии 8—10% цинка в форме сульфида (данные 1935 г.).

6. Порядком слива жидкого конверторного шлака и порядком спуска отвального шлака. Наблюдения на заводе Коппер-Квин показали, что шлаки отражательной печи обогащаются медью при неравномерном сливе конверторного шлака. Действительно, бурное заливание в печь жидкого конверторного шлака неизбежно „взмучивает“ ванну и сопровождается механическим замешиванием в шлаке штейна. Аналогичные последствия имеет бурный спуск отвального шлака.

7. Неравномерным нарастанием лещади. Местные настывы и перемычки на лещади препятствуют хорошему отделению шлака от штейна и, таким образом, служат причиной повышенных потерь.

8. Всплыванием мелкой шихты и уносом ее в струе шлака. Химические потери меди в шлаках, как указано выше, складываются из ошлакованной меди (в форме силикатов и ферритов) и из меди, растворившейся в шлаках в форме полусернистой меди.

В отношении ошлакованной меди (в форме закиси) уже отмечались противоречивые данные различных исследований. По результатам работы Лесса, в шлаках отражательной плавки завода Кананеа, где перерабатываются сульфидные материалы на низкопроцентные штейны, содержание меди в форме закиси составляет от 0,07%, при общем содержании 0,145% Cu. На заводе Коппер-Квин, по данным того же автора, содержание меди в шлаке — 0,29%, в том числе 0,24% закисной меди. Нужно отметить, что в шихте этого завода, на ряду с сульфидными материалами, присутствуют также окисленные медные руды, естественно повышающие в шлаках содержание закиси меди. Кроме того, данные Лесса относятся к периоду 1916—1920 гг., т. е. значительно устарели. Последние годы работы завода (1928—1932 гг.) характеризуются несравнимо более высоким общим содержанием меди в отвальных шлаках, а именно порядка 0,5—0,6%. Так как все последующие исследования (Майера и Ван-Арсдаля, Джекмана и Хейварда) или совершенно отрицают содержание в шлаках закиси меди или признают данные Лесса значительно преувеличенными, можно считать, что содержание в шлаках отражательной плавки закиси меди может быть практически заметным только при недостатке серы в исходной шихте, когда плавка ведется на очень богатые штейны, или при переработке окисленных медных руд и концентратов.

Последний случай наиболее наглядно иллюстрирует пример завода Роен-Антилоп в Африке (63). „Закись меди, присутствующая в концентрате (Cu_2O — 2,4%), — говорится в статье Рейса, описывающей работу этого завода, — вызывает потери меди в шлаке. При добавлении мелкого угля к шихте (3% от веса концентрата) потери в шлаке понизились с 2,25% Cu до 1,2% Cu“. Поступающий в плавку концентрат содержит 58,67% Cu, штейн получается с содержанием 78,7%; выход штейна при плавке — 70%, выход шлака — 26% от веса шихты.

Второй аналогичный пример дает Корсак-Пайский завод. По сообщению инженера К. В. Сушкова, в случае необходимости разубоживания штейна, в шихту отражательной плавки

добавляется местный байконурский уголь в количестве от 3 до 6%, веса медресодержащей части шихты. При плавке уголь ведет себя как восстановитель окислов, находящихся во флюсе и концентратах, и сохраняет серу для штейна.

Относительно растворимости полусернистой меди в шлаках до сего времени известно только одно, упомянутое выше исследование В. А. Ванюкова. В числе многих интересных выводов В. А. Ванюков отмечает следующие:

1. Медь в шлаках штейновой плавки содержится в форме Cu_2S , но не в форме Cu_2O .

2. Cu_2S в шлаках растворена химически, а не находится в форме механических включений штейна.

3. С увеличением содержания CaO в шлаке, последний обедняется медью не за счет уменьшения удельного веса, а за счет уменьшения растворимости Cu_2S в шлаке; удельный вес шлака имеет второстепенное значение.

4. С увеличением температуры шлака, его растворяющая способность для Cu_2S возрастает, но незначительно.

Как уже указывалось, в современной отражательной плавке во многих случаях совершенно не практикуется введение в шихту известняка. В настоящее время содержание CaO в шлаках отражательной плавки чаще всего составляет 4—5%, нередко опускаясь до 1—2%, т. е. такого количества, которое обеспечивается незначительным присутствием извести в самом концентрате — без специальной добавки известняка. Добавка известняка не производится по чисто экономическим соображениям, оправданным опытом работы канадского завода Норанда.

С повышением температуры отражательной печи, в шлаках несколько возрастают химические потери за счет растворения Cu_2S , но одновременно резко уменьшаются потери за счет механического увлеченных в шлак частичек штейна. Так как последний вид потерь является основным, — высокая температура печи и перегрев шлака являются, с точки зрения уменьшения потерь, выгодными.

В результате анализа исследований о потерях меди в шлаках отражательной плавки можно прийти к следующим выводам:

1. Потери меди в шлаках отражательных печей, как и в шлаках шахтных печей, классифицируются как механические и химические.

2. Есть два основных источника механических потерь меди в шлаках отражательных печей: механическое запутывание штейна и осаждение печной пыли на поверхности шлакового зеркала.

3. Механическое запутывание штейна связано с составом продуктов плавки, их удельным весом (при недостаточной разнице в удельных весах штейна и шлака отстаивание ухудшается), вязкостью шлаков и, наконец, с выделением газовых пузырьков вследствие взаимодействия сульфидов с окислами в жидкой ванне печи.

4. Механическое обогащение шлаков за счет осаждающейся на поверхности жидкой ванны шихтовой пыли зависит в основ-

ном от метода загрузки шихты и ее характера (сырая или обожженная, степень тонкости ее и пр.).

5. Химические потери состоят из ошлакованной меди в форме силикатов или ферритов и из растворившейся в шлаках полусернистой меди.

6. При обычной отражательной плавке на штейны с содержанием до 30—40% меди, т. е. при достаточном содержании в шихте серы и при хорошем предварительном смешении шихты, в шлаках содержатся весьма незначительные количества ошлакованной меди. В повышенных количествах закись меди присутствует в шлаках при переработке окисленных или сильно обожженных сульфидных материалов. В отвалных шлаках закись меди также частично переходит из конверторных шлаков, сливаемых в отражательную печь в жидком виде.

7. Полусернистая медь растворяется в шлаках в зависимости от их состава, а также в зависимости от состава самих жштейнов.

Количественное распределение потерь меди в шлаках по отдельным видам зависит от природы шихты, ее подготовки, метода загрузки и ряда других факторов. При данном составе продуктов плавки химические потери, в форме растворившейся полусернистой меди, представляют величину постоянную (разумеется, при одинаковой температуре). Поэтому общие потери меди могут снижаться или возрастать за счет главным образом механических источников — запутывания штейна и осаждения на поверхности шлаков шихтовой пыли.

Десульфуризация при отражательной плавке

В общей характеристике отражательной плавки и при рассмотрении ее реакции было отмечено, что десульфуризация в процессе в основном определяется реакциями взаимодействия окислов и сульфидов шихты, а также химическими превращениями при высоких температурах некоторых ее составляющих (диссоциация сульфатов и высших сульфидов), т. е. всецело зависит от природы шихты (твердой и жидкой). Окисление в печи за счет небольшого избытка воздуха настолько невелико, что может быть свободно упущено из расчетов. Другими словами, отражательная плавка идет в атмосфере, которая не оказывает заметного влияния на химизм процесса. Поэтому обычно атмосферу отражательной печи называют „нейтральной“; реже по отношению к отражательной плавке применяют термин „слабоокислительная атмосфера“.

Нейтральный характер атмосферы отражательной печи был в свое время отмечен еще Питерсом и в дальнейшем не вызывал особых сомнений у американских металлургов.

Вот что пишет Питерс ⁽³⁶⁾ относительно атмосферы отражательной печи:

„В то время, когда никто не сомневается, что печь чистой пиритной плавки имеет интенсивно окислительную атмосферу в зоне горения и никто не отрицает, что коксовая шахтная печь

владеет сильновосстановительной атмосферой,—некоторые возражают против обычного названия „нейтральной“ атмосферы отражательной печи. Этот вопрос едва ли стоит того, чтобы о нем спорили. Какое бы название мы ни выбирали для атмосферы, ее результаты приближаются к тем, которые получаются при плавлении подобной смеси в тиглях в нейтральной атмосфере, как может быть легко установлено на любом заводе. Поскольку названия других атмосфер уже присвоены и поскольку кажется удобным, с целью описания и обсуждения, присвоить каждому процессу известный тип атмосферы, я буду продолжать принимать, что в среднем отражательная печь для плавки медных руд имеет нейтральную атмосферу“.

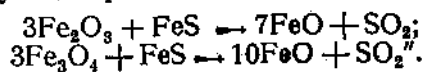
Нейтральная или слабоокислительная атмосфера отражательной печи вызывается требованиями высокого температурного режима рабочего пространства и высокой суточной производительности прибора. Можно, конечно, создавать в печи и сильноокислительную атмосферу, но это понизит ее производительность и будет неэкономично.

По поводу десульфуризации в отражательной печи при реакционной плавке Богс и Андерсон в статье, посвященной описанию работы завода Норанда, говорят следующее:

„Удаление серы в отражательной печи зависит от реакции между окислами, сульфидами и сульфатами шихты и от окисления шихты кислородом печных газов. Последнее может быть увеличено употреблением большого избытка воздуха и сильной тягой, но это не дает хороших условий отопления (печи). Функция отражательной печи состоит в том, чтобы плавить максимальное количество твердой шихты с наивозможно лучшим топливным отношением. От достижения этого зависит способность завода перерабатывать большое количество руды по низкой стоимости, и поэтому — удаление серы в отражательной печи (подразумевается за счет кислорода печных газов), хотя и желательно, является только случайным“.

Такое удаление серы имеет место в предшествующей операции обжига, при плавке сера в основном удаляется за счет „твердого“ кислорода самой шихты.

„Обжиг руд и концентратов имеет результатом образование окислов и сульфатов железа и меди. Образующиеся окислы железа суть Fe_2O_3 и Fe_3O_4 (магнетит); эти окислы, за исключением части Fe_3O_4 , которая переходит в шлак (в свободном виде), должны быть в отражательной печи восстановлены до FeO для того, чтобы железо могло быть сфлюсовано и удалено в шлак. Наибольшее значение из реакций восстановления окислов железа имеют две следующие реакции:



„Образующаяся FeO соединяется с SiO_2 и дает шлак, в то время как SO_2 уходит с печными газами. Из этого следует, что скорость, с какой железные окислы могут быть восстановлены до FeO , зависит от избытка присутствующего сульфида желе-

сверх того количества, которое требуется по уравнениям. Вследствие этого, шихта с низким содержанием серы является более огнеупорной, чем сернистая шихта⁴.

Приведенные выдержки из статьи Богса и Андерсона подтверждают, что десульфуризация при плавке зависит прежде всего от состава самой шихты и представляет достаточно определенную величину. Эта величина легко может быть определена простым арифметическим подсчетом, если известен рациональный состав шихты. В противном случае, т. е. когда рациональный состав шихты почему-либо не известен, она может быть экспериментально установлена в лаборатории путем тигельной плавки взятой пробы шихты.

Результаты тигельных плавов в отношении десульфуризации дают полное соответствие заводским результатам и в то же время близко подходят к расчетным данным.

Ниже, в табл. 27, приводятся некоторые результаты тигельных плавов по работе аспиранта Уральского индустриального института К. И. Ушакова (в плавку поступал огарок с различным содержанием серы от обжига дегтяринских концентратов следующего состава: $\text{Cu} - 10,3\%$; $\text{S} - 44,2\%$; $\text{Fe} - 34,92\%$; $\text{SiO}_2 - 3,84\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,3\%$).

Степень десульфуризации — очень важный показатель плавки, влияющий на состав штейна и шлака. При расчетах шихты (старые методы расчета) обычно задаются величиной степени десульфуризации и на ее основе определяют состав штейна и количество флюсов, потребных для получения шлака принятого состава. Если допущенная степень десульфуризации оказывается нереальной, — при плавке получаются продукты иного состава чем принятые или полученные расчетом, и самый процесс плавки идет в явно не благоприятных условиях, поскольку ошибочно рассчитанная шихта не может обеспечить должной производительности печи и надлежащего состава продуктов плавки.

Таблица 27.

Исходный материал	SiO ₂ в шлаке (в %)		Cu в штейне (в %)		Степень десульфур. при плавке (в %)	
	по расчету	фактические	по расчету	фактические	по расчету	фактические
Сырой концентрат	31,6	37,8	14,5	14,94	41,4	44,7
Огарок — 23,2% S	32,8	31,8	20,3	21,17	19,0	20,6
	44,0	36,04	20,3	18,42	19,0	20,6
Огарок — 30,4% S	42,5	42,7	20,3	22,41	19,0	—
	36,0	44,8	13,7	16,93	19,1	21,8
Смесь сырого концентрата и огарка; в смеси — 25% S . .	38,3	48,48	27,4	31,37	56,5	41,0
	32,5	44,28	27,4	22,9	56,5	40,9
Огарок — 18,26% S	44,1	41,8	34,0	41,68	38,8	53,6
	38,8	39,44	34,0	45,63	38,8	54,6
Огарок — 11,84% S	45,0	42,32	59,5	75,19	61,0	74,0
	38,3	41,6	59,5	73,90	61,0	72,0

Примечание. Расхождения фактического процента десульфуризации с расчетным в ту и другую сторону объясняется неточностью принятого в расчете рационального состава огарка.

Первый пример. В плавку поступает слабообожженный концентрат, рациональный состав которого может обеспечить десульфуризацию в 20%, максимум 25%. Не зная или не интересуясь рациональным составом этого концентрата и полученного при его обжиге огарка, мы можем при расчете шихты, допустим, исходить из десульфуризации в 35%; очевидно, этот процент десульфуризации при нормальных условиях плавки (т. е. при отсутствии заведомо большого избытка воздуха, поступающего в отражательную печь, и при наличии слабой тяги, обеспечивающей нейтральную или только слабоокислительную атмосферу печи) мы никогда не получим; в результате в печи окажется большой избыток кремнезема, проплавочная способность ее значительно снизится и состав фактически полученных штейна и шлака будет совершенно иной, чем принятый (для шлака) и полученный (для штейна) по расчету.

Второй пример. В плавку поступает сырой пиритный концентрат, в котором содержится 45% свободно диссоциирующей серы. Если при расчете шихты минералогический состав такого концентрата не учитывается и принимается степень десульфуризации, допустим, только 35%,— расчет тоже окажется нереальным; в действительности, при всех условиях плавки степень десульфуризации будет не ниже 45%.

Приведенные примеры наглядно показывают, что без надлежащего анализа природы (строения) проплавляемых материалов очень трудно предугадать степень десульфуризации при плавке, даже при учете опыта других заводов.

Степень десульфуризации при плавке сульфидных материалов (обоженных или необоженных) может изменяться в довольно широких пределах— от 15 до 55%, очень редко выше. Как исключение, при переработке сильно обожженного белого мата на черновую медь по старому английскому способу— десульфуризация в процессе составляет 90—95%.

В современной практике отражательной плавки максимальная десульфуризация достигается при переработке необоженных концентратов и руд с высоким содержанием пирита за счет относительно высокого процента свободно отделяющейся серы при нагревании в печи высших сульфидов (пирита и халькопирита). Например, в Красноуральске при плавке сырых концентратов степень десульфуризации составляла около 50—55%, в том числе не меньше 40—45% от диссоциации пирита и халькопирита. Следует подчеркнуть, что при этой плавке (в начальный, пусковой период работы завода) тяговой и воздушный режим печи далеко еще не был отрегулирован, и производительность печи была в несколько раз меньше проектной.

При плавке обоженных материалов десульфуризация зависит от степени предварительного обжига. При средней степени обжига она обычно составляет от 20 до 30%, а в среднем— около 25%. Поэтому во многих случаях и принято допускать при расчетах шихты именно эту величину степени десульфуризации. Однако и эта цифра, являясь средней величиной целого ряда

опытных (заводских) данных, не всегда может избавить от больших погрешностей при расчетах.

Во избежание этих погрешностей следует рекомендовать метод определения или проверки уже принятой степени десульфуризации по количеству реагирующего "твердого" кислорода в твердой и жидкой шихте, поступающей в отражательную плавку.

В табл. 28 приводятся данные относительно степени десульфуризации при отражательной плавке на некоторых заводах за границей и в нашем Союзе.

Таблица 28.

Наименование завода	Характер шихты	Состав шихты		Cu в штей- не (в %)	Степень десуль- фуриза- ции при плавке (в %)
		Cu (в %)	S (в %)		
Росен-Антилоп	Сырой концентрат + изве- стняк	58,6	16,02	78,73	∞ 15
Корсак-Пайский	Сырой концентрат + руда + железняк + конверторный шлак	17—20	8—12	55—60	15—20
Анаконда	Огарок	26,07	17,4	46,75	25
Коппер-Квин	Огарок + конверторный шлак	10,69	13,2	34,42	38
Калюмет энд Ари- зона	То же	8,90	11,0	32,96	38
Норанда	То же	4,05	11,8	19,3	13—18
Красноуральск	Сырой концентрат + конвер- торный шлак + флюсы	10—12	32—36	12—18	50—55
Кировградский	Огарок + конверторный шлак	10—12	11—18		
	Сырой концентрат + ватер- жакетная пыль + конвер- торной шлак + флюсы			18—30	15—25
		5—8	13—20	15—20	40—45

Всплывание шихты при отражательной плавке и служба свода печи

При загрузке шихты в отражательной печи неизбежно происходит частичное всплывание мельчайших материалов плавки, которое сопровождается потерями пыли в дымовую трубу, повышенными потерями меди в шлаках, сокращает службу футеровки печи и влечет за собой ряд других нежелательных результатов для процесса отражательной плавки. Естественно, что это явление привлекает внимание металлургов и побуждает их к изысканию таких методов загрузки, которые уменьшают распыливание шихты.

Благодаря большому объему газового пространства печи и сравнительно небольшой скорости газа (внутри печи скорость газов составляет 5—6 м/сек), а также вследствие ударов о стенки и свод, значительная часть пыли осаждается внутри самой печи: на поверхности ванны, на шихтовых откосах, наконец, на стенках и своде печи; другая часть пыли уносится вместе с отработанными газами в систему дымоходов (общий сборный боров, котлы и т. д.) и дымовую трубу.

Общий унос пыли из отражательной печи составляет, в зависимости от характера шихты, способа загрузки, тяги и прочих условий, от 0,6 до 1,5% от веса шихты; эти цифры относятся к современной отражательной плавке. В старой практике, при примитивных методах загрузки, когда не было надлежащей регулировки тяги и применялись короткие печи, этот унос обычно превышал 2% от веса шихты.

Примерно около половины всей уносимой из печи пыли, а иногда и больше, осаждается в сборном борове и под котлами. Очистки из борова и из-под котлов на заводах, перерабатывающих богатые концентраты, являются оборотным материалом и загружаются обратно в отражательную печь. Таким образом, абсолютно потерянной считается только та пыль, которая уносится в дымовую трубу.

Потеря меди в дымовую трубу, в виде уносимой мельчайшей пыли, выражается в незначительных долях процента, порядка 0,3—0,6% и меньше, и исключают необходимость установки для отражательных печей специальных пылеуловителей. Как правило, отработанные газы отражательных печей из-под котлов отводятся непосредственно в дымовую трубу. Только в специфических случаях (например, при содержании в газах летучих соединений As, Pb и пр.) применяется дополнительная переработка газов в коттреле.

Процент вспыленной шихты внутри самой печи не поддается какому-либо учету или измерению. Относительное представление о степени всплывания шихты можно получить только по исследованию запыленности отработанных газов в аптечке и начале газоотвода или регулярным взвешиванием очисток из борова и из-под котлов. На американских заводах осевшую в газоотводной системе пыль определяют взвешиванием очисток, а потери в дымовую трубу вычисляют по исследованиям запыленности газов по пробам, взятым из дымовой трубы.

Как показывает ряд наблюдений и исследований, всплывание шихты в значительной степени зависит от способа ее загрузки в печь. Чем больше высота падения шихты в печи, тем больше распыливание. Поэтому унос пыли из печи при центральном методе загрузки — выше, чем при боковом или при загрузке торпедо-фидерами. В табл. 29 приведены данные опыта работы при различных методах загрузки в заводе Гарфильд (64) (штат Юта в США).

Интересные цифры уноса пыли дают Лайст и Купер для опытной комбинированной печи завода Анаконда (комбинированная печь: шахта для обжига во взвешенном состоянии и пламенная печь для плавки огарка на поду). При обычной боковой загрузке этой печи потеря меди в виде пыли составляла 0,92%; при питании же печи огарком из шахтной обжиговой печи, установленной непосредственно над отражательной печью, в ее голове, потери меди в виде пыли повысились до 2,3% (65).

На всплывание шихты влияние оказывает также направление горелок (форсунок) и упругость воздушного дутья. Заводские работники не без оснований считают, что пламя горелки,

Тип погрузки	Проплавлено твердой ших- ты в сутки (вт)	Осаждено пы- ли за сутки (в т)	Выход пыли (в %)	Содержание меди в шихте (в %)	Содержание меди в пыли (в %)	Продолжи- тельность опытов (в днях)	Площадь пода печи (в м ²)
Боковая	835	9,12	1,091	14,4	8,1	29	305
Центральная	838	11,39	1,359	14,4	8,9	29	294
Торпедо-фидерами	847	8,29	0,980	26,6	14,5	29	305
Центральная	808	12,9	1,520	26,6	19,5	29	294

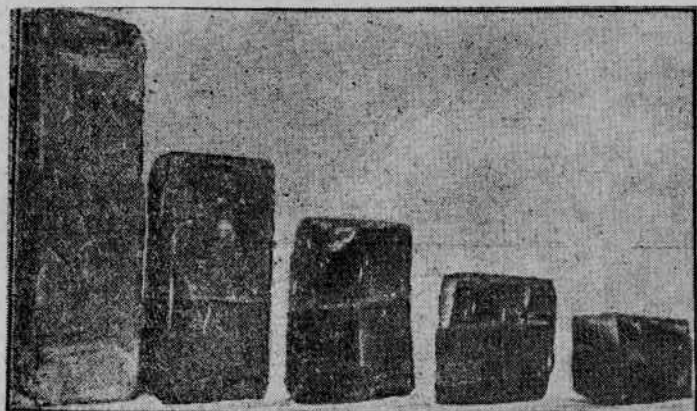
или факел, не должно ударять о шихту или свод. Поэтому в большинстве заводов горелки ставят параллельно, хотя имеются случаи и несколько наклонного (к ванне) расположения горелок. По тем же причинам упругость воздуха, для подачи в печь угольной пыли, стараются держать не выше 40—50 мм рт. ст. При большей упругости воздуха, вдувающего в печь угольную пыль, возникает опасность более быстрой коррозии свода. Для подачи в печь нефти или мазута применяется воздух упругостью от 6 до 12 английских фунтов.

Большой унос пыли с отработанными газами, помимо повышенных потерь меди в дымовую трубу, значительно снижает эффективность работы котельных установок и приводит к ряду неполадок и затруднений в их обслуживании. В заводе Анаконда настыли, образующиеся в виде корки на трубках котлов, являются результатом смешения тончайшей пыли шихты с мышьяковыми соединениями и другими летучими компонентами газов, которые конденсируются на сравнительно холодной поверхности котла. Образуется весьма вязкая масса, которая прилипает к трубкам. Увеличение процента влажной шихты повышает вязкость этих отложений и делает необходимым их удаление до шести раз в 8-часовую рабочую смену, т. е. в два раза чаще, чем при работе на сухой шихте. Как отложения на трубках, являющиеся своего рода изоляторами, так и подсос в котел холодного воздуха в период чистки — чрезвычайно понижают эффективность работы котла. Настыли на трубках котла содержат: 20—22% Cu; 12—22% As; до 12% Sb; 4—9% Zn; 2—4% Pb; 10—14% Fe и десятые доли процента серы. Затвердевшая корка настылей имеет толщину от 3 до 6 мм (66). Легко себе представить, в каких тяжелых условиях окажется котел в случае еще большего всплывания шихты в отражательной печи.

Внутри печи, как было указано, пыль осаждается на поверхности ванны, на стенках и своде печи, и везде оказывает отрицательное действие. Осаждение пыли на поверхности ванны приводит к обогащению отвальных шлаков, осаждение на своде и стенках — к быстрой коррозии футеровки.

Коррозия кирпичной кладки свода и стенок печи является результатом ошлакования кремнезема шихтовой пылью, имеющей основной характер, при высоких температурах печного пространства. По терминологии американских мастеров, кирпич не выгорает, а „выплавляется“ („the brick do not burn, they smelt out“).

С повышением температуры корродирующее действие пыли на кирпич значительно усиливается. В соответствии с этим уменьшение всплывания шихты дает возможность держать в печи



Фиг. 33. Влияние температурного градиента на глубину проникновения шлака.

несколько более высокую температуру и, следовательно, иметь более высокую производительность. Само по себе уменьшение всплывания шихты заметно удлиняет кампанию печи и обеспечивает, таким образом, проплавку большего количества материалов (на 1 футеровку).

Все эти обстоятельства хорошо объясняют попытки металлургов применением специальных методов загрузки уменьшить распыливание шихты. В Америке известен ряд патентов на загрузочные устройства для спокойной загрузки шихты. Таковы, например, червячный фидер Амблера, трубчатый аппарат для загрузки Мак-Грегора или, наконец, применяемый в настоящее время в Гарфильде торпедо-фидер.

По мнению Олдрайта и Шредера, (67) уменьшению всплывания шихты в печи, наряду с применением специальных загрузочных устройств, способствует также подогрев шихты, поскольку предварительный подогрев ее уменьшает время, в течение которого она переходит в расплавленное состояние.

Заводские наблюдения показывают, что наибольшей коррозии всегда подвергается кирпич в местах подсоса в печь воздуха, т. е. вокруг отверстий для слива конверторного шлака, между секциями арок, около трещин в кладке или в местах кладки, где кирпич плохо подтесан и имеет нарушенные кромки. Очевидно при совместном присутствии кремнезема и избытка сульфидов, железный сульфид окисляется за счет воздуха до FeO , а послед-

нее соединение (т. е. закись железа) шлакует кремнезем кирпича, давая $x \cdot \text{FeO} \cdot y \cdot \text{SiO}_2$. В ошлакованном кирпиче находятся также другие основания, в роде закиси меди (Cu_2O), извести (CaO) и т. д. Состав образующихся шлаков является функцией температуры. Чем выше температура, тем меньшее количество оснований ($\text{FeO}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{CaO}$) требуется для оплавления кремнеземистого кирпича. Поэтому шлакующее действие пыли на кирпич усиливается при повышенных температурах в гораздо большей степени, чем можно было бы ожидать от увеличения скорости реакции.

Обследование внутренней поверхности свода отражательной печи показывает, что кладка имеет различный вид в различных секциях свода. В конце печи (к шлаковому выпускному отверстию) свод с внутренней стороны более или менее равномерно покрыт черной и синевато-черной глазурью, с которой свисают отдельные застывшие потеки. По мнению Олдрайта и Шредера, эта секция свода по своему виду напоминает свод мартеновской печи при нормальных условиях ее работы. Свод же в плавильной части отражательной печи имеет вид сильно перегретых секций свода мартеновской печи. В этой части печи часто можно наблюдать оплавление свода, следствием чего является образование у свода нависших потеков светлокоричневого цвета, длиной от 2 до 15 см, которые, видимо, при существующей в печи температуре представляют вязкую массу шлака. Таким образом, если в конце печи происходит сравнительно медленная поверхностная коррозия свода, то здесь имеет место действительное оплавление огнеупоров за счет офлюсования их основной шихтовой пылью.

Вопросы всплывания шихты и коррозии стенок и свода внутри печи изучены еще очень мало. Наиболее серьезная работа по этому вопросу была проведена Олдрайтом и Шредером в Горном бюро США (67).

Для исследования коррозии футеровки, из свода отражательной печи были взяты кирпичи в различных местах по длине печи. Изучение отдельных кирпичей привело авторов исследования к выводу, что глубина проникновения шлака в кирпич уменьшается к концу печи, или, что то же, уменьшается с понижением температуры.

На глубину шлакопроницаемости влияет также длина кирпича, благодаря разности температурных градиентов. Чем короче кирпич, тем резче сказывается температурный градиент и тем в меньшей степени происходит проникновение шлака. На фиг. 33 показано влияние температурного градиента на шлакопроницаемость кирпичей, взятых из секции свода на расстоянии 15,24 м от отапливаемой стенки. Цифровые данные относительно проникновения шлака в кирпич в различных секциях свода приводятся в табл. 30.

Для суждения о коррозии свода отражательной печи необходимо было бы иметь точные данные о составе пыли, которая садится на свод в наиболее горячей зоне плавильного пространства. К сожалению, этот вопрос совершенно не изучен, и о составе

№ образца	Длина кирпича (в мм)	Расстояние от отапливаемой стенки (в м)	Число дней службы	Глубина проникновения шлака (в мм)
1	305,0	1,52	173	139,7
2	241,6	4,57	132	114,3
3	152,4	9,14	132	76,2
4	254,0	15,24	132	101,6
5	273,05	33,53	325	44,45
6	228,9	Дымоход	—	38,0
7	486,0	1,52	—	177,6
8	410,0	3,05	—	152,4
9	114,3	4,57	—	50,8
10	177,8	6,096	—	38,0
11	228,9	9,14	—	76,2

пыли можно делать только предположения на основе анализов проплавленной шихты и анализов ошлакованной при коррозии части кирпичей.

На большинстве современных медеплавильных заводов шихта отражательных печей состоит из флотационных концентратов, к которым добавляется то или иное количество кремнеземистого флюса для ошлакования избытка железа. Добавляемый флюс обычно составляет наиболее крупную по величине зерна фракцию шихты. Поэтому Олдрайт и Шредер полагают, что пыль в печи в первую очередь образуется из составных частей самого флотационного концентрата. Можно думать, что в состав пыли входят переизмельченные коалин и серицит флотационного концентрата с наиболее тонко измельченными сульфидами, в той или иной степени измененными (окисленными) при обжиге; несомненно, эта пыль имеет сильно основной характер.

Все эти предположения нашли полное подтверждение при анализе проб потеков шлака, застывших на своде в разных местах печи, а также при анализе корродированной части кирпича. Анализ кирпича дал возможность вычислить количество абсорбированных окислов и наглядно показал селективный характер всплывания шихты в отражательной печи.

Данные анализа шлаковых капель (потеков) со свода приведены в табл. 31.

Для получения каждой пробы было взято от 15 до 50 шлаковых потеков в одной и той же зоне свода; приведенные анализы показывают средний состав шлака для каждой секции свода. Несмотря на некоторую нерегулярность в изменении содержания отдельных составляющих шлака, из приведенных анализов все же видна известная закономерность в содержании меди: содержание ее в шлаковых потеках со свода увеличивается по мере удаления от отапливаемой стенки; также слегка увеличивается содержание глинозема и извести, в то время как содержание закиси железа остается более или менее постоянным.

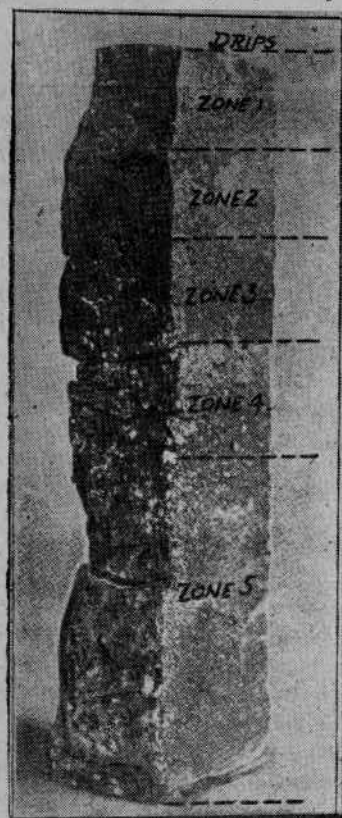
Несомненно, падение температуры по длине рабочего пространства является причиной того, что для реакции с кремнеземистым кирпичом требуется все увеличивающееся количество оснований для образования достаточно текучего шлака, кото-

№ пробы	Где взята проба	Расстояние от отапливаемой стенки	Содержание (в %)						№ конуса для определения температуры плавления	Приблизительная температура (в °C)
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	Cu ₂ O (по пересчету из меди)		
1	Завод № 11	Отапливаемый конец								
2		15—18 м	70,7	0,8	7,7	5,9	1,0	8,3	13—14	1400
3		22—25 „	58,7	5,8	9,4	6,6	2,6	9,3	9	1315
4		Аптейк	66,6	0,6	8,5	5,3	1,4	10,6	9	1315
5	Завод № 2 ²	13—15 м	60,9	1,1	7,3	7,6	1,5	12,5	8—9	1300
			60,6	2,9	4,5	16,9	3,6	1,0	9—10	1325

рый мог бы капать со свода. Меняющиеся количества оснований, все же присутствующих в шлаковых каплях, показывают селективный характер всплывания. По мнению авторов исследования возможно, что мельчайшие частицы серицита уносятся скорее и легче потоком газов, т. е. обуславливают предпочтительное всплывание шихты.

При рассмотрении шлаковых потоков со свода через микроскоп обнаружены также нерасплавившиеся частички пыли, налипшие на стекловидную поверхность, где уже произошло оплавление. Явление оседания нерасплавившихся частичек пыли на размягченную поверхность свода Олдрайт и Шредер уподобляют, в грубом приближении, прилипанию мух к клейкой бумаге.

Пробы за №№ 2, 3, 4 и 5 были взяты от шлаковых потоков, имеющих форму капель воды, поддерживаемых поверхностным натяжением. Они были блестящего черного цвета и имели скорлупообразную структуру. Видимо, поверхность свода в конце печи была покрыта тонкой черной глазурью, очень текучей при существовавших в печи температурах; образующийся шлак (глазурь) благодаря своей текучести капал в ванну, но одновременно с этим непрерывно возмещался за счет флюсующего действия



Фиг. 34. Зоны в отработанном кирпиче.

¹ Шихта в основном состоит из тончайших флотационных концентратов, полученных при обогащении халькоцитовых руд.

² Более грубая (крупная) шихта из дробленых халькопиритовых руд.

на диасный кирпич шихтовой пыли и дыма. Известное количество этого шлака проникало внутрь диасного кирпича вследствие капиллярного притяжения.

Потеки, от которых была взята проба № 1, имели в длину каждый несколько дюймов и по своей внутренней структуре (в изломе) напоминали кирпич первой зоны, за счет которого они и образовались. Общий вид (внутренняя поверхность) свода в этой части печи скорее показывает ошлакование и оплавление огнеупорного материала, чем его медленную поверхность коррозию.

Специальному исследованию был подвергнут кирпич из центральной части свода, на расстоянии около 15 м от отапливаемой стенки. Структура этого кирпича показала четко выявившуюся зональность по его высоте. Как показывает фиг. 34, в кирпиче можно различать 5 зон; от каждой зоны была взята проба на химический анализ. Результаты анализов приводятся в табл. 32.

Таблица 32

Место взятия пробы	Содержание (в %)						номер конуса для определения температуры плавления	Приблизительная температура (в °C)
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	Cu ₂ O (по пересчету из меди)		
Капли	60,8	3,0	9,1	7,3	1,6	8,7	11	1355
Зона 1-я	83,8	3,8	0,7	4,6	0,8	3,4	26	1600
„ 2-я	86,2	2,1	Следы	4,8	2,1	3,9	28	1635
„ 3-я	86,7	1,2	„	5,3	3,7	2,8	28	1835
„ 4-я	93,6	0,7	—	3,5	1,5	—	30—31	1670
„ 5-я	93,6	0,5	—	3,2	1,5	—	31—32	1710

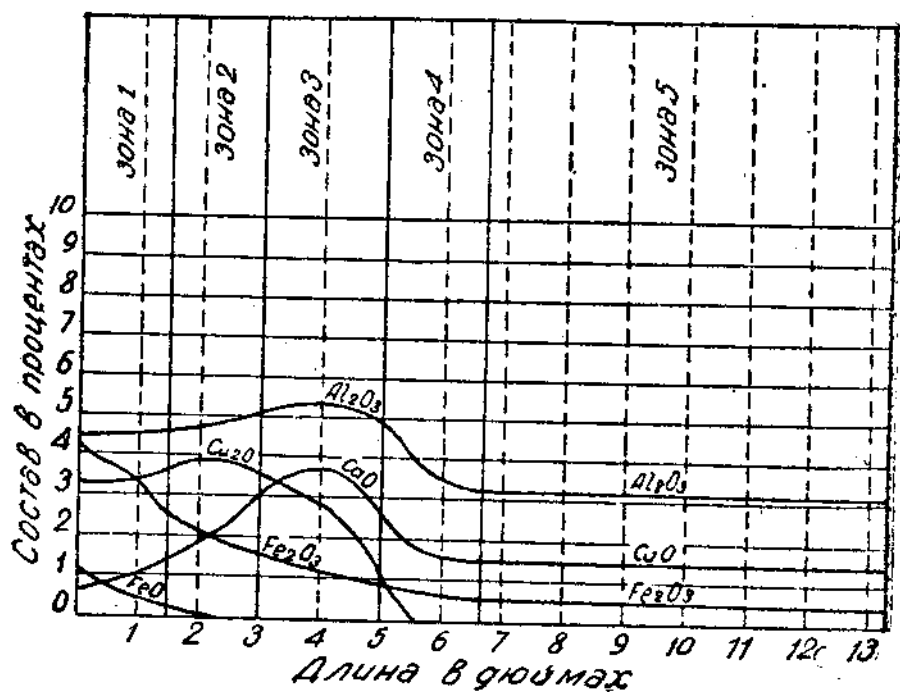
Эти же результаты графически представлены на фиг. 35.

При рассмотрении результатов анализов обращает на себя внимание концентрация извести и глинозема в зоне 3-й. Олдрайт и Шредер объясняют такую концентрацию тем, что известь дает с уносимой пылью и кремнеземом очень текучие шлаки, которые, благодаря капиллярности, легко проходят в кирпич, образуя здесь, в месте затвердевания, обогащенный (известью) слой; нижние зоны кирпича при этом будут содержать нерастворившийся кремнезем и шлак, свободный от извести.

Медь присутствует в кирпиче в первых трех зонах в уменьшающихся количествах, но эти количества, несомненно, оказывают влияние на понижение температуры плавления этих зон в сравнении с температурой плавления материала аналогичных зон в кирпиче, взятом из мартеновской печи (между прочим, отработанный кирпич из мартеновской печи показывает такую же зональность, что и кирпич из свода отражательной печи). Зоны 4-я и 5-я имеют почти один и тот же химический состав, указывающий на то, что зона 3-я является предельной в отношении проникновения шлака.

Структура отработанного кирпича в разных зонах показывает различный характер кварцевых зерен: в зонах 1-й и 2-й благодаря постепенному растворению, зерна кварца совершенно исче-

зуют, в зоне 3-й они окружены шлаком и характерно выделяются лишь в зоне 4-й. Самое слабое по сечению кирпича место найдено в плоскости разделения зон 3-й и 4-й, ограничивающей проникновение шлака. При остановке печи на ремонт, после охлаждения часто можно наблюдать, что сводовые кирпичи дают трещины или раскалываются именно по этой плоскости.



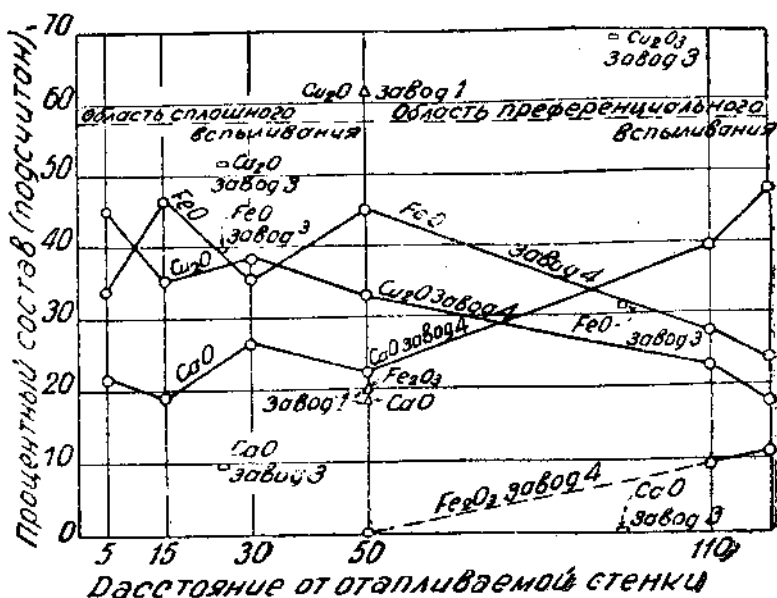
Фиг. 35. Диаграмма состава ошлакованного кирпича по зонам.

На основании химических анализов и определения веса и объема ошлакованных, отработанных и новых, еще не работавших кирпичей, авторы исследования подсчитали примерное соотношение различных окислов: FeO , CaO , Cu_2O и Fe_2O_3 , в шлаке, поглощенном кирпичом в различных секциях свода отражательной печи. Подсчеты дали результаты, приведенные в табл. 33.

Таблица 33

Где взята проба	Расстояние от отапливаемой стенки	Содержание (в %)			Cu_2O (по пересечению меди)
		Fe_2O_3	FeO	CaO	
Завод № 3	Отапливаемый конец	—	38,7	9,8	51,5
	Шлаковый конец	—	31,2	—	68,8
Завод № 4	1,5 м	—	33,9	21,8	44,3
	4,5 "	—	46,1	18,8	35,1
	9,0 "	—	35,4	26,3	38,3
	15,0 "	—	45,0	22,3	32,7
	33,0 "	9,2	27,8	39,8	23,2
	Дымоход	10,3	24,0	47,7	18,0

Графическое изображение результатов анализов приводится на фиг. 36.



Фиг. 36. Диаграмма соотношений различных окислов в ошлакованном кирпиче по длине печи.

Из приведенных данных ясно, что состав флюсующей огнеупорный кирпич пыли не остается постоянным по длине печи, и происходит предпочтительное всплывание: некоторые составляющие шихты, вследствие своих физических особенностей, в роде величины частиц, удельного веса и т. п., — уносятся дальше потоком (струей) газов. Соотношение окислов железа, меди и кальция в огарке, который поступал в плавку на обследованных заводах показано в табл. 34.

Таблица 34

Наименование за вода	Содержание (в %)			Медные минералы (приблизительное распределение)
	Железо в пересчете на окись	CaO	SiO ₂	
Завод № 1	67,2	5,8	27,0	{ 90% халькоцита 10% окисленных 90% халькопирита 90% халькоцита 10% окисленных 50% халькоцита 50% халькопирита
„ № 2	87,0	2,3	10,7	
„ № 3	51,6	5,8	42,6	
„ № 4	56,3	20,1	23,6	

Несомненно, предпочтительное всплывание шихты происходит за счет наиболее мельчайших составляющих, а с другой стороны, коррозия свода является функцией целого ряда факто-

ров, в частности величины частиц и состава шихты, соотношения размеров частиц кислых и основных составляющих шихты, и т. д.

Данные табл. 34 показывают, что процент извести и меди в кирпиче значительно выше того, который можно было бы ожидать на основе анализа шихты и при условии отсутствия предпочтительного всплывания; с другой стороны, анализы показывают пониженный процент железа. Поскольку в ошлакованном кирпиче совершенно не было обнаружено присутствие серы, — можно предполагать, что медь действует на кирпич аналогично железу, т. е. в форме, которая дает с кремнеземом кирпича плавкий силикат: $x \text{ Si}_2\text{O}_3 \cdot y \text{ SiO}_2$.

В заключении своего отчета о работе авторы исследования формулируют флюсующее действие пыли следующим образом: благодаря пористости кирпича и капиллярному притяжению плавкие силикаты проникают внутрь кирпича на расстояние, которое определяется их текучестью; текучесть шлаков в свою очередь зависит от температуры.

Максимальная температура в работающей печи практически определяется в том месте, где силикаты, образующиеся за счет контакта шихтовой пыли со сводом, становятся текучими, плавятся и медленно стекают в ванну печи. Замер температур в одной работающей печи в зоне выплавления шлаковых капель со свода дал 1430° .

При данной температуре в печи уменьшение всплывания шихты понизит скорость коррозии кирпича и удлинит его службу. С другой стороны, при условии сохранения прежней службы кирпича, уменьшенное всплывание шихты позволило бы несколько повысить температуру в печи и тем самым повысить производительность агрегата. Однако этот вопрос пока еще мало выяснен в практике работающих печей, и со стороны Олдрайта и Шредера вызывает довольно скептическое отношение. По мнению этих авторов, до тех пор, пока почти полностью не будет исключено всплывание, температура плавления огнеупорного кирпича будет понижаться, хотя бы за счет незначительного проникновения шлака. С повышением температуры то же самое количество оснований в состоянии ошлаковать большее количество кремнезема; кроме того, при повышенной температуре скорее происходит выплавление из кирпича связующих веществ, и крупные нерасплавленные кусочки кремнезема образуют сводовые потеки и наросты. Поэтому дальнейшее увеличение производительности отражательной печи требует, наряду с уменьшением всплывания шихты и повышением температуры в плавильной зоне, также еще и применения более высококачественных огнеупоров для футеровки агрегата.

Прогресс отражательной плавки

Процесс плавки медных руд в отражательных печах существует уже более двух столетий. За такой длительный срок существования процесса — в его практике произошел, естест-

венно, ряд значительных изменений. Эти изменения прежде всего связаны с постепенным увеличением размеров печи, улучшением оперативной техники (отопление, загрузка, выпуск продуктов плавки и т. д.) и, наконец, с изменением состава и природы самой шихты.

Наибольшее развитие отражательная плавка получила с начала текущего столетия. Поэтому и главный прогресс в технике отражательной плавки относится к периоду примерно последних 30 лет.

1. Размеры отражательной печи

В 1906 г., т. е. в начале последнего этапа развития отражательной плавки, длина рабочего пространства отражательной печи достигла примерно 34 м. Хотя позднее на отдельных заводах и строили печи несколько более длинными или короткими, указанный размер печи в среднем мало изменился, и до настоящего времени остается наиболее распространенным. Пока нет оснований думать, что он будет увеличен в ближайшем будущем.

Вместе с своего рода стабилизацией длины рабочего пространства заметно некоторое увеличение ширины печей. В период 1905—1910 гг. ширина отражательной печи обычно не превышала 5,5—6 м. Затем стали строить печи шириной 7—7,6 м, а в отдельных случаях (завод Невада) даже 8,2 м и больше. Большим препятствием в постройке широких печей являлась недостаточная устойчивость сводов арочной конструкции при наличии очень широких пролетов между пятами арок. Известное уширение отражательной печи, как показала практика заводов, дает преимущества в части увеличенной площади пода и, следовательно, производительности печи, в части лучшего обезмеживания конверторных шлаков, расхода топлива и т. д.

Можно думать, что применение подвесных сводов, оправдавшее себя за последние годы на некоторых медеплавильных заводах (Флин-Флон в Канаде), даст возможность дальнейшего развития и применения широких печей.

Из изменений других размеров отражательной печи за последние 25 лет следует отметить увеличение площади восстающего боровка, и в меньшей степени — увеличение высоты свода над ванной; все эти изменения имели целью усилить в печи сжигание топлива с тем, чтобы еще в большей степени увеличить производительность печи.

В табл. 35 указаны размеры новейших отражательных печей, построенных в 1930—1932 гг.

2. Отопление отражательных печей

В прошлом отражательные печи отапливались исключительно кусковым углем, который сжигался в простых колосниковых топках. Позднее (в начале текущего столетия) отдельные заводы (Грейт-Фоллс, Кыштымский, Пышминский и др.) стали применять регенеративные печи с отоплением генераторным газом, используя опыт работы мартеновских печей. Однако этот вид отопления

Наименование завода	Число печей	Год постройки	Размеры рабочего пространства (в м)
Флин-Флон (Канада)	1	1930	30,5 × 6,7
Интернэшннал Никель К°	5	1930	33,5 × 7,3
Калюмет энд Аризона (США)	2	1932	30,5 × 7,62
Рояскер (Норвегия)	1	1930	25,0 × 5,0
Павда (Африка)	5	1930	35,0 × 7,0
Росен-Антилоп (Африка)	1	1930	36,58 × 7,62
Нкапа (Африка)	2	1931	28,5 × 7,9

отражательных печей распространения не получил, так как оказался менее выгодным в сравнении с видами отопления, принятыми позднее.

В настоящее время для отражательных печей применяются три вида топлива: угольная пыль, нефть или мазут и натуральный газ. Отработанные газы из печи, как правило, используются под котлами.

Основное преимущество применяемых в настоящее время видов отопления отражательной печи состоит в большой интенсивности, скорости сжигания топлива. Интенсивное сжигание топлива и сравнительно ограниченная, концентрированная зона высоких температур в плавильной области печи — это одни из главных условий высокой производительности прибора. Соблюдение этих условий, на ряду с некоторыми другими факторами (подготовка шихты, тяга и пр.), позволило повысить производительность отражательной печи в несколько раз, не увеличивая площади рабочего пространства.

Первоначально среди металлургов существовало убеждение в необходимости иметь в отражательной печи обязательно длинный факел пламени. Работа с длинным факелом пламени приводила к растяжению фокуса горения, в результате чего температура в печи была немного выше той, которая требуется для плавления шихты; в этих условиях температура при загрузке в печь новой шихты так сильно понижалась, что плавление шихты еще более замедлялось, и производительность печи падала.

При наличии в печи короткой, концентрированной зоны плавления, хотя температура и не увеличивается на сотни градусов, все же создается более значительный температурный запас (температура факела пламени минус температура плавления шихты), который делает отражательную печь менее чувствительной к охлаждающему действию загружаемой, свежей шихты.

Олдрайт и Шредер (68) так характеризуют условия теплопередачи шихте в зависимости от температуры:

„Скорость передачи тепла к шихте зависит от ее восприимчивости к телу, а также от существующей (в печи) температуры. Чтобы определить, до какой степени скорость плавления есть функция температуры, необходимы, скорее, актуальные эксперименты, чем расчеты, основанные на термохимических данных.

Нет сомнения, что передача тепла радиацией между двумя телами пропорциональна разности четвертых степеней абсолютных температур горячего и холодного тела. Также очевидно, что количество тепла, затрачиваемого на плавление, является только излишком того количества, которое пошло на компенсацию потерь тепла, и эта потребность в тепле на единицу шихты является более или менее постоянной при условии, что шихта однородна по своему составу и температуре. Современная практика пока еще не дает указаний, что выгоды, получаемые при последующем увеличении скорости сжигания топлива, скоро упираются в недостаточную восприимчивость шихты к теплу.

Производительность печи может быть повышена или увеличением длины существующей в настоящее время в печи плавильной зоны, при условии поддержания той же температуры, или повышением температуры в той же зоне. Эксперименты, проведенные в существующих отражательных печах, показали большое увеличение производительности с повышением температуры, когда печь работала при отсутствии заботы о службе свода. При существующих условиях работы — всплывании и т. д. — практически пределом, ограничивающим интенсивное отопление, является температура, при которой кирпич свода быстро течет*.

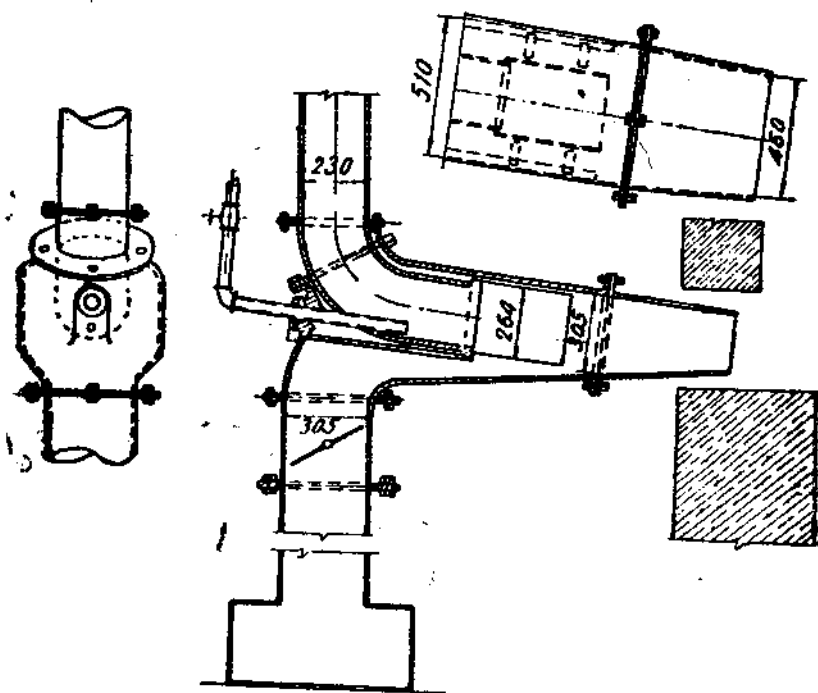
Интенсивность и полнота сжигания топлива в печи, а также регулирование длины факела пламени зависят от конструкции горелок (форсунок), режима их работы и тяги в конце печи. При отоплении нефтью (мазутом) в настоящее время заводы обычно применяют форсунки довольно простой конструкции, типа завода Коппер-Квин, работающие при давлении воздуха около 140—200 мм рт. ст.

При угольном отоплении больше всего были распространены горелки Варфорда, представляющие собой простые трубки, по которым в печь вдувается угольная пыль первичным воздухом низкой упругости; вторичный воздух обычно поступает из атмосферы путем подсоса в отверстия вокруг трубки.

За последние годы в конструкцию угольной горелки для отопления отражательной печи стали вносить ряд изменений. Для улучшения смешения пыли с воздухом некоторые заводы применяют вторичный сжатый воздух низкой упругости, который подается непосредственно в коробку горелки. Завод Флин-Флон в настоящее время применяет оригинальный тип горелки, конструкция которой приводится на фиг. 37. Кроме вторичного сжатого воздуха, в эту горелку подается еще небольшое количество „третичного“ воздуха — от компрессоров конверторного отделения, т. е. упругостью около 1 относительной атмосферы. По словам металлургов завода (70), применение третичного воздуха заметно повысило эффективность сжигания топлива в отражательной печи и ее производительность.

В зависимости от режима горелок находится тяга в конце печи. Каждая отражательная печь в данных условиях ее работы имеет одну наивыгоднейшую тягу, которая должна обеспечить удаление из печи отработанных газов, а с другой стороны, допустить в печь только необходимый объем вторичного воздуха

(если он не подается искусственно) за счет подсоса извне. Недостаточная тяга ограничивает сжигание топлива; сильная тяга сопровождается слишком большим подсосом холодного воздуха, понижающим температуру плавильного пространства печи. В том и другом случаях производительность печи понижается.



Фиг. 37. Новый тип горелки на заводе Флин-Флон.

3. Подогрев вторичного воздуха

Попытки подогрева воздуха, поступающего в отражательную печь, за счет тепла отработанных газов (при отсутствии котельных установок) имели место еще в период 1908—1910 гг. Однако все они, включая и опыт работы старой отражательной печи Карабашского завода, не дали положительных результатов и впоследствии были оставлены.

За последние годы мировая практика отражательной плавки обогатилась новыми данными, полученными при работе с подогревом воздуха на канадском заводе Норанда и африканских заводах Нкана и Роев-Антилоп.

Завод Норанда работает с 1928 г. Первые его неполадки в связи с применением подогретого воздуха известны в технической литературе.

В отличие от других медеплавильных заводов, в Норанда нет котлов, работающих на отработанных газах отражательных печей, так как в районе завода имеются источники сравнительно дешевой электроэнергии. Вместо котлов, за печью поставлен реку-

ператор для подогрева воздуха, который первоначально предполагалось целиком использовать для сжигания топлива в отражательной печи¹.

Первоначальная конструкция рекуператора оказалась несостоятельной, так же как несостоятельной оказалась практика подачи всего нагретого воздуха непосредственно в отражательную печь. После ряда переделок рекуператора в практику работы печей был внесен ряд коренных изменений. В настоящее время только небольшое количество нагретого воздуха из рекуператора используется как вторичный воздух высокой температуры. Большая часть нагретого воздуха (воздух в подогревателе теперь нагревается только до 150°) подается в угольную фабрику — в угольные классификаторы — с таким расчетом, чтобы температура смеси угольной пыли и воздуха, покидающей классификатор, не превышала 65° (во избежание взрыва) и, таким образом, используется как теплый первичный воздух.

По словам металлургов завода (69), применение теплого первичного воздуха из подогревателя и частичное применение горячего воздуха, несомненно, дает более высокую температуру в печи и лучшее „топливное отношение“, чем работа с холодным воздухом, но такой же эффект мог бы быть получен от применения более простых в обслуживании и более дешевых по конструкции аппаратов. Все же одной из причин высокой производительности отражательных печей Норанда является применение подогретого воздуха.

При наличии двух отражательных печей (каждая размерами 30,5 × 7,62 м) завод переработал в 1933 г. свыше 1 млн. т медных руд и концентратов. Средняя проплавка для двух печей составила на печь в сутки 1193 т твердой шихты, при расходе угольной пыли — 10,65%. Очень часто проплавка твердой шихты превышала 1200 т за сутки на каждую печь, т. е. больше 5,1 т твердой шихты на 1 м² площади пода печи, при расходе топлива только в количестве 10% от веса твердой шихты.

Африканские заводы учли опыт завода Норанда и осуществляют подогрев воздуха в несколько иной форме.

На заводе Нкана, который вступил в работу в марте 1932 г., имеются две отражательные печи, каждая размерами 28,5 × 7,9 м. Плавится сырой концентрат с содержанием свыше 50% меди и 7—8% влаги. Отработанные газы из печи поступают в котел, где охлаждаются до 300—380° и затем проходят через воздушный подогреватель. Котлы при отражательных печах имеют горелки и могут работать как на газах отражательных печей, так и самостоятельно. В подогревателе газы охлаждаются с 350 до 200°, воздух нагревается до 200°. Подогретый воздух подается в горелки печи и в мельницы для измельчения угля (с целью сушки последнего).

Такую же систему использования тепла отработанных газов имеет другой африканский завод — Рое-Антилоп. Здесь работает на угольной пыли одна отражательная печь размерами

¹ По последним данным, завод от рекуператоров отказался и в настоящее время отработанные газы пропускает под котлы.

30,5 × 7,62 м. Отработанный газ отражательной печи поступает в котел Стерлинга и охлаждается здесь до 350°. За котлом установлен воздушный подогреватель, где воздух подогревается до 220° и затем подается в качестве вторичного воздуха в горелки печи.

В плавку поступает сырой концентрат с очень высоким содержанием меди (58,67% меди и 8—10% влаги) и глинозема. Поэтому при плавке получается белый мат и довольно необычные шлаки следующего состава: 47% SiO₂; 13,7% FeO; 11,4% CaO; 14,7% Al₂O₃ и 2,9% MgO. В 1933 г. (второй год работы) завод имел следующие результаты:

Проковка твердой шихты за сутки	340 т
То же на 1 м ² площади пода печи	около 1,8 „
Расход топлива (в % от твердой шихты)	15,5
Использование тепла от сжигания угольной пыли в печи — под котлами (в % от общего расхода топлива)	52

Вопрос более полного и совершенного использования тепла отработанных газов отражательных печей является весьма актуальным и для наших отечественных заводов. В особенности серьезного внимания этот вопрос требует со стороны советских металлургов и теплотехников при проектировании и строительстве наших новых медеплавильных и никелевых заводов.

4. Подготовка шихты к плавке и загрузка печи

Большое влияние на результаты плавки (производительность, расход топлива и т. д.) оказывает подготовка шихты к плавке. За последние два-три десятка лет произошел ряд прогрессивных изменений в этом отношении на медеплавильных заводах. Раньше в отражательную печь загружалась грубо измельченная, обычно холодная и плохо перемешанная шихта. С переходом на обогащение руд, в особенности методом флотации, основным материалом отражательной плавки стали служить флотационные концентраты, весьма тонкие по величине зерна. Металлурги не без оснований считают, что такой материал может быть лучше и скорее проплавлен в отражательной печи, чем, например, грубо измельченная руда, так как он лучше может быть смешан с флюсующими веществами и представляет большую поверхность контакта с этими веществами.

Помимо тонкого измельчения и тщательного перемешивания компонентов шихты, большое значение имеет ее предварительный подогрев. На современных заводах вся шихта отражательных печей, включая флюсы и оборотные материалы, пропускается через обжиговые печи, которые, помимо своей непосредственной задачи — обжига сульфидных материалов, выполняют еще дополнительные функции — подогрев и перемешивание шихтовых материалов. Чтобы лучше сохранить тепло огарка, в настоящее время стараются как можно больше приблизить обжиговую печь к отражательной печи. Имеются заводы (Коппер-Квин, Коппер-Клиф), где обжиговые печи поставлены непосредственно над отражательными печами и где в отражательную печь удается загружать материал с температурой до 600°. Больше того, делаются по-

пытки объединить два прибора (обжиговую и отражательную печи) в один комбинированный прибор, чтобы еще лучше использовать теплоту огарка и ускорить его плавление.

Особенно большое значение предварительный (перед загрузкой в отражательную печь) подогрев шихты имеет при боковой загрузке или вообще при загрузке большими колошами, когда шихта располагается в печи кучами. Известно, что сама по себе шихта является довольно плохим проводником тепла, и, очевидно, чем толще слой шихты в печи, тем большее значение имеет ее предварительный подогрев.

Распределение шихты тонким слоем по поверхности ванны, очевидно, ускорило бы ее плавление и повысило бы производительность печи. Такой метод загрузки шихты применяют лишь немногие заводы. Большинство заводов до настоящего времени придерживается боковой загрузки, находя этот метод наиболее выгодным в части сохранения футеровки стенок, уменьшения распыливания и пр., хотя в отношении сохранения профиля печи и скорости плавления он далеко не является идеальным. Более подробно преимущества и недостатки боковой загрузки шихты были разобраны ранее, в разделе „Механизм плавки и профиль отражательной печи“. Здесь следует только отметить, что дальнейшее усовершенствование методов загрузки отражательной печи связано с применением высококачественных огнеупоров для кладки стенок и свода прибора.

5. Применение магнезитного кирпича для футеровки стенок и свода отражательной печи

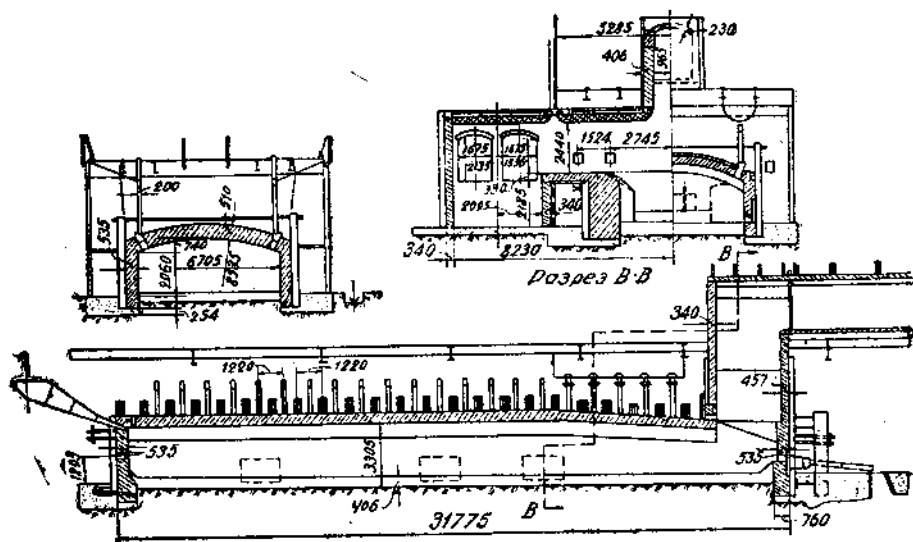
Магнезитный кирпич для футеровки стенок и лежачи отражательной печи применялся еще на старом заводе Канадиэн Коппер Компани в 1909—1910 гг. По целому ряду причин другие заводы не последовали этому примеру и для кладки отражательных печей применяли исключительно динасовый кирпич.

В 1928 г., вследствие затруднений по применению боковой загрузки, возникших в связи с иском Карсона, запатентовавшего в свое время метод боковой загрузки, многие заводы в США вынуждены были использовать магнезитный кирпич для футеровки шлакового пояса отражательных печей. С этого времени магнезитный кирпич с каждым годом получает в кладке отражательных печей все большее и большее применение, и не только для футеровки стен, но и для возведения сводов. Впервые магнезитный свод оправдан практикой на канадском заводе Флин-Флон (70).

Отражательная печь этого завода, имеющая внутренние размеры $30,5 \times 6,7$ м, была построена (в 1930 г.) сплошь из динасового кирпича. Первоначальная конструкция этой печи показана на фиг. 38.

С пуском печи в действие, очень скоро было обнаружено сильное шлакование динасового кирпича в плавильной зоне вследствие переработки чрезвычайно тонкой шихты (флотационные концентраты от селективной флотации медно-цинковых руд) и ее

сильноосновного характера. Это обстоятельство побудило испытать для футеровки стен и свода магнезитный кирпич. Известное значение при выборе магнезитного кирпича имели также и экономические соображения: в районе Флин-Флон разница в стоимости магнезитного и динасового кирпича много меньше, чем на других заводах. По предложению представителя Объединенной огнеупорной компании, для футеровки печи был использован новый сорт необожженного магнезитного кирпича, изготовленного под увеличенным давлением; на основе ряда исследований, такой кирпич был признан, по химическим и физическим



Фиг. 38. Отражательная печь завода Флин-Флон до перехода на подвесной свод.

свойствам, более практичным, чем обожженный кирпич, благодаря меньшей чувствительности к резким изменениям температуры, большей огнеупорности и т. д.

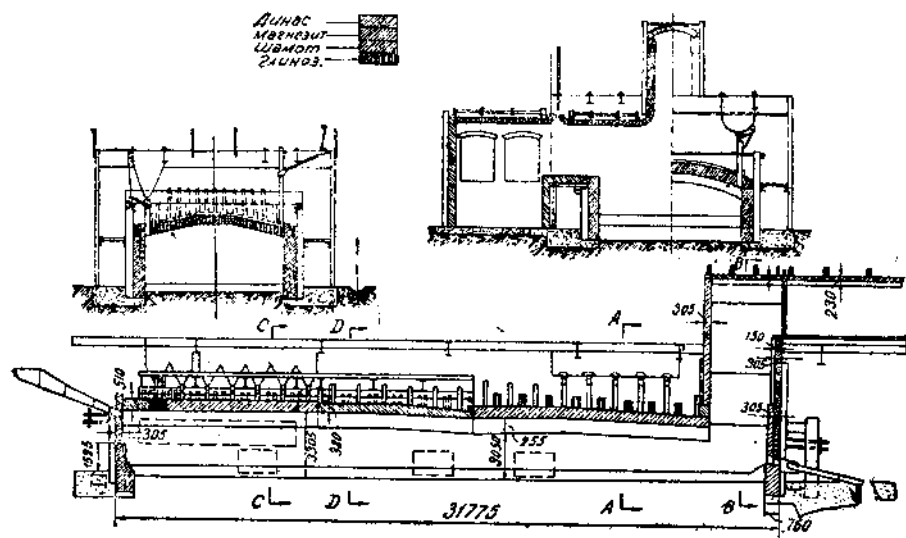
Средний срок службы динасового кирпича в наиболее ответственной секции свода составлял, при нормальной работе, от 60 до 75 дней, а в некоторых случаях снижался до 54 дней.

При переходе на магнезит было решено отказаться от обычного возведения свода арками и применить подвесной тип свода. Этот тип свода предохраняет магнезитовый кирпич от действия механических сил сжатия при существующей, большой ширине печи и, следовательно, от его растрескивания.

Первая секция подвесного свода из необожженного магнезитного кирпича, длиной 8,2 м, была установлена в плавильной зоне печи в ноябре 1932 г. По бокам свода был установлен кирпич длиной 45,5 см, в центре — 38 см.

Печь проработала до августа 1933 г., когда возникла необходимость ее остановки для ремонта передней стенки. Обследование подвесного свода, проведенное во время остановки

печи, показало, что он в общем сохранился и может служить дальше; только отдельные кирпичи выкрошились или обломились и стали тоньше. Поэтому печь была опять пущена в работу без ремонта подвесной секции свода, длиной 8,2 м. В центральной части этой секции был подвешен 38-сантиметровый магнетитный кирпич, а по бокам — такой же длины динасовый кирпич. Подвесной динасовый кирпич был помещен для испытания, но выдержал всего лишь 4 месяца, после чего был заменен магнетитным.



Фиг. 39. Отражательная печь завода Флин-Флон с подвесным сводом.

В настоящее время длина подвесной магнетитной части свода составляет около 16 м; магнетитным кирпичем футерованы также боковые стенки печи в ее плавильной зоне; срок службы этих стенок составляет от 8 до 10 месяцев. Общий вид печи после переделок, т. е. в ее настоящем состоянии, приведен на фиг. 39.

Детали конструкции подвесного свода таковы: между отдельными подвешенными магнетитными кирпичами заложены, со всех сторон, стальные пластинки толщиной 2,5 мм. При высоких температурах эти пластинки привариваются к горячей поверхности кирпича и таким образом обеспечивают не только плотность швов, но и создают условия, предупреждающие возможное выпадение части кирпича при его растрескивании.

Исследование отработанного магнетитного кирпича показало, что шлак проникает в кирпич на глубину от 12 до 25 мм; при охлаждении печи, после ее остановки, очень немногие кирпичи дали трещины на границе проникновения шлака, т. е. в наиболее слабом сечении кирпича.

Средняя производительность отражательной печи в 1934 г. составляла 832 т твердой шихты в сутки; к концу года она повысилась до 1040 т; расход угольной пыли на отопление печи в 1934 г. составлял 11,8% от веса твердой шихты.

Состав материалов и продуктов отражательной плавки приведен в табл. 36.

Таблица 36

Материалы и продукты	Содержание (в %)								
	Cu	Zn	Pb	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	S
Огарок	8,00	4,1	0,7	31,0	20,9	2,3	4,6	1,4	13,3
Пыль обжигательных печей	7,43	4,2	—	28,5	18,3	—	—	—	—
Пыль из коттреля обжигательных печей	6,86	4,2	—	23,6	20,0	—	—	—	—
Штейн	22,00	4,2	1,6	41,4	—	—	—	—	24,5
Шлак отражательной печи	0,36	4,0	0,2	32,1	36,5	5,1	4,7	1,7	0,4
Конверторный шлак	1,50	—	—	39,8	30,0	4,4	1,0	1,7	—

6. Производительность отражательных печей

Развитие отражательной плавки медных руд и концентратов характеризуется все увеличивающейся проплавкой на 1 м² площади пода, или так называемой „удельной производительностью“ печи.

В начале текущего столетия удельная проплавка отражательной печи в США в лучшем случае составляла 1,5 т (максимум 2 т) шихты на 1 м² площади пода печи. В течение последующих 25 лет производительность печей непрерывно растет в связи с прогрессом техники отопления, улучшением подготовки шихты к плавке, конструктивным развитием самого прибора и другими факторами, меньшего значения.

Особенно высокого предела достигла удельная проплавка отражательных печей в 1928—1929 гг. в США (годы пресловутого „просперити“, предшествующие кризису). В эти годы поразительную для того времени производительность печей давали заводы южных штатов США — Коппер-Квин (штат Аризона) и Эль-Пазо (штат Нью-Мексика): удельная проплавка отражательных печей этих заводов составляла до 4—4,5 т твердой шихты на 1 м² площади пода в сутки.

Кризис капиталистического хозяйства очень сильно отразился и на состоянии медной промышленности США. С 1930 г. выплавка меди здесь резко сокращается; в связи с этим уменьшается и производительность отражательных печей. В несколько меньшей степени кризис сказался на состоянии медного дела в Канаде. На фоне общего упадка производства, здесь, по целому ряду причин, некоторые заводы цветной металлургии сохранили свою производительность, и в отдельных случаях их технические результаты даже повысились. В частности медеплавильный завод Норанда (провинция Квебек) превзошел достигнутый ранее медеплавильными заводами США предел удельной проплавки.

Как уже указывалось, в 1933 г. средняя проплавка на печь в этом заводе составила 1193 т твердой шихты в сутки, или 5,1 т на 1 м² площади пода.

В 1934 г. новый рекорд удельной производительности для отражательной плавки установил медеплавильный завод Браден в Чили. Этот завод располагает двумя отражательными печами, каждая размерами рабочего пространства 36×7,62 м. В постоянной работе находится одна печь. Средняя суточная проплавка печи за 6 месяцев составила 1560 т шихты (в том числе 1301 т концентратов), или до 5,7 т на 1 м² площади пода.

Как уже подчеркивалось, проплавка отражательной печи зависит от целого ряда факторов и в частности от минералогического состава шихты. Руды и концентраты завода Браден сравнительно легкоплавки, и, таким образом, их характер в значительной степени объясняет высокую производительность отражательной печи. Все же достигнутый в Браден новый рекорд проплавки далеко оставляет позади все достигнутые ранее нормы.

У нас в Союзе отражательная плавка на медеплавильных заводах получила развитие в годы первой пятилетки. До этого почти исключительное применение имела шахтная плавка. В настоящее время все наши медеплавильные заводы располагают отражательными печами современной конструкции, и работа их из года в год, по мере освоения техники процесса, дает все повышающиеся показатели. В настоящее время отражательные печи уральских заводов уже превосходят проектные нормы удельной проплавки и расхода топлива; все же получаемые показатели ни в какой степени не могут считаться предельными и, несомненно, будут повышаться и далее. Развертывающееся стахановское движение и передовое оборудование наших медеплавильных заводов являются залогом того, что отражательная плавка в Советском Союзе не только превзойдет передовые американские нормативы, но и установит в кратчайший срок новые, еще невиданные доселе рекорды.

Таков краткий обзор развития отражательной плавки. Следует помнить, что, при всем ее прогрессе в течение последних десятилетий, отражательная плавка в настоящее время представляет собой достаточно несовершенный процесс. Удельная проплавка отражательной печи все еще очень мала; коэффициент использования тепла, даже при пропускании отработанных газов через котлы, при отражательной плавке остается во многих случаях ниже, чем при шахтной; эксплуатация печей требует большого расхода дорогих сортов огнеупорного кирпича и т. д. Поэтому, наряду с дальнейшим усовершенствованием конструкции печи и самого процесса плавки, перед советскими металлургами стоит задача по изысканию новых, более эффективных путей переработки медных концентратов и руд с целью извлечения меди.

К вопросу о рациональном составе огарка, поступающего в отражательную плавку

В литературе встречается очень мало указаний в отношении рационального состава огарка, получаемого при обжиге медных руд и концентратов. Объясняется это главным образом трудностями рационального анализа огарка и сравнительно малой изученностью процесса обжига.

В старой технической литературе можно найти только данные относительно обжига медистого пирита в кильях. Например, Косни дает следующе содержание (в %) медных и железных сульфатов и сульфидов в продукте обжига пирита из пяти различных месторождений:

CuSO_4	CuO	Cu_2S	CuFeS_2	FeS_2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
5,55	0,89	1,55	0,69	2,35	0,59
1,67	0,76	3,76	1,09	1,56	0,55
3,45	1,26	2,54	0,00	4,32	2,25
0,55	0,46	1,27	0,72	7,34	2,29
0,82	0,25	0,51	0,35	5,90	0,68

Пирит, поступающий в обжиг, содержал небольшой процент породы (обычно меньше 10%), от 1 до 5% Cu и от 40 до 48% S. В продукте обжига железо присутствует в основном виде окиси железа — Fe_2O_3 , затем следуют FeS_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и CuFeS_2 .

По удельному содержанию медных соединений в продукте обжига первое место занимает Cu_2S , затем идут CuSO_4 , CuO и, наконец, CuFeS_2 . Сравнительные количества медных соединений в продукте обжига, приводимые Косни, даны в табл. 1.

Таблица 1

№ пробы	Общее содержание меди (в %)	Соединения меди			
		Cu SO ₄	CuO	Cu ₂ S	CuFeS ₂
		Содержание меди в соединениях (в % от общего ее содержания)			
1	4,41	50,00	16,1	28,10	5,70
2	4,67	14,46	13,1	64,47	8,03
3	4,42	31,39	22,8	45,90	0,00
4	1,86	12,00	19,8	54,90	13,30
5	1,06	32,10	18,6	38,80	10,50
Среднее	3,28	27,90	18,1	46,43	7,51

Интересный пример рационального состава огарка с серно-кислотного завода приводят Д. М. Чижиков и Ш. Ш. Марголина в статье „Хлорный метод переработки медноколчеданных огарков“¹. Для исследования были взяты пиритные огарки с Дорогомиловского сернокислотного завода, средняя проба которых показала следующий химический состав:

Cu	1,43%	S	1,90%
Zn	0,70%	Fe	55,00%
Pb	Нет	Ag	6,2 g/m
Ni	Следы	As	0,06 "
SiO ₂	7,54%	Sb	Нет
Al ₂ O ₃	1,62%	Sn	"
Mn	Следы	Bi	"
CaO	1,50%	Cd	"
MgO	1,37%	Co	Следы
Mo	Нет	O ₂	26,54%
H ₂ O	2,34%	Всего	100%

Микроскопическое изучение образцов огарков показало, что в нем частично сохраняются следующие рудные минералы: халькопирит, пирит, сфалерит, халькозин, гематит и магнетит.

Преобладающей составной частью огарка служит гематит (Fe₂O₃), присутствующий главным образом в виде мельчайших пылевидных частиц. Зерна гематита в отдельных местах находятся в заметной стадии перехода в магнетит (Fe₃O₄). Последний „присутствует в меньшем количестве, в форме свободных зерен, в мельчайшей обожженной части“.

„Пирит (FeS₂) встречается в виде отдельных зерен в соединении с магнетитом и халькопиритом, прорастая последний мельчайшими зернышками“.

„Халькопирит (CuFeS₂) присутствует примерно в количестве, равном пириту, в виде отдельных зерен, с заметным переходом в другой минерал (продукт обжига), возможно — в окись меди“.

1. „Журнал химической промышленности“, август 1935 г., стр. 811.

„Местами можно наблюдать эмульсионное прорастание халькопирита в цинковой обманке (ZnS). Последняя также находится в виде свободных зерен*. Кроме того, редко встречаются зернышки халькозина, которые также в виде оболочек окружают зерна халькопирита.

В результате исследования дается следующий рациональный анализ огарка (к сожалению, авторы статьи не останавливаются подробно на методах рационального анализа всех составляющих огарка):

Медь в виде:	% к руде	% от всей меди
$CuSO_4$	0,840	57,53
CuO и $CuSO_4 \cdot CuO$. . .	0,253	17,32
Cu_2S и CuS	0,071	4,83
$CuFeS_2$	0,236	15,75
$CuOFe_2O_3$	0,066	4,57
	1,46	100,0

Цинк в виде:	% к руде	% от всего цинка
$ZnSO_4$	0,31	44,4
ZnO	—	—
$ZnO \cdot SiO_2$	—	—
ZnS	0,46	55,6
	0,77	100,0

Железо в виде:	% к руде	% от всего железа
сульфатов	0,035	0,06
сульфидов	0,360	0,6
окиси	54,600	99,34
	54,995	100,0

За последние годы проведено несколько исследований огарка, получаемого при обжиге сульфидных материалов во взвешенном состоянии. Например, Фримен, запатентовавший в 1931 г. в США процесс обжига во взвешенном состоянии, нашел, что в продукте этого обжига железо присутствует преимущественно в форме магнетита.

В лабораторном масштабе и применительно к отдельным сульфидным минералам меди новый процесс исследовал Франк Вартман в Юго-западной экспериментальной станции Горного бюро США (71).

По исследованиям Вартмана, при обжиге халькопирита во взвешенном состоянии (при $1000-1100^\circ$) образуются как закись, так и окись меди. Преобладающее содержание в огарке ярко-красной закиси меди получается при ограниченном доступе в печь воздуха. В присутствии избытка воздуха — в основном образуется черная окись меди.

При обжиге комплексных сульфидов меди и железа, в роде борнита или халькопирита, по мнению Вартмана, все железо

идет на образование феррита окиси меди, а избыток меди существует в форме свободной закиси; ни в одном из образцов продукта обжига халькопирита во взвешенном состоянии Вартман не нашел признаков существования закиси меди.

При тщательной отрегулировке количества воздуха, из расчета окисления всего сульфида железа и только половинного количества сульфида меди в шихте, в огарке можно обнаружить незначительное присутствие металлической меди. Появление металлической меди в огарке Вартман объясняет протеканием реакции между окисью и сульфидом меди, хотя оговаривается, что эта реакция не может идти до конца вследствие тенденции отдельных частичек к полному (совершенному) обжигу в окислительной атмосфере обжигового аппарата.

В связи с обнаруженным в огарке присутствием феррита меди Вартман произвел специальное исследование этого соединения. В результате исследования он пришел к выводу, что существуют два феррита меди: феррит окиси и феррит закиси меди.

Феррит закиси меди отвечает формуле $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, слегка магнитен, кристаллизуется в гексагональной системе и имеет цвет древесного угля. Он может быть получен непосредственно соединением окислов меди и железа при высоких температурах (закись меди берется в избытке) с последующим охлаждением в воде.

Феррит окиси меди — $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — встречается в двух кристаллических формах: кубической и тетрагональной.

Феррит в первой форме может быть получен при нагревании тесной смеси окиси меди и железа, в соответствующей пропорции, при температуре 800—900° с последующим быстрым охлаждением продукта нагревания.

При нагревании феррита окиси меди кубической формы в течение некоторого времени при 350° или при очень медленном охлаждении этого соединения после его образования — оно переходит в тетрагональную разновидность. Эта форма окиси меди имеет коричневый цвет, слабо магнитна и имеет плотность 5,29.

Вообще все три формы феррита меди можно перевести одну в другую простым нагреванием в течение определенного промежутка времени при соответствующей температуре с последующим охлаждением в воде. Следует отметить, что при одном только нагревании образуется некоторое количество свободного (не связанного) окисла. Тетрагональный феррит окиси меди устойчив при температурах от 350 до 400°, кубический — от 800 до 900°. Гексагональная форма феррита закиси меди встречается в продуктах обжига при 1100° и выше. Имеются признаки постепенного разложения феррита закиси меди при длительном нагревании, возможно, вследствие улетучивания закиси меди.

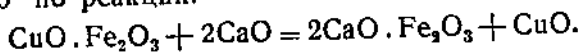
Условия образования ферритов были исследованы еще в 1878 г. Листом, позднее — в 1908 г. — Хильпертом. Наиболее же подробную работу по этому вопросу провели в 1927 г. проф. В. Я. Мос- тович и Г. С. Успенский (71) (лаборатория Томского технологиче-

ского института). Из выводов авторов этой работы отметим следующие:

1. Образование феррита окиси меди начинается при 600° при условии тесного контакта окиси меди и окиси железа, но быстрое протекание реакции имеет место при температуре около 750°.

2. „Ферритизация сопровождается спеканием смеси, резким изменением ее цвета, появлением ферромагнитности и незначительным увеличением удельного веса начальной смеси. Феррит меди не проводит электрического тока“.

3. Метаферрит окиси меди разлагается известью при температуре 850° по реакции:



4. Так же, как и цинковый феррит, „феррит меди может быть разложен путем нагревания его в атмосфере, богатой сернистым газом. При этом медь сульфатизируется, и образовавшийся сульфат меди может быть извлечен водой. Наиболее выгодной температурой для разложения феррита меди сернистым газом является 500—600°.

5. Ферриты окиси меди не растворяются в следующих растворителях при концентрациях, обычно применяемых для определения окисленной меди в руде: в серной или сернистой кислотах, в аммиаке и смеси фосфорной кислоты и хлористого аммония.

Данные В. Я. Мостовича и Г. С. Успенского подтверждаются работами Вартмана и Томпсона. Вартман отмечает, что образование ферритов меди из соответствующих окислов происходит очень быстро при температурах выше 800°, если окислы представляют тесную смесь, какая, например, получается при обжиге халькопирита. При менее тесном контакте, т. е. при разобщенных частицах, время, требуемое для соединения, значительно больше и может измеряться часами. Реакция никогда не проходит до конца.

Поведение всех ферритов меди под действием растворителей — одно и то же. Они быстро растворяются в крепкой соляной кислоте и в серном хлориде, смешанном с водой; менее быстро растворяются в крепких азотной и серной кислотах и почти не растворимы в крепком растворе аммиака и при кипячении в 8-проц. растворе NaCN . Последний реагент, растворяющий почти все другие соединения меди, может, таким образом, служить для отделения феррита от других форм меди.

Огарки от обжига во взвешенном состоянии подвергались выщелачиванию промышленными растворителями. Оказалось, что огарок от обжига халькопирита легко может быть выщелочен подкисленным раствором сульфата окиси железа. Присутствие железа в шихте обжиговой печи имеет следствием образование ферритов при обжиге. Ферриты меди, как указано выше, практически не растворимы в промышленных растворителях. Образование ферритов, по мнению Вартмана, может быть предупреждено поддержанием температуры обжига ниже 700° и употреб-

лением очень тонкой шихты, но стоимость измельчения оказалась бы слишком дорого, и операции было бы трудно проводить в большом масштабе. Поэтому Вартман приходит к выводу, что, по крайней мере в настоящее время, огарок от обжига медно-железных сульфидов во взвешенном состоянии нужно считать не поддающимся действию растворителей.

Опыты пирометаллургической переработки такого огарка показывают, что медные ферриты реагируют с сульфидными минералами при температурах ниже 900° , с образованием металлической меди и магнетита. В то же время Вартман отмечает, что образующийся при этом магнетит тонко распылен в шихте и, будучи в контакте с железным сульфидом, может быть восстановлен (очевидно, до закиси железа) при более высоких температурах.

Приведенные примеры исследований огарков еще не дают достаточной характеристики продуктов обжига средней степени, который применяется на современных медеплавильных заводах. Частичные исследования рационального состава огарков недавно были произведены в Уралгипцветмете для Красноуральского медеплавильного завода. Для обжига медных концентратов в этом заводе применяются 10-подовые печи Никольс-Геррестгофа (всего имеется 8 обжиговых печей), с суточной производительностью около 100—125 т каждая. Поступающий в обжиг концентрат содержит около 12% Cu и около 40% S. Исследование проб огарка, взятых с различных подов печи 27 июня 1935 г., дало результаты, приводимые в табл. 2.

Таблица 2

Показатели по подам	№ пода (счет сверху)				
	3	5	6	8	10
Температура газа на подах (в $^{\circ}\text{C}$)	550	610	640	675	665
Содержание SO_2 в газах (в %)	6,4	5,2	4,6	1,0	2,0
Общее содержание серы в огарке (в %)	87,16	32,04	31,34	27,24	23,36
В том числе сульфатной серы	0,68	0,33	0,29	0,18	0,23
Содержание меди в огарке (в %)	12,45	12,30	12,42	12,70	12,80
Распределение меди в огарке по формам различных соединений (в % от общего содержания):					
Халькопирит и ферриты	71,50	90,70	93,88	89,30	89,38
Халькозин и ковеллин	20,10	8,41	5,40	7,20	8,28
Окись и закись меди	0,76	0,65	0,72	3,50	0,86
Металлическая медь	1,44	0,24	0,00	0,00	0,31
Сульфат меди	6,20	0,00	0,00	0,00	1,17
Всего меди в медных соединениях (в %)	100	100	100	100	100

Второе исследование рационального состава огарков было произведено с пробами, взятыми 12 июля 1935 г. Результаты исследования приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Показатели по подам	№ пода (счет сверху)				
	3	5	6	8	10
Температура газа на подах (в °C)	550	710	735	685	710
Содержание SO ₂ в газах (в %)	12,6	8,0	4,4	2,8	3,2
Общее содержание серы в огарке (в %)	34,10	29,32	23,8	25,16	15,68
В том числе сульфатной серы	0,64	0,49	0,54	0,08	0,17
Содержание меди в огарке (в %)	11,68	13,36	13,48	13,82	14,26
Распределение меди в огарке по формам различных соединений (в % от общего содержания):					
Халькопирит и ферриты	78,72	84,95	77,36	91,10	64,41
Халькозин и ковелин	16,40	11,20	14,42	6,58	31,50
Окись и закись меди	0,94	1,55	5,26	2,24	2,87
Металлическая медь	0,09	0,45	0,22	0,08	1,12
Сульфат меди	3,85	1,95	2,74	0,00	0,10
Всего меди в медных соединениях (в %)	100	100	100	100	100

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукьянов, Механические печи для сжигания серного колчедана, стр. 17, 1920.
2. Зауэрвальд, Физическая химия металлургических реакций (русский перевод), стр. 65, 1932.
3. „Ж. Р. М. О.“, 1925, № 1, стр. 180.
4. Зауэрвальд, Физическая химия металлургических реакций, стр. 109.
5. „Technical Publ. A. I. M. E.“, № 456, New-York.
6. Шенк, Физико-химия металлургических процессов (русский перевод), стр. 161, 1935.
7. Там же, стр. 162.
8. И. А. Соколов, Химическая термодинамика и теория металлургических процессов, стр. 217, 1933.
9. Зауэрвальд, Физическая химия металлургических реакций, стр. 61.
10. Герасимов и Крестовников, Химическая термодинамика в цветной металлургии, ч. 2, стр. 34, 1933.
11. Там же, стр. 40.
12. Там же, ч. I, стр. 122.
13. „Metall und Erz“, 1932, 29, 11 стр.
14. И. А. Соколов, Химическая термодинамика и теория металлургических процессов, стр. 217.
15. Hofman, Metallurgy of Lead, стр. 316, 1918.
16. Hofman, Metallurgy of Copper, 1914, стр. 293.
17. „Metall und Erz“, 1935, № 12 и № 13, стр. 270.
18. „Ж. Р. М. О.“, 1913, № 2, стр. 72.
19. Герасимов и Крестовников, Химическая термодинамика в цветной металлургии, ч. 2, стр. 88, 1933.
20. „Metall und Erz“, 1935, № 12, стр. 272.
21. Там же.
22. Лукьянов, Механические печи для сжигания серного колчедана, стр. 20.
23. Hofman, Metallurgy of Copper, 1924, стр. 71.
24. Peters, Practice of Copper Smelting, 1911, стр. 377.
25. „Trans. A. I. M. E.“, 1912, XLIV, стр. 806.
26. „Trans. A. I. M. E.“, 1930, Year book, стр. 251.
27. Карнаухов, Металлургия стали, ч. 3, стр. 124.
28. „Zeitschr. anorg. allg. Chem.“, 125, 1922, стр. 307.
29. Там же, стр. 127, 1923.
30. „Arch. Eisenhüttenwes.“, Heft 8, Februar 1931.
31. Шенк, Физико-химия металлургических процессов, стр. 348.
32. Тафель, Металлургия меди (русский перевод), стр. 78, 1932.
33. Hofman, Metallurgy of Zink, 1922.
34. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 1929, Band II, стр. 279.

35. „Metall und Erz“, 1932, Heft 10, стр. 28.
36. Карнаухов, *Металлургия стали*, т. II, стр. 81.
37. Аветисян, и Вебер, *Теория и практика бессемерования медных штейнов*, стр. 30, ОНТИ, 1934.
38. „Zeitschr. Anorg. allg. Chem.“, 125, 1922, стр. 307—348.
39. „Technical Publ. A. I. M. E.“, № 305, 1930.
40. „Trans. A. I. M. E.“ 1930, Year book, стр. 251.
41. Х. К. Аветисян, *Отчет о работе по обезмеживанию конверторных шлаков в карабашской отражательной печи (машинописный)*.
42. „Technical Publ. A. I. M. E.“, № 456, class D, 1932.
43. „Trans. A. I. M. E.“, V. 106, 1933, стр. 187.
44. „Сборник материалов по бессемерованию медных штейнов“ (перевод из материалов б. бюро Уилера), стр. 89, 1934.
45. „Technical Publ. A. I. M. E.“, № 305, 1930.
46. „Metall und Erz“, 1927, 14.
47. В. Я. Мосгович, *Кислород в штейнах медной плавки*, стр.
48. Там же, стр. 26.
49. „Engineering and Mining World“, 1931, № 5.
50. Hofman, „Metallurgy of Copper“, 1914, стр. 281.
51. Peters, *Practice of Copper Smelting*, 1911, стр. 400.
52. И. А. Соколов, *Термодинамика доменного процесса*, с
53. „Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik“, 11 (1932), с
54. „Metall und Erz“, 1934.
55. „Metall und Erz“, 29, 1932, № 11, стр. 31.
56. Peters, *Practice of Copper Smelting*, 1911, стр. 395.
57. Шенк, *Физико-химия металлургических процессов*, 1935, стр. 311.
58. В. И. Смирнов и С. В. Беренов, *Цинковистые шлаки и их флюмингование (отчет о работе Севгинцветмета)*.
59. „Technical Publ. A. I. M. E.“, № 222, 1929, class D.
60. В. А. Ванюков, *К вопросу о средстве элементов при высоких температурах*, 1916.
61. „Trans. A. I. M. E.“, V. 106, Copper Metallurgy, 1933.
62. Там же.
63. Там же, стр. 202.
64. „Technical Publ. A. M. I. E.“, № 471, 1932.
65. „Trans. A. M. I. E.“, V. 106, 1933, стр. 108.
66. Там же, стр. 235.
67. „Technical Publ. A. I. M. E.“, 1928, class D, № 1.
68. Там же, стр. 5.
69. „Trans. A. I. M. E.“, V. 106, 1933, стр. 194.
70. „The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin“, № 281.
71. „Technical Publ. A. I. M. E.“, № 514, 1934.
72. „Цветные металлы“, 1931.
73. „Цветные металлы“, 1935 г., статья проф. В. А. Ванюкова относительно обследования красноуральской отражательной плавки.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	<i>стр.</i>
Характеристика отражательной плавки	3
Ингредиенты шихты и их индивидуальное поведение при вы- соких температурах	7
Химические взаимодействия в процессе реакционной отража- тельной плавки	25
Жидкий конверторный шлак и условия его обезмеживания в отражательной печи	53
Механизм плавки и профиль отражательной печи	64
Штейны отражательной плавки	69
Шлаки отражательной плавки	81
Медь в шлаках отражательной плавки	101
Десульфуризация при отражательной плавке	108
Вспыливание шихты при отражательной плавке и служба свода печи	112
Прогресс отражательной плавки	122
Приложение	134
Литература	141



Ответст. редактор *Г. Д. Тыняный*

Технич. редактор *Н. Иванова*

Сдано в произв. 4/XII-35 г. Подп. к печ. 27/VII-36 г.
Формат $62 \times 94 \frac{1}{16}$. 9 п. л. Зн. в печ. листе 50032.
Уполн. Свердловоблшта № В—3867. Свердловское
отд. ОНТИ, № 147. Зак № 1228. Тираж 1500.

Отпечатано в типографии Огиза РСФСР треста
„Полиграфкинг“, г. Свердловск, Банковский, 3.

Цена 1 р. 85 к.

МЧ 25—5—3

RLST



0000000029319

1936