

Проф. В. Я. Мостович.

5487

Н. Я. Б. 1937 г.



Кислород в штейнах медной плавки.

Из Металлургической Лаборатории I Томского Технологического Института.

(С 2 фиг. чертежей и диаграмм).

При количественном анализе медных штейнов довольствуются обыкновенно определением содержания в них главных компонентов, каковы: медь, железо и сера, реже определяют свинец, цинк, мышьяк и др. При анализе пользуются, так наз., быстрыми способами, не отличающимися большой точностью. Так, напр., медь определяют по Parkes'у титрованием аммиачного раствора меди цианистым калием с эмпирически установленным титром; точность этого способа не превышает 0,5 — 1%¹). Железо определяют по Reinhardt'у, серу окисляют раствором $KClO_3$ в HNO_3 (1,4) и т. д. Если же для анализа штейнов пользоваться точными аналитическими способами и определять все элементы в штейнах по указаниям качественного их анализа, то сумма этих элементов составит 93 — 98%. Мало доверия заслуживают анализы, по которым эта сумма равна 100%, так как заводские анализы не отличаются, как указано выше, большой точностью. Последняя для заводских целей и не важна, ибо штейны суть промежуточные продукты, и для определения их дальнейшего оборота в производстве достаточно знать лишь приблизительно содержание в них меди. Для изучения строения штейнов и их рационального анализа является важным установить полный количественный состав штейнов и выяснить, что представляют собою в этом составе недостающие до 100% упомянутые выше 2 — 7%. В литературе по металлургии меди имеются указания, что в штейнах заключается иногда магнитная окись железа, которой отводится место, как случайной примеси. Так, Keller ²) сообщает анализы штейнов, содержащих от 1,13 до 12,6% Fe_3O_4 или от 0,3 до 2,9% кислорода. О магнитной окиси железа, как примеси в штейнах, имеются указания у E. Peters'a, E. Larisson'a и др. авторов, к работам которых мы еще вернемся.

Предварительные исследования показали, что во всех без исключения заводских штейнах заключается кислород в большем или меньшем количестве и все они ферромагнитны, тогда как аналогичные по составу штейны, приготовленные в лаборатории, не магнитны и кислорода не содержат. Это навело на мысль, что кислород является не случайным, а существенным компонентом в составе заводских штейнов, обуславливающим их магнитность. Поэтому вопрос о кислороде в медных штейнах казался заслуживающим более детального изучения, тем более, что в специальной литературе ему посвящается мало внимания.

Предметом данного исследования были следующие задания:

- 1, точное определение количества кислорода в заводских штейнах различных типов медной плавки,
- 2, выяснение вопроса о соединениях кислорода в штейнах,
- 3, выяснение причин, обуславливающих наличие кислорода в составе медных штейнов.

Решение этих задач обещало, кроме того, дать возможность установить рациональный состав штейнов и зависимость содержания кислорода в штейнах от их происхождения.

Количественное определение кислорода в медных штейнах.

Это определение возможно произвести по нескольким способам.

Так, Е. Keller считал, что кислород находится в медных штейнах исключительно в форме магнетита. Основываясь на нерастворимости Fe_3O_4 в HNO_3 , Keller ³⁾ применил для выделения Fe_3O_4 из штейнов следующий способ. Навеска штейна в 10—20 гр. слабо нагревается с большим избытком HNO_3 уд. в. 1,42 до тех пор, пока выделявшаяся сера не станет светло-желтой. Затем сера окисляется KClO_3 при кипячении. стакан с пробой устанавливается на подковообразном магните так, что при декантации раствора полюса магнита располагаются перпендикулярно к «носу» стакана. При этом магнит удерживает у дна стакана каждую частицу Fe_3O_4 . Примеси в стакане, кои могут состоять из $\text{Ag} (?)$, Pb и Sb , удаляют аммиаком, $(\text{NH}_4)\text{CH}_3\text{COO}$ и винной кислотой. Нерастворимое (SiO_2) определяют из особой пробы. Остаток промывают спиртом, высушивают и взвешивают. При качественном анализе остатков от различных штейнов Keller не нашел в них серы; при действии HCl остатки не выделяли газов, что указывало на отсутствие в них металлического железа и сульфидов. Количественный анализ остатков дал след. результаты:

Fe общее — 70,75%	в Fe_3O_4 по теории Fe общее 72 — 37%
Fe" — 23,56	» » Fe" — 24,13%

По Keller'у эти данные не оставляют сомнения в том, что в нерастворимых остатках имеется только Fe_3O_4 .

Теоретически FeO содержит 22,27% O, Fe_3O_4 — 27,63% O и Fe_2O_3 — 30,06% O. Следовательно, небольшие разницы в содержании кислорода или железа в остатках от обработки штейнов существенным образом изменяют состав окисла железа в штейнах. Поэтому лишь непосредственные определения количеств кислорода и связанного с ним железа могут дать указания как о составе окислов железа в штейнах, так и об идентичности этого состава во всех медных штейнах. Для решения этих вопросов способ Keller'a нельзя признать достаточно точным.

Исходя из предположения, что кислород находится в штейнах в виде окислов железа, я применил два способа определения кислорода, основанные на восстановлении этих окислов до металлического железа окисью углерода и водородом.

Восстановление помощью окиси углерода имело на первый взгляд большие преимущества. Во-первых, сульфиды и металлы, входящие в состав штейнов, не изменяются при нагревании в атмосфере CO даже при тем-ре плавления штейнов и, следовательно, при восстановлении последних нельзя ожидать отщепления серы; поэтому все определение могло быть сведено к определению потери в весе штейна после прокаливании его в струе CO при определенной тем-ре до постоянного веса. Этот метод был применен J. West'ом ⁴⁾ для определения кислорода в медных сплавах. Вторым преимуществом способа было предположение, что если бы в штейнах до и после восстановления удалось определить количество свободного металлического железа, то этим самым возможно было бы установить форму его кислородного соединения в штейнах. В виду этого был произведен ряд определений кислорода в штейнах помощью CO . Материалом для работы послужили пробы штейнов, взятые на следующих заводах Урала и Сибири: Карабашском, Калатинском, Богословском, Полевском, Пышминско-Ключевском, Уленьском и Юлии.

На Карабашском заводе пробы отбирались в течение месяца, три раза в неделю, по три пробы в сутки во время выпусков из переднего горна. На Богословском заводе пробы отбирались в течение трех дней через каждые два

часа из переднего горна. На остальных заводах пробы отбирались от нескольких отдельных выпусков при нормальной работе печей. Из штейнов соответствующих заводов путем последовательного сокращения были отобраны средние пробы. При этом со штейновых лепешек (ложечных проб) предварительно был снят на карборундовом круге слой окислов, образовавшихся при застывании проб. Затем штейны измельчались до—120 отверстий сита I. М. М. и подготовленные таким образом порошки штейнов хранились в эксикаторе. Предварительно был произведен качественный анализ штейнов и на основании его количественный. При повторных определениях допускалась разница не более 0,1%. Медь определялась электролизом после предварительного отделения ее в виде Cu_2S , железо по Мору титрованием хамелеоном сернокислого раствора штейна, восстановленного химич. чистым цинком, сера по Фрезениусу, при чем навески штейна в 0,5 гр. сплавлялись со смесью Na_2CO_3 и NaNO_3 (4:1) в фарфоровом тигле в электрической тигельной печи Heraeus'a. Цинк—титрованием по способу Galetti, свинец титрованием по способу Alexander'a. Результаты анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Анализы штейнов медной плавки.

З а в о д ы. Элементы.	Карабашский		Каталин- ский.	Полеской.	Богослов- ский.	Пышминско- Ключевской.	Улесь.	Юля.
	I.	II.						
% Cu	27,60	37,10	14,55	42,94	38,57	31,98	41,05	44,90
Fe	40,15	32,58	53,40	29,49	32,89	38,31	30,66	27,67
S	24,80	25,00	23,58	24,47	24,74	22,60	24,65	24,22
Pb	0,50	0,20	—	—	—	—	—	—
Zn	1,00	0,60	—	—	0,70	—	—	—
Сумма	94,05	95,48	91,53	96,90	96,90	92,89	96,36	96,79

Определение кислорода в штейнах помощью окиси углерода.

Это определение производилось накаливанием навески штейна в струе CO в электрической печи Heraeus'a с длиной нагревательной трубки и обмотки 40 см. и диаметром 30 мм. В печи находилась кварцевая трубка длиной в 65 см. и внутренним диаметром 20 мм.; в последней лежала термopара Le-Chatelier в тонкостенной изоляционной кварцевой трубке. Окись углерода получалась действием конц. H_2SO_4 на муравьиную кислоту при нагревании ($\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$). Газ собирался в газометре над водой и до поступления в печь промывался и сушился пропусканием через крепкий раствор KOH и ряд сушильных приборов с H_2SO_4 , CaCl_2 и P_2O_5 . Навеска измельченного штейна в 300—500 мгр. помещалась в виде тонкого слоя в фарфоровой неглазурованной лодочке, находившейся во внешней лодочке больших размеров. Лодочки вводились в передний конец трубки, который охлаждался водой. По вытеснении воздуха окисью углерода и достижении в трубке 500—600° лодочки вводились в трубку до соприкосновения с концом пирометра помощью проволоки через ртутный затвор, замыкавший трубку. Применялась та же аппаратура, что и при опытах восстановления

серносвинцовой соли⁵). Затем тем-ра в печи повышалась до требуемого предела. Путем предварительных опытов для каждого штейна устанавливался некоторый максимум тем-ры восстановления, который должен был лежать ниже т-ры плавления штейнов и был различен для различных штейнов. Проба выдерживалась при постоянной тем-ре в течение двух часов, после чего лодочка выводилась в холодный конец трубки, где быстро охлаждалась до комнатной тем-ры в сильной струе СО. Тогда СО вытеснялась из печи сухой и чистой углекислотой, ртутный затвор снимался, лодочка ставилась в эксикатор и взвешивалась. Для того, чтобы установить, выделяется ли из штейнов в условиях опытов сера, газы, выходящие из печи, пропускались через контрольную трубку с раствором BaCl_2 , подкисленным бромосоляной кислотой. Ни при одном из опытов выделения серы не наблюдалось. Для контроля в некоторых штейнах после восстановления определялась сера. Отнесенные к первоначальному весу невосстановленных штейнов эти определения дали результаты, помещенные в таблице 2.

Таблица 2. Содержание серы в штейнах до и после восстановления посредством СО.

Штейны.	Карабашский I.	Карабашский III.	Калатинский	Полевской.	Пышм.-Ключ.
% содержание серы до восстановления . .	24,80	25,00	23,58	24,47	22,60
% содержание серы после восстановления .	24,87	25,10	23,80	24,50	22,55

Следовательно, выделение серы не происходило, и потери в весе штейнов после восстановления представляли кислород и влагу, заключавшиеся в штейнах. Для определения влаги пробы штейнов нагревались в струе сухого и чистого азота при 150° . Содержание влаги оказалось равным $0,05-0,06\%$, каковая величина не учитывалась при подсчете кислорода в штейнах. При системе, наполненной предварительно СО, расход последней составлял около 4 литров на одно определение. Необходимо было заботиться о достаточно быстрой струе газа, дабы предотвратить заметное разложение СО по реакции $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ в частях печи, где для этого имелись благоприятные условия. Накопление CO_2 в газовой атмосфере могло бы привести к соотношению $\text{CO}:\text{CO}_2$, при котором окислы железа в штейнах не восстанавливались бы. Кроме того, опыты нагревания сульфидов железа и меди в струе CO_2 показали, что последняя уже при т-рах $500-600^\circ$ окисляет эти сульфиды, и в газе, выходящем из печи, заключался SO_2 .

Что касается т-ры восстановления, то пределом для нее являлась т-ра спекания штейнов, так как восстановление могло быть проведено полностью лишь при порошковатом состоянии штейнов. Как только порошок штейна спекался, поверхность контакта между СО и частицами штейна уменьшалась и процесс восстановления замедлялся или вовсе прекращался, что вело лишь к частичному восстановлению штейна. В среднем т-ра восстановления колебалась в пределах $820-830^\circ$, что было не особенно благоприятно, так как восстановление окислов железа протекает при этой тем-ре весьма медленно. Результаты определения кислорода в штейнах помощью СО. приведены в таблице 3.

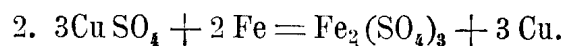
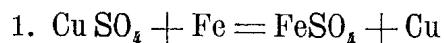
Таблица 3. Содержание кислорода в штейнах.

Проба №.	Штейн завода.	Навеска мгр.	Продолжит. восстановле- ния час.	t. ° С.	Потеря в весе мгр.	Содерж. кислорода %.	Среднее содержание кислорода %.
1	Калатинский . . .	407,80	2	820	25,20	6,20	—
1a	»	повторение	1	830	0	0	—
2	»	366,40	1.50	850	17,60	4,80	Проба спеклась.
3	»	271,20	2	830	17,10	6,31	—
4	»	209,50	2	820	13,30	6,34	—
4a	»	повторение	3/4	820	0	0	Среднее 3—8
5	»	282,80	1 3/4	815	17,30	6,12	6,21
5a	»	повторение	1	830	0	0	—
6	»	281,80	2	820	17,20	6,11	—
7	»	402,20	2	820	24,80	6,17	—
8	»	426,40	1 3/4	815	26,40	6,19	—
9	Карабашский I . .	400	2.5	770	18,20	4,55	4,67
10	»	400	2.5	805	19,10	4,78	—
11	Карабашский III .	400	2.5	800	13,30	3,33	—
12	»	400	2.5	810	13,00	3,28	3,29
13	»	400	2.5	800	13,10	3,25	—
14	Пышм.-Ключевск.	362,20	1.5	810	18,40	5,08	—
15	»	355,60	2	810	17,80	5,01	5,04
16	»	385,60	2	810	19,40	5,03	—
17	Полевской . . .	319,40	2	810	9,0	2,82	—
17a	»	повторение	1	830	0	0	—
18	»	293,0	2	830	8,30	2,84	2,84
19	»	319,0	2	820	9,20	2,88	—
20	»	361,60	2	810	10,0	2,77	—
21	»	404,90	2	820	11,70	2,88	—
22	Богословский . .	422,10	2.5	825	8,90	2,11	—
22a	»	повторение	1	825	0	0	2,07
23	»	382,30	2.5	825	7,80	2,04	—
24	Улень	400	2.5	800	7,50	1,88	—
25	»	400	»	»	7,30	1,80	—
26	»	460,10	»	825	7,90	1,72	1,78
27	»	402,80	»	»	6,90	1,71	—
28	Юлия	393,40	2.5	825	3,30	0,84	—
29	»	278,60	»	»	2,20	0,79	0,82
30	»	390,40	»	»	3,20	0,82	—

Как видно из таблицы, определение кислорода помощью СО дает на первый взгляд удовлетворительные в смысле совпадения результаты. После этих опытов было приступлено к определению количества металлического железа в штейнах до и после их восстановления. Это должно было, во 1-х, доказать, что кислород связан в штейнах действительно с железом, во 2-х, выяснить форму кислородного соединения железа.

При выборе способа определения металлического железа я остановился на так наз. шведской пробе, применяемой в пробирном искусстве для определения меди в рудах. Метод состоит в осаждении меди из серно-или солянокислого раствора последней помощью металлического железа, и при чистых растворах медных солей метод дает точные результаты. При этом я исходил из предположения, что свободное железо, не связанное химически с другими элементами в штейнах, осадит из нейтрального раствора Cu SO_4 эквивалентное количество меди согласно реакции $\text{Cu SO}_4 + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{Fe SO}_4$. По количеству осажденной меди можно было бы определить количество прореагировавшего металлического железа. Необходимо было работать с нейтральным раствором Cu SO_4 , так как даже разбавленные кислоты, как HCl и H_2SO_4 , разлагают штейны и, кроме того, избегать окисления образующегося FeSO_4 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; последняя в нейтральных растворах гидролизуеться и способна растворить заметные количества Cu , Cu_2S и CuS , что было нежелательно, так как количество осажденной Cu определялось по разности между содержанием ее в растворе Cu SO_4 до и после реакции со штейном.

Раствор Cu SO_4 был приготовлен из соли $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «Kahlbaum in. Garantieschein» и содержал 7,857 гр. соли в 500 куб. см. раствора, что отвечает 2 гр. меди. Навеска штейна в 1 гр. помещалась в 50 куб. см. раствора CuSO_4 , находившегося в колбе, через которую в течение получаса пропусклся азот. Затем колба наполнялась азотом, плотно закупоривалась и время от времени взбалтывалась в течение 20—24 часов. После этого раствор профильтровывался через плотный фильтр и в нем определялось количество оставшейся меди. По уменьшению содержания Cu в растворе вычислялось эквивалентное количество растворившегося железа. Опыты показали, что штейны действительно осаждают медь из раствора CuSO_4 , так как содержание Cu в растворе уменьшалось, а в отфильтрованных и промытых спиртом и эфиром осадках штейнов были ясно видны пластинки свежесажженной меди, количества которой были различны для различных штейнов. Но после первых же опытов оказалось, что в растворах, простоявших в атмосфере азота, находились закисное и окисное железо, что указывало на протекание двух реакций:



Так как нельзя было учесть, сколько металлического железа участвует в каждой из указанных выше реакций, то способ определения количества свободного Fe , прореагировавшего с Cu SO_4 , был изменен в том смысле, что в растворах после обработки штейнов непосредственно определялось перешедшее в раствор железо. Для этого раствор, отделенный от осадка штейна, подкислялся H_2SO_4 , восстанавливался цинком и титровался KMnO_4 . Для каждого штейна было произведено по три определения. Результаты приведены в таблице 4.

По описанному выше способу было произведено определение металлического Fe в штейнах после восстановления их в СО. Для этого вся восстановленная навеска или часть ее подвергались действию Cu SO_4 в атмосфере азота, и в растворах определялось железо.

Результаты этих определений приведены в таблице 5.

Таблица 4. Металлическое железо в штейнах.

ШТЕЙНЫ.	На титрование железа пошло кб. см. К Мп О ₄ .			Среднее кб. см. К Мп О ₄	Содержание металл. железа в штейнах.	
	1	2	3		в 1 гр. мгр.	%
Карабашский I	1,25	1,20	1,30	1,25	6,86	0,69
Карабашский III	1,58	1,55	1,58	1,57	8,62	0,86
Калатинский	1,00	1,00	1,00	1,00	5,49	0,55
Полевской	2,05	2,00	2,10	2,05	11,25	1,13
Богословский	4,7	4,6	4,7	4,67	25,64	2,56
Пышм.-Ключевской	0,50	0,50	0,50	0,50	2,74	0,27
Улень	6,75	6,70	6,80	6,75	37,06	3,71
Юлия	9,70	10,00	9,50	9,70	53,25	5,33

Таблица 5. Металлическое железо в штейнах после восстановления.

От N проб таблицы 3.	Навеска штейна мгр.	Кислорода в 1 гр. штей- на мгр.	В раствор Cu SO ₄ не- решло Fe мгр.	Содерж. металлического Fe в 1 гр. штейна.	
				% после восстановл.	% до восстан.
Калата № 7	358,50	62	74,34	19,45	0,55
	938,00		194,50		
Калата №№ 5, 6, 7	415,50	62	80,99	18,30	0,55
	938,00		182,90		
Полевск. № 20	348,00	28,40	26,45	7,39	1,13
	971,60		73,86		
Полевск. № 21	390,50	28,40	30,03	7,47	1,13
	971,60		74,72		
Полевск. № 18	262,70	28,40	19,67	7,28	1,13
	971,60		72,75		
Пышмин. № 14	302,50	50,40	48,21	15,13	0,27
	949,60		151,30		
Пышмин. № 15	319	50,40	52,90	15,75	0,27
	949,60		157,50		

Эти результаты показали, что количество металлического Fe во всех штейнах после восстановления возросло, но не пропорционально содержанию кислорода в тех же штейнах, что видно из сопоставления данных для Калатинского, Пышминского и Полевского штейнов:

цифры для прироста металл. Fe относятся как 18,33 : 15,17 : 6,21 = 3 : 2,44 : 1
 » для кислорода » 6,21 : 5,04 : 2,84 = 2,2 : 1,77 : 1.

Прямая пропорциональность между этими цифрами имела бы место при идентичности кислородных соединений железа в исследованных штейнах. Если принять согласно литературных указаний, что весь кислород в штейнах связан с Fe в виде Fe_3O_4 , то найденным количествам свободного железа в штейнах должны были бы отвечать следующие количества кислорода:

для Калатинского шт.	найдено 183,3	мгр.,	чему соответствует	70,02	O.
» Полевского »	» 62,1	»	»	23,71	»
» Пышминского »	» 151,7	»	»	57,92	»

Восстановление помощью CO дало для кислорода:

для Калатинского шт.		62	мгр.
» Полевского »		28,4	„
» Пышминского »		50,4	„

Эти цифры показывают, что в одних штейнах заключаются окислы железа более богатые, в других менее богатые железом, чем магнетит, или же указанные несоответствия между количествами O и Fe вызываются следующими обстоятельствами:

1. При тем-ре восстановления штейнов в CO, т. е., при $820-830^\circ$ происходят процессы, вызывающие в одних штейнах выделение металлич. Fe из его соединений, в других — переход части восстановленного железа в связанное состояние.

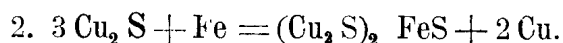
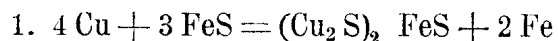
2. Раствор CuSO_4 не может служить реактивом для количественного определения свободного железа в его сплавах с сульфидами Fe и Cu, входящими в состав штейнов.

3. В некоторых случаях восстановление штейнов помощью CO протекает не до конца и способ не годится для количеств. определения кислорода в штейнах.

Все эти предположения требовали проверки, каковая и была произведена.

Первое предположение было выяснено при изучении штейнов под микроскопом до и после восстановления. Вид штейнов после восстановления сильно изменялся. Так, в Калатинском и Карабашском штейнах до восстановления видны были включения металлической меди в виде корольков, волосовидной и т. д. Особенно обильны они были в Калатинском штейне, свежий излом которого был сплошь усеян включениями меди, придававшими штейну характерный темно-бронзовый цвет. С увеличением содержания меди в штейнах, количество включений уменьшалось, и в штейнах заводов Полевского, Уленя и Юлии медь была почти незаметна. После же восстановления цвет Калатинского и Карабашского штейнов становился стально-серым, включения меди исчезли. Наоборот, в богатых штейнах (Уленя и Юлии) количество металлич. Cu заметно возросло. Все это показывает, что при нагревании в струе CO в штейнах происходят реакции, ведущие в убогих штейнах к вытеснению железа из его сульфида медью, в богатых — к вытеснению Cu из ее сульфида железом, освобожденным от связи с кислородом. Эти реакции известны и выражаются в виде обратимого процесса: $\text{Fe} + \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{FeS} + 2\text{Cu}$, изученного Байковым, Юшкевичем и Vogemann'ом.

Как показал Юшкевич ⁶⁾, указанный процесс в нейтральной среде начинается уже при $400-450^\circ$ и протекает по схемам:



В убогих штейнах, как Калатинском и Карабашском, в коих имеются значительные включения металлической Cu, процесс протекает по схеме 1, в богатых штейнах — по схеме 2, причем железо, участвующее в реакции,

получается при восстановлении его окислов посредством СО. Этими процессами между компонентами штейнов могут быть объяснены как изменения во внешнем виде штейнов, так и несоответствия между количествами О и металлич. Fe, извлеченного медным купоросом.

2. Вопрос о пригодности нейтрального раствора CuSO_4 для количественного определения металлического Fe в его сплавах с сульфидами был специально исследован.

Так как сульфиды меди начинают реагировать с металлическим Fe при т-ре, лежащей значительно ниже т-ры плавления штейнов, причем Fe связывает часть серы из сульфидов меди, то, очевидно, что железо может находиться в штейнах либо только в свободном виде, либо в сплаве с FeS. Поэтому сначала было выяснено действие раствора CuSO_4 на сульфиды железа, лежащие по составу между FeS_2 и FeS, а затем на сплавы FeS:Fe.

Для опытов был взят Карабашский пирит, предварительно измельченный до 60 отверстий сита I. М.М. и промытый соляной кислотой и водой. Состав пирита: Fe—46,35%, S—51,58%, SiO_2 —1,1% и Cu—0,2%. При измельчении пирита в агатовой ступке для дальнейших опытов ясно чувствовался запах SO_2 , что указывало на окисление пирита и возможность перехода в водный раствор некоторого количества окислившегося железа. Так, E. Allen и J. Johnston⁷⁾ говорят, что пирит при тонком измельчении частично окисляется и % окислившегося пирита увеличивается с увеличением продолжительности и степени измельчения. Поэтому для точного определения серы в пирите, последний должен измельчаться лишь грубо, примерно, до 20 отверстий. По исследованию тех же авторов окисление пирита протекает по реакции: $\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2$.

Навески в 1 гр. тонко и грубоизмельченного пирита нагревались на водяной бане последовательно с водой, раствором CuSO_4 и разбавленной HCl (1:5). В фильтрах от проб с водой и CuSO_4 определялось Fe, а в солянокислом растворе Fe и S. При этом получены следующие результаты:

Растворитель.	Тонко-измельченный пирит.	Грубо-измельченный пирит.
вода.	4,4 mgr.	нет.
Cu SO_4	4,4 >	нет.
HCl	4,2 >	нет.
HCl	0,6 >	

1 гр. пирита измельчался в агатовой ступке в течение 5 минут и порошок извлекался холодным раствором CuSO_4 в течение 24 час. в атмосфере азота. В раствор перешло 2,3 mgr. Fe; при обработке 1 гр. пирита, но неизмельченного, в тех же условиях в растворе железа совершенно не оказалось. Следовательно, раствор CuSO_4 не действует на чистый пирит, если последний не измельчался слишком тонко и, благодаря этому, не окислился. Для определения, действует ли раствор CuSO_4 на сульфиды железа, лежащие по составу между FeS_2 и FeS были произведены следующие опыты. Пробы по 1 гр. грубоизмельченного пирита нагревались в струе чистого и сухого азота в электрич. печи при тем-рах от 600 до 1000° в течение одного часа. Содержание серы в продуктах диссоциации, определенное анализом последних, почти точно совпадало с тем, которое можно было рассчитать по потере в весе пирита при нагревании. Результаты опытов приведены в таблице 6.

Таблица 6. Действие CuSO_4 на продукты диссоциации пирита.

Навеска пирита мгр.	Содержание S мгр.	t° С.	Потеря в весе мгр. a	Серы в штей- не мгр. b	a+b мгр.	В раствор CuSO_4 пе- решло железа мгр.
1000	515,80	600	35,60	479,00	514,60	0
1000	515,80	800	238,60	274,00	512,60	0
1000	515,80	1000	256,60	256,70	513,30	0

При вторичном нагревании пробы № 3 при 1000° дальнейшей потери не было. Таким образом, конечным продуктом диссоциации пирита при 1000° является FeS, причем пирит теряет ровно $\frac{1}{2}$ заключающейся в нем серы. Каждый из продуктов диссоциации пирита обрабатывался раствором CuSO_4 в течение 20—24 час в атмосфере азота. В растворах железа не оказалось. Следовательно, пирит и продукты его диссоциации до FeS включительно на CuSO_4 не действуют.

Для получения сульфидов железа, более богатых железом, чем FeS, т. е. системы FeS: Fe могут быть применены два способа.

Первый способ состоит в сплавлении FeS с различными количествами металлического FeS, второй основан на следующем. Если смесь из пирита и металлич. железа подвергнуть нагреванию в нейтральной атмосфере до полной диссоциации пирита, то диссоциирующая сера связывает эквивалентное количество железа. Вводя в смеси различные количества железа, можно получить продукты с любым содержанием избыточного железа против соединения FeS.

Приготовление сплавов FeS: Fe по первому способу. Металлическое Fe марки Kahlbaum прокаливало в струе чистого и сухого водорода до постоянного веса. Продукт содержал 100% Fe. Сернистое железо было приготовлено следующим образом.

700 гр. отсортированного Карабашского пирита были измельчены до 60 отверстий и отмыты в струе воды в трех концентрически установленных друг в друге стеклянных цилиндрах; при этом были получены три продукта. Во внутреннем цилиндре I—чистый крупнозернистый пирит в количестве 330 гр., в цилиндре II—средний продукт с включениями кварца, в цилиндре III—мелкий ил с большим количеством кварца.

100 гр. продукта I были разделены помощью раствора Клейна (боровольфрамнокислого кадмия с уд. в. 3,28) для отделения остатков кварца, промыты водой, повторно прокипячены с 20%-й соляной кислотой до исчезновения реакции на железо, затем тщательно промыты водой, высушены на пористой глиняной пластинке и сохранялись в эксикаторе. Этот чистый препарат имел состав: Fe—46,46%, S—53,20% и послужил для опытов диссоциации, приготовления штейнов и т. д. 125 гр. пирита I были сплавлены в графитовом тигле под слоем прокаленного древесноугольного порошка в горне при t-ре около 1250°. Было получено 92,1 гр. FeS. Если принять, что пирит I содержал 53,2% S, то теоретический выход FeS должен был бы составить 91,62 гр. Анализ полученного FeS: Fe—63,00%, S—36,86%; по теории Fe—63,52% и S—36,48%. Измельченное FeS сплавлялось с порошком металлического железа под слоем угля в угольной пробирке в криптольной печи для получения сплавов с 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 и 25% металлич. Fe. Все приготовленные сплавы оказались весьма хрупкими и на воздухе издавали слабый запах H_2S , что указывало на их медленное разложение под действием CO_2 и влаги воздуха.

Измельченные сплавы анализировались: Fe определялось по Мору, а сера по следующему измененному способу Schulte. 0,3—0,4 гр. сплава растворялись при кипячении в колбе Corleiss'a в HCl (1:5) в струе водорода; кипячение продолжалось до полного исчезновения в отходящих газах сероводорода, что длилось около 3 час. Сероводород поглощался раствором KOH в двух погло- тительных склянках. Обычно весь H₂S поглощался в первой склянке, содер- жание коей сливалось в колбу со 100 кб. см. иодного раствора, титр которого был установлен по K₂Cr₂O₇. К смеси прибавлялось 10 кб. см. конц. HCl, и избыток иода оттитровывался тиосульфатом. Анализы сплавов приведены в табл. 7, причем № сплава указывает процентное содержание свободного метал- лического Fe, введенного по расчету.

Таблица 7. Анализы сплавов железа с сернистым железом.

Сплав №	Fe %	S %	Fe+S %	Fe S по	Fe сере
1	63,96	35,82	99,78	98,20	1,58
3	64,33	35,54	99,87	97,44	2,43
5	64,82	34,81	99,63	95,43	4,20
7	65,49	34,35	99,84	94,17	5,67
10	66,49	33,13	99,62	90,83	8,79
15	68,08	31,44	99,52	86,19	13,33
20	69,81	29,48	99,29	80,82	18,47
25	71,48	27,82	99,30	76,27	23,03

Навески по 500 мгр. каждого сплава обрабатывались раствором CuSO₄ в атмосфере азота в течение 24 часов и в фильтратах определялось перешед- шее в раствор металлич. Fe.

Результаты опытов приведены в таблице 8, причем количество Fe S рас- считано по сере ($S \times 2,742 = \text{Fe S}$), остаток Fe принят за свободное железо.

Таблица 8. Действие раствора Cu SO₄ на сплавы Fe S: Fe.

Сплав №.	Fe + S % по анализу.	Металлическое Fe.		Извлечено Fe помощью Cu SO ₄ %	Разница %.	
		По сере а	По расчету Fe+S=100 б		Д л я а.	Д л я б.
1	99,78	1,58	1,80	1,84	+ 0,25	+ 0,04
3	99,87	2,43	2,56	2,33	- 0,10	- 0,23
5	99,63	4,20	4,57	3,86	- 0,34	- 0,71
7	99,84	5,67	5,83	7,33	+ 1,66	+ 1,50
10	99,62	8,79	9,17	13,66	+ 4,87	+ 4,49
15	99,52	13,33	13,81	19,31	+ 5,98	+ 5,50
20	99,29	18,47	19,18	26,24	+ 7,77	+ 7,06
25	99,30	23,03	23,73	29,00	+ 5,98	+ 5,28

Из данных таблицы видно, что из сплавов, содержащих более четырех % металлич. железа, раствор CuSO_4 извлекает значительно больше железа, чем его введено в сплав с FeS . При определении серы в сплавах было замечено выделение аморфного углерода в виде нерастворимого остатка. Это указывало на то, что при сплавлении FeS и Fe в угольных пробирках под слоем угля сплавы растворяют углерод, и мы, следовательно, имеем дело не с бинарными сплавами Fe:S , а с тройными Fe:S:C . В некоторых сплавах, а, именно, №№ 5, 10, 15, 20 и 25 было определено содержание углерода по способу Sarnström'a⁸⁾). Навески сплавов в 2—2,5 гр. растворялись в смеси хромовой и серной кислот. Растворение начиналось очень бурно и сопровождалось обильным выделением H_2S , который поглощался раствором KMnO_4 , подкисленным H_2SO_4 ; затем газообразные продукты реакции сушились помощью конц. H_2SO_4 , пропускались через накаленную окись меди, далее конц. H_2SO_4 и поглощались в двух U-образных трубках с натронной известью. Одно определение требовало 2½—3 часа. Определение углерода в сплавах дало следующие результаты:

№ сплава.	% C.
5	0,05
10	0,094
15	0,033
20	0,086
25	0,243

Сопоставляя содержание углерода в сплавах с диаграммой их состояния, данной проф. Фридрихом⁹⁾),—см. фиг. 1—мы видим, что растворимость углерода достигает минимума при эвтектическом сплаве и возрастает в сплавах, лежащих по обе стороны от эвтектического, имеющих более высокую $t_{\text{рп}}$ плавления; таким образом, растворимость углерода тем больше, чем выше $t_{\text{рп}}$ начала плавления сплава.

Чистое FeS , полученное при диссоциации пирита, на воздухе не разлагается и на раствор CuSO_4 не действует; FeS , переплавленное в угольной пробирке, разлагается на воздухе и на раствор CuSO_4 действует.

Так, при обработке 500 мгр. FeS раствором CuSO_4 в раствор перешло 1,01 мгр. Fe , что составляет 0,3% от содержания Fe в FeS . Таким образом, причиной столь значительного расхождения в количествах введенного в сплавы железа и извлеченного CuSO_4 является наличие в исследованных сплавах системы Fe:C:S , каковая, очевидно, легко растворяется в CuSO_4 и делает сплавы мало устойчивыми. В виду этого были приготовлены сплавы FeS с Fe в условиях, исключавших усвоение ими углерода.

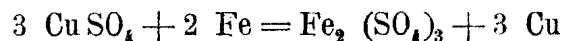
Свободные от углерода сплавы FeS с Fe были приготовлены из химически чистого железа и сернистого железа, полученного нагреванием очищенного Карабашского пирита в фарфоровой пробирке в азоте в электрической печи при 970°. Металлическое железо марки «Kahlbaum, reduziert» свободное от углерода и содержавшее 95,22% Fe , следовательно, несколько окислившееся, нагревалось в струе водорода при 950° до постоянного веса. В препарате оказалось 4,788% кислорода, а после восстановления 100,1% Fe . Сернистое железо имело состав: Fe —61,56% и S —38,44%, т.-е., содержало 2% избыточной серы против теории (по теории FeS содержит 36,48% S).

Сернистое железо сплавлялось с рассчитанными количествами металлического железа для получения FeS и сплавов FeS с 5 и 10% металлического железа. Сплавление производилось в фарфоровых трубках в криптольной печи Фридриха в атмосфере азота, струя которого вводилась в пробирку чрез отверстие в крышке до полного охлаждения сплавов. Анализ полученных препаратов дал следующие результаты:

№ 1 . . . FeS:	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe—63,67\%} \\ \text{S—36,33\%} \end{array} \right.$	по теории	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe—63,52\%} \\ \text{S—36,48\%} \end{array} \right.$
№ 2	95,35% FeS	+	4,65% Fe
№ 3	90,50% »	+	9,50% »

Навески по 1 гр. измельченных препаратов обрабатывались раствором медного купороса в течение 24 часов, как описано выше.

В отфильтрованных растворах найдено: от № 1—1,67 mgr. Fe, от № 2—51,38 mgr. Fe и от № 3—124,0 mgr. Fe. При условии полного извлечения металлического железа в растворы должно было бы перейти от № 1—0 mgr. Fe, от № 2—46,5 mgr. Fe и от № 3—95 mgr. Fe. Следовательно, и в случае сплавов FeS:Fe, не содержащих углерода, медный купорос также извлекает из них больше металлического железа, чем его содержится в сплаве. Это можно объяснить лишь тем, что образующаяся в растворе по реакции:



сернистая окись железа действует на FeS, переводя его в сульфат по реакции: $\text{FeS} + \text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 = 3 \text{ Fe SO}_4 + \text{S}$, что аналогично действию того же реактива на пирит и марказит*).

Произведенное исследование показывает, что медный купорос не может служить реактивом для точного количественного определения металлического железа в его сплавах с сернистым железом.

Определение кислорода в штейнах по способу Намре.

После опытов определения кислорода в штейнах помощью CO, не давших удовлетворительных результатов, для той же цели был применен способ Намре¹⁰⁾ состоящий в прокаливании штейнов в струе водорода. Намре¹⁰⁾ определял таким образом кислород в свинцовых штейнах. Он нагревал тонкоизмельченный штейн в шариковой трубке из тугоплавкого стекла. Так как при действии водорода на сульфиды, последние разлагаются с выделением серы, то Намре пропускал выходящие из трубки газообразные продукты восстановления через щелочной раствор глета, который поглощал H₂S. Потеря в весе штейна состояла из кислорода и отщепившейся серы. Последняя определялась по весу осажденного PbS и вычиталась из общей потери в весе штейна. Разность и составляла кислород в исследуемом штейне.

Для определения O по Намре я пользовался водородом, который до поступления в стеклянную трубку, где производилось восстановление, проходил последовательно через промывалки с раствором глета в KOH для поглощения H₂S, раствором AgNO₃ для поглощения мышьяковистого и сурьмянистого водорода, две промывалки с конц. H₂SO₄, башню с CaCl₂, трубку с металлич. медью, нагреваемую в газовой печи, и далее через ряд сушильных башен с CaCl₂, H₂SO₄ и P₂O₅. Чистый и сухой водород поступал в трубку из тугоплавкого иенского стекла, которая нагревалась в газовой печи. Температура нагревания измерялась пирометром Le-Chatelier. Фарфоровая лодочка с навеской штейна вводилась в холодную трубку до соприкосновения с концом пирометра, свободный конец трубки закрывался резиновой пробкой с трубкой, из которой газы отводились через две склянки с раствором уксуснокислого кадмия, подкисленным уксусной кислотой. Трубка наполнялась водородом, затем медленно нагревалась 4—6 газовыми горелками, при этом т-ру в трубке удавалось

*) Для отличия пирита от марказита пользуются методом окисления Н. Н. Stokes'a. Метод основан на различном отношении обоих минералов к раствору феррисульфата. Сульфид, находящийся в избытке, восстанавливает феррисульфат нацело в ферросульфат; сам же минерал окисляется при этом в Fe SO₄, H₂ SO₄ и S: $\text{Fe S}_2 + \text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 = 3 \text{ Fe SO}_4 + 2 \text{ S}$. См. Amer. Journ. of. Science. XXXIII, 1912, 175.

доводить максимум до 730° . При продолжительном нагревании трубка изгибалась и при охлаждении лопалась. Так как т-ра 730° являлась для восстановления недостаточной и работа была связана с большими неудобствами, то газовая печь была заменена электрической с кварцевой нагревательной трубкой. При этом исключалась, понятно, возможность пользоваться ртутным затвором и никелевой проволокой для введения пробы в печь, что значительно удлиняло процедуру, так как приходилось вводить пробу в холодную печь до соприкосновения с пирометром, вытеснять из нагревательной трубки воздух и по истечении времени, потребного для восстановления, охлаждать пробу в печи в атмосфере водорода до $40-50^{\circ}$, когда можно было извлечь пробу из печи без опасения окисления восстановленного штейна. Поэтому выполнение одного определения требовало не менее 8 часов времени. Холодный конец кварцевой трубки во время опытов нагревался газовой горелкой для предупреждения конденсации в этой части трубки водяных паров и поглощения ими H_2S . Осадок CdS образовывался лишь в первой поглотительной склянке, во второй же раствор оставался совершенно неизменным. По окончании опыта к содержимому первой склянки прибавлялось 5 куб. см. раствора $CuSO_4$, подкисленного H_2SO_4 , смесь нагревалась, выпавшая CuS быстро отфильтровывалась, промывалась горячей водой и вместе с фильтром сжигалась и прокаливалась в фарфоровом тигле. По весу CuO рассчитывалось количество серы ($CuO \times 0,4041 = S$), отщепившейся от штейна. Разность: общая потеря в весе штейна минус сера давала содержание кислорода во взятой навеске штейна. Продолжительность восстановления при постоянной т-ре составляла 2 часа. Необходимое для полного восстановления время определялось для каждого штейна путем повторного нагревания в водороде уже восстановленной пробы в течение одного часа при т-ре на $20-30^{\circ}$ выше первоначальной. При этом обычно новая потеря в весе пробы точно отвечала количеству серы, выделявшейся из штейна.

Предварительно при тех же условиях было произведено несколько опытов восстановления магнетита Kahlbaum'a, содержавшего по расчету 26,5% кислорода. При этом получены результаты, помещенные в табл. 9.

Таблица 9. Восстановление магнитной окиси железа водородом.

Навеска магнитной окиси железа мгр.	Продолжительность восстановл. час.	$^{\circ} C.$	Потери в весе мгр.	Содержание кислорода %/о.
273,4	2	850	70,20	25,70
251,0	»	»	63,0	25,10
повторение.	1	900	0	—

Так как при повторном восстановлении новых потерь в весе не наблюдалось, то отклонение в содержании O против рассчитанного может быть объяснено только недостаточной однородностью естественного магнетита, который применялся при этих опытах.

Все результаты определения кислорода в штейнах по способу Нампре приведены в табл. 10.

Таблица 10. Определение кислорода в штейнах по способу Намре.

ШТЕЙНЫ.	Навеска штейна мгр.	Восстано- вление.		Потеря S + O мгр.	Выделилось серы мгр.	Содержание кисло- рода.		
		° С.	Час.			Мгр.	‰.	‰ средн.
Калатинский 1	305,80	830	2	30	7,11	22,89	7,48	—
„ 2	325,80	„	„	31,80	8,24	23,56	7,23	7,47
„ 2а	повторение.	„	1	6,50	5,41	1,09	7,50	—
„ 3	300	840	2	31,40	9,13	22,27	7,42	—
Пышминский 4	300,60	830	2	29,0	10,50	18,50	6,15	—
„ 4а	повторение.	„	1	4,80	4,50	0,30	6,27	6,20
„ 5	333,60	„	2	30,60	10,18	20,42	6,12	—
Полевской 6	315,20	830	2	20,80	10,91	9,89	3,14	—
„ 7	387	„	„	22,20	10,02	12,18	3,15	3,15
„ 7а	повторение.	„	1.5	6,20	6,10	0,10	—	—
Карабашский III . . 8	301,40	830	2.5	26,40	11,23	15,17	5,03	5,06
„ 9	379	840	2	33,00	13,74	19,26	5,08	—
Карабашский I . . . 10	321,80	840	2.5	31,20	10,02	21,18	6,58	6,52
„ 11	324,20	„	2	31,60	10,71	20,89	6,45	—
Богословский . . . 12	357	840	2	18,60	8,48	10,12	2,84	2,87
„ 13	301,50	„	„	18,80	10,02	8,78	2,91	—
Улень 14	360,60	840	2	19,0	10,34	8,64	2,88	2,84
„ 15	349	„	„	21,40	11,63	9,77	2,80	—
Юлия 16	367,20	830	2	15,80	7,88	7,92	2,16	2,13
„ 17	405,40	„	„	16,80	8,32	8,48	2,09	—

В дополнение к исследованным были проанализированы две пробы штейнов шахтной плавки Пышминского завода. Пробы были отобраны от струи штейна до поступления его в передний горн. Далее, была исследована еще одна проба штейна из переднего горна до поступления штейна в конвертор. Все пробы были взяты в один и тот же день, 7 октября 1916 года, одна в 10 ч. утра, вторая в 10 ч. вечера и третья в 6 ч. вечера. Результаты анализа этих штейнов приведены ниже:

	‰ Cu	‰ Fe	‰ S	‰ O	Сумма.
Штейн 10 ч. утра	30,0	40,0	23,64	5,27	98,91
» 10 ч. вечера	38,15	33,1	23,68	4,02	98,95
конверторный (6 ч. веч.) .	31,25	38,13	22,93	6,04	98,35

Содержание кислорода в штейнах варьирует, что может быть объяснено изменениями в составе шихты, количестве дутья и т. п. В переднем горне состав штейна выравнивается и количество кислорода в нем доходит до той величины, какая была найдена в средней пробе штейна из горна за предыдущий период плавки.

Исследованные штейны относятся ко всем возможным типам шахтной плавки от чисто-пиритной (Калата-Карабаш) до восстановительной (Юлия, Улень) и во всех штейнах был найден кислород, как существенная составная часть их. Интересным и важным представлялось определение кислорода в штейнах другого типа плавки, а, именно, отражательной. В моем распоряжении были коллекции штейнов, отобранных специально для данного исследования на трех заводах, где ведется отражательная плавка на штейн сырых и обожженных колчеданистых руд, а, именно, Карабашском, Таналякском и Дзансульском. При исследовании этих штейнов были применены те же приемы, что и при штейнах шахтной плавки.

Результаты анализов штейнов отражательной плавки приведены в табл. 11.

Таблица 11. Анализы штейнов отражательной плавки.

ШТЕЙНЫ.	Cu %.	Fe %.	S %.	Pb %.	Zn %.	O %.	Сумма %.
Карабашский зав. штейн 23. I . . .	12,5	51,12	26,32	—	—	7,42	97,36
2. II . . .	12,5	51,5	25,91	—	—	7,71	97,61
Таналякский зав штейн 12. X . . .	12,25	46,75	25,67	2,99	3,45	7,5	100,37
17. X . . .	12,75	48,05	25,89	3,29	3,10	7,63	100,71
Дзансульский зав. штейн 4. VII . . .	38,26	31,57	25,92	—	—	3,50	99,25
11. VII . . .	37,76	31,87	26,06	—	—	3,80	99,49

Следовательно, и в штейнах отражательной плавки мы встречаем значительное содержание кислорода.

Если сравнить между собой потери серы, имевшие место при восстановлении штейнов в струе водорода, и выразить эти потери в % от первоначального содержания серы в тех же штейнах, то оказывается, что независимо от богатства штейнов медью, эти потери серы для исследованных штейнов весьма близки по величине, что видно из таблицы 12.

Таблица 12. Потери серы при восстановлении штейнов водородом.

ШТЕЙНЫ.	Навеска мгр.	Содержание серы в навеске мгр.	Потеря серы.	
			Мгр.	%.
Карабашский I	646	160,21	20,73	12,80
Карабашский III	680,40	170,10	24,97	14,68
Богословский	658,50	162,9	18,50	11,36
Улень	649,60	160,1	21,97	13,72
Юлия	772,60	187,1	16,20	8,66
Калатинский	631,60	148,9	15,35	10,30
Пышминский	634,20	143,4	20,68	14,42
Полевской	702,20	171,8	22,07	12,82

Цифры таблицы 12 показывают, что при условиях опытов водород разлагает, главным образом, FeS и в меньшей степени сульфиды меди, заключающиеся в штейнах. Для выяснения этого было произведено нагревание чистых препаратов FeS и Cu_2S в струе водорода при $820-830^\circ$ и определялось количество отщепившейся при этом серы. Для обоих сульфидов заметное разложение начиналось при 550° , что несколько ниже температуры, указанной Wegscheider'ом¹¹⁾.

При 830° 501,6 мгр. Cu_2S в течение двух часов потеряли 7,8 мгр. S или 7,43% от первоначального содержания серы в Cu_2S (21%). При тех же условиях 502,6 мгр. FeS потеряли 26,6 мгр. серы или 14,36% от содержания ее в FeS ($S = 36,86\%$). Аналогичные данные сообщает Schütz¹²⁾, который нашел, что водород восстанавливает Cu_2S , Ni_2S и FeS при 610° . Так, при пропускании сухого водорода над сульфидами при $600-610^\circ$ в течение 3 часов

из Cu_2S выделялось 0,75% серы

» Ni_2S » 2,64% »

» FeS » 3,46% »

Таким образом, FeS разлагается гораздо энергичнее Cu_2S , что подтверждает высказанное предположение об отношении FeS при восстановлении штейнов в струе водорода.

Из сопоставления результатов определения кислорода в штейнах по способу с CO и методу Намре, приведенному в табл. 13, видно, что последний метод дает для кислорода гораздо более высокие значения, чем способ с CO . Это объясняется невозможностью полного восстановления окислов железа в штейнах посредством CO в условиях опытов.

Таблица 13. Результаты определения кислорода в штейнах помощью окиси углерода и по способу Намре.

ШТЕЙНЫ.	Содержание кислорода в %.		Разница %.
	По способу с CO .	По Намре.	
Калатинский	6,21	7,47	1,25
Карабашский I	4,67	6,52	1,85
„ III	3,29	5,06	1,77
Пышминский	5,04	6,20	1,16
Полевской	2,84	3,15	0,31
Богословский	2,07	2,87	0,80
Улень	1,78	2,84	1,06
Юлия	0,82	2,13	1,31

Если в таблицу анализов исследованных штейнов ввести кислород, то при учете последнего сумма элементов в штейнах составит 99—100%, как это видно из следующей таблицы 14.

Таблица 14. Анализы штейнов.

	Калата.	Карабаш I.	Карабаш III.	Пышминск.	Полевской.	Богословск.	Улень.	Юлья.	12. X. Таналык.	17. X. Таналык.	4. VII. Дзансуль.	11. VII. Дзансуль.
	В п р о ц е н т а х.											
Cu	14,55	27,60	37,10	31,98	42,94	38,57	41,05	44,90	12,25	12,75	38,26	37,76
Fe	53,40	40,15	32,58	38,31	29,49	32,89	30,66	27,67	46,75	48,05	31,57	31,87
S	23,58	24,80	25,00	22,60	24,47	24,74	24,65	24,22	25,67	25,89	25,92	26,06
Pb	—	0,56	0,2	—	—	—	—	—	2,99	3,29	—	—
Zn	—	1,00	0,60	—	—	0,70	—	—	3,45	3,10	—	—
O	7,47	6,52	5,06	6,20	3,15	2,87	2,84	2,13	7,75	7,63	3,50	3,80
Сумма .	99,00	100,63	100,54	99,09	100,05	99,77	99,20	98,92	100,37	100,71	99,25	99,49

Принимая во внимание указанное обстоятельство, а также и достаточно удовлетворительное совпадение результатов определения кислорода в отдельных пробах, мы можем признать, что восстановление штейнов водородом прошло до конца и полученные для кислорода цифры представляют действительное содержание его в штейнах.

В литературе¹³⁾ установилось мнение, что кислород заключается в штейнах исключительно в виде магнетита. Косвенным образом это доказывается наблюдаемой зависимостью между количеством магнетита в штейнах и их уд. весами. Количество FeSO_4 в штейнах тем больше, чем ближе уд. вес штейна к уд. весу магнетита, т. е. 5,17. Для проверки этого положения были определены уд. веса некоторых из исследованных штейнов. Определение производилось в воде помощью пикнометра, объем которого при 15° составлял 50 куб. см. Штейны были тонко измельчены и для получения более точных результатов брались навески в 4—4,5 гр. штейна. После внесения навески в пикнометр, последний на $\frac{2}{3}$ наполнялся прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой и подвергался эвакуированию в вакуумэксикаторе в течение двух часов. При этом при встряхивании эксикатора наблюдалось значительное выделение из штейнов пузырьков воздуха. Когда это явление прекращалось, пикнометр наполнялся водой, выдерживался на весах десять минут и взвешивался. Все уд. веса отнесены к 15° и рассчитаны по известной формуле:

$$D = \frac{C - A}{(B - A) - (E - C) + (B - A)[Q_1 - Q + 3\alpha(t_1 - t)]}, \text{ где}$$

D = уд. вес штейна при 15°

A = вес пикнометра

B = вес пикнометра, наполненного водой при 15°

C = вес пикнометра со штейном

E = вес пикнометра с водой и штейном

Q_1 = уд. вес воды при t -ре опыта

Q = уд. вес воды при 15°

α = коэффициент расширения стекла = 0.000025

t_1 = температура при опыте

t = 15°.

Для каждого штейна производилось 2—3 определения и при разнице, не превышавшей 0,05, брались средние значения.

Результаты определения уд. весов приведены в табл. 15. В ней в первом вертикальном столбце показано содержание меди в штейнах, во втором—кислорода и в третьем— Fe_3O_4 , рассчитанное по кислороду в соответствующих штейнах.

Таблица 15. Удельные веса штейнов.

ШТЕЙНЫ.	Содержание в штейне ‰			Удельн. вес при 15° С.
	Сu.	О.	Fe_3O_4 .	
Калатинский	14,55	7,47	27,03	5,36
Карабагский I	27,60	6,52	23,59	5,13
„ III	37,10	5,06	18,32	5,23
Пышминский	31,98	6,20	22,44	5,25
Полевской	42,94	3,15	11,40	5,23
Богословский	38,57	2,87	10,39	5,23
Улень	41,05	2,84	10,26	5,33
Юлия	44,90	2,13	7,71	5,26

Из данных таблицы мы видим, что между количествами Fe_3O_4 и уд. весами штейнов нет никакой зависимости. Необходимо отметить значительную разницу между определенными выше уд. весами штейнов и таковыми же по указаниям литературы.

Так, по Keller'у ¹⁴⁾ уд. веса штейнов тем больше, чем богаче штейны медью, напр.,

% Сu в штейнах	13,62	43,00	60,22	80,00
Уд. вес штейнов	4,80	5,18	5,42	5,55.

К сожалению, авторы, дающие уд. веса штейнов, не указывают в большинстве случаев, каким методом они пользовались при определениях, к какой т-ре отнесены уд. веса и т. д.

Определения уд. весов штейнов без эвакуирования пикнометра и без введения поправок на т-ру показали, что в таком случае для одного и того же штейна возможна разница в 0,5 и более единиц. Так, напр., для

Калатинского штейна

уд. вес без эвакуирования пикнометра при 20°=4,96 и 4,89
тоже после эвакуирования и при 15°=5,34 и 5,38;

Богословского штейна

уд. вес без эвакуир. пикнометра при 20°=4,76 и 4,74
» » » » 15°=5,20 5,26.

Изложенное выше позволяет сделать пока следующие выводы:

1. кислород является не случайной, а весьма существенной в количественном отношении составною частью штейнов всех типов штейновой плавки
2. между содержанием кислорода в штейнах и их уд. весом нет зависимости.

Перейдем теперь к рассмотрению вопроса о *форме кислородных соединений железа в штейнах*.

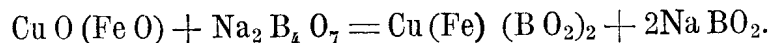
Большинство металлургов считает, что единственным представителем этих соединений в штейнах является магнетит или метаферрит закиси железа $\text{Fe O} \cdot \text{Fe}_2 \text{O}_3$. Имеются и другие мнения. Так, по мнению Borchers'a ¹⁵⁾, основанному на работах Schreyer'a ¹⁶⁾, как при пиритной плавке, так и при бессемеровании штейнов в основных конверторах возможно образование лишь ферритов, состав коих варьирует между мета—и ортоферритом закиси железа, т. е. $\text{Fe O} \cdot \text{Fe}_2 \text{O}_3$ и $2 \text{ Fe O} \cdot \text{Fe}_2 \text{O}_3$. Последнее соединение весьма прочно, легко сплавляется с сульфидами Fe и Cu, не окисляя их. Borchers указывает, что в то время, как $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ является по отношению к сульфидам Fe и Cu сильным окислителем, окислительное действие ферритов прекращается, когда одна молекула $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ соединена с двумя молекулами Fe O.

Для выяснения вопроса о составе окислов железа, растворенных в штейнах, и их идентификации с теми или иными соединениями, указываемыми в литературе, было намечено несколько путей.

Первый путь заключался в отыскании растворителя, помощью которого можно было бы извлечь из штейнов полностью металлическое железо. С этой целью и было произведено восстановление штейнов окисью углерода и извлечение их раствором CuSO_4 до и после восстановления. Но этот путь не дал положительных результатов по следующим причинам:

- 1) восстановление окислов железа в штейнах окисью углерода не удается довести до конца,
- 2) находящаяся в штейнах металлическая медь и образующееся при их восстановлении металлич. железо входят в реакции с сульфидами тех же металлов при т-ре восстановления.

Второй путь—извлечение окислов железа из штейнов при плавке их с бурой. Буря является хорошим растворителем для металлических окислов и легко переводит последние в довольно прочные при высоких тем-рах метабораты. Так, окислы меди и железа дают метабораты по реакции:



Предполагалось, что при плавке штейнов, содержащих окислы железа, с бурой окислы растворяются в буре. Отделив образовавшиеся бораты от штейнов, можно было бы определить в них количество железа, которое было связано в штейнах с кислородом. Так, Guess и Lathe ¹⁷⁾ утверждают, что им удалось после переплавки заводских штейнов под слоем буры получить штейны, которые по содержанию серы и т-ре плавления были весьма сходны с лабораторными штейнами, полученными при сплавлении Fe S и $\text{Cu}_2 \text{S}$. Вот некоторые анализы штейнов до и после переплавки под слоем буры:

	Cu %	S %	Т-ра плавл.
заводский штейн	10,3	24,2	970°
тот же после переплавки под слоем буры .	13,6	29,9	890°
заводский штейн	13,7	26,4	912°
тот же после переплавки под слоем буры .	16,34	31,3	930°.

Опыты плавки штейнов под слоем переплавленной буры не дали положительных результатов. Штейны смешивались с бурой, получалось темное бурое стекло и отделение штейна от буры не удавалось. При плавлении происходило постепенное окисление сульфидов Cu и Fe , и их окислы растворялись в буре. Как показали Луц и Чижиков¹⁸⁾ в своем исследовании «О способе косвенного определения CO_2 в солях путем их сплавления с бурой» — способ с бурой не годен в тех случаях, когда основание, связанное с CO_2 , при плавлении легко переходит в высшие степени окисления, поглощая кислород из воздуха, что имеет место, напр., при FeCO_3 . Следовательно, бура не предотвращает окисления вещества, почему штейны при сплавлении с бурой окисляются. Таким образом, этот способ прямого определения окислов железа в штейнах оказался непригодным.

Была сделана попытка определить состав окислов железа в штейнах путем расчета по элементарному составу штейнов. Этим приемом воспользовался А. Байков¹⁹⁾ для своих расчетов рационального состава заводских штейнов. Приняв, что все металлы, кроме меди, находятся в штейнах в виде своих простейших сульфидов, Байков рассчитал для ряда штейнов их рациональный состав и количество заключающейся в них металлической меди.

Мы можем пренебречь небольшим количеством металлического железа в штейнах и предположить, что в расплавленных штейнах все металлы, не исключая и меди, находятся в форме своих постоянных при высоких t -рах сульфидов, т. е. Cu_2S , FeS , PbS , ZnS и т. д. Это предположение не лишено основания, так как все изменения в штейнах, напр., образование соединений между сульфидами, выделение в них металлической меди происходят лишь при затвердевании штейнов, и металлографическое изучение шлифов фиксирует структуру уже затвердевших штейнов.

Сделав эти допущения, рассчитаем для некоторых из исследованных штейнов их рациональный состав.

Калатинский штейн.

Cu — 14,55%	требуют 3,67 S для образования Cu_2S ,	
S — 23,58 »	} для образования FeS остаются	
Fe — 53,40 »		23,58 — 3,67 = 19,91% S, кои свяжут
O_2 — 7,47 »		34,67% Fe.

Для образования феррита, $(\text{FeO}) \times (\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$, остаются $53,4 - 34,67 = 18,73\%$ Fe и $7,47\%$ O, что дает феррит состава $71,49\%$ Fe и $27,51\%$ O. Так как FeO содержит $22,27\%$ O, а Fe_2O_3 — $30,06\%$ O, то, следовательно, подсчитанный феррит по своему составу лежит между FeO и Fe_2O_3 . Определить количественное отношение $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ в феррите, содержащем $27,51\%$ O, можно из двух следующих уравнений.

Обозначив $\text{FeO} = x$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = y$, имеем

$$1) \frac{\text{O}}{\text{FeO}} \cdot x + \frac{3 \cdot \text{O}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot y = 7,47$$

$$2) \frac{\text{Fe}}{\text{FeO}} \cdot x + \frac{2 \text{ Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot y = 18,73.$$

Решение уравнений дает для $x = \text{FeO} = 5,17$ и $y = \text{Fe}_2\text{O}_3 = 21,05$; процентный состав феррита выразится так: $19,73\%$ FeO и $80,17\%$ Fe_2O_3 , а молекулярный состав $\text{FeO}_{27,45} \text{Fe}_2\text{O}_3_{50,18}$.

Магнетит, Fe_3O_4 ,	содержит 31,03% FeO.
Ортоферрит, $2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	» 47,84 » »
Расчитанный феррит	» 19,73 » »

Следовательно, феррит, находящийся в Калатинском штейне, не относится ни к одному из указанных типов.

Произведенный аналогичным образом расчет для Карабашского I, Пышминского и Полевского штейнов дал следующие результаты:

феррит в Карабашском I штейне должен содержать	38,65%	O
» » Пышминском	»	»
» » Полевском	»	»

Подобные же результаты дает подсчет состава ферритов для других исследованных штейнов, т.-е. получаются ферриты с большим содержанием кислорода, чем наивысший окисел железа, Fe_2O_3 , содержащий 30,06% O. Единственный удовлетворительный результат для Калатинского штейна представляет случайность.

Так как образование и существование в штейнах окислов железа более богатых кислородом, чем Fe_2O_3 , при высоких тем-рах трудно предположить, то мы видим, что путь подсчета формулы ферритов по элементарному составу штейнов не приводит к цели. Это указывает вместе с тем на то, что предположение, легшее в основу расчетов, а именно, что все металлы находятся в расплавленных штейнах в виде своих устойчивых при высоких т-рах простейших сульфидов, не правильно. Возникает предположение, что главные компоненты штейнов, Cu и Fe, могут находиться в штейнах в виде сульфидов, более богатых серой, чем Cu_2S и FeS .

Что касается сульфидов железа, то, как показали Allen и Crenshaw²⁰⁾, сульфиды более богатые серой, чем FeS , при высоких т-рах крайне неустойчивы. Являясь твердыми растворами серы и FeS , эти сульфиды обладают переменным составом, зависящим от т-ры и упругости паров серы, в которых происходит нагревание сульфида. При нагревании в нейтральной атмосфере эти сульфиды, подобно пириту, весьма легко диссоциируют, и конечным продуктом их диссоциации при 1000—1400° является FeS , которое устойчиво до 1300°, как то показал Юшкевич²¹⁾, плавивший синтетическое FeS в атмосфере азота. В виду изложенного возможность существования в расплавленных штейнах сульфидов железа, более богатых серой, чем FeS , может быть исключена.

Второй доминирующий компонент в штейнах, медь, может заключаться в них в виде Cu_2S и, частью, CuS . Это подтверждается исследованием сульфидов меди, произведенным Posnjak'ом, Allen'ом и Merwin'ом²²⁾, доказавшими, что Cu_2S может удерживать и выше т-ры своего плавления значительное количество CuS в твердом растворе. В продуктах, полученных сплавлением меди с серой, всегда имеется некоторый избыток серы, величина которого зависит от т-ры плавления, и даже путем повторной переплавки при 1300° не удается удалить из них избыток серы, т.-е., довести процесс $4\text{CuS} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{S}$ до конца. Так, Cu_2S , полученная Shad и Bornemann'ом²³⁾, сплавлением Cu с S в графитовом тигле, имела состав Cu—78,81% и S—20,95%, т.-е., содержала избыток серы в 1,08% против теории.

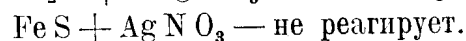
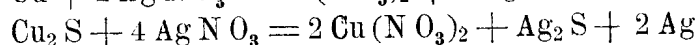
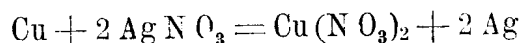
Полученный мною тем-же способом препарат после переплавки при 1200° содержал 78,30% Cu и 21,70% S, т.-е., избыток серы против теории составлял 1,96%. Дважды переплавленный при 1300° препарат имел состав: Cu—78,84% и S—21,16%, т.-е., содержал избыток серы в 1,29%.

Лишь при сплавлении Cu_2S в вакуум-печи удастся получить препарат теоретического состава. Г. Уразов²⁴⁾ на основании изучения диаграммы состояния системы Cu:S пришел к выводу, что Cu_2S способна растворять в жидком состоянии в обычных условиях около 1,12% S, но всестороннее изучение сульфидов меди, произведенное Posnjak'ом и др., привело к установлению факта существования твердых растворов $\text{CuS} + \text{Cu}_2\text{S}$ переменного состава.

Возможность существования CuS наряду с Cu_2S в бедных медью штейнах в свободном виде или в соединении с FeS отмечают также Heun и Bauer²⁵). Кроме того, во всех медных штейнах, как заводских, так и синтетических, полученных сплавлением чистых препаратов Cu_2S с FeS , наблюдается макроскопическое выделение металлической меди. Не останавливаясь на причинах этого явления, укажем, что выделение металлической меди наблюдается лишь в сплавах сульфидов, заключающих наряду с Cu_2S сернистое железо.

Таким образом, в составе затвердевших штейнов мы имеем следующие компоненты: Cu , CuS , Cu_2S , FeS , металлич. Fe и Fe_xO_y , причем сульфиды могут находиться в штейнах как в свободном состоянии, так и в виде химических соединений друг с другом. Количество металлического Fe в штейнах, вообще, весьма мало, как то показало извлечение штейнов раствором CuSO_4 ; если-бы удалось путем рационального анализа штейнов определить количества медных составляющих: Cu , CuS и Cu_2S , то это позволило бы выяснить состав интересующих нас ферритов.

Из исследований, касающихся методов рационального анализа медных штейнов, особого внимания заслуживают работы С. van Besneveld и Е. Leaver'a²⁶), А. Gibb и К. Philp²⁷) и С. Юшкевича²⁸). А. Gibb и К. Philp воспользовались для рационального анализа как лабораторных, так и заводских штейнов раствором AgNO_3 , который реагирует с компонентами штейнов следующим образом:



Если не учитывать ни CuS , ни металлического Fe в штейнах, то раствор AgNO_3 может служить хорошим реактивом для количественного определения Cu и Cu_2S в штейнах и, следовательно, для подсчета их рационального состава. Так как исследование Gibb и Philp'a вошло в специальную литературу по металлургии меди и на него ссылаются многие авторы в своих работах, касающихся строения штейнов, то представлялось важным проверить некоторые наблюдения авторов и применить их метод работы для установления рационального состава ряда лабораторных и заводских штейнов. Авторы не дают достаточных указаний относительно выполнения самого способа, поэтому эти детали пришлось устанавливать путем опытов, к описанию которых и переходим.

Предварительно было установлено действие раствора AgNO_3 на металлическую медь, FeS и Cu_2S ; после этого был исследован способ отделения Ag от Ag_2S и затем приступлено к обработке штейнов. Для опытов применялся нейтральный раствор AgNO_3 , содержащий 32 гр. соли в литре. Содержание серебра в растворах до и после обработки ими соответствующих веществ определялось титрованием по Фольхарду. Исследованные вещества в виде тонких порошков агитировались с раствором AgNO_3 помощью стеклянной мешалки в закрытых бурых реактивных склянках при комнатной т-ре.

1. Действие AgNO_3 на металлич. медь. Медь была приготовлена восстановлением хим. чистой закиси меди водородом. 180 mgr. Cu агитировались с 50 куб. см. AgNO_3 в течение 4 часов и осадили 607 mgr. металлич. серебра; в растворе найдено 179 mgr. Cu . По теории должно было выделиться 610,8 mgr. и перейти в раствор 180 mgr. Cu . Следовательно, практически вся медь перешла в раствор и осадилась почти теоретич. количество серебра.

2. Действие раствора AgNO_3 на FeS . Сернистое железо получено прокаливанием чистого пирита в атмосфере азота при 1000° ; это FeS с AgNO_3 не реагировало.

3. Действие Cu_2S на AgNO_3 . Для опытов послужили три препарата Cu_2S , приготовленные сплавлением Cu с S в графитовых пробирках в криптольной печи.

Препараты имели состав:

		% Cu	% S
1-й препарат		78,84	21,16
2-й »		78,70	21,30
3-й »		78,35	21,65.

Пробы по 0,5 гр. сульфида агитировались со 100 куб. см. раствора AgNO_3 в продолжение 4—30 часов. В растворах, отделенных от осадков, определялись количества Ag и Cu, в осадках—Ag и Ag_2S . Для отделения Ag от Ag_2S , тщательно промытые осадки, вместе с фильтрами, агитировались с 10%-ым раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, который растворяет серебро и не действует на Ag_2S , что было установлено опытами. Так, 436 mgr. порошкового цементного серебра при агитации с 50 куб. см. раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ растворились нацело через 30 минут, и в растворе найдено 436,18 mgr. Ag. При обработке 500 mgr. Ag_2S при тех же условиях в растворе серебра не оказалось. Результаты опытов с Cu_2S приведены в табл. 16.

Таблица 16. Действие раствора AgNO_3 на Cu_2S . Препарат № 1 Cu_2S содержал 78,84% Cu и 21,16% S; навеска 0,5 гр., результаты пересчитаны на 1 гр. Cu_2S .

Опыт №.	Продолжит. обработки час.	В осадке найдено.			Перешло в раствор меди %.	
		Всего Ag mgr.	Метал. Ag mgr.	Ag в виде Ag_2S mgr.	По серебру рассчитано.	По анализу растворов.
1	4	2310	869,40	1440,60	86,32	85,78
2	4	2318	891,0	1427,0	86,62	86,20
3	10	2424,80	1040,0	1384,80	90,62	90,65
4	12	2626,34	1168,0	1458,34	98,13	99,50
5	24	2625,0	1261,0	1364,9	98,10	98,90
Препарат № 3 содержал 78,35% Cu и 21,65% S.					Мгр.	Мгр. %
6	30	2559,20	776,60	1782,60	754	736 93,94
7	30	2559,20	771,70	1787,50	—	— —
8	27.5	2500,60	965,80	1534,80	736,80	740 94,45

По анализу Cu_2S рассчитывалось теоретическое соотношение $\text{Cu}_2\text{S} : \text{CuS}$ в препарате; по количествам Ag и Ag_2S в осадках от обработки Cu_2S раствором AgNO_3 определялись CuS и Cu_2S . В следующем приведены два примера таких расчетов.

Для опыта № 6.

По реакциям: $\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{AgNO}_3 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{Ag}$ и

$\text{CuS} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{S}$

Соединению Cu_2S отвечают $776,6 \times 2 = 1553,2$ mgr. Ag mgr. 457,6 или Cu в виде Cu_2S .

Соединению Cu S отвечают $2559,2 - 1553,2 = 1006,0$ мгр. Ag или 296,4 мгр. Cu в виде Cu S .

По количеству осажденного серебра ($\text{Ag} + \text{Ag}_2\text{S}$) в раствор должно было бы перейти 754,0 мгр. Cu ; анализ раствора дал 736,0 мгр. Cu .

Состав растворившегося сульфида меди:

	%	Теорет. состав.
$\frac{\text{Cu}_2\text{S}}{2\text{Cu}} \cdot 457,6 = 572,9$ мгр. $\text{Cu}_2\text{S} = 56,24 - 88,72\%$		
$\frac{\text{Cu S}}{\text{Cu}} \cdot 296,4 = 445,8$ мгр. $\text{Cu S} = 43,76 - 11,28\%$		
Сумма 1018,7	100,00	100,00

Для опыта № 8.

Соединению Cu_2S отвечают $965,8 \times 2 = 1931,6$ мгр. Ag или 569,1 мгр. Cu в виде Cu_2S , соединению Cu S отвечают $2500,6 - 1931,6 = 569,0$ мгр. Ag или 167,7 мгр. Cu в виде Cu S .

По количеству осажденного серебра в раствор должно было перейти $569,1 + 167,7 = 736,8$ мгр. Cu ; по анализу раствора найдено 740,0 мгр. Cu .

Состав растворившегося сульфида меди:

	%	Теорет. состав.
$\frac{\text{Cu}_2\text{S}}{2\text{Cu}} \cdot 569,1 = 712,6$ мгр. $\text{Cu}_2\text{S} = 73,85 - 88,72\%$		
$\frac{\text{Cu S}}{\text{Cu}} \cdot 167,7 = 252,2$ мгр. $\text{Cu S} = 26,15 - 11,28\%$		
964,8 мгр.	100 —	100 —

Произведенные опыты показали, что лишь в отдельных случаях раствор Ag NO_3 дает более или менее удовлетворительные результаты, и не вся медь извлекается из Cu_2S ; соотношение $\text{Cu}_2\text{S} : \text{Cu S}$ по теории (на основании анализа Cu_2S) совершенно не совпадает с тем, которое получается по осажденным количествам Ag и Ag_2S .

Метод с раствором Ag NO_3 был испытан на следующих материалах: естественном медном колчедане, том же колчедане после переплавки и серии лабораторных и заводских штейнов.

Обработка медного колчедана раствором Ag NO_3 .

Колчедан имел состав:	$\text{Cu} = 32,75\%$
»	$\text{Fe} = 31,29\%$
»	$\text{S} = 34,34\%$
	<u>98,38%</u>

Колчедан был измельчен до сита—150, и несколько проб по 1 гр. агитировались с 50 куб. см. раствора Ag NO_3 . Результаты опытов приведены в табл. 17 (опыты 1--3).

Таблица 17. Действие раствора AgNO_3 на медный колчедан.

Опыт №.	Продолжит. агитации час.	В осадке найдено.			Перешло в раствор меди.		
		Всего Ag мгр.	Металл. Ag мгр.	Ag в виде Ag_2S мгр.	По анализу мгр.	Расчитано по Ag.	В % от Cu в препарате.
1	28	142,90	--	—	31,20	—	9,53
2	28	142,90	—	—	31,20	—	9,53
3	27.5	141,60	28,70	112,90	28,94	41,71	8,84
Переплавленный колчедан.							
4	27	490,80	203,91	286,90	143,47	144,65	40,85
5	27	490,80	203,91	286,90	143,47	144,65	40,85

По опыту № 3.

Действием Cu_2S осаждено $28,7 \times 2 = 57,4$ мгр. Ag, что соответствует 16,91 мгр. Cu в виде Cu_2S ; действием CuS осаждено $141,6 - 57,4 = 84,2$ мгр. Ag, что соответствует 21,81 мгр. Cu в виде CuS, следовательно, всего меди извлечено по Ag—41,71 мгр.; анализ отдельного раствора дал 28,94 мгр. Cu.

Медный колчедан был сплавлен в графитовой пробирке в криптольной печи и измельчен до—150 отверстий. Препарат имел состав:

Cu — 35,13%	} В продукте заметно было выделение металлической меди.
Fe — 33,86%	
S — 28,86%	
98,85%	

2 навески по 1 гр. агитировались со 100 куб. см. раствора AgNO_3 . Результаты опытов приведены в табл. 17, опыты № 4 и 5.

Действием Cu_2S осаждено $203,91 \times 2 = 407,82$ мгр. Ag, что соответствует 120,2 мгр. Cu в виде Cu_2S , действием CuS осаждено $490,8 - 407,82 = 82,98$ мгр. Ag, что соответствует 24,45 мгр. Cu в виде CuS. Следовательно, всего меди извлечено (по Ag) — 144,65 мгр.; анализ раствора дал 143,47 мгр. Cu. Из приведенных опытов мы видим, что раствор AgNO_3 весьма мало действует на естественный медный колчедан, представляющий сульфосоль состава $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$, и энергично разлагает переплавленный колчедан, представляющий сплав $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$. Все же и в этом случае из сплава извлекается лишь 40,85% от содержащейся в нем меди.

Действие раствора AgNO_3 на лабораторные штейны.

Было приготовлено несколько штейнов путем сплавления Cu_2S с чистым пиритом и с FeS, полученным при переплавке пирита в графитовой пробирке.

Штейны из $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}_2$.

Состав штейнов:

1	2	3
Cu — 19,64%	29,00%	38,66%
Fe — 46,51 »	39,39 »	31,10 »
S — 33,85 »	31,61 »	30,24 »
100%	100%	100%

Штейны из $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$.

Состав штейнов:

	4	5	6
Cu —	20,70%	20,25%	30,24%
Fe —	47,94 »	47,25 »	39,27 »
S —	31,36 »	32,50 »	30,49 »
	100%	100%	100%

Характеристика штейнов.

В штейнах из $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}_2$ не было заметно выделения металлической меди; штейны были очень хрупки и легко измельчались в порошок темно-зеленого цвета. В штейнах из $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$ наблюдалось обильное выделение металлич. меди, как на поверхности, так и по всему излому штейнов. Штейны были весьма тверды, вязки, немного ковки и трудно измельчались. Цвет порошка штейна был темно-бронзовый с красным оттенком.

Штейны из $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}_2$ при нагревании с насыщенным раствором KClO_3 в HNO_3 (1,4) выделяли элементарную серу; штейны из Cu_2S и FeS растворялись при этой операции нацело. Все штейны были измельчены до 150 отверстий. Навески по 1 гр. штейна агитировались в бурых реактивных склянках со 100 куб. см. раствора AgNO_3 в течение определенного времени. В растворах определялись количества Ag и Cu, в осадках — Ag и Ag_2S . Результаты опытов приведены в табл. 18.

Таблица 18. Действие раствора AgNO_3 на лабораторные штейны.

Штейн №	Cu %	Продолжитель- ность обработ- ки час.	В осадке найдено.			Перешло в раствор меди.		
			Всего Ag мгр.	Металл. Ag мгр.	Серебра в виде Ag_2S мгр.	Расчитано по серебру мгр.	По раство- рам мгр.	В % от Cu в штейне.

Штейны из $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}_2$

1	19,64	7	212,44	115,26	97,18	62,58	60,8	30,96
2	29,00	7	463,30	214,70	248,60	136,52	135,6	46,76
3	38,66	27	750,60	228,60	522,00	221,15	218,3	56,46
	38,66	27	750,60	228,60	522,00	221,15	218,3	

Штейны из $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$

4	20,70	28	646,80	255,90	390,90	190,58	188,04	92,08
	20,70	28	646,80	255,90	390,90	190,58	188,04	92,08
5	20,25	7	805,50	223,60	581,90	237,40	172,40	85,14
6	30,24	7	829,40	370,10	459,30	244,40	244,40	80,82

В штейне № 1 из $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}_2$ металлич. меди не было и вся она могла находиться в виде Cu_2S и Cu_2S . При этом предположении 60,8 мгр. Cu,

извлеченной из штейна № 1 осадил бы по реакции: $\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{AgNO}_3 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag} + \text{Ag}_2\text{S} - 206,4$ mgr. Ag; опыт дал 212,44 mgr. Ag. Для штейна № 2 при том же предположении 135,6 mgr. Cu в виде Cu_2S осадил бы 460,2 mgr. Ag; получено 463,3 mgr. Ag. Результаты обработки штейнов № 1 и 2 показывают, что в извлеченной части штейна № 1 вся Cu заключается в виде Cu_2S , в извлеченной части штейна № 2 количество CuS эквивалентно $463,3 - 2 \times 214,7 = 33,9$ mgr. Ag и составляет 9,99 mgr. Cu в виде CuS. Дополнительно метод с раствором AgNO_3 был применен к нескольким лабораторным штейнам из $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$, содержащим по анализу 20.23, 29.78 и 39.16% Cu. Для предотвращения выделения металлической меди при охлаждении штейнов некоторые из них были закалены ниже и выше т-ры плавления. При этом в штейнах все же заметно было незначительное выделение металлич. меди. Агитация штейнов с раствором AgNO_3 велась и при 50—60°, но и это не улучшило результатов. Все полученные результаты приведены в таблице 19.

Таблица 19. Действие раствора AgNO_3 на лабораторные штейны.

Штейн №	Меди в 1 гр. штейна на mgr.	В осадке найдено.			Перешло в раствор меди.		ПРИМЕЧАНИЕ.
		Всего Ag. mgr.	Металлич. Ag. mgr.	Серебра в виде Ag_2S mgr.	mgr.	% от Cu в штейне.	
1	931,60	1232,90	375,10	857,80	364,90	93,18	Агитация 5 час. 15° С
2	391,60	1219,40	358,40	861,00	361,00	92,18	„ 50° С
3	390,20	1176,10	307,10	869,00	343,50	88,03	Закален при 1000° С
4	297,80	813,60	320,00	493,60	251,60	84,49	Агитация 5 час. 15° С
5	303,60	927,70	297,90	629,80	264,50	87,12	Закален при 600° С
6	202,30	119,90	Не определ.		167,00	82,55	Агитация 4 часа.
7	202,30	119,90	Не определ.		163,20	86,67	„

Из данных табл. 19 мы видим, что, во 1-х, раствор AgNO_3 не извлекает из лабораторных штейнов всей меди, а лишь часть ее; количество не прореагировавшей меди увеличивается с увеличением % Fe в штейнах. Это показывает, что часть сульфидов меди в штейнах связана с FeS в виде прочных сплавов или химических соединений, не поддающихся действию раствора AgNO_3 ; во 2-х, из соотношения Ag к Ag_2S в осадках от обработки штейнов AgNO_3 видно, что почти во всех штейнах заключается большое или меньшее количество свободной CuS; точно определить последнее не представляется возможным, так как в осаждении металлич. серебра из AgNO_3 , кроме Cu_2S , участвует также металлическая медь, находящаяся в штейнах, а количество ее пока нельзя определить.

Для установления пригодности раствора AgNO_3 для рационального анализа штейнов реактив был испытан на нескольких заводских штейнах. Опыты велись так же, как в случае лабораторных штейнов, и дали результаты, помещенные в таблице 20.

Таблица 20. Действие раствора AgNO_3 на заводские штейны.

ШТЕЙН.	% Cu	Продолжи- тельность агитации час.	В осадке найдено.			Перешло в раствор меди.	
			Всего Ag мгр.	Метал. Ag мгр.	Ag в виде Ag_2S мгр.	мгр.	% от меди в штейне.
Пышминск. 10 ч. веч.	38,50	7	1053,16	313,58	739,58	309,20	80,31
Калатинский	14,55	32	490,42	227,36	263,06	138,40	95,12
Улень	41,05	32	1301,76	522,63	779,13	378,8	92,28

Как и при исследовании лабораторных штейнов, увеличением продолжительности обработки заводских штейнов даже до 32 часов не достигается извлечения из них всей меди. Опыты доказывают существование во всех этих штейнах, на ряду с Cu_2S , и CuS , каковая дает избыток Ag_2S в осадке $\text{Ag} + \text{Ag}_2\text{S}$. Следовательно, во всех исследованных штейнах часть сульфидов меди находится с FeS в связанном состоянии, и эта часть не поддается действию AgNO_3 . Здесь наблюдается общее правило, согласно которого реактив, пригодный в качестве растворителя для данного металла и его простейших, но свободных соединений, теряет свое свойство, если металл и его соединения входят в состав более сложных образований. Так, раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ легко растворяет металлическую медь, ее окислы и сульфиды; тот же реактив не растворяет Cu_2S , CuO и Cu_2O , если последние входят в состав сульфосолей (напр., медного колчедана, борнита) или ферритов окиси и закиси меди²⁹⁾. Разбавленная H_2SO_4 — прекрасный растворитель, нашедший широкое применение для извлечения окиси меди и цинка из окисленных или обожженных руд; но разбавленная H_2SO_4 не извлекает CuO и ZnO из соответствующих ферритов. Отношение исследованных штейнов к раствору AgNO_3 служит иллюстрацией того же общего правила.

В медном колчедане медь входит в состав сульфосоли $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$. При обработке колчедана раствором AgNO_3 медь теоретически не должна была бы переходить в раствор, на опыте получилось все же некоторое, хотя и весьма малое извлечение. Так, после агитации 1 гр. колчедана в течение 7 часов с раствором AgNO_3 в раствор перешло всего 23 мгр. Cu или 70,2% от содержания ее в колчедане и осаждено 106,22 мгр. Ag вместо 78,07 мгр., что соответствует 23 мгр. меди. Это может быть объяснено присутствием в естественном колчедане Cu_2S или CuS .

Оставалось выяснить еще один вопрос, а, именно, пригодность раствора AgNO_3 для рационального анализа сплавов, в которых Cu_2S не образует ни химич. соединений, ни твердых растворов с другими компонентами сплавов. Такой системой являются сплавы $\text{Cu}_2\text{S}:\text{PbS}$. По Фридриху³⁰⁾ оба эти сульфида дают лишь простую эвтектику, состоящую из 51% Cu_2S и 49% PbS . Для опытов были приготовлены два сплава, один до, другой надэвтектический путем сплавления препаратов $\text{Cu}_2\text{S}:\text{PbS}$ в угольной пробирке. Анализ полученных сплавов дал результаты:

	Pb	Cu	S
доэвтектический сплав %	50,67	32	17,33
надэвтектич. » »	33,87	47,55	18,58.

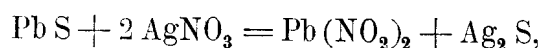
Выделения металлич. меди в сплавах не было. Обработка тонко измельченных сплавов раствором AgNO_3 в течение 14 часов дала результаты, приведенные в таблице 21.

Таблица 21. Действие раствора AgNO_3 на сплавы $\text{Cu}_2\text{S}:\text{PbS}$.

Состав сплава.	Содержание в 1000 mgr.		В осадке найдено.			Извлечено Cu.		Извлечено Pb.	
	Cu mgr.	Pb mgr.	Всего Ag mgr.	Метал. Ag mgr.	Ag в виде Ag_2S mgr.	Mgr.	%.	Mgr.	%.
40 $\text{Cu}_2\text{S} : 60 \text{ PbS}$	320,0	506,70	1066	359,40	706,60	292,80	91,50	69,32	13,70
60 $\text{Cu}_2\text{S} : 40 \text{ PbS}$	475,50	338,70	1521	539,80	981,20	439,60	92,45	12,60	3,72
100 PbS (700 mgr.).	—	606,06	102,06	—	102,06	—	—	93	15,70

Так как в отдельных растворах оказался свинец, то был поставлен опыт обработки 700 mgr. чистого PbS раствором AgNO_3 при тех же условиях. Результаты этого опыта внесены в таблицу 21.

Если бы осаждение Ag шло по реакции:



то 93 mgr. Pb , перешедшие в раствор, осадил бы 97,02 mgr. в виде Ag_2S ; опыт дал 102,06 mgr. Ag ; столь небольшая разница говорит в пользу того, что реакция между PbS и раствором AgNO_3 протекает по указанной выше схеме. Сравним количество Ag , которое по известным реакциям должно было выделиться из AgNO_3 при обработке исследованных сплавов, с полученным при опытах.

Для сплава 40 $\text{Cu}_2\text{S} : 60 \text{ PbS}$:

69,32 mgr. Pb должны осадить	72,32 mgr. Ag
292,8 » Cu »	993,8 » »
всего	1066,12 mgr.

Получено при опыте 1066,00 »

Для сплава 60 $\text{Cu}_2\text{S} : 50 \text{ PbS}$:

12,6 mgr. Pb должны осадить	13,14 mgr. Ag
439,6 » Cu »	1492,00 » »
всего	1505,14 » »

Получено при опыте 1521,00 » »

Следовательно, в сплавах мы имели дело со свободными компонентами Cu_2S и PbS . Произведенные опыты показывают, что даже из таких сплавов раствор AgNO_3 не извлекает всей меди и мало понятным представляется почти полное отсутствие меди в осадках серебра ($\text{Ag} + \text{Ag}_2\text{S}$), полученных Gibb и Philp'ом при их исследовании. Авторы обработали 11 штейнов, содержащих от 49,7 до 80,1% Cu раствором AgNO_3 , и лишь в осадках от штейнов с 72,1% Cu и выше нашли всего 1,6 до 4,67 mgr. Cu , тогда как при опытах с лабораторными и заводскими штейнами нам удавалось извлечь не более 85—98% Cu , заключавшейся в штейнах. Опыты применения раствора AgNO_3 для рационального анализа штейнов приводят к следующим выводам.

1. Раствор AgNO_3 легко реагирует с отдельными свободными сульфидами меди и металлической медью.

2. В сплавах $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CuS}$ помощью этого реактива удается установить количества обоих компонентов лишь весьма приближенно.

3. Из более сложных сплавов, напр., штейнов раствор AgNO_3 извлекает лишь часть меди, независимо от продолжительности обработки этих штейнов. Извлечение меди тем меньше, чем больше в штейнах железа.

4. В медных штейнах, наряду с Cu_2S и CuS , заключается большее или меньшее количество металлич. меди, которая также осаждает Ag и количество которой пока нельзя определить.

В виду всех этих обстоятельств раствор AgNO_3 не может служить реактивом для рационального анализа штейнов медной плавки.

Единственным ценным результатом, который дало применение этого реактива, является установление наличия в штейнах, как лабораторных, так и заводских, значительного количества CuS наряду с Cu_2S .

Цианистый калий, как реактив для рационального анализа штейнов.

Рациональным анализом чистых сплавов $\text{Cu}_2\text{S}:\text{FeS}$ занимался С. Юшкевич³¹⁾. В качестве реактива для анализа он пользовался 7%-м раствором KCN , который легко растворяет Cu и Cu_2S и не действует вовсе на FeS . Анализируя растворы, полученные от обработки сплавов $\text{Cu}_2\text{S}:\text{FeS}$ раствором KCN , Юшкевич пришел к следующему выводу. При нагревании порошковатых смесей $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$, $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}$ и $\text{Cu} + \text{FeS}$ уже при t -ре 200—400° образуется соединение $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$, растворимое в KCN . Существование в штейнах того же соединения подтверждают Bornemann и Schreyer³²⁾ на основании изучения диаграммы состояния сплавов $\text{Cu}_2\text{S}:\text{FeS}$.

Поэтому было решено воспользоваться методом рационального анализа штейнов, разработанным С. Юшкевичем.

В виду легкой растворимости Cu и Cu_2S в KCN надо было ожидать, что в остатке от обработки штейнов этим реактивом будут находиться нерастворимые соединения, заключающиеся в штейнах, а именно FeS и окислы железа. По содержанию S и Fe в остатке можно было бы, следовательно, определить формулу кислородных соединений железа. Но опыты с раствором AgNO_3 заставили проверить пригодность KCN , как реактива для исследования сплавов $\text{Cu}_2\text{S}:\text{FeS}$.

Сначала было исследовано действие KCN на отдельные компоненты штейнов в свободном состоянии, затем на сплавы $\text{Cu}_2\text{S}:\text{FeS}$, наконец, на заводские штейны.

Действие 7%-го раствора KCN на металлическую медь, сульфиды меди и железа и окислы железа.

Навески указанных веществ обрабатывались раствором KCN в атмосфере водорода в течение 20—24 часов. После этого раствор отфильтровывался от нерастворимого остатка в атмосфере водорода и в отдельных порциях раствора определялось количество Cu , Fe и S . Для этого определенная часть раствора выпаривалась с HNO_3 , затем H_2SO_4 до белых паров SO_3 для разрушения комплекса и перевода Cu и Fe в их сульфаты, в которых обычными способами определялись Cu и Fe . К 50 кб. см. фильтрата, предназначенного для определения серы, прибавлялось 25 кб. см. 5%-го раствора $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и несколько кб. см. уксуснокислого аммония; смесь нагревалась до кипения; выпавшая HgS отфильтровывалась через тигель Goosch'a, промывалась горячей водой, высушивалась при 110° и взвешивалась. Таким образом, по весу HgS определялось количество серы, перешедшей в раствор из определенной части вещества.

Чистая медь была получена восстановлением Cu_2O водородом; Cu_2S имела состав: 79,7% Cu и 20,3% S; из сульфидов железа были испытаны пирит, пирротин, FeS и медный колчедан, из окислов железа—окись, природный магнетит и закись железа. Состав этих веществ приведен ниже.

Пирит был прокипячен в 20%-й HCl , из природного пирротина отобраны наиболее чистые кристаллы и промыты водой, подкисленной H_2SO_4 до исчезновения реакции на Fe, сернистое железо было получено сплавлением пирита в угольной пробирке. Все сульфиды были измельчены до 60 отверстий.

Состав веществ.

	%	Fe	S	Cu
Пирротин	59,74	38,47	—	—
Пирит	46,46	53,20	—	—
FeS	63,08	36,86	—	—
Медный колчедан	31,29	34,34	32,75	—
Окись железа	69,94 =	100%	Fe_2O_3	
Магнетит	69,46	и O =	26,53	
FeO «Kahlbaum»	34,15%	Fe_2O_3 +	65,85% FeO .	

Навески по 1,25 гр. указанных выше сульфидов обрабатывались 125 куб. см. 6%-го раствора KCN в течение 24 часов; для окислов железа продолжительность обработки составляла 6 час. Пробы периодически взбалтывались; в 100 куб. см. раствора определялись Fe и Cu, в 50 куб. см. раствора от параллельной пробы—сера.

В растворах от пирита и FeS не оказалось ни Fe, ни S; в растворе от пирротина серы не было, но Fe найдено 2,52 mgr.; в виду отсутствия в растворе сульфидной серы надо принять, что перешедшее в раствор железо находилось в пирротине в виде сульфата, который не удалось предварительно отмыть. Эти опыты показывают, что 6%-ый раствор KCN не действует на сульфиды железа от FeS_2 до FeS включительно, т. е., содержащие от 53,20% до 36,46% S.

Медный колчедан есть сульфосоль $\text{Cu}_2\text{S}:\text{Fe}_2\text{S}_3$; так как Fe_2S_3 по содержанию серы лежит между исследованными сульфидами железа, то можно определенно сказать, что раствор KCN не будет действовать и на сульфид состава Fe_2S_3 в свободном состоянии.

В растворах, полученных от обработки окислов железа (Fe_3O_4 , FeO и Fe_2O_3) железа не оказалось.

Действие 6%-го раствора KCN на Cu и Cu_2S .

Из 625 mgr. металлической меди в течение 24 часов перешло в раствор 535,5 mgr. или 85,68% от взятой меди. В последующем для штейнов брались навески в 1,25 гр. Если предположить, что вся медь в них находится в металлическом виде, то она должна была бы, согласно опыта, в течение 24 часовой обработки нацело раствориться.

1,25 гр. Cu_2S нацело растворились в KCN в течение 2 часов. В 50 куб. см. раствора, соответствовавшем 500 mgr. Cu_2S , найдено 398 mgr. Cu и 99,25 mgr. S, вместо 398,5 mgr. Cu и 101,5 mgr. S, согласно анализа Cu_2S .

Действие 6%-го раствора KCN на природный медный колчедан.

Отобранные чистые кристаллы медного колчедана были измельчены, тщательно промыты слабой H_2SO_4 и водой, затем спиртом и эфиром. Были поставлены три опыта; для каждого опыта бралось 1,25 гр. колчедана, 125 куб. см. раствора KCN и обработка длилась 24 часа.

Результаты этих опытов приведены ниже.

Из 1000 mgr. колчедана перешло в раствор:

	Опыт I.	Опыт II.	Опыт III.
Cu	14,8 mgr.	12,8 mgr.	14,4 mgr.
Fe	5,59 »	5,04 »	4,76 »
S	4,25 »	2,87 »	4,20 »

Следовательно, растворилось всего от 1 до 1,5% Fe, заключавшегося в 1 гр. колчедана; отношение Cu:S в растворе весьма близко к таковому в соединении Cu_2S ; так, напр:

14,8 mgr. Cu в виде Cu_2S требуют	3,70 mgr. S; найдено	4,25 mgr. S
12,8 » » » » »	3,2 » » »	2,87 » »
14,4 » » » » »	3,6 » » »	4,2 » »

В среднем 14 mgr. Cu в виде Cu_2S требуют 3,5 mgr. серы, найдено в растворе 3,8 mgr. S

Так как вся сера в растворе оказалась связанной с Cu, то растворившееся железо надо отнести на счет сульфатов Fe, находившихся в измельченном колчедане, кои не удалось отмыть. Весьма малое извлечение меди из колчедана следует отнести не к меди, входящей в состав самого колчедана, а вероятнее всего к примеси медного блеска в колчедане, так как оба минерала весьма часто спутствуют друг другу в месторождениях медного колчедана. Опыты говорят в пользу того, что раствор KCN не действует на медный колчедан в нейтральной атмосфере и если, как то принимают некоторые авторы³³), изучавшие строение штейнов, в последних при охлаждении имеет место образование медного колчедана, то следует ожидать, что раствор KCN не извлечет из сплавов $\text{Cu}_2\text{S}:\text{FeS}$ той части меди, которая входит в состав медного колчедана.

Действие 6% раствора KCN на лабораторные штейны, полученные сплавлением Cu_2S с FeS в угольных пробирках.

Состав штейна Cu — 20,25%, Fe — 47,25% и S — 32,05%. 1,25 гр. измельченного штейна обрабатывались 125 куб. см. раствора KCN в продолжение 24 часов. В 50 куб. см. фильтрата = 0,5 гр. штейна определены Fe и Cu, в других 50 куб. см. — сера.

Результаты приведены ниже.

В 1000 mgr. штейна mgr.	Перешло в раствор. mgr.	В остатке. mgr.	Извлечено. %
Cu . . . 202,5	185,2	17,3	91,46
Fe . . . 472,5	35,3	437,2	
S . . . 320,5	59,2	261,3	

После обработки в течение 48 часов.

	mgr.	mgr.	mgr.	%
Cu	202,5	187,2	15,3	92,44
Fe	472,5	43,4	429,1	
S	320,5	62,5	258,0	

Так как FeS в KCN не растворяется, то переход Fe в раствор может быть объяснен тем, что при сплавлении Cu_2S с FeS образуется некоторое соединение, растворимое в KCN. С. Юшкевич принимает, что это соединение отвечает типу $(\text{Cu}_2\text{S})_m.(\text{FeS})_n$. Так как при его опытах в растворившейся

части сплава отношение серы, связанной с медью, к сере, связанной с железом, было близко к двум, то Юшкевич заключает, что это соединение имеет состав $(\text{Cu}_2\text{S})_2 \cdot \text{FeS}$. Этот вывод Юшкевича тем более вероятен, что Bornemann и Schreyer на основании термического анализа системы $\text{Cu}_2\text{S} : \text{FeS}$ также установили, что единственным устойчивым соединением в штейнах при обыкновенной тем-ре является $(\text{Cu}_2\text{S})_2 \cdot \text{FeS}$. Подсчет состава растворившейся в KCN части штейна для опыта I (24 часа обработки): 35,3 mgr. Fe связывают 20,3 mgr. S; для Cu остаются 38,9 mgr. S; отношение $\frac{S_{\text{Cu}}}{S_{\text{Fe}}} = \frac{38,9}{20,3} = 1,91$; для опыта II (48 час. обработки) аналогичный расчет дает для $S_{\text{Cu}} : S_{\text{Fe}} = 1,51$.

Был поставлен опыт с лабораторным штейном состава: Cu — 30,24%, Fe — 39,27% и S — 30,49%. Продолжительность обработки раствором KCN составляла 6 часов. Были получены следующие результаты:

В 1000 mgr. штейна.	Перешло в раствор.	В остатке.	% извлечения.
mgr.	mgr.	mgr.	
Cu . . . 302,4	275,6	26,8	91,14.
Fe . . . 392,7	55,2	337,5	
S . . . 304,9	92,5	212,4	

Для этого опыта $S_{\text{Cu}} : S_{\text{Fe}} = 1,91$.

Произведенные опыты показывают, что величина отношения $S_{\text{Cu}} : S_{\text{Fe}}$ изменяется в зависимости от продолжительности действия раствора KCN на штейн и лишь случайно может оказаться равный 2. С другой стороны, нет достаточных оснований для утверждения, что в раствор KCN переходит соединение именно типа $(\text{Cu}_2\text{S})_m (\text{FeS})_n$, а не типа $(\text{CuS})_m (\text{FeS})_n$. В своих подсчетах состава растворившегося соединения на основании лишь того, что $S_{\text{Cu}} : S_{\text{Fe}} = 2$ Юшкевич мог с одинаковым правом остановиться на соединении $2\text{CuS} \cdot \text{FeS}$, где отношение $S_{\text{Cu}} : S_{\text{Fe}}$ также равно 2. Обработка штейнов раствором AgNO_3 показала, что в штейнах при обыкновенной тем-ре заключаются как Cu_2S , так и CuS .

Сделав допущение относительно состава растворившегося соединения, Юшкевич подсчитывает количество металлической меди в штейнах. Но и здесь могут получиться различные цифры в зависимости от того, какой сульфид меди принять в растворе, Cu_2S или CuS , так как количество металлической меди рассчитывается по разности между общим содержанием Cu в штейне и медью, связанной в виде сульфида.

Если мы подсчитаем для трех приведенных выше опытов состав нерастворившейся части и примем, что в ней железо связано с серой в виде FeS , а остаток серы связан с медью, то получим следующие результаты.

Для опыта I: 437,2 mgr. Fe требуют 250,8 mgr. S для образования FeS , остаются 10,5 mgr. S и 17,3 mgr. Cu.

Для опыта II: 429,1 mgr. Fe требуют 246,4 mgr. S для образования FeS , остаются 11,6 mgr. S и 15,3 mgr. Cu.

Для опыта III: 337,5 mgr. Fe требуют 193,8 mgr. S для образования FeS , остаются 18,6 mgr. S и 26,8 mgr. Cu.

По отношению отдельных свободных компонентов штейна, а, именно Cu, CuS , Cu_2S и FeS к раствору KCN мы можем принять, что в остатке от обработки штейнов раствором KCN имеются Cu, Fe и S в комбинациях, не поддающихся действию KCN, каковыми являются FeS и медный колчедан. Подсчитаем на основании этого рациональный состав остатков от опытов I, II и III.

Количество медного колчедана определяем по меди.

Теоретический состав колчедана: Cu—34,62%, Fe—30,44% и S—34,94%.

Опыт I. Для остатка состава Cu—17,3 mgr., Fe—437,2 mgr. и S—261,3 mgr.

34,62 Cu требуют 34,94 S для образования Cu Fe S_2

17,3 » » x

x = 17,47 mgr. S;

34,62 Cu — 30,44 Fe } y = 15,22 Fe.
17,3 » y

За вычетом Cu, Fe, S, входящих в состав медного колчедана, из соответствующих количеств этих элементов в остатке получаем:

	Остаток mgr.	Cu Fe S ₂ mgr.	Fe _x S _y mgr.
Cu	17,3	17,3	—
Fe	437,2	15,22	422,0
S	261,3	17,47	243,83.

Для образования Fe S—422 mgr. Fe требуют 242,1 mgr. S, имеется 243,83. Следовательно, остаток от обработки штейна действительно состоит из Cu Fe S_2 и Fe S.

Аналогичным образом подсчитываем рациональный состав остатков от опытов II и III.

Остаток от опыта II.

	Остаток mgr.	Cu Fe S ₂ mgr.	Fe _x S _y mgr.
Cu	15,3	15,3	—
Fe	429,1	13,15	415,95
S	258,0	15,44	242,56.

Для образования Fe S 415,95 mgr. Fe требуют 238,7 mgr. S; имеется 242,56 mgr. S.

Для опыта № 3.

	Остаток mgr.	Cu Fe S ₂ mgr.	Fe _x S _y mgr.
Cu	26,8	26,8	—
Fe	337,5	23,6	313,9
S	212,4	27,05	185,35.

313,9 mgr. Fe для образования Fe S требуют 180,1 mgr. S, в остатке имеется 185,35 mgr. S.

Расчеты, произведенные для трех опытов, дают, в общем, согласные результаты, показывающие, что остатки от обработки штейнов раствором KCN состоят из Cu Fe S_2 и Fe S, как не реагирующих с KCN. В виду этого были произведены опыты обработки заводских штейнов раствором KCN, давшие следующие результаты.

Штейны шахтной плавки.

Пышминский штейн 10 ч. вечера. Продолжительность обработки 24 часа; 1,25 гр. штейна + 125 куб. см. 6%-го раствора KCN.

	В 1000 mgr. штейна.	Перешло в раствор.	Остаток.	П о р а с ч е т у	
	mgr.	mgr.	mgr.	Cu Fe S ₂ mgr.	Fe, S, O. mgr.
Cu	385,0	337,6	47,4	47,4	—
Fe	331,0	89,5	241,5	41,68	199,8
S	236,8	115,2	121,6	47,84	73,76
O	40,2	—	40,2	—	40,2.

В остатке заключаются FeS и Fe_xO_y .

FeS рассчитываем по количеству серы в остатке:

73,76 S связывают 128,6 Fe, остаются 71,2 mgr. Fe и 40,2 mgr. O, что дает феррит с 36,09% O, т. е., более богатый кислородом, чем Fe_2O_3 (31,0% O). Вторая проба дала те же результаты.

Богословский штейн. Условия обработки те же.

	В 1000 mgr. штейна.	Перешло в раствор.	Остаток.	По расчету	
				Cu Fe S ₂	Fe, S, O
	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.
Cu . . .	385,7	347,6	38,1	38,1	—
Fe . . .	328,9	113,1	215,8	33,5	182,3
S . . .	247,4	117,1	130,3	38,45	88,42
Zn . . .	7,0	—	7,0	—	—
O . . .	28,7	—	28,7	—	28,7.

Из общего количества S в остатке вычитаем серу, связанную с 7 mgr. цинка, т. е., 3,43 mgr. S; остается 88,42 mgr. S, кои связывают 154,7 mgr. Fe в виде FeS . Состав феррита 28,6 Fe + 28,70 O; следовательно, феррит содержит 50% O.

Калатинский штейн. Условия обработки те же.

	В 1000 mgr. штейна.	Перешло в раствор.	Остаток.	По расчету.	
				Cu Fe S ₂	Fe, S, O.
	mgr.	mgr.	mgr.		
Cu . . .	145,5	134,8	10,7	10,7	—
Fe . . .	534,0	38,6	495,4	9,41	485,99
S . . .	235,8	44,3	191,5	10,8	180,7
O . . .	74,7	—	74,7	—	74,7.

180,7 mgr. S в остатке требуют 314,9 mgr. Fe для образования FeS ; состав феррита 171,09 mgr. Fe и 74,7 mgr. O; следовательно, феррит содержит 30,39% O. Те же результаты были получены для второй пробы.

Штейн Уленьского завода. Условия обработки те же.

	В 1000 mgr. штейна.	Перешло в раствор.	Остаток.	По расчету.	
				Cu Fe S ₂	Fe, S, O.
	mgr.	mgr.	mgr.		
Cu . . .	410,5	379,6	30,9	30,9	—
Fe . . .	306,6	105,0	201,6	27,17	174,4
S . . .	246,5	120,5	117,0	31,19	85,8
O . . .	28,4	—	28,4	—	28,4.

85,8 mgr. S в остатке связывают 149,5 mgr. Fe(FeS); состав феррита: 24,9 mgr. Fe и 28,4 mgr. O; следовательно, феррит содержит более 50% O.

Штейны отражательной плавки.

Дзэнсумский штейн. Условия обработки те же.

	В 1000 mgr. штейна.	Перешло в раствор.	Остаток.	По расчету.	
				Cu Fe S ₂	Fe, S, O.
	mgr.	mgr.	mgr.		
Cu . . .	377,6	282,0	95,6	95,6	—
Fe . . .	318,7	78,4	240,3	84,06	156,24
S . . .	260,6	95,5	165,1	96,5	68,60
O . . .	38,0	—	38,0	—	38,0.

68,6 mgr. S в остатке связывают 119,6 mgr. Fe; состав феррита: 156,24 — 119,6 = 36,64 mgr. Fe и 38,0 mgr. O; феррит содержит около 51% O.

Штейн Таналыкского завода № 12.

В 1000 mgr. штейна.	Перешло в раствор.	Остаток.	По расчету.	
mgr.	mgr.	mgr.	Cu Fe S ₂	Fe, S, O.
Cu . . . 122,5	88,8	33,7	33,7	—
Fe . . . 482,5	30,8	451,7	29,63	422,07
S . . . 256,7	30,07	226,63	34,01	171,06
Pb . . . 30,0	—	30,0	—	—
Zn . . . 34,5	—	34,5	—	—
O . . . 77,5	—	77,5	—	77,5.

Pb и Zn требуют для образования PbS и ZnS в сумме 21,56 mgr. S; для образования FeS остаются 226,63 — (34,01 + 21,56) = 171,06 mgr., S, кои связывают 298,2 mgr. Fe; состав феррита: 123,87 mgr. Fe + 77,5 mgr. O, что дает феррит с 38,5%.

Таким образом, подсчет состава ферритов в остатках от обработки штейнов раствором KCN приводит к ферритам, содержащим больше кислорода, чем его заключается в окиси железа; окислов железа, более богатых кислородом, чем Fe₂O₃, мы не знаем, и произведенные расчеты заставляют предполагать, что в штейнах при охлаждении образуются сульфиды железа, более богатые серой, чем FeS. Подобное предположение высказывалось неоднократно и в литературе. Каков состав и количество этих сульфидов в штейнах, остается задачей неразрешенной, ибо реактива для идентификации и разделения сульфидов железа в их сплавах пока не найдено.

Причиной образования подобных сульфидов железа может быть, например, реакция: $2 \text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{FeS} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3 + 2 \text{Cu}$. Эта реакция ведет к образованию в штейнах при их охлаждении устойчивого соединения—медного колчедана и выделению при этом металлической меди. Изучая микроструктуру сплавов Cu₂S:FeS, Байков и Трутнев пришли к выводу, что наблюдаемые в затвердевших штейнах латунножелтые выделения по своему цвету и твердости отвечают медному колчедану, и в сплавах, содержащих 40% Cu₂S и 60% FeS, т. е., близких по составу к медному колчедану, количество латунножелтой массы достигает максимума. По мнению указанных авторов процесс образования медного колчедана в штейнах может быть выражен реакцией: $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{CuS} \cdot \text{FeS} + \text{Cu}$.

Образование медного колчедана при замерзании расплавленных штейнов подтверждается, между прочим, следующим наблюдением из практики плавки обожженных руд в отражательных печах. В Анаконде в выломках пода долго работавших отражательных печей найдены большие скопления медного колчедана вторичного происхождения, т. е., выделившегося из штейна, проникшего в трещины пода и там застывшего.

Рациональный анализ помощью раствора KCN дал бы возможность подсчитать состав ферритов в штейнах в том случае, если бы этим раствором удалось извлечь из штейнов всю Cu, как металлическую, так и связанную в виде Cu₂S и CuS, и если бы возможно было установить формулу сульфида железа, находящегося в остатках. Но в нерастворимых остатках заключается от 10 до 25% от Cu, бывшей в штейне. При предположении, что вся медь в остатках находится в виде CuFeS₂, а весь кислород связан с железом в виде Fe₃O₄, расчет состава остатков показывает, что в них имеются соединения, более богатые серой, чем FeS. Так, при этих допущениях в остатке

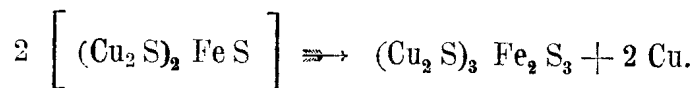
от Пышминского штейна сульфид железа должен содержать 43,83% S, в остатке от Богословского штейна—45,22% S, и аналогичные результаты дают подсчеты для остальных штейнов.

В виду изложенного попытки к выяснению состава ферритов закиси железа в штейнах путем их рационального анализа, как не обещавшие положительных результатов, были оставлены.

Произведенные опыты доказывают, что и раствор KCN не может служить реактивом для указанной цели, а допущения, сделанные С. Юшкевичем, являются не достаточно обоснованными.

Все заводские штейны в большей или меньшей степени магнитны даже в слабом поле обыкновенного магнита. Это свойство штейнов объясняется присутствием в них магнитных компонентов. Главные из этих компонентов, а именно, Cu, Cu₂S, CuS и FeS, сами по себе не магнитны.

Действие штейнов на раствор CuSO₄ показало, что штейны содержат металлическое Fe в виде свободного компонента или члена системы FeS:Fe. Хотя раствор CuSO₄, как показало исследование, не может служить реактивом для точного количественного определения железа в его сплавах с сульфидами железа и меди, все же, не делая ошибки, можно принять, что количество металлического Fe в штейнах, вообще, не велико и не превышает в штейнах пиритной плавки 0,5 — 0,8%, в штейнах полупиритной плавки 1 — 2,6% и в штейнах восстановительной плавки 3,7 — 5,3%. Это железо, как магнитное, может обусловить магнитность штейнов. Другим компонентом штейнов являются растворенные в них ферриты закиси железа, кои в сильной степени магнитны. Далее, по Bornemann'у ³⁴⁾ в штейнах при обыкновенной температуре заключаются соединения (Cu₂S)₂ FeS и (Cu₂S)₃ (FeS)₂. Наконец, по Borchers'у ³⁵⁾ выделение волосовидной меди в штейнах может быть результатом такого процесса:



Следовательно, в составе штейнов предполагается новый компонент, Fe₂S₃, или, вообще, сульфиды железа, более богатые серой, чем FeS, в свободном виде или в соединении с сульфидами меди. Как установлено Allen—Crenshaw, эти сульфиды железа являются твердыми растворами S в FeS, в отличие от FeS сильно магнитны и образуют ряд так называемых пирротинов. Не исключена, следовательно, возможность, что пирротины, находясь в штейнах, обуславливают магнитность последних.

Итак, магнитность штейнов может быть обусловлена присутствием в них: а) металлического Fe или системы FeS:Fe, б) соединений (Cu₂S)₂ FeS или (Cu₂S)₃ (FeS)₂, в) сульфидов железа, более богатых серой, чем FeS, напр., Fe₂S₃, в свободном виде или в соединении с Cu₂S и, наконец, д) ферритов закиси железа (FeO) × (Fe₂O₃) у. Для выяснения вопроса были исследованы две серии штейнов, одна с избытком серы против того ее количества, которое необходимо для связывания Fe и Cu в виде FeS и Cu₂S, другая с теоретическим количеством серы.

Исходными материалами для получения штейнов первой серии были очищенный Карабашский пирит, содержащий 46,11% Fe и 52,35% S, и Cu₂S состава Cu — 78,30% и S — 21,70%. Расчитанные на штейны определенного состава сульфиды FeS₂ и Cu₂S сплавлялись в угольной пробирке под углем, перемешивались и медленно охлаждались в пробирке. Ни в одном из полученных штейнов не наблюдалось выделения металлической меди.

Штейны имели следующий состав.

	Cu	Fe	S	Теорет. содержание S по $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$	Избыток серы.
	п р о ц е н т ы			%	%
1	14,84	50,00	35,16	32,45	2,71
2	19,64	46,51	33,85	31,63	2,22
3	29,00	39,00	32,00	29,69	2,31
4	39,16	30,97	29,87	27,68	2,19

Из анализов видно, что все штейны содержали избыток серы против теории. Этот избыток можно отнести на счет Cu_2S , согласно данным Posnjak и Allen'a, и предположить, что часть Cu_2S перешла в CuS . За это говорят, между прочим, результаты рационального анализа аналогичных штейнов помощью раствора AgNO_3 . Возможно также и предположение, что часть избыточной серы растворена в FeS , образуя с последним твердые растворы типа пирротинов. И это предположение не лишено основания, так как т-ра плавления штейнов не превышало $900\text{—}950^\circ$, и вполне возможно, что при этих условиях диссоциация FeS_2 не дошла до FeS , к тому же упругость диссоциации сульфидов $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ в их сплавах с другими сульфидами должна быть значительно ниже, чем в свободном виде. При получении штейнов с избытком серы имелись условия, благоприятные для образования сульфидов железа, более богатых серой, чем FeS ; тем не менее все штейны этой серии оказались совершенно немагнитными. Возник вопрос, могли ли штейны этой серии содержать в свободном виде магнитные сульфиды железа, которые обусловили бы магнитность самих штейнов. При этом, конечно, не было упущено из виду то, что магнитность веществ является не аддитивным, а конститутивным свойством, как это известно из работ Heusler'a ³⁶⁾ о нежелезных магнитных сплавах из немагнитных металлов, Kohlmeier'a ³⁷⁾ и др. о ферритах кальция, свинца и т. д. Так как в литературе я не мог найти данных о зависимости магнитности сульфидов железа от содержания в них серы, то было произведено исследование, целью коего было установить предельный состав сульфидов железа, при котором появляется или исчезает магнитность последних.

Пирит и чистое FeS не магнитны. Промежуточные по содержанию серы сульфиды железа можно было приготовить путем диссоциации пирита при различных тем-рах.

Очищенный Карабашский пирит (46,46% Fe и 53,20% S) нагревался в электрической печи в струе сухого и чистого азота. Чистота азота проверялась путем прокаливании в нем металлич. меди при $980\text{—}1000^\circ$; 1,494 гр. медных стружек при прокаливании в течение часа показали привес в 0,3 mgr.

Предварительными опытами было установлено, что пирит при нагревании в струе азота до 500° не теряет в весе и не изменяется. Первое заметное разложение наблюдается при 500° ; 1911,4 mgr. пирита после нагревания в течение одного часа потеряли 5,5 mgr. S. Продукт внешне не изменился и был совершенно не магнитен. Результаты опытов сведены в табл. 22 ³⁸⁾.

По результатам опытов можно сделать следующие выводы. Диссоциация чистого пирита в струе чистого азота начинается практически при 500° ; начало магнитности продуктов диссоциации пирита наблюдается при 600° после того, как пирит потерял около 5,9% от первоначального содержания в нем серы, т. е., магнитностью обладает сульфид, содержащий 48,33% Fe и 51,67% S. Далее, с повышением т-ры диссоциация усиливается и, вместе с тем, усиливается и магнитность. При 700° сульфид приобретает почти постоянный состав. В шести опытах из семи состав сульфида при 700° был 61,3% Fe и 38,70% S. При этом сульфид еще магнитен. Магнитность сульфида исчезает, когда содержание серы в нем дойдет до 38,5%, а железа до 61,5%, каковой состав и должен быть признан предельным в смысле магнитности.

Таблица 22. Магнитность сульфидов железа.

Проба №.	Навеска Fe S ₂ мгр.	Содержание серы мгр.	Нагревание.		Потеря серы.		Состав остатка %.		Магнитность продукта диссоциации.
			Мин.	° C	Мгр.	%.	Fe.	S.	
1	1911,4	1017	60	500	5,50	0,54	46,96	53,04	Не магнитен.
2	1500	798	35	600	47,20	5,92	48,33	51,67	Магнитен.
3	1303	693	60	600	66,20	9,55	49,30	50,70	Тоже.
4	1304,20	693,72	60	600	68,40	9,86	49,41	50,59	Тоже.
5	"	"	30	650	266	38,35	58,80	41,21	Сильно магнитен.
6	"	"	"	700	307,60	41,34	61,26	38,74	Тоже.
7	"	"	"	"	309,80	44,66	61,40	38,60	Тоже.
8	"	"	40	700	309,20	44,57	61,36	38,64	Тоже.
9	"	"	60	"	308,20	44,43	61,30	38,70	Тоже.
10	1400	744,80	60	700	328,0	44,04	61,12	38,88	Тоже.
11	"	"	80	"	331,20	44,47	61,30	38,70	Тоже.
12	"	"	210	"	339,80	45,62	61,80	38,20	Не магнитен.
13	1304,20	693,72	120	740	311,5	44,90	61,50	38,50	Не магнитен.
14	1100	744,80	30	750	334,0	44,85	61,47	38,53	Тоже.
15	1304,20	693,72	30	800	318	45,84	61,90	38,10	Тоже.
16	"	"	"	900	326,6	47,08	62,45	37,55	Тоже.
17	"	"	60	1100	336,20	48,47	63,07	36,93	Тоже.
18	"	"	"	1100	336,60	48,52	63,09	36,91	Тоже.
			Теоретич. состав		Fe S		63,55	36,45	

При этом составе формула сульфида близка к выражению Fe_{11,106}S_{12,01}. Следовательно, в системе Fe:S магнитными являются все сульфиды, содержащие от 38,5 до 51,7% S; вне этих пределов магнитность исчезает*). Для сравнения с продуктами диссоциации пирита были исследованы наиболее чистые кристаллы сильно магнитного пирротина с Ольховки (Минусинск. уезда), имевшие следующий состав:

Fe — 59,74%	при пересчете	полу-	Fe — 60,83%
S — 38,47 »	на Fe + S = 100	чаем	S — 39,17 »
SiO ₂ , Cu — 1,79 »			
100 —			

По анализу формула пирротина: Fe_{10,9}S_{12,2}.

*) Хотя природные пирротины магнитны, но встречаются, правда—редко, и немагнитные. См. Mining and Metallurgy, June 1923; 283.

Сопоставляя состав пирротина и продуктов диссоциации пирита при 700°, мы видим, что оба вещества имеют весьма близкий состав:

FeS_2 — 700°	Пирротин
Fe — 61,3%	60,83%
S — 38,7 »	39,17 »
100—	100—

Пробы пирротина подвергались нагреванию в струе азота при 700°—750° в течение 30 минут; опыты дали результаты, помещенные в табл. 23.

Таблица 23. Магнитность продуктов диссоциации пирротина.

Навеска мг.	Содержание серы мг.	Нагревание.		Потери серы.		Состав остатка.		Магнитность.
		Мин.	° С.	Мг.	%.	% Fe.	% S.	
1400	538,60	30	700	23,20	4,31	61,85	38,15	Магнитен.
1400	538,60	30	750	29,0	5,38	62,14	37,86	Не магнитен.

Магнитность пирротина исчезает, когда содержание серы в нем понизится до 38%. Следовательно, немагнитными являются продукты диссоциации:

	пирита	пирротина
при содержании	S—38,5%	38,0%
	Fe—61,6 »	62,0 »

Таким образом, предельный состав немагнитных сульфидов в системе Fe:S получается один и тот же, какой бы из природных сульфидов, пирит или пирротин, не был подвергнут диссоциации. Оба сульфида теряют магнитность в пределах т-р 700—750° и приобретают почти идентичный состав: Fe—61,5—62% и S—38—38,5%, которому близко отвечает формула $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$.

Для пирита, пирротина и продуктов их диссоциации была определена относительная магнитная проницаемость по способу, описанному ниже в главе о магнитной проницаемости штейнов. Пока же приведем данные, полученные при этих измерениях. Навеска вещества 0,95 гр., сила тока в цепи 0,99 амп. Сопротивление во внешней цепи 2000 ом.

	№ пробы.	Отклонение баллистического гальванометра.
Пирит	0	0
» 600°	3	0,5
» 650	5	3,0
» 700	6	2,5
» 750	14	0
» 800	15	0
» 1100	17	0
Пирротин	—	5,0
» 700	—	1,0
» 750	—	0,0

Следовательно, наибольшей магнитной проницаемостью обладает продукт диссоциации пирита при 650° .

Обратимся теперь к штейнам I серии и сделаем подсчет состава заключающегося в них сульфида железа, приняв, что вся Cu в них находится в виде Cu_2S и CuS .

Медь в виде Cu_2S .

Состав штейна.	Связано S.	Fe + S	Состав Fe + S _у %
Cu . . 14,84%	3,74	—	—
Fe . . 50,0 »	—	50,0	61,41
S . . 35,16 »	—	31,42	38,59.

Медь в виде CuS; при этом предположении для искомого сульфида железа получаем состав:

Fe . . .	50	64,37%
S . . .	27,68	35,63 »
		100 —

По содержанию серы рассчитанный сульфид железа лежит в области немагнитных сульфидов.

Расчет для штейна с 19,64% Cu.

Вся медь в виде Cu_2S .

Состав штейна.	Связано S.	Fe + S	Состав Fe + S _у %
Cu . . 19,64%	4,95	—	—
Fe . . 46,51 »	—	46,51	61,68%
S . . 33,85 »	—	28,9	38,32 »

При предположении, что вся медь в штейне связана в виде CuS, для сульфида железа получаем состав:

Fe — 46,51 —	65,96%
S — 24,00 —	34,04 »
100 —	

Подсчеты, произведенные аналогичным образом для остальных штейнов I серии, показывают, что заключающиеся в них сульфиды железа по содержанию серы лежат в области немагнитных сульфидов железа, так как все они даже при предположении, что вся медь в штейнах находится в виде Cu_2S , содержат 38,59 и меньше % S.

Затем была приготовлена II серия штейнов из Cu_2S и FeS; FeS было получено переплавкой пирита в угольной пробирке под углем при т-ре около 1200° . Продукт содержал 63,08% Fe и 36,0% S, вместо теоретически 63,77% Fe и 36,23% S; препарат Cu_2S был тот же, что и для штейнов I серии.

Ниже приведены анализы штейнов II серии.

	% Cu	% Fe	% S (по расчету).	% S (по анализу).
1.	14,85	51,86	33,49	33,17
2.	20,25	47,25	32,20	32,05
3.	30,00	39,65	30,30	30,05
4.	39,65	31,54	28,09	28,17.

Все штейны содержали теоретическое количество серы, требуемой для связывания Cu в виде Cu_2S и Fe в виде FeS . Несмотря на это, во всех штейнах наблюдалось значительное выделение металлической меди в виде шариков на поверхности и медного моха на изломе штейнов. Выделение меди было тем обильнее, чем беднее медью был соответствующий штейн. При измельчении штейнов корольки меди частью терялись, частью расплющивались и не проходили сквозь сито, благодаря чему разница в содержании меди для параллельных проб достигала 0,50%. Так, напр., для штейна № 1 $\text{Cu} = 14,55$ и 15,10%, для штейна № 2 $\text{Cu} = 19,95$ и 20,20%.

При приготовлении штейнов II серии имелись все условия, благоприятные для образования в них химических соединений между Cu_2S и FeS , указываемых Bornemann'ом и др., но все штейны оказались совершенно немагнитными. Таким образом, исследование штейнов обеих серий приводят нас к следующим выводам: во 1-х, образование в штейнах магнитных сульфидов железа в виде свободных компонентов невозможно, так как при сплавлении Cu_2S с FeS_2 пирит диссоциирует и приобретает состав, лежащий в области немагнитных сульфидов железа, во 2-х, ни отдельные компоненты штейнов в свободном виде, каковы Cu_2S , CuS , FeS , ни их сплавы, могущие отвечать химическим соединениям, не магнитны и не являются причиной магнитности штейнов.

Теперь перейдем к выяснению роли металлического железа, как элемента, могущего обусловить магнитность штейнов.

Как показали измерения относительной магнитной проницаемости сплавов $\text{FeS}:\text{Fe}$, все они оказались магнитными и степень их магнитности была почти пропорциональна количеству заключавшегося в сплавах свободного металлического железа.

В лабораторных штейнах I и II серий было определено содержание металлического железа помощью раствора CuSO_4 . Определения дали следующие результаты:

№ штейна	Штейны I серии.	Штейны II серии.
	‰ металлического железа.	
1	не опред.	0,61
2	0,61	0,63
3	0,71	1,04
4	1,06	1,67.

Как видно из этих данных, количество извлекаемого металлического железа из штейнов возрастает с увеличением содержания в них меди. Если допустить, что раствор CuSO_4 извлекает не все, а лишь часть свободного металлического железа, то все же оказывается, что количество последнего варьирует в тех же пределах, как и в заводских штейнах, обработанных по тому же способу.

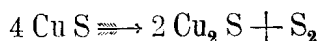
Так как измерения магнитной проницаемости показали, что лабораторные штейны совершенно немагнитны, то отсюда можно вывести, что металлическое железо в тех его количествах, в коих оно находится в исследованных заводских штейнах, не может обусловить магнитности последних.

Здесь уместен вопрос, каковы причины образования в лабораторных штейнах металлического железа, извлекаемого раствором CuSO_4 . Для объяснения этого явления возможны следующие предположения. Во 1-х, дополнительная диссоциация FeS , во 2-х, усвоение сплавами $\text{Cu}_2\text{S}:\text{FeS}$ углерода, образующего с FeS тройной сплав $\text{Fe}:\text{S}:\text{C}$, разлагаемый CuSO_4 , и в 3-х, некоторые процессы, имеющие место при плавлении и при замерзании сплавов $\text{Cu}_2\text{S}:\text{FeS}$. Дополнительная диссоциация FeS невозможна в пределах т-р плавления систем $\text{Cu}_2\text{S}:\text{FeS}$, лежащих ниже 1000°; к тому же в штейнах I серии

имеется избыток серы против того, что требуется для связывания всей Cu в Cu_2S и всего Fe в FeS и, несмотря на то, некоторое количество металлического Fe выделилось. Усвоение углерода штейнами не может быть признано причиной рассматриваемого явления, так как, во 1-х, растворимость углерода даже в FeS ничтожна и переплавленное при $1250\text{—}1300^\circ$ сернистое железо отдало раствору CuSO_4 всего лишь $0,2\%$ Fe и, во 2-х, в бедных медью и богатых железом штейнах свободного металлического железа должно было бы быть больше, чем в штейнах, богатых медью; иначе говоря, должны были бы наблюдаться соотношения, обратные полученным.

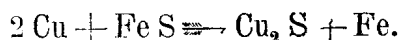
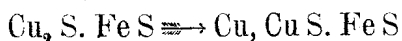
Наконец, говоря о процессах между сульфидами Fe и Cu при их сплавлении и замерзании, мы имеем в виду следующие возможные реакции:

1) При замерзании штейнов возможна реакция $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} \rightleftharpoons 2\text{CuS} + \text{Fe}$; при плавлении—реакция примет обратное направление в виду той легкости, с какой происходит диссоциация CuS :



По исследованиям Preyner'a³⁹⁾ и Brockmüller'a общее давление паров серы при диссоциации CuS достигает 250 м.м. уже при 475° .

Возможен и следующий процесс:



Стремление Cu_2S переходить в CuS даже при обыкновенной т-ре весьма сильно, как это видно из интересных наблюдений I. Frankel'я⁴⁰⁾ над образованием искусственного ковеллина из халькоцита при его контакте с серу содержащими веществами, как, напр., резиновой лентой или элементарной серой.

Из всего изложенного следует, что веществом, сообщающим штейнам магнитность, являются растворенные в них окислы железа. Такими окислами по преобладающему в металлургической литературе мнению может быть только магнетит, а по мнению Borchers'a⁴¹⁾ ферриты, состав которых может варьировать между мета—и ортоферритом закиси железа, т. е. $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Если бы ферриты во всех штейнах имели одинаковый состав, то относительная магнитная проницаемость штейнов, обладающих к тому же весьма близким уд. весом, была бы пропорциональна количеству активного магнитного вещества или, что то же, количеству кислорода в штейнах. Поэтому, казалось, что измерение магнитной проницаемости штейнов могло бы дать указания хотя бы для решения вопроса, имеют ли ферриты в штейнах одинаковый состав или они принадлежат к серии магнитных сплавов $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$. Эти сплавы были изучены Kohlmeyr'ом, Hilpert'ом и Sosman-Hostetter'ом.

В нижеследующем дан краткий обзор выводов, к которым пришли указанные исследователи. Kohlmeyer⁴²⁾ плавил чистую окись железа в платиновом тигле в атмосфере воздуха и снимал при этом кривые плавления и замерзания Fe_2O_3 . На основании последних, а также и анализов продуктов плавки Kohlmeyer принимает, что FeO , образующаяся при диссоциации Fe_2O_3 , дает с последней ряд следующих ферритов, представляющих собою неустойчивые при плавлении химические соединения. При 1370° образуется $\text{FeO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$, при 1470° — $3\text{FeO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$, при 1520° — $3\text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$; выше 1520° все ферриты приобретают состав магнетита, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Феррит с 10% FeO (20 мол. $\%$ $\text{FeO} + 80$ мол. $\%$ Fe_2O_3) был еще сильно магнитен.

Hilpert⁴³⁾ приготовил ряд ферритов закиси железа, подвергая чистую Fe_2O_3 восстановлению помощью смесей из водорода и водяных паров. Изменяя

тем-ру и состав газовой смеси, можно получить смесь, в которой парциальное давление кислорода будет отвечать любой стадии окисления железа от Fe O до Fe_3O_4 . Изучая магнитные свойства полученных таким образом окислов железа, Hilpert пришел к следующим выводам.

1. Так как Fe O и Fe_2O_3 не магнитны, то сильная магнитность промежуточных окислов железа объясняется образованием ферритов закиси железа, и лишь те окислы ферромагнитны, в которых окись железа выступает в роли кислотного радикала.

2. Магнитная проницаемость ферритов зависит от количества Fe O в них. Максимум магнитной проницаемости наблюдается при 31,03% Fe O , что отвечает составу магнетита, $\text{Fe O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. До 66% Fe O магнитность остается постоянной, далее, с увеличением % Fe O , понижается и при 82% Fe O исчезает. Явления, наблюдаемые при восстановлении окиси железа, и магнитные измерения порошков окислов позволяют заключить, что среди окислов железа имеются твердые растворы.

Sosman и Hostetter⁴⁴⁾ на основании измерения упругости диссоциации Fe_2O_3 пришли к выводу, что диссоциация Fe_2O_3 ведет к образованию ряда твердых растворов $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Fe}_2\text{O}_3$. Упругость диссоциации Fe_2O_3 падает непрерывно от Fe_2O_3 до Fe_3O_4 . В следующем исследовании те же авторы⁴⁵⁾, произведя определения Fe O и измерения магнитности естественных и искусственных окислов железа, пришли к следующим выводам.

1. Искусственные окислы железа, полученные при 1100 и 1200°, состоят из твердого раствора Fe_3O_4 в Fe_2O_3 . Их относительная магнитная проницаемость приблизительно пропорциональна проценту Fe O от Fe_2O_3 до Fe_3O_4 . Эта пропорциональность сохраняется лишь в том случае, если Fe O находится в твердом растворе, а не в какой либо другой форме.

Из сопоставления результатов исследований Kohlmeier'a, Hilpert'a, Sosman'a и Hostetter'a мы можем сделать следующие выводы. Kohlmeier принимает существование ферритов типа $(\text{Fe O})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$, допуская возможность образования нескольких химических соединений между Fe O и Fe_2O_3 . Аналогичные соединения были описаны Kaufmann'ом⁴⁶⁾ ($2\text{Fe O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$), Gregory ($2\text{Fe O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), Döbereiner'ом ($3\text{Fe O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), Hauser'ом ($4\text{Fe O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и другими⁴⁷⁾. Hilpert полагает, что среди ферритов преобладают твердые растворы Fe O в Fe_2O_3 ; Sosman и Hostetter утверждают, что при диссоциации Fe_2O_3 образуется лишь непрерывный ряд твердых растворов Fe_3O_4 в Fe_2O_3 , и отрицают существование химических соединений Fe O с Fe_2O_3 . Ферриты, содержащие от 10 до 80% Fe O , сильно магнитны, и ферромагнитными являются лишь те из них, в коих Fe_2O_3 выступает, как кислотный радикал или в которых Fe O находится в твердом растворе. При этом магнитная проницаемость пропорциональна содержанию закиси железа.

Измерение магнитной проницаемости штейнов.

Как это указали Hilpert и Beyer⁴⁸⁾, при измерении магнитной проницаемости речь может идти лишь об относительной, а не абсолютной проницаемости, так как при ферромагнитных порошковых веществах определение степени намагничивания и магнитной проницаемости в абсолютных значениях теоретически невозможно. Даже при самых больших давлениях эти порошки нельзя спрессовать так, чтобы их проницаемость хотя приблизительно достигла бы магнитной проницаемости массивного тела. В веществе всегда остаются воздушные прослойки, вызывающие рассеяние силовых линий, и вещество в магнитном отношении остается неоднородным. Для парамагнитных веществ, каковы соль Мора, окись железа, вес и форма вещества и его распределение в магнитном поле оказывают весьма малое влияние на магнитное притяжение, как то доказали исследования Sosman'a и Hostetter'a⁴⁹⁾.

Но по мере увеличения проницаемости вещества, на его притяжение влияют, кроме количества находящегося в нем магнитного компонента, целый ряд других факторов, как то форма частиц, их величина, степень близости друг к другу, распределение их в магнитном поле и т. д.

Измерение магнитной проницаемости штейнов производилось на приборе, предложенном Kohlmeyer'ом⁵⁰⁾, которым пользовался также Селиванов⁵¹⁾. Прибор состоит из простого электромагнита с отдельными наконечниками, между которыми на тонкой Pt—проволочке (около 0,02 мм.) подвешивается на припаянном крючке тонкостенная стеклянная трубочка диаметром 4 мм. и длиной 10 мм. В трубочке помещалось 380—390 mgr. измельченного до 100 отверстий штейна, и порошок слегка утрамбовывался стеклянным пестиком. Трубочка подвешивалась между наконечниками электромагнита, установленными плоскими сторонами параллельно друг другу на расстоянии 40 мм. Это расстояние сохранялось без изменения при всех опытах. При некоторой силе тока, протекающего по обмотке электромагнита и измеряемого амперометром с делениями в 0,1 амп., трубочка притягивается к одному из полюсов. Регулируя силу тока, можно довольно точно отметить момент начала притяжения и отпадения трубочки от наконечника. Очевидно, что относительная магнитная проницаемость будет обратно пропорциональна силе тока в обмотке электромагнита, необходимой для начала притяжения трубочки к наконечнику электромагнита. Таким образом были получены приведенные в таблице 24 цифры, как средние из нескольких определений, характеризующие относительную магнитную проницаемость штейнов.

Таблица 24. Магнитная проницаемость заводских штейнов.

Ш Т Е Й Н.	Начало притяжения при амп.	Кислород %.	Металлическое железо %.
1. Калатинский	5,4	7,45	0,55
2. Карабашский I	6,7	6,52	0,69
3. „ III	7,5	5,06	0,86
4. Пышминский	5,7	6,2	0,27
5. Полевской	6,9	3,15	1,13
6. Богословский	14,0	2,87	2,56
7. Улень	12,80	2,84	3,70
8. Юлия	11,2	2,13	5,33

В таблице приведено также содержание кислорода и металлического железа в штейнах. Из данных таблицы видно, что пропорциональности между магнитностью штейнов и содержанием в них кислорода нет. Так, магнитная проницаемость штейнов Карабаш. I и Полевского почти одинакова, а содержания кислорода в них относятся, как 6,52:3,15. При почти одинаковой магнитной проницаемости Калатинского и Пышминского штейнов количества кислорода в этих штейнах относятся, как 7,45:6,2. Некоторое влияние на магнитную проницаемость оказывает металлич. железо в штейнах, но это

влияние крайне мало, как можно заключить по данным, характеризующим магнитную проницаемость сплавов FeS:Fe, для коих производились измерения при тех же условиях, как в случае штейнов. Результаты этих измерений помещены в табл. 25.

Таблица 25. Магнитная проницаемость сплавов FeS:Fe.

Состав сплава.		Начало притяжения	Состав сплава.		Начало притяж.
% Fe.	% Fe S.		% Fe.	% Fe S.	
		амп.			амп.
1,58	98,20	30	8,80	90,83	6,2
2,43	97,41	21	13,33	86,19	5,0
4,37	95,16	13,5	18,47	80,82	4,2
5,30	94,55	—	23,05	76,27	3,8

Следовательно, до 4,37% металлическое железо не оказывает заметного влияния на магнитную проницаемость сплавов FeS:Fe, а следовательно, и штейнов. По магнитной проницаемости исследованные штейны можно разделить на две группы: сильно магнитные № 1—5 и слабо магнитные № 6—8. Штейны первой группы являются продуктами пиритной и полупиритной плавки, т. е., сильно окислительного процесса, штейны второй группы — продукты восстановительной плавки. Эта разница в происхождении штейнов обуславливает различие в составе и степени магнитности магнитного компонента в штейнах.

Все магнитные измерения производились с измельченными до 100—200 отверстий штейнами, так как при хрупкости последних трудно было приготовить из них сплошные и целые образцы определенных размеров и формы. При ферромагнитных же порошковатых веществах, какими и были исследованные образцы штейнов, на притяжение в данном магнитном поле влияют, кроме количества содержащегося в них магнитного компонента, величина и форма зерен, их взаимное расстояние, распределение в данном поле и другие. Но все же при одинаковых условиях можно получить при измерениях хорошо сравнимые результаты. И если принять во внимание, что штейны являются сплавами, а не механическими смесями магнитных и немагнитных веществ, что магнитные компоненты в измельченных до определенной величины зерна штейнах распределены почти равномерно по всей массе вещества штейна, то при идентичности магнитного компонента штейны с одинаковым содержанием последнего должны были бы обладать одинаковой магнитной проницаемостью. Так как магнитными компонентами в штейнах являются окислы железа, количество коих определяется содержанием кислорода в штейнах, то при одинаковом содержании кислорода различные штейны должны были бы обладать одинаковой или близкой по величине магнитной проницаемостью. Произведенные измерения показывают, что при одинаковом содержании кислорода штейны обладают весьма различной магнитной проницаемостью, а это возможно в том случае, если состав магнитного компонента в штейнах не одинаков; следовательно, носителем магнитных свойств штейнов являются не исключительно магнетит, а ферриты закиси железа, обладающие различным составом и магнитной проницаемостью, зависящими от происхождения штейнов.

При определении относительной магнитной проницаемости помощью электромагнита было замечено, что при повторных измерениях для силы тока, необходимой для начала притяжения трубочки с одним и тем же веществом, получались изменяющиеся величины, то большие, то меньшие, в зависимости от продолжительности пребывания вещества в поле магнита. Это можно объяснить тем, что частицы вещества становились перманентно магнитными, что изменяло силу тока, необходимого для начала притяжения. Таким образом, сила притяжения в данном поле зависела от предшествовавшей магнитной обработки вещества. Хотя порядок цифр для ряда исследованных штейнов оставался более или менее постоянным, но в силу вышесказанного метод надо признать весьма приближенным и мало надежным.

В виду этого для определения относительной магнитной проницаемости был применен другой метод, основанный на измерении магнитной индукции, вызываемой ферромагнитным веществом в данном магнитном поле. На фиг. 2 представлена схема установки для измерений. Первичная катушка 7 включена в цепь через паучек 6, два реостата 3, 4 и амперометр 5 на один ампер с делениями в 0,01 ампера. Источником тока служили четыре последовательно соединенных аккумулятора 1. Первичная катушка была диаметром 60 мм., длиной 42 мм. Внутри нее находилась вторичная катушка 8 длиной 55 мм. и диаметром 16 мм., которая была соединена с баллистическим зеркальным гальванометром 12 через посредство штепсельного реостата 11 на 10000 омов. В эту внешнюю цепь при измерениях было включено 2000 омов. При замыкании тока помощью рубильника 2 и при включении вторичной катушки, в последней возникал индукционный ток, сила которого отмечалась баллистическим гальванометром; показания гальванометра отсчитывались на шкале помощью телескопа 13.

Если в качестве сердечника во вторичную катушку ввести ферромагнитное вещество, то возникающий в катушке индукционный ток получит некоторое приращение интенсивности, пропорциональное магнитности исследуемого вещества. Вычитя из полученного показания гальванометра величину его отклонения для воздуха, мы получим приращение отклонения, вызываемого данным веществом и пропорциональное магнитности последнего.

Тонко измельченный порошок штейна помещался в стеклянную трубочку 9, запаиваемую с одного конца и утрамбовывавшаяся стеклянным пестиком. Длина трубочки равнялась длине вторичной катушки. Для каждой серии измерений бралось одно и то же количество штейна. Отсчет производился по три и четыре раза в обе стороны шкалы и брались средние цифры, если отклонения разнились не более, чем на одно деление. Так как при продолжительном прохождении тока через внешнюю катушку последняя постепенно нагревалась, благодаря чему повышалось сопротивление во внешней цепи и, следовательно, изменялась сила индукционного тока во вторичной цепи, то измерения производились лишь после того, как вся система приходила в состояние термического равновесия. Особенное внимание обращалось на постоянство силы тока в первичной цепи. Для регулирования тока служили два реостата, из которых 4—для тонкого регулирования. Результаты измерений приведены в табл. 26.

Серия—магнетит: кварц.

Так как для чистого магнетита интенсивность внешнего поля была слишком велика и отклонения зеркала гальванометра выходили за пределы шкалы, то были определены отклонения гальванометра для смесей из магнетита и чистого кварца, измельченных до 100 отверстий и тщательно перетертых в агатовой ступке. Вес смеси для каждого измерения составлял 2,83 гр. Результаты измерений помещены в табл. 27.

Таблица 26. Относительная магнитная проницаемость сульфидов железа и меди.

Сила тока во внешней цепи 0,99 амп.

Навеска вещества 2,83 гр.

ВЕЩЕСТВО.	Отклонение гальванометра.	ВЕЩЕСТВО.	% O	Отклоне- ние галь- ванометра
Fe S из Fe S ₂	0	Штейны шахтной плавки:		
Штейны из Cu ₂ S + Fe S:		Карабашский I	6,52	9,3
150% Cu	0	» III	5,06	8,3
300% Cu	0	Калатинский	7,47	14,0
Штейны из Cu ₂ S + Fe S ₂ :		Пышминский	6,20	12,5
19,64% Cu	0	Пышминский 10 час. у.	5,27	10,8
29,00% Cu	0	» 10 час. веч.	4,02	11,7
39,16% Cu	0	» из перед. горна	6,04	16,0
Сплавы Fe S + Fe:	На 10%	Богословский	2,87	4,5
% металл. Fe	метал. Fe:	Полевской	3,15	11,0
1,58	3,2	Улень	2,84	1,7
2,43	3,7	Юлия	2,13	5,6
4,37	7,0	Штейны отражат. плавки:		
5,30	9,5	Таналыкский 12 X . .	7,75	10,0
8,80	15,0	» 14 X . .	не опред.	10,0
13,33	26,0	» 17 X . .	7,63	8,3
18,47	33,3	Карабашский 23 I . .	7,42	12,2
23,03	45,0	» 2 II . .	7,71	11,0
		» 4 II . .	не опред.	9,3
		Дзансульский 4 VII . .	3,50	6,0
		» 11 VII . .	3,80	9,0

Таблица 27. Магнитная проницаемость смесей Fe₃O₄:SiO₂.

СОСТАВ СМЕСИ % Fe ₃ O ₄ .	% O.	Отклонение гальванометра.		
		Общее.	На 1% Fe ₃ O ₄	На 1% O.
5	1,38	3	0,6	2,18
10	2,76	9	0,9	3,26
20	5,52	18,2	0,91	3,30
25	6,90	27	1,08	4,0
40	11,04	49,5	1,24	4,48
50	13,80	89,0	1,78	6,45
60	16,58	93,5	1,56	5,64

Из сопоставления результатов измерений относительной магнитной проницаемости штейнов, сплавов $\text{FeS}:\text{Fe}$ и смесей магнетит-кварц можно сделать следующие выводы.

1. Полное отсутствие магнитности у штейнов, полученных сплавлением Cu_2S с FeS , Cu_2S с FeS_2 и содержащих как теоретическое количество серы, так и избыток ее, показывает, что компонентами, обуславливающими магнитные свойства заводских штейнов, являются растворенные в них окислы железа и лишь отчасти металлическое железо. Роль последнего при этом, вообще, не велика, так как в штейнах окислительного шахтного процесса и отражательной плавки содержание металлического железа не превышает десятых долей процента, как то показало извлечение штейнов раствором CuSO_4 . Лишь в штейнах восстановительной плавки, как напр., в штейнах с заводов Улень и Юлиа содержание металлического свободного железа достигает 3,77—5,33%. Но и в этом случае влияние металлического железа на относительную магнитную проницаемость штейнов незначительно, как это видно из сравнения магнитной проницаемости сплавов $\text{FeS}:\text{Fe}$ и штейнов, содержащих то же количество извлекаемого раствором CuSO_4 железа. Тогда, как для сплава $\text{FeS}:\text{Fe}$ с 5,3% металлич. Fe магнитная проницаемость выражается отклонением гальванометра в 9,5, для штейна Юлиа с 5,33% металлич. железа это отклонение составляет всего лишь 5,6, для штейна Улень с 3,7% металлич. Fe—1,7, а для соответствующего сплава $\text{FeS}:\text{Fe}$ с 3,7% металлич. Fe около 5,4. Отсюда следует, что либо раствор CuSO_4 извлекает из штейнов больше железа, чем его находится в штейне в металлическом виде, либо магнитная проницаемость железа ненормально сильно понижается, если оно входит в состав более сложных сульфидов меди и железа, либо, наконец, распределение металлич. железа в штейнах неравномерно и имеются местные концентрации его в отдельных частях штейна.

2. Сравнивая магнитную проницаемость штейнов с количеством кислорода в них, мы видим, что магнитные свойства штейнов изменяются не пропорционально содержанию магнитного компонента, что имело бы место, если бы состав последнего во всех штейнах был бы один и тот же. Это дает нам основание утверждать, что магнитным компонентом в штейнах являются не только магнетит, а ферриты закиси железа, могущие обладать в штейнах самым разнообразным составом. Как это следует из работ Kohlmeyer'a, Hilpert'a, Sosman'a и Hostetter'a, магнитность в системе $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается в широких пределах концентрации FeO, а именно от десятых долей процента до 82% FeO.

Доказательством того, что отсутствие пропорциональности между магнитной проницаемостью штейнов и содержанием в них кислорода обуславливается различием в составе самого магнитного компонента в штейнах, а не неравномерным его распределением или его большим разбавлением немагнитными компонентами в штейнах могут служить результаты измерения магнитной проницаемости сплавов $\text{FeS}:\text{Fe}$. Если числовые величины этих измерений изобразить графически в зависимости от % Fe в сплавах $\text{FeS}:\text{Fe}$, то изменение магнитности выразится почти прямой линией. Это указывает на существование прямой пропорциональности между магнитными свойствами и содержанием магнитного компонента в сплавах, в которых мы имеем дело не с механической смесью магнитных и немагнитных компонентов, а с их тесным контактом и равномерным распределением во всей массе вещества. В механических смесях магнитных и немагнитных веществ между магнитными свойствами и концентрацией магнитного компонента в смеси пропорциональности не существует, как это показывают измерения магнитной проницаемости магнетит: кварц. Те же наблюдения были сделаны Benedicks'ом⁵²), Sosman и Hostetter'ом⁵³). Опыты последних показали, что разбавление магнетита

немагнитным веществом, напр., кварцем, сильно уменьшает магнитную проницаемость смеси. Это объясняется тем, что частицы кварца в смеси магнетит: кварц разъединяют частицы магнетита, отчего взаимное индуцирование последних уменьшается и это уменьшение возрастает с увеличением разбавления магнетита, как это видно из табл. 28.

Таблица 28. Магнитность смесей: Fe_3O_4 + кварц по Sosman-Hostetter'y.

% Fe_3O_4 в смеси	50	40	25	20	10	5
Наблюдаемое отклонение гальван. I.	89	49,5	27,0	18,2	9,0	3
Отклонение в случае прямой пропорциональности % Fe_3O_4 — II.	89	72	44,5	36	18	8,9
Отношение II : I	1,0	1,45	1,65	2	2	3

Sosman и Hostetter определяли относительную магнитную проницаемость ферромагнитных природных и искусственных окислов железа взвешиванием силы притяжения, которое оказывало неоднородное магнитное поле на определенный вес данного вещества. Сила притяжения выражена в их опытах числом mgr. для притяжения одного грамма вещества. Влияние веса пробы на притяжение оказалось ничтожным; так, при пятикратном увеличении количества магнетита увеличение притяжения на 1 гр. смеси составляло лишь 3%, как это видно из следующих цифр:

магнетит mgr.	притяжение mgr. на 1 гр. магнетита.
500	9,283
350	9,395
100	9,549.

Для смесей кварц: магнетит авторы получили следующие значения для притяжения в mgr. на один гр. смеси при силе тока в электромагните в 800 миллиампер.

% магнетита в смеси	100	50	10	1,0
притяжение в случае прямой пропорциональности проценту Fe_3O_4	8718	4359	872	87
то же, но с корректурой для изменяющегося количества Fe_3O_4	8718	4441	900	90,3
получено при опытах.	8718	3896	735	69,7.

Эти опыты показывают, что разбавление магнетита уменьшает индукцию на величину тем большую, чем больше это разбавление, но все же относительная магнитная проницаемость смеси возрастает, хотя и не прямо пропорционально увеличению концентрации магнитного вещества в этой смеси.

Если бы окислы железа во всех штейнах были идентичны по составу с магнетитом, то количества последнего, рассчитанные по содержанию кислорода в штейнах, были бы следующие—см. табл. 29.

Таблица 29. Относительная магнитная проницаемость штейнов.

ШТЕЙН.	% O.	% Fe ₃ O ₄ расчитан. по кислороду.	Расчитанное отклонение	наблюдаемое гальванометра
Калатинский	7,47	27,03	30	14,0
Карабашский I	6,52	22,65	22,9	9,5
„ III	5,06	17,57	15,8	8,3
Пышминский	6,02	21,50	20,8	12,5
„ 10 ч. утра	5,27	19,08	17,1	10,8
„ 10 ч. веч.	4,02	14,55	13,1	11,7
„ из передн. горна. .	6,04	21,86	21,50	16,0
Богословский.	2,87	9,98	9,0	1,5
Полевской	3,15	10,94	9,9	11,0
Улень	2,84	9,9	8,9	1,7
Юлия.	2,13	7,39	5,9	5,6
Таналык. 12 X.	7,75	28,05	31,5	10,0
„ 17 X.	7,63	27,62	30,9	8,3
Карабаш. 23 I.	7,42	26,86	29,9	12,2
„ 2 II	7,41	26,86	29,9	11,6
Дзансульск. 4 VII.	3,50	12,67	11,5	6,0
„ 11 VII.	3,80	13,76	12,5	9,0

В таблице приведены наблюдаемые отклонения гальванометра и рассчитанные при предположении, что магнитная проницаемость пропорциональна % Fe₃O₄ в штейнах.

Между рассчитанными и наблюдаемыми величинами нет ничего общего. Это может служить доказательством высказанного раньше положения, что растворенные в штейнах окислы железа имеют различный химический состав и принадлежат к ряду ферритов закиси железа. Не исключена, конечно, возможность, что в частном случае феррит будет соответствовать магнетиту, как это, вероятно, имеет место в штейнах заводов Полевского и Юлии, если основываться на близких величинах для магнитной проницаемости этих штейнов и соответствующих смесей кварц-магнетит.

Интересным представлялось выяснить степень восстановимости ферритов, растворенных в штейнах, и изменение их состава и магнитных свойств при этом. С этой целью были произведены две серии плавов некоторых богатых кислородом штейнов в угольной пробирке в электрической печи. При первой серии плавов определенные навески штейнов поддерживались в расплавленном состоянии в течение пяти минут при t-ре около 1100°, при второй в течение 20 минут, при чем штейны перемешивались угольной мешалкой, которая все время оставалась в сплаве, чем предполагалось достигнуть более полного

восстановления. В штейнах до и после плавления определялось количество металлич. Fe помощью раствора CuSO_4 ; кроме того, были произведены измерения магнитной проницаемости штейнов. Результаты приведены в табл. 30.

Таблица 30. Восстановительная плавка штейнов.

ШТЕЙНЫ.	%о металлич. Fe.			Относит. магнитн. проницаемость.		
	До восстановления.	После I плавки.	После II плавки	До восстановления	После I плавки.	После II плавки.
Пышминский	0,22	5,38	8,51	8,1	3,7	6,2
Карабашский III. . . .	1,01	3,89	7,85	4,3	0	4,0
Калатинский	0,84	2,59	6,18	9,2	1,3	3,3
Карабашский I	0,84	4,19	не плав.	9,3	4,0	—
Полевской	1,10	4,64	„	11,0	4,3	—

Для получения сравнимых результатов при измерениях для одного и того же штейна брались одинаковые навески. Так, навески для

Пышминского штейна составляли	1,12	гр.
Калатинского » »	1,42	»
Карабашского III » »	1,42	»
» I » »	2,83	»
Полевского » »	2,83	»

Данные таблицы 30 показывают, что, во 1-х, ферриты закиси железа, растворенные в штейнах, являются весьма прочными соединениями, требующими для своего полного восстановления продолжительного плавления в восстановительной среде при высокой т-ре. Навески штейнов в 6 гр. приходилось плавить в течение 20—25 минут без того, чтобы, судя по потере в весе штейнов, произошло их полное восстановление; во 2-х, при восстановительном плавлении состав ферритов изменяется, что влечет за собой изменение магнитных свойств штейнов. Так как магнитность ферритов зависит от отношения в них $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$, то можно предположить, что при первом плавлении, благодаря лишь неполному восстановлению, часть Fe_2O_3 раскислилась до FeO или часть FeO восстановилась до металлического Fe. Судя по увеличению количества последнего, извлекаемого раствором CuSO_4 , произошел именно последний из указанных процессов и это повлекло за собой уменьшение магнитной проницаемости, дошедшей для Карабашского III до нуля. При более продолжительном и сильном восстановлении ферриты в штейнах переходят в металлическое железо, что связано с образованием системы $\text{FeS}:\text{Fe}$ и усилением магнитности восстановленных штейнов. Но при этом магнитная проницаемость не достигает первоначальной величины для невосстановленных штейнов. Это может быть объяснено тем, что часть металлического железа, восстановленного из ферритов, вступает в реакции с сульфидами меди и переходит в FeS при одновременном выделении металлической меди. Действительно, во всех штейнах после плавления наблюдалось обильное выделение металлической меди.

Теперь перейдем к рассмотрению вопроса о происхождении кислорода или магнитных ферритов закиси железа в штейнах медной плавки. По мнению

большинства металлургов кислород встречается иногда в медных штейнах и при том исключительно в виде магнетита, обуславливающего магнитность штейнов. Этому магнетиту отводится место, как второстепенной или случайной примеси в составе штейнов. Но как показало данное исследование, мы находим кислород в заводских штейнах всех типов медной плавки, от чисто пиритной шахтной до плавки обожженных руд в отражательных печах. Если даже допустить, что единственным представителем окислов железа, растворенных в штейнах, является магнетит, то количество его, рассчитанное по кислороду в штейнах, варьирует от 7,39% до 28,05% и в некоторых штейнах превышает даже количество содержащейся в них меди (напр., Калатинском, Карабапском, Таналыкском). Следовательно, окислы железа являются не случайной примесью, а существенной составной частью заводских штейнов.

О причинах появления окислов железа в штейнах и происхождении их мы встречаем в специальной литературе мало определенных данных. Это объясняется, во 1-х, тем, что большинство металлургов, считая окислы железа лишь случайной примесью в штейнах, не интересовались ролью этой примеси, ни ее количеством, ни, наконец, условиями ее образования, и во 2-х, тем, что при обыкновенной штейновой плавке мало колчеданистых руд не наблюдалось образования сколько нибудь значительного количества ферритов закиси железа и последние не вызывали особых затруднений при процессе. Лишь в последнее время в связи с распространением отражательной рудной плавки, бессемерования бедных медных штейнов в основных конверторах, что повлекло за собою необходимость обезжелезивать большие количества бессемеровских шлаков,—вопросы как об условиях образования магнетита, так и предотвращения такового при различных стадиях медной плавки стали усиленно занимать внимание металлургов, так как при некоторых процессах магнетит вызывает большие затруднения и повышает потери меди, при других является крайне желательным продуктом плавки. Из литературы мы можем привести следующие указания, при чем во всех цитируемых ниже статьях авторы говорят лишь о магнетите.

А. Gibb и Philp⁵⁴⁾, изучавшие строение штейнов, вовсе отрицают присутствие магнетита в штейнах. По их мнению магнетит образуется при обработке штейнов в лаборатории окислительными реактивами, как, напр., смесью конц. HNO_3 и бертолетовой соли. При этом при растворении штейнов остается черный осадок, состав которого отвечает соединению Fe_3O_4 и количество которого увеличивается с усилением окисляющего действия растворителя.

Е. Keller⁵⁵⁾ опровергает положение Gibb'a и Philp'a и о магнетите в штейнах говорит следующее. Для того, чтобы получить магнетит в штейне или в шлаке, необходимы два условия: магнетит должен находиться в шихте, и восстановление в печи не должно быть слишком сильным для перевода Fe_3O_4 в FeO , в каковой форме железо шлакуется, либо окисление в печи должно быть достаточно сильным, дабы Fe_3O_4 мог образоваться из сульфидов железа при самой плавке. При рудной плавке превалирует, без сомнения, второе условие, хотя некоторое количество Fe_3O_4 может войти в шихту из обожженной руды. Причиной того, что мы находим большие количества Fe_3O_4 в более бедных медных штейнов, является разница в уд. весах Fe_3O_4 и штейнов. Пока штейн имеет уд. вес меньше уд. веса Fe_3O_4 , последний, естественно, погружается в штейн. Позже тот же Keller⁵⁶⁾ указывает, что Fe_3O_4 находится во всякой шихте шахтной рудной плавки; при последней магнетит очень трудно восстановить до FeO , которая могла бы быть ошлакована кремнеземом.

Peters⁵⁷⁾ видел сначала причину образования магнетита при шахтной плавке в слишком большой упругости дутья. При этом, по мнению Peters'a, протекающие мимо фурм сульфиды железа переокисляются до высших степе-

ней окисления. Позднее по этому же вопросу Peters ⁵⁸⁾ высказывает другой взгляд. Он говорит, что магнетит может образоваться при невыясненных пока условиях как при шахтной, так и отражательной плавке и отчасти происходит из обожженной руды и при плавке не восстанавливается до закиси железа. Мнение Peters'a о роли большой упругости дутья в образовании магнетита из сульфидов железа в области фурм печи высказывается и в более поздней литературе. Так, Stören ⁵⁹⁾ из своих наблюдений при пиритной плавке приходит к выводу, что расплавленное FeS окисляется у фурм до магнетита, который растворяется в шлаке и штейне.

Larisson ⁶⁰⁾ объясняет наличие магнетита в штейнах переходом его из шахты. К этому выводу он приходит на основании результатов плавки двух сортов колчеданистой руды на заводе Ducktown Sulphur Co. Руды содержали различные количества магнетита и полученные из них штейны также различались по содержанию Fe₃O₄, причем % Fe₃O₄ в штейне был тем больше, чем больше заключалось магнетита в руде. Образование магнетита связывается некоторыми авторами с проблематическими реакциями, происходящими при плавке. Так, напр., Walter ⁶¹⁾ объясняет образование магнетита при плавке переокислением сильно основных силикатов закиси железа, напр., 4 FeO · SiO₂. Wright ⁶²⁾ полагает, что магнетит является результатом реакции $\text{FeS} + 10 \text{Fe}_2\text{O}_3 = 7 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$ и т. п.

Известный авторитет в области пиритной плавки R. Sticht ⁶³⁾ так объясняет образование Fe₃O₄ при пиритной плавке. В верхней части фокуса пиритной печи сернистое железо окисляется исключительно до FeO и последняя тотчас же образует с SiO₂ силикат высшей степени кислотности, напр., бисиликат или еще более кислый. Далее, этот силикат постепенно обогащается FeO на счет окисляющегося FeS и переходит в моно—и субсиликат; при этом, благодаря переокислению FeO, образуется много Fe₂O₃ и Fe₃O₄. При сильно основных шлаках и недостатке SiO₂, неизбежно образуется так много магнетита, что последний выкристаллизовывается из шлаков, собирается на лещади и закупоривает печь. Таким образом, главную роль в образовании магнетита при пиритной плавке Sticht приписывает основным силикатам закиси железа.

Наиболее важные наблюдения, объясняющие способ и условия образования магнетита при окислении сульфидов железа, были сделаны Wheeler'ом, Krejci ⁶⁴⁾ и Howard'ом ⁶⁵⁾ и опубликованы ими в ряде статей о бессемеровании штейна в конверторах с основной набойкой. В статье первых двух из указанных авторов, озаглавленной «Magnetite Lining for Basic Copper Converters», авторы описывают способ образования магнетитового гарниссажа на магнетитовых стенках конвертора. Способ состоит вкратце в продувке 30—35% штейна в конверторе в отсутствии или при недостатке кварца. Для предотвращения слишком сильного перегрева, получаемого при этой операции, температуру в конверторе понижают добавками холодного штейна. Операцию повторяют до тех пор, пока штейн обогатится до белого мата, который выливают из конвертора. Стенки конвертора после этой операции оказываются покрытыми гарниссажем из магнетита. Тогда в конвертор вливают новую порцию штейна и прибавляют кварца в количестве меньшем, чем при нормальной работе. Садку продувают, как обычно, и процедуру повторяют, пока магнетитовый гарниссаж достигнет такой толщины, что перекроет все швы в кладке стенок конвертора на 3—4 дюйма. Толщина этого гарниссажа регулируется т-рой в конверторе и содержанием SiO₂ в шлаке. В таком подготовленном конверторе производится затем бессемерование штейна с нормальной присадкой кварца. Мало по малу гарниссаж разъедается и его приходится обновлять по описанному выше способу. Эта операция не сложна, требует мало времени и производится без перерыва нормальной работы конвертора. Патентованный авто-

рами способ наращивания магнетитового гарниссажа на стенках основных конверторов нашел вскоре широкое применение, так как магнетитовый гарниссаж увеличил в значительной степени продолжительность службы конверторных стенок и сократил расходы на их ремонт. Дело в том, что магнетит, будучи огнеупорным и нейтральным материалом, все же плохо выдерживает резкие колебания т-ры, что имеет место при периодическом опоражнивании конвертора для розлива блистера. Находясь в раскаленном состоянии, магнетит механически разрушается загружаемыми в конвертор твердыми присадками, как рудой, кварцем и т. д. Магнетитовый же гарниссаж является наиболее устойчивым материалом в физическом и химическом отношениях, так как он весьма огнеупорен, при высокой т-ре пластичен и химически инертен по отношению к продуктам бессемерования. Кроме того, большим недостатком магнетита является его значительная теплопроводность, что делает невозможным бессемерование богатых штейнов в малых основных конверторах, так как потери тепла через теплопроводность стенок конвертора весьма велики, а приход тепла от процесса бессемерования недостаточен. Применение магнетитового гарниссажа, как хорошего изолятора теплоты, сделало возможным бессемерование богатых штейнов и в малых основных конверторах. Введение магнетитового гарниссажа, как защитного слоя для магнетитовых стенок конвертора является осуществлением наиболее правильного принципа в подборе материалов для стенок плавильных приборов. В общей форме этот принцип заключается в том, что при плавке данного материала наиболее прочными в физическом и химическом отношениях стенками плавильного прибора являются стенки из того же материала, который подвергается плавке. Примеры этому положению мы встречаем во всей области металлургии. Таков, напр., гарниссаж в ватержакетных шахтных печах, состоящий из расплавленной и затем затвердевшей шихты, подвергающейся плавке в печи. В современных отражательных печах рудной плавки загрузку шихты производят через отверстия в боковых длинных стенках печи, и руда плавится, в сущности, не среди огнеупорных стенок печи, поддающихся химическому воздействию шихты и шлаков, а в ванне, стенки коей представляют ту же шихту. При рафинировании веркблея на поверхности металлической ванны образуется мышьяковистый и сурьмянистый абштрихи, сильно разъедающие стенки печи, в особенности, в местах, где соприкасаются свинец, воздух и стенки. Этот наиболее страдающий пояс в печах выкладывают из магнетитового кирпича и охлаждают водой. Но на практике разъедание стенок уменьшают и тем, что не снимают абштриха нацело, а у стенок ванны оставляют корку из застывшего абштриха, который и охраняет при дальнейшем рафинировании перекрытые им стенки печи. Если металлург не может найти соответствующего устойчивого материала для стенок данного плавильного прибора, то сама природа идет как бы на встречу. Подобно тому, как, напр., при лиритной шахтной плавке процесс, протекающий в печи, создает в ней наиболее подходящий для своего успешного протекания профиль, тот же процесс создает часто и наиболее подходящую стенку в плавильном приборе.

Так, напр., при перегонке обожженной цинковой руды в муфелях, стенки последних при продолжительной службе постепенно изменяются; из первоначального материала стенок, силикатов глинозема и кварца, под действием высокой т-ры и раскаленных окисей цинка и его паров образуются совершенно новые материалы, как виллемит, цинковая шпинель и тридимит. Полное превращение глинистой массы муфеля не только не уменьшает его устойчивости, но, наоборот, это превращение определяет огнеупорность и химическую прочность муфеля. Таким образом, прочность муфеля увеличивается при его работе, и муфель служил бы гораздо больше, чем 20—30 дней, если-бы его не разъедали постепенно шлакообразователи из шихты ⁶⁶).

Аналогично этому процесс бессемерования штейна создает в конверторе при подходящих условиях оболочку из наиболее устойчивого для процесса материала.

Крејсі⁶⁷⁾ так объясняет образование магнетита при бессемеровании штейна. Опыт показал, что магнетит получается легко лишь в том случае, когда температура в конверторе слишком низка для образования силиката закиси железа и количество кремнезема мало. Тогда всякий избыток железа против того, что необходимо для связывания наличного SiO_2 , окисляется в магнетит. Тем-ра плавления магнетита составляет $1527\text{--}1538^\circ$, а так как т-ра в конверторе не превышает 1200° , то образующийся магнетит выделяется в тестообразном виде и прилипает к стенкам конвертора, покрывая их постепенно магнетитовым гарниссажем. Таким образом, роль магнетитовой футеровки конвертора свелась в настоящее время к защите металлич. кожуха конвертора в течение периода, пока не образовался достаточно толстый слой гарниссажа из магнетита; последний воспринимает роль настоящей футеровки, в которой и осуществляется бессемерование. Howard⁶⁸⁾ приводит следующие анализы шлаков, которые были получены при наращивании магнетитового гарниссажа в конверторе и сохраняли жидкое состояние.

% SiO_2	FeO	или Fe	CaO	Al_2O_3	Cu
4,2	83,2	64,68	0,2	0,8	6,0
10,0	81,1	63,05	0,3	0,9	4,2
11,0	79,2	61,57	0,3	1,1	4,1.

Нормальный шлак при бессемеровании имел состав $\text{SiO}_2\text{—}22,7\%$, $\text{Fe—}67,6\%$, $\text{CaO—}1,0\%$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—}2,9\%$. Принимая во внимание, что часть железа в шлаках связана с SiO_2 в виде силиката, мы видим, что общее содержание Fe в шлаках, данных Howard'ом, ниже 65% , тогда как в магнетите имеем $72,37\%$ Fe . Отсюда следует, что шлаки периода образования в конверторе магнетита состоят не из магнетита, а из сплава FeO и Fe_2O_3 с преобладанием Fe_2O_3 , т.-е. являются ферритами закиси железа. Приведем еще положения, высказанные Н. О. Hofman'ом и W. Borchers'ом⁶⁹⁾ в их руководствах по металлургии меди, являющихся наиболее современными.

Н. Hofman принимает, что в шлаках и штейнах медной плавки заключается только магнетит. Последний обязан своим происхождением магнетиту в самой руде, неполному восстановлению окиси железа при плавке или, наконец, окислению металлического железа, но не FeS из самих штейнов. При нормальной пиритной плавке FeS окисляется в FeO , которая шлакуется кремнеземом. При ненормальном протекании плавки, напр., при недостатке SiO_2 , в шихте может образоваться магнетит, который распределяется между штейном и шлаком.

Borchers говорит, что в обожженных рудах, проплавляемых на штейн, заключается не только свободная окись железа, но соединения ее с основными окислами, т. е. ферриты, количество коих в рудах тем больше, чем выше была т-ра обжига. Эти ферриты мешают процессу шлакования железа, и при плавке надо заботиться об их предварительном восстановлении до FeO . Из ферритов закиси железа в шлаках могут существовать лишь мета—и ортоферрит. Далее, Borchers говорит, что при продувании штейна в конверторе без присадки кварца силикаты не могут образоваться, а лишь ферриты, варьирующие по составу в пределах мета—и ортоферрита.

Высказанные различными авторами мнения по вопросу об условиях образования и составе ферритов можно свести к следующим положениям.

1. Большинство принимает, что единственным ферритом, встречающимся в шлаках и штейнах медной плавки, является магнетит; последний находится в штейных скорее, как случайная примесь.

2. Источниками происхождения магнетита являются:

- а) магнетит, заключающийся в самой руде и без изменения переходящий в шлак и частью в штейн,
- б) переокисление сильно основных силикатов закиси железа, окисление металлического железа в штейнах или сернистого железа при недостатке в шихте кремнезема против того его количества, которое необходимо для образования нормального при данной т-ре шлака,
- в) состав окислов железа, получаемых при этих условиях, варьирует в пределах мета—и ортоферрита.

Как будет выяснено в дальнейшем, все указываемые различными авторами причины образования магнетита имеют свои основания, но к этому надо прибавить, что, во 1-х, при процессах медной плавки могут образоваться ферриты закиси железа самого разнообразного состава и, в частном случае, магнетит, как один из членов ряда $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ и, во 2-х, количество образующихся ферритов, вообще количество ферритов, усваиваемых штейном, а равно и состав ферритов определяются характером процесса, физическим состоянием руды, ее химическим и минералогическим составом. Приведенные положения могут быть иллюстрированы анализом условий, при коих были получены исследованные в данной работе штейны, или их металлургической характеристикой. Эти штейны можно разбить по характеру плавки, при которой они получены, на четыре группы:

1. Штейны пиритной плавки: Калатинский и Карабашский.
2. Штейны полупиритной плавки: Пышминский, Богословский и Полевской.
3. Штейны восстановительной плавки заводов Юния и Улень.
4. Штейны рудной плавки в отражательных печах.

Штейны пиритной плавки. На Калатинском заводе по способу пиритной плавки проплавляют медистый пирит, имеющий следующий средний состав *): Cu —2,30%; Fe —43,50%; S —50% и SiO_2 —1,90%. Особенностью Калатинского колчедана является его массивный характер. Флюсами при рудной плавке служат кварц с 93% SiO_2 и известняк с 51% CaO . Расход кокса при плавке—1,70% по весу шихты или 2,50% по весу руды. Содержание серы в шихте 34%. Десульфуризация или % выгорающей серы составляет 89%, и выплавляемый штейн содержит 12—14% Cu . Плавка ведется на основных, типичных для пиритного процесса шлаках, содержащих 31% SiO_2 , 44,14% Fe (или 56,78% FeO) и 6,3% CaO . Так как при Калатинских условиях окисление и шлакование железа в конверторе обходится дешевле, чем в шахтной печи, то штейн непосредственно бессемеруют на блистер в шеститонных основных вертикальных конверторах. Бессемеровский шлак, содержащий 20—22% SiO_2 , 54% Fe (=69,46 FeO) и 1,7—2% Cu , поступает, как оборотный продукт, в шихту рудной плавки.

На Карабашском заводе по способу пиритной плавки проплавляют медистый пирит, имеющий следующий средний состав: % Cu —2,7, % Fe —36,38; % S —43; % SiO_2 —6; Al_2O_3 —2%; BaSO_4 —5% и Zn —1,2%. Флюсами служат кварц с 93—97% SiO_2 и известняк с 52—53% CaO . В шихте 33% S ; расход кокса составляет 1,70% по весу шихты; десульфуризация—88—90%. Плавку ведут на основных шлаках состава: SiO_2 —31%; FeO —53—54%; CaO —4,5% и Al_2O_3 —3,4%. Штейн с 30—37% Cu бессемеруют в большом основном конверторе Peirce-Smith'a. Бессемеровский шлак с 25% SiO_2 , 65% FeO и 1—1,5% Cu сливают в передний горн шахтной печи.

Таким образом, в Калате и Карабаше мы имеем пиритную плавку в чистом виде, и условия, вызывающие образование ферритов железа при плавке, равно как их переход в штейн, в обоих случаях должны быть идентичны.

*) Эти данные относятся к 1916—17 г.г., отчасти собраны при личном посещении заводов, частью заимствованы из Min. Sc. Press 114, 1917, 309 и 115, 1917, 818.

Разберем вкратце схему процессов, протекающих при пиритной плавке в шахтной печи. Эта плавка является сильно окислительным процессом. По высоте шахты мы различаем в печи три пояса: верхний—подготовительный, средний—пояс окисления и шлакования, именуемый фокусом печи, и нижний, который начинается несколько выше фурм и заканчивается лещады печи. В подготовительном поясе протекают процессы, связанные с поглощением теплоты, а именно, термическая подготовка шихты, т. е. ее подогрев восходящим потоком горячих нейтральных газов, состоящих из N_2 , SO_2 и небольшого количества CO_2 и CO . В том же поясе происходит диссоциация сульфидов, ведущая к переходу пирита в FeS , а медного колчедана в Cu_2S , FeS . Sticht⁷⁰⁾ полагает, что диссоциация пирита в конце подготовительного пояса, благодаря господствующей здесь высокой тем-ре, идет дальше FeS и к фокусу печи стекают не FeS , а сульфиды, более бедные серой, представляющие раствор Fe в FeS , напр., $4 FeS \cdot Fe$ или $3 FeS \cdot Fe$. Эта дополнительная диссоциация является по мнению Sticht'a вредной, так как в фокус приходит соединение с меньшей теплотворной способностью, чем FeS , что уменьшает приход тепла в печи. С мнением Sticht'a о дополнительной диссоциации FeS , часто высказываемым и другими металлургами, нельзя согласиться, если принять во внимание, что в нейтральной среде FeS плавится без разложения и не изменяется в составе даже при продолжительном перегреве до 1400° , как то показали опыты Юшкевича и Bornemann'a. Сульфиды, перетерпевшие диссоциацию, стекают в фокус печи, который начинается выше фурм и до последних не доходит. Положение фокуса или среднего пояса неустойчиво; он поднимается или опускается в зависимости от упругости и количества дутья, поступающего в печь. В фокусе жидкое FeS быстро окисляется и немедленно шлакуется раскаленным до бела кварцем, находящимся здесь в виде пористого агрегата. Оба процесса, окисление и шлакование, протекают весьма быстро в ограниченной области и доставляют всю теплоту, за счет которой осуществляется плавка и покрываются все статьи расхода тепла пиритной печи. Образующийся силикат железа растворяет остальные компоненты шихты и стекает вниз в виде готового шлака. Остаток не окислившегося FeS образует с Cu_2S второй продукт плавки—штейн. Ниже фурменного пояса мы имеем в печи канал, по которому стекают штейн и шлак и где не происходит никаких химических процессов.

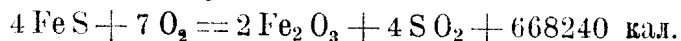
В фокусе печи, являющемся областью максимальной химической активности, все реакции происходят между FeS , SiO_2 и кислородом воздуха. Для правильного и успешного протекания процесса реагирующие вещества должны находиться в определенном количественном соотношении, выражаемом реакцией: $2 FeS + SiO_2 + 3 O_2 = 2 FeO \cdot SiO_2 + 2 SO_2$; всякое изменение в количестве одного из веществ, участвующих в реакции, должно сопровождаться одновременным пропорциональным изменением в количестве двух других веществ, иначе неизбежны глубокие изменения в процессе, ведущие к тем или иным затруднениям в плавке. Так, напр., при изменении объема воздуха, вдуваемого в печь, без соответствующего изменения количеств FeS и SiO_2 , часть неиспользованного кислорода проникнет в подготовительный пояс, произведет частичное окисление сульфидов, отчего теплотворная способность нисходящей шихты уменьшится, что влечет за собою понижение т-ры в фокусе и, следовательно, холодный ход печи. При увеличении количества FeS против того, что необходимо для основной реакции, избыток FeS не будет окислен, а перейдет в штейн. В результате выход штейна увеличится, содержание в нем меди понизится, что в экономическом отношении нерационально, ибо выгоднее переводить железо в шлак, чем в штейн, подлежащий сокращению или бессемерованию; бессемерование штейнов выгодно лишь при некотором минимуме содержания в них меди. Наконец, если в фокусе не достает кварца согласно требованиям процесса, то часть FeS , не окислившись, перейдет в

штейна, большая же часть FeS будет переокислена до окиси железа. В отсутствии SiO₂ получится именно Fe₂O₃, а не FeO, так как последняя неустойчива в сильно окислительной среде, господствующей в фокусе. Окись железа при высоких тем-рах является даже более сильным кислотным ангидридом по отношению к основаниям, чем SiO₂. При взаимодействии Fe₂O₃ и металлических окислов получаются стойкие и тугоплавкие ферриты. Окисление FeS в присутствии раскаленной Fe₂O₃ доставит необходимое основание в виде FeO, которая будет растворяться в окиси железа с образованием ферритов типа (FeO)x.(Fe₂O₃)y. Состав последних будет определяться всем комплексом условий, существующих в фокусе. Соотношение FeO:Fe₂O₃ в ферритах или степень насыщения окиси железа его закисью будет зависеть, главным образом, от т-ры среды. При образовании ферритов будет развиваться гораздо больше теплоты, чем при образовании силикатов железа, как это видно из сравнения теплот образования хотя бы FeO и Fe₂O₃ из FeS:



На 1 мол. FeS выделяется—110460 кал.

На 1 мол. S₂ » — 73506 »



На 1 мол. FeS выделяется 167060 кал.

» » O₂ » 95463 »

При этом не учтены теплоты образования ортосиликата, 2FeO.SiO₂, и соответствующего ортоферрита 2FeO.Fe₂O₃, так как для первого эта теплота известна и составляет 22236 кал., для второго—данных пока нет⁷¹). Во всяком случае мы можем предположить, что и ферритизация закиси железа будет экзотермическим процессом и, если даже не учитывать этой теплоты, то экзотермический эффект ферритообразования оказывается на 50% выше силикатообразования. Этот вывод подтверждается следующим наблюдением из практики бессемерования в основном конверторе. Бессемерование в основном конверторе представляет пиритную плавку в чистом виде, а конвертор-фокус пиритной печи. Поэтому наблюдения, сделанные при бессемеровании, дают возможность объяснить много фактов из практики пиритной плавки. Так, напр., с уменьшением присадки кварца т-ра в конверторе при продувке штейна резко повышается, и необходимы частые холодные добавки (штейна, кварца и т. п.), дабы вследствие перегрева не разрушались стенки конвертора. Замечено, что при одном и том же количестве дутья и кварца при бессемеровании бедных штейнов выделяется гораздо больше теплоты, чем при бессемеровании богатых штейнов. Это понятно, так как в случае бедного штейна, благодаря недостатку кварца, образуется много ферритов, иначе говоря (*ферритообразование преобладает над шлакованием*), что связано с увеличением прихода теплоты в конверторе, а, следовательно, и с повышением т-ры процесса. Образующиеся в фокусе печи ферриты будут растворяться в шлаке и штейне пропорционально своей растворимости в этих веществах. Так как ферриты отличаются большой вязкостью и т-ра их плавления, независимо от содержания в них FeO, близка к т-ре плавления чистой окиси железа, т.-е., 1500—1600°⁷²), т-ра же в печи не превышает 1240—1300°⁷³), то вступление в состав шлаков столь тугоплавкого компонента вызовет увеличение вязкости шлаков, замедленный ход печи и кажущееся понижение т-ры в печи. На самом деле т-ра в печи будет значительно выше, чем при образовании нормального силиката железа, но степень вязкости и жидкоплавкости шлаков, что служит внешним признаком для определения т-ры в печи, будет в случае образования ферритов свидетельствовать о холодном ходе печи. Кроме того, аналогично выделению шпинелей типа ZnO.Al₂O₃ и MgO.Al₂O₃ из шлаков при плавке свинцовых и медных руд, содержащих одновременно

ZnO , MgO и Al_2O_3 , мы будем наблюдать при пиритной плавке выделение ферритов либо в самой печи в форме настывшей на его стенках и лежащей, что может повести к закупорке печи, либо в переднем горне, где этому выделению ферритов будет особенно благоприятствовать постепенное понижение т-ры расплавленных масс. Следствием указанных выше явлений будут ненормальный ход печи, уменьшение ее производительности, увеличение вязкости и уд. веса шлаков, плохое отделение штейна и повышение содержания меди в шлаках, благодаря, отчасти, уменьшению свободного объема горна вследствие нарастания его стенок и пода. Для удаления как стенок, так и лежащих настывшей в печь задают, так называемые, разогревательные колоши. Лучшие результаты дают при этом колоши из смеси колчедана с известняком. Такая смесь дает в фокусе печи ферриты окиси кальция, значительно более легко- и жидкоплавкие, чем ферриты закиси железа. Так, по исследованиям Kohlmeier'a ⁷⁴ т-ра плавления этих ферритов следующая:

при 20—40 мол. % CaO — около	1230°
» 40—50 » » »	1200°
» 60—75 » » »	1300—1400°.

Легкоплавкие ферриты окиси кальция растворяют постепенно тугоплавкие ферриты закиси железа. При понижении т-ры шлаков и штейна в переднем горне ферриты железа выделяются из шлаков и, будучи мало растворимы в штейне и имея почти тот же уд. вес, что штейны, располагаются в виде промежуточного вязкого слоя между штейном и шлаком. Этот слой на практике называют пеной или тестом (magnetic mush). В переднем горне мы имеем своего рода дифференциацию магм. Растворяясь в штейне, ферриты закиси железа повышают т-ру их жидкоплавкости, как это показали измерения т-р свободного течения или жидкоплавкости лабораторных и заводских штейнов одинакового химического состава, произведенные Guess и Lathe ⁷⁵).

Вот некоторые результаты их измерений:

	% Cu	% S	Т-ра свободного течения.
1) Заводский штейн.	10,3	24,2	970°
2) Тот же штейн после переплавки под углем	11,8	25,5	850°
3) Заводский штейн	13,7	26,4	912°
4) Тот же штейн после переплавки под углем	15,25	27,2	900°.

Из изложенного следует, что главнейшей причиной образования ферритов закиси железа в фокусе пиритной печи является местный недостаток свободного кремнезема против того его количества, которое необходимо для связывания образующейся в фокусе FeO в виде нормального шлака пиритной плавки. Таковым считается моносилкат закиси железа, как это может быть иллюстрировано многочисленными примерами из практики пиритной плавки. Ниже приведены примеры таких шлаков:

	SiO_2	FeO	CaO, Al_2O_3
	проценты.		
Mount—Lyell ⁷⁶)	32,5	52,1	12
Калата	31	57	6,3
Карабаш	31	54	8
Процесс Квудзена ⁷⁷) (период. пирит. плавка)	28—31	52—60	—

Чистый моносилкат закиси железа имеет состав: 29, 2% SiO_2 — 70,8% FeO . Следовательно, состав нормальных шлаков пиритной плавки на различных заводах почти идентичен. Для получения нормального шлака количества пирита и кварца при составлении шихты пропорционируют соответствующим образом. Количество воздуха на большинстве заводов в настоящее время

также правильно регулируют, измеряя не давление, а объем воздуха, вдуваемого в печь в единицу времени или на тонну шихты. Несмотря на все это, в пиритной печи всегда имеет место образование ферритов закиси железа. Не останавливаясь пока на вопросе, насколько нормально и необходимо это ферритообразование при пиритной плавке, постараемся разобрать главные причины этого явления.

Одной из причин, как указано выше, является местный недостаток кварца в фокусе печи, который может получиться в силу следующих причин. Во 1-х, нормировка материалов, поступающих в печь, еще не обеспечивает правильной их пропорции в фокусе печи, где правильное сбалансирование компонентов шихты играет главную роль. При этом имеют большое значение физический характер и минералогический состав материалов, входящих в шихту. Если кварц находится в пирите в виде равномерно распределенных зерен, то можно полагать, что это распределение пирита и кварца лишь мало нарушится к тому моменту, когда шихта подойдет к фокусу печи, даже при декрипитирующем пирите. При такой руде будет образовываться меньше ферритов, чем при шихте, состоящей из крупных кусков сплошного пирита и отдельных же кусков свободного кварца. Пириты Карабашский и Калатинский иллюстрируют сказанное. Карабашский пирит проникнут мелкими зернами чистого кварца, Калатинский представляет чистый массивный мелкокристаллический пирит. Содержание SiO_2 в отдельных кусках Карабашского пирита достигает 7%, в Калатинском оно редко превышает 1—2%. В Калате вследствие более частого образования настелей кампания печи короче, чем в Карабаше. В Калате замечено, что руда из Северного забоя, содержащая до 5% SiO_2 , плавится легче и доставляет меньше затруднений, чем руда из других забоев, более бедная кварцем. Другой причиной местного недостатка кварца в фокусе печи является сортировка шихты при ее опускании в печи и связанное с этим неодновременное поспевание компонентов шихты в фокус. Это вызывается большой неоднородностью в величине кусков пирита и кварца, разницей в уд. весах этих минералов, большим количеством мелочи в шихте и отсадочным действием дутья. При слишком крупном кварце по сравнению с пиритом, последний отсортировывается, опережает кварц и в фокус печи падает избыток отликвировавшегося сульфида. В результате—образование ферритов и понижение степени сокращения штейна. Из практики Благодатного завода можно привести такой факт. Пока при концентрационной плавке сырого штейна по способу пиритной плавки в шихту задавали крупнокусковой кварц, получалось лишь незначительное сокращение штейна. Дело сразу улучшилось, когда кусковый кварц был заменен кварцевыми хвостами (5—10 мм.) обогатительной фабрики, что, понятно, обеспечивало более правильную пропорцию FeS (штейна) и SiO_2 в фокусе печи.

Следующей причиной ферритообразования является хрупкость пирита и его свойство сильно декрипитировать при нагревании, что ведет к образованию в печи большого количества колчеданистой мелочи. Большая упругость дутья еще более способствует сортировке рудной смеси; пирит опережает кварц, и в фокусе печи получаются условия, благоприятные для образования ферритов. В этом отношении утверждения Peters'a, Stören'a и др., что большая упругость дутья способствует образованию при плавке магнетита, совершенно правильны. Peters, напр., говорит, что в известных ему случаях понижение упругости дутья сразу уменьшило и даже устранило образование этого нежелательного окисла.

Как указано выше, ферриты растворяются в шлаке и штейне в количествах, зависящих от температуры. При этом ферриты, растворенные в штейне, являются весьма устойчивыми соединениями, не изменяют своего состава и не реагируют с компонентами штейнов, что доказывается постоянством состава штейнов, наблюдаемым при переплавке их в нейтральной среде. Штейны вы-

носят в себе из активной зоны печи ферриты, так сказать, в *statu nascendi*, с тем составом, в каком они зародились при процессе. Поэтому, если бы возможно было установить рациональный количественный состав ферритов в штейнах и теплоту образования этих ферритов, то тем самым удалось бы учесть роль ферритообразования при плавке и участие этого процесса в тепловом балансе пиритной плавки.

Рассмотрение причин ферритообразования приводит нас к следующему выводу. Осуществление идеальных условий, исключающих образование ферритов в фокусе печи, на практике не достижимо и поэтому ферритообразование при пиритной плавке является процессом неизбежным. Если принять во внимание высокий тепловой эффект этого процесса, то мы должны признать, что образование некоторого количества ферритов при пиритной плавке даже необходимо, так как при ней реакции окисления и шлакования FeS являются единственной приходной статьей в тепловом балансе плавки, на счет которой покрываются все траты и потери теплоты. В фокусе нет избытка теплоты, и всякое повышение количества последней делает процесс более эластичным и нормальный ход печи менее зависящим от случайных причин.

Вследствие различия в составе и характере руд, проплавляемых на Карабашском и Калатинском заводах, количество и состав ферритов, образующихся в фокусе печи и усваиваемых штейнами на обоих заводах, должны быть также различны; это различие и сказывается в неодинаковом содержании кислорода в штейнах и разнице в их магнитной проницаемости. Кроме того, на состав и содержание ферритов в штейнах обоих заводов влияет, в некоторой степени, также различие в способе обезжелезивания бессемеровских шлаков на этих заводах. На Калате бессемеруют бедный штейн с 12-13% Cu в шеститонных основных конверторах; на Карабаше бессемеруют 28-34%-ый штейн в большом горизонтальном конверторе. Для получения белого мата с 78% Cu и 2% Fe при Калатинском штейне надо окислить и ошлаковать из 100 кг. штейна 61 кг. железа, при Карабашском штейне всего 41 кг. Малая емкость конвертора в Калате заставляет вести процесс на сильно основных, более горячих шлаках с 20-22% SiO_2 , дабы получить меньшее их количество, в противном случае теплоты реакции не хватило бы для поддержания обогащенного штейна и, в особенности, большого количества шлака в жидком состоянии при нормальной для процесса *t-re*. В Карабаше большая емкость конвертора и более богатый штейн позволяют не стесняться в количестве шлаков путем увеличения в них % SiO_2 , так как экзотермический эффект бессемерования больших масс штейна достаточно велик для поддержания температуры ванны на должной высоте. Особенности бессемерования на обоих заводах сказываются в составе шлаков, анализы коих приведены ниже:

	% SiO_2	FeO	Cu	O (по разн.)
Калатинский бессем. шлак	20	54	1,7	26
Карабашский »	28	63	1,5	23.

В заводских анализах не указана форма соединений железа, обычно дают железо в виде FeO , но из сравнения анализов видно, что в Калатинском шлаке преобладают ферриты железа, богатые Fe_2O_3 , в Карабашском — силикаты закиси железа в смеси с ферритами.

На Калатинском заводе холодный бессемеровский шлак прибавляют в небольших количествах к шихте шахтной плавки. В пиритной печи нет условий, кои могли бы вызвать какие-либо изменения в составе ферритов, вносимых в шихту бессемеровским шлаком. Эти ферриты доходят до фокуса печи, увеличивают количество образующихся там ферритов и механически растворяются в шлаке и, частью, в штейне; так как эти ферриты богаче кислородом, чем ферриты, образующиеся при самой шахтной плавке, то это и обуславливает более высокое содержание кислорода в Калатинском штейне.

На Карабаше бессемеровский шлак сливают в передний горн шахтной печи. Не останавливаясь на выяснении целесообразности такой практики, можем лишь указать, что тяжелые, богатые ферритами бессемеровские шлаки весьма несовершенно смешиваются с более легкими и кислыми печными шлаками. Ферриты из прилитого бессемеровского шлака имеют меньше возможности растворяться в шлаке и, в особенности, в штейне, чем это имеет место при совместном проплавлении бессемеровских шлаков с рудой в Калате. Эта причина играет также известную роль в большем содержании кислорода в Калатинском штейне.

В переднем горне из шлака и штейна при понижении температуры постепенно выделяются растворенные в них ферриты в форме тестообразной массы. Последняя, будучи по удельному весу тяжелее шлака, образует промежуточный слой между шлаком и штейном. Кроме того, эти ферриты образуют на стенках и поду горна настыл. Кусок такой подовой настыли с Карабашского завода был мною исследован. Настыл представляла собою конгломерат кристаллов формы октаэдра черного цвета с металлическим блеском, сцементированных штейном и сильно магнитных. В отобранных кристаллах по анализу оказалось 67,12% Fe и 25,04% O; чистый магнетит содержит 72,36% Fe и 27,64% O; следовательно, кристаллы из настыли представляют собою ферриты FeO, близкие к магнетиту. Средний состав измельченного образца настыли оказался следующим: Fe — 58,74%, металлич. Fe — 1,5% (по извлечению раствором Cu SO_4), S — 6,5%, Cu — 10,72%, Si O₂ — 2,50% и O — 19,40%. По составу это — феррит FeO в смеси со штейном.

Теперь обратимся к рассмотрению второй группы штейнов, т. е., *штейнов полупиритной плавки* заводов Богословского, Полевского и Пышминского-Ключевского. На Богословском заводе в шихту шахтной плавки входят колчеданистые и окисленные руды, обожженная агломерированная мелочь и пыль от ватержакетов и конверторов. Средний процентный состав шихты: Cu — 5,8, Fe — 23, Si O₂ — 29, S — 10, Al₂ O₃ — 7, Ca O — 12,6 и Mg O — 1,5%. Железо находится в шихте в виде пирита, пирротина, медного колчедана, окиси железа и магнетита, заключающегося в Ауэрбаховской руде. Расход кокса составляет 7% от веса шихты. Десульфуризация — 66%; штейн содержит 35–40% Cu; отвальный шлак имеет состав: % Si O₂ — 38,6, Fe O — 34, Al₂ O₃ — 12, Ca O + Mg O — 14,3. Штейн бессемеруют в шеститонных конверторах с кислой набойкой; бессемеровский шлак содержит 30% Si O₂, 47% Fe, 7,5% Al₂ O₃ и 2% Cu; его сливают в передний горн.

Совершенно аналогичны условия плавки на Полевском заводе, где проплавленная шихта состоит из колчеданов, обратного бедного штейна и кварца. Благодаря большому содержанию серы в шихте расход кокса составляет всего 4 — 4,5% от веса последней, а десульфуризация — 75%. Штейн содержит 20% Cu, а состав шлака близок к составу шлака Богословского завода: 36% Si O₂, 48% Fe O, 10% Ca O и 2,7% Al₂ O₃. Большая десульфуризация достигается большим объемом дутья, что создает в верхней части печи окислительную атмосферу, благодаря чему здесь окисляется значительная часть сульфидов. При одинаковых условиях плавки наличие кислорода в штейнах обоих заводов должна быть обязана аналогичным причинам. При полупиритной плавке атмосфера в печи слабо окислительная, как это характеризуется следующими примерами состава колосниковых газов при этой плавке ⁷⁸⁾:

CO ₂		10,9	— 6,49% (объем. %)
CO		2,15	—
SO ₂		2,5	— 1,27%
O		8	— 10,18%.

Анализ газов, отобранных на один фут ниже уровня шихты на Пышминском заводе, дал следующие результаты:

SO_2	 2,62	7,23	5,48% (объем. %)
CO_2	 13,3	10,2	13,0%
CO	 0,4	0,5	1,4%
O	 0,1	1,1	1,0%.

Некоторые пробы давали максимум 2% O . Очевидно, разница в содержании кислорода в отходящих газах в приведенных выше примерах объясняется различием в объемах воздуха, поступающего в печь, что определяется содержанием серы в шихте и желаемой степенью десульфуризации, а, следовательно, сокращения штейна. На американских заводах, где практикуется полупиритная плавка, колошник раскален и т-ра его не ниже 700° , на наших Уральских заводах при том же типе плавки колошник темен, и т-ра колошниковых газов непосредственно над шихтой, напр., на Пышминском заводе колеблется в пределах $400-550^\circ$.

При слабо окислительной атмосфере в печи нет, понятно, условий для восстановления высших окислов железа, вносимых в печь шихтой. Кроме того, для достижения возможно большей десульфуризации при полупиритной плавке стремятся к тому, чтобы восходящий поток газов был богат свободным кислородом и окислял избыток FeS уже в подготовительном поясе. В этом поясе происходит частичный обжиг сульфидов, и так как т-ра здесь еще недостаточно высока для образования силикатов железа, то FeS , несмотря на присутствие SiO_2 , окисляется, главным образом, в высшие окислы железа, напр., Fe_2O_3 или ферриты FeO , как это наблюдается также при обжиге колчеданистых руд в обжигательных печах. Высшие окислы железа и ферриты, вносимые шихтой и образующиеся в подготовительном поясе печи, поступают в пояс плавления и здесь могут быть раскислены до необходимой для шлакообразования низшей степени окисления, т. е., до закиси железа лишь на счет раскаленного твердого углерода, имеющегося в этом поясе. Но количество кокса, не превышающее при полупиритной плавке 4, 5—8% от веса шихты, не достаточно для восстановления всей массы высших окислов железа до FeO и часть их без изменения растворяется в шлаке и штейне. Таковы причины происхождения кислорода в штейнах Пышминского, Богословского и Полевского заводов. При полупиритной плавке кокс доставляет 50—65% от всей теплоты, необходимой для процесса ⁷⁹⁾, и играет роль единственного восстановителя, так как при избытке вдуваемого в печь воздуха концентрация CO в газах должна быть весьма мала, как это и видно из анализов этих газов. Для предупреждения перехода высших окислов железа в шлак, что повышает их вязкость и т-ру плавления, необходимо заботиться о возможно полном восстановлении этих окислов до FeO и оплаковании последней. Поэтому весьма важно, чтобы большая часть загружаемого в печь кокса достигала пояса плавления, лежащего в области фурм, и не сгорала в верхних частях шахты печи. На Пышминском заводе замечено, что в сохранении кокса до фурм, где этот кокс производит полезную работу, крупную роль играют количество и плавкость золы кокса. При слишком малом содержании золы в коксе и ее тугоплавкости значительная часть кокса успевает выгореть еще до пояса плавления, что ведет к понижению т-ры в этом поясе, холодному ходу печи и вязким шлакам. Если количество золы в коксе достаточно и она сравнительно легкоплавка, то на кусках и в порах кокса образуется своего рода шлаковая глазурь, замедляющая сгорание кокса и сохраняющая его до пояса плавления. На Пышминском заводе в шихте рудной плавки, состоящей из колчеданистых и окисленных руд, преобладают

руды последней категории. В виду недостатка серы в шихте и для уменьшения расхода кокса в шихту вводят от 15 до 16% Калатинского и Белореченского колчедана, содержащего до 50% S. Шихта имеет состав: % SiO_2 —31; Fe—27; Cu—4,9; S—8—10; CaO, MgO—10; Al_2O_3 —8,9; расход кокса—9% от веса шихты, десульфуризация—70—74%, штейн содержит 24% Cu и шлак имеет состав: 35% SiO_2 , 28% FeO, 9% Al_2O_3 и 17% CaO + MgO. Штейн бессемеруют в вертикальном основном конверторе; вес начальной садки 3, 5—4 тонны. Бессемеровский шлак содержит 18—20% SiO_2 и 55% Fe. По характеру плавка на Пышминском заводе аналогична таковой же на Богословском и Полевском. Между тем штейн Пышминского завода гораздо богаче кислородом, чем штейн аналогичных заводов. Это объясняется тем, что на Пышминском заводе практикуется бессемерование в основном конверторе и бессемеровский шлак, богатый ферритами, сливают в передний горн или частью пускают в рудную плавку. Ферриты из бессемеровского шлака растворяются в печном шлаке и штейне, что имеет следствием высокое содержание кислорода в последнем. Большим содержанием тугоплавких ферритов в бедных штейнах Калаты и Пышмы может быть, отчасти, объясняется более продолжительная служба малых конверторов на этих заводах. Ферриты из штейнов способствуют образованию того защитного «магнетитового» гарниссажа, который специально наращивают на стенках конвертора по методу Wheeler'a, Krejci и Howard'a.

Рассмотрим теперь третью группу штейнов, а именно, *штейны восстановительной плавки* заводов Юлии и Уленя.

На Юлии штейн получается при шахтной плавке руд смешанного характера, окисленных и колчеданистых, с преобладанием первых. Проплавляемые руды имеют следующий состав: % SiO_2 —34,92; Fe—4,8; Cu—1,8; S—4; CaO, MgO—20,9 и Al_2O_3 —16,1. Шихта штейновой плавки составляется из 93% руд указанного выше состава и 7% оборотных шлаков от обогатительной плавки обожженного штейна на черную медь. Плавку ведут на древесном угле, расходуя его в количестве 17% от веса шихты. Штейн содержит 40—41% Cu, а шлаки имеют состав: % SiO_2 —41,5; Fe—12; CaO—28,4; Al_2O_3 —12,3 и MgO—3,5. Десульфуризация составляет около 60%. На заводе Улень штейн выплавляют из аналогичных руд с Антонининского и Глафиринаского рудников; руды эти имеют следующий состав:

%	Cu	Fe	S	SiO_2	Al_2O_3	CaO+MgO
Антонининская руда	2,7	18,2	2,2	30,3	5,4	20,9
Глафиринаская „	5,3	17,6	7	29,7	5,4	15,7.

Из этих руд составляется смесь, содержащая в среднем 3,5% Cu и 4% S. В состав шихты входят 75% руд, 12% оборотных шлаков от плавки обожженного штейна на черную медь и 13% известняка. Плавка ведется на древесном угле, расход коего составляет 25% от веса шихты. Получают штейн с 40% Cu и шлаки состава: % SiO_2 —38,7, FeO—21, Al_2O_3 —5 и CaO—28. Десульфуризация не превышает 40%. Наличие кислорода в штейнах обоих заводов объясняется недостаточным восстановлением высших окислов железа, заключающихся в шихте и переходящих в шлак и, частью, в штейн. Измерения относительной магнитной проницаемости штейнов показали, что окислы железа в штейнах Юлии и Уленя лишь слабо магнитны и принадлежат, вероятно, к крайним члена ряда ферритов, богатых Fe_2O_3 .

Нам остается рассмотреть штейны от плавки руд в *отражательных печах* на заводах Карабашском, Таналыкском и Дзансульском.

В регенеративной печи Карабашского завода проплавляют в сутки 10-12 тысяч пудов шихты, состоящей из мелкого медистого пирита, пыли и отсевок

от ватержакетных печей и конверторов. Таким образом, отражательная печь служит лишь для утилизационной плавки мелких Cu содержащих материалов. В печи, отапливаемой генераторным газом, атмосфера слабо окислительная и десульфуризация составляет 25—30%. Анализы материалов, проплавленных в печи и продуктов плавки в те дни, когда отбирались пробы штейнов для настоящего исследования, приведены в табл. 31 и 32.

Таблица 31. Анализы материалов, проплавляемых в отражательной печи Карабашского завода.

%.	Cu .	Fe .	S .	Zn .	Si O_2 .	$\text{Al}_2 \text{O}_3$.	Ca O .	Ba SO_4 .
Медистый колчедан. . .	3,60	39,20	46,40	1	2	2	—	4,60
Пыль от в-жакет. печей .	2,70	40	7,10	2,20	14,80	4,90	2,50	7,20
Отсевки и очистка . . .	4,0	37,20	9,60	1,70	31	0,90	2,60	2
Ивановский Si O_2 —флюс .	0,25	3,50	1,70	—	73	3,80	1	8

Таблица 32. Анализ шлаков и штейна отражат. плавки Карабашского завода.

%.	Cu	Fe .	S .	Si O_2	Ca O .	$\text{Al}_2 \text{O}_3$.	Ba SO_4	O
Шлак 23 I	—	36	—	31,30	2,30	4,80	7,20	—
„ 2 II	—	37,20	—	35,20	2,10	5,10	7,0	—
Штейн 23 I	12,50	51,50	26,30	—	—	—	—	7,42
„ 2 II	12,50	51,50	26,90	—	—	—	—	7,71

Суточные пробы штейна, отбиравшиеся на протяжении 10 дней, по составу весьма сходны, что объясняется довольно постоянным составом шихты и тем, что в печи имеется всегда большая ванна штейна, и штейны от плавки отдельных загрузок шихты непрерывно смешиваются.

Аналогичны условия плавки на Таналыкском заводе. Здесь плавка ведется в печи типа мартеновской на генераторном газе следующего состава: CO — 28%, CO_2 — 8—9%, CH_4 — 6,6%, H_2 — 8—9,9% и O — 0,2—0,5%. В печи слабо окислительная атмосфера, что видно из анализа продуктов горения газа: CO_2 — 16—16,2%, O — 2,5—3,5%. В сутки в печи проплавляют 10—11 тысяч пудов шихты, состоящей из отсеянных руд с величиной зерна до 12 мм. в сыром виде и выломов конверторов с кислой набойкой. Часть рудной мелочи, слишком богатая серой, обжигается до плавки на решетках.

Состав руд и продуктов плавки приведены в табл. 33.

Таблица 33. Анализ руд и продуктов отражательной плавки на Таналыкском заводе.

%.	Cu.	Zn.	Pb	Fe.	S.	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Ba SO ₄	O.
Тубинская руда . .	1	0,70	4,20	13,30	2,10	25,40	9,60	30,80	—
Обож. рудн. мелочь	2,90	4,80	1,0	18,20	16,60	27,60	14,80	10	—
Семеновская руда .	—	—	—	38,30 Fe O	—	25,70	3,60	3,80	—
Шлак	0,32	2,60	2,90	35,60	—	35,90	12,40	6,36	—
Штейн	12,25	3,10	3,29	48,05	25,89	—	—	—	7,63—7,75

Штейны отражательной плавки на Карабашском и Таналыкском заводах почти идентичны по составу. Наличие большого количества кислорода в штейнах объясняется тем, что на обоих заводах в плавку поступают в значительном количестве сырые сульфидные руды. При окислении сульфидов железа в отражательной печи имеются условия, весьма благоприятные для образования ферритов закиси железа. Шихта, представляющая собою механическую смесь сульфидов и кварца, лежит продолжительное время на поду печи или плавает на поверхности шлака, пока сама не расплавится и соединится с общей ванной. При этом, понятно, местный недостаток или отсутствие Si O₂ будут способствовать тому, что значительная часть сернистого железа окислится в окись железа; последняя воспринимает роль кислотного ангидрида по отношению к остальной части окисляющегося FeS и растворяет образующуюся при этом FeO. Степень насыщения окиси железа закисью, а, следовательно, и состав получающихся ферритов зависит, главным образом, от т-ры печи и степени плавкости шихты. Чем тугоплавче последняя, тем продолжительнее будет период окисления, тем больше будет образовываться ферритов и тем богаче будут последние окисью железа. Ферриты растворяются в шлаке и штейне и обуславливают высокое содержание кислорода в последнем. В этом отношении, благодаря неподвижности загруженных материалов в отражательной печи, условия для ферритообразования даже благоприятнее, чем и шахтной печи, где шихта находится в непрерывном нисходящем движении, и FeS, подошедшее к фокусу, имеет больше шансов встретить там раскаленный кварц и, окислившись, образовать силикат закиси железа.

Образование вязких и тугоплавких «магнетитовых» шлаков при плавке руд в отражательных печах констатируется многими металлургами. Так, Fulton⁸⁰), изучавший эти шлаки с целью установления их минералогического состава, говорит, что микроскопическое исследование шлаков отражательных печей показывает, что в этих шлаках значительное количество железа находится в форме магнетита, являющегося весьма распространенным и даже обычным компонентом шлаков. Поэтому неправильно считать все железо в шлаках в виде закиси железа, связанной с Si O₂. Шлаки отражательных печей с 38,5 — 42,74% Si O₂ принадлежат к бинарной системе авгит-оливин или тройной системе авгит-оливин-магнетит. В состав авгита могут входить, как закись, так и окись железа. Количество магнетита в некоторых шлаках, исследованных Fulton'ом, превышало 10%. По мнению Fulton'a, причины

происхождения магнетита в шлаках отражательных печей еще не выяснены. Возможно, что магнетит вводится с конверторным шлаком, но часть магнетита находится в обожженных концентратах и может образоваться при самой плавке. Далее, Fulton указывает, что железо, связанное в магнетите, нельзя считать флюсом, и присутствие магнетита, вообще, вредно, так как он выкристаллизовывается из шлаков при сравнительно высокой т-ре, частью же переходит в штейн; в значительном количестве магнетит делает шлаки тестообразными, благодаря чему они увлекают много меди. По сообщению Flynn'a ⁸¹⁾ на заводе Arizona Correr Co в передней части отражательной печи, где имеется большой избыток воздуха, пирит легко дает магнетитовые тестообразные шлаки (magnetic mush). На медном заводе в El—Paso ⁸²⁾ при рудной плавке в отражательной печи недостаток кварца в шихте вызывает образование чрезвычайно вязкого богатого медью вещества, располагающегося между штейном и нормальным шлаком. По мнению автора этого сообщения, в слое шлака, прилегающего к штейну, образуется магнетит. Увеличение присадки кварца устраняет это явление, так как кварц связывает FeO из магнетита (?), и тогда происходит дальнейшее восстановление окиси железа. С последним замечанием автора едва ли можно согласиться, если принять во внимание чрезвычайную устойчивость ферритов закиси железа даже в сильно восстановительной среде, как это показали опыты переплавки штейнов в угольных пробирках. Доказательством большой устойчивости ферритов в шлаках служат неудачные попытки обезмеживания шлаков основного бессемерования в отражательных печах. Эти шлаки богаты ферритами и на большинстве американских заводов их в жидком состоянии сливают в ванну отражательных печей. При этом, благодаря большому уд. весу, тяжелые ферритовые шлаки не смешиваются с нормальным шлаком рудной плавки, а располагаются в виде промежуточного слоя между штейном и рудным шлаком. Если ферритового шлака накопится слишком много, то он образует тестообразную массу, которую приходится выгребать из печи. В виду отсутствия методов рационального анализа ферритовых шлаков, нельзя определить в них количество и состав ферритов и тем установить их флюсующую ценность для руд данного состава и, наконец, выяснить, изменяется ли, вообще, состав ферритов закиси железа при их прохождении через ванну печи ⁸³⁾. Stout ⁸⁴⁾, главный металлург заводов Correr Queen, Douglas (Аризона), сообщает, что все попытки обезмеживания основных бессемеровских шлаков путем сливания их в ванну отражательной печи оказались до сих пор неудачными. По наблюдениям Stout'a, бессемеровский шлак, как более тяжелый, чем рудный, не смешивается с последним, и в ванне имеет место расслаивание или дифференциация шлаков. Для устранения этого явления и избежания потерь меди, заключающейся в бессемеровском шлаке, предположено вести бессемерование в основных конверторах на возможно более кислых шлаках, что понизит количество «магнетита» в бессемеровском шлаке и сообщит ему свойство смешиваться с кислым шлаком отражательной печи. В 12—футовом вертикальном конверторе удалось довести % SiO₂ в шлаке до 40% путем непрерывного вдувания в конвертор измельченного кварца в течение первого периода бессемерования.

Нам остается рассмотреть еще штейн Дзансульского завода. На этом заводе рудную плавку ведут в отражательной печи 48 фут × 15 фут, работающей на нефти. В шихту плавки поступают обожженные флотационные концентраты, шлак от кислого бессемерования и известняк. Обожженные концентраты имеют состав: Cu—11.3—12%, S—10, 9—9, 3% и SiO₂—27.5—26%, бессемеровский шлак содержит 32% SiO₂.

Из коллекции штейнов за неделю были выбраны штейны от 4 и 11 июля в виду того, что при получении их количество бессемеровского шлака в шихте отражательной печи сильно разнилось. Так, состав шихты за указанные дни был следующий:

	4 июля.	11 июля.
обож. концентраты	39,8 т.	35,9 т.
Бессемеров. шлак	8,5 »	3,0 »
известняк	0,7 »	4,25 »
штейн	0,5 »	0 »

Исследование штейнов показало, что, несмотря на это обстоятельство, штейны по составу мало разнились. Это объясняется тем, что кислый бессемеровский шлак, как содержащий лишь мало ферритов закиси железа, хорошо смешивается со шлаком, получаемым при рудной плавке. При этом не наблюдается отделения ферритов и переход последних в штейны, отчего содержание в них кислорода не велико. Благодаря сильно окислительной атмосфере в печи, часть сульфидов, оставшихся в обожженных концентратах, окисляется в ферриты, а последние усваиваются штейном и шлаком.

Сильно окислительный характер атмосферы в отражательной печи, работающей на нефти, доказывается следующим составом газов в печи:

CO_2 —5,9 %; CO —0,4 %, SO_2 —0,3 % и O —12,9 %.

Металлургическая характеристика исследованных штейнов и процессов, при которых они получены, приведена в таблице 34.

Из таблицы видно, что содержание кислорода, а, следовательно, и ферритов в штейнах шахтной плавки прямо пропорционально % серы в шихте, степени десульфуризации и обратно пропорционально кислотности или содержанию SiO_2 в шлаках, сопровождающих получение соответствующих штейнов.

В ы в о д ы.

1. Во всех штейнах медной рудной плавки, независимо от характера руд и типа плавки, заключается кислород; последний связан в штейнах с железом в виде ферритов закиси железа.

2. Вопреки установившемуся среди металлургов мнению, ферриты являются не случайною примесью, а существенной составной частью штейнов, как это видно из того, что количество кислорода в медных штейнах варьирует в пределах от 2,5 до 8%.

3. Ферриты в медных штейнах принадлежат к членам системы $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$, обладают переменным составом и являются носителями ферромагнитных свойств штейнов.

4. 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. Поэтому установившийся в литературе взгляд, что кислород находится в штейнах исключительно в виде магнетита, не может быть признан правильным.

5. Образование ферритов закиси железа и переход их в штейн обуславливаются различными причинами, из которых главнейшими являются следующие:

а) окисление сульфидов железа в отсутствии кремнезема или при таком его количестве, которое недостаточно для образования силикатов закиси железа. При этом сульфиды железа окисляются до окиси железа, которая является при высоких температурах сильной кислотой по отношению к основаниям, в частности, к закиси железа и дает с последней соответствующие ферриты. Этот процесс имеет место при окислительной плавке колчеданистых руд как в шахтной, так и отражательной печах и не зависит от степеней окислительного характера плавки,

Таблица 34. Металлургическая характеристика штейнов медной плавки.

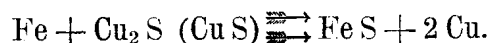
ЗАВОДЫ.	Состав проплавления руд.	Сера в шихте %	Топливо.	Расход топлива % от шихты	Тип плавки.	Атмосфера в печи.	Десульфуризация %	% Si O ₂ в шлаке.	% состав штейна.		
									Cu.	Fe.	O.
Карабашский . . .	Медистый пирит.	33	Кокс.	1,7	Пиритная.	Сильно окислительн.	90	31	27,6	40,15	6,52
" . . .	"	"	"	"	"	"	"	"	37,10	32,58	5,06
Калатинский . . .	"	34	"	1,7	"	"	89—90	31	14,55	53,40	7,42
Пышм-Ключевской	Смесь окисленных и колчеданых руд с преобладанием колчеданых.	11	"	9,0	Полупиритная.	Окислительная	70—74	35	31,98	38,31	6,20
" . . .	То же.	"	"	"	"	"	"	"	30	40	5,27
" . . .	То же.	"	"	"	"	"	"	"	38,15	33,10	4,02
Полевской . . .	То же.	15	"	"	"	"	"	"	31,25	38,13	6,04
Богословский . . .	Окислен. колчед	10	"	4,5	"	"	70—75	36	42,94	29,49	3,15
Юлия	"	4	Древ. уголь.	7,5	Восстановит.	Слабо восстановит.	65	38,60	38,57	32,89	2,87
Улень	"	4	"	25	"	"	40	41,50	44,90	27,67	2,84
Таналыкский . . .	Колчедан. руда частью обожжен.	10—11	Генерат. газ	"	Плавка в отражат. печи.	Слабо окислительная	25—30	36	41,05	30,66	2,13
" . . .	Колчедан. руды.	10	Генерат. газ	"	"	"	25—30	32—35	12,25	48,25	7,75
" . . .	"	11	"	"	"	"	"	"	13,10	46,75	7,63
Дзасульский . . .	Обоженные концентраты.	10	Нефть.	"	"	"	25—30	42	38,26	31,57	3,50
" . . .	"	9	"	"	"	"	"	"	37,76	31,87	3,80

в) недостаточно полное восстановление высших окислов железа, в частности, ферритов, находящихся в проплавляемой шихте, вследствие недостаточно сильного восстановительного характера атмосферы в печи или недостатка кокса в поясе плавления и шлакования,

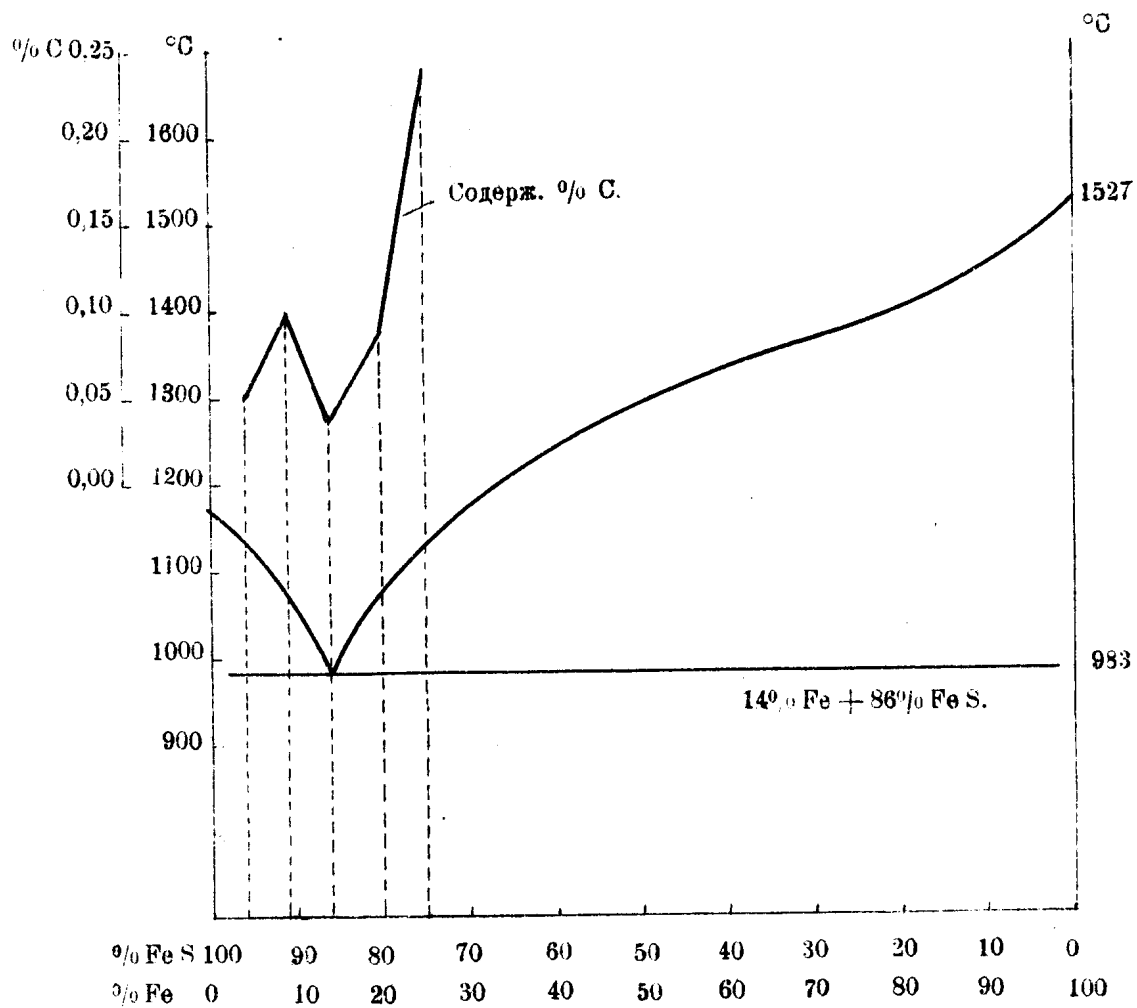
с) ферриты усваиваются штейнами из шлаков первого периода основного бессемерования, которые проплавляются с рудами или сливаются в передний горн печи с целью их обезмеживания.

6) Количество ферритов, усваиваемых штейнами, зависит от условий плавки. Количество ферритов или кислорода в штейнах не зависит от уд. веса последних, прямо пропорционально десульфуризации при процессе и обратно пропорционально кислотности шлаков, образующихся при данном плавильном процессе.

7) Состав ферритов, растворенных в штейнах, не может быть установлен в виду того, что не выработан пока метод рационального анализа штейнов, являющихся сплавами более сложными, чем это выводится из диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{S}:\text{FeS}$. В заводских штейнах, на ряду 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 . Простое восстановление штейнов не ведет к цели, так как получающееся при этом металлическое железо, а равно заключающиеся в штейнах металлическое железо и медь вступают в реакции с сульфидами тех же металлов по схеме:



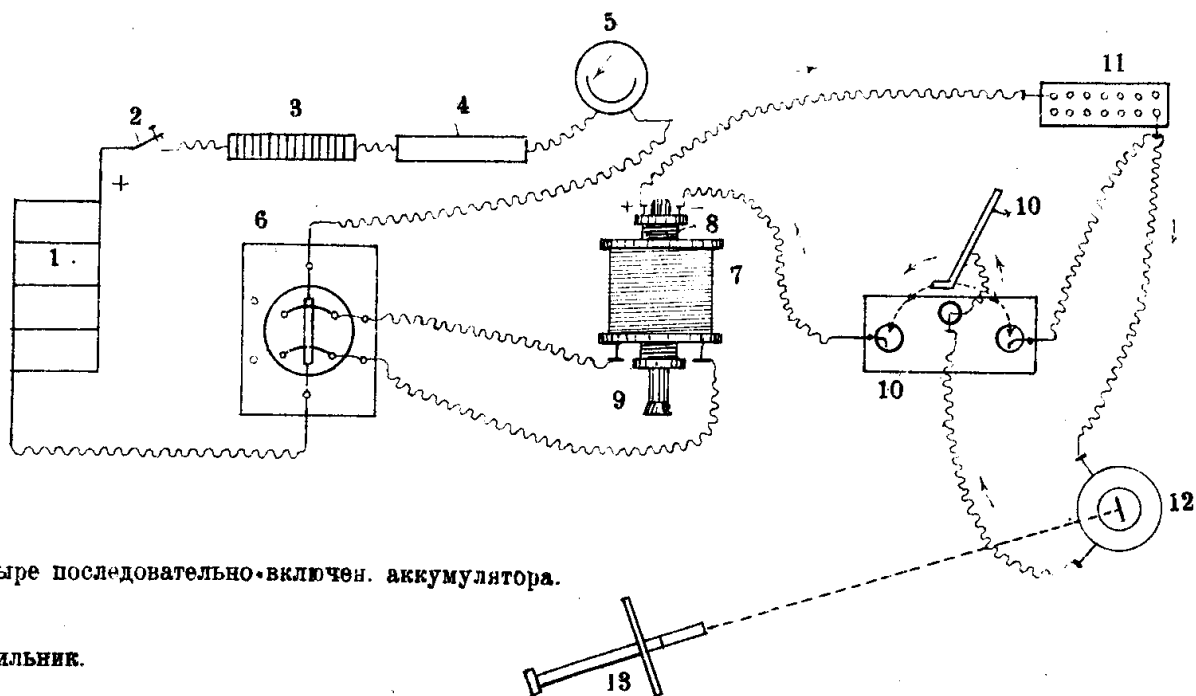
8) Из методов аналитического определения кислорода в медных штейнах наиболее точным и пока единственным является метод Нампре. При определении кислорода по этому методу штейн должен быть тонко измельчен, и восстановление должно производиться в струе чистого и сухого водорода при температуре, лежащей ниже температуры спекания штейнов, но не ниже $820-830^\circ$.



Фиг. 1. Диаграмма состояния сплавов Fe S : Fe проф. Фридриха (K. Friedrich).

К работе В. Мостовича. „Кислород в штейнах медной плавки“.

Фиг. 2. Схема установки для определения относительной магнитной проницаемости.



1. Четыре последовательно-включен. аккумулятора.

2. Рубильник.

3. Реостат грубый.

4. Реостат тонкий.

5. Амперметр на 1 амп. с точностью до 0,01 амп.

6. Паучек.

7. Наружная катушка 60 мм.×42 мм.

8. Внутрен. катушка 16 мм.×55 мм.

9. Стеклянная трубка с испытуемым веществом.

10. Контакты для включений и короткого замыкания (к).

11. Штепсельный реостат (10.000 ом).

12. Баллистический гальванометр Hartmann-Braun'a.

13. Телескоп труба со шкалой (длина шкалы 100 см).

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) В. Пазухин. Журн. Рус. Метал. О-ва, 1914, 591.
- 2) Eng. Min. Journ. LX, 1895, 465.
- 3) Н. О. Hofman. Metallurgy of Copper (1914), 213.
- 4) Metall u. Erz, X, 1913, 858.
- 5) В. Мостович. Журнал Рус. Метал. О-ва, 1915, 303.
- 6) С. Юшкевич , , , , 1911, 490.
- 7) E. Allen and. J. Johnston. Journ. Ind. Eng. Chem. 2, 1910, 196.
- 8) Ledebur. Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. (1903), 73.
- 9) Friedrich. Metallurgie. VII, 1910, 257.
- 10) Hampe. Chem. Ztg, 16, 1892, 458. A. Classen. Ausgewahlte Methoden d. analyt. Chemie II, 52.
- 11) Monatshefte f. Chemie. 14, 1893, 315.
- 12) Metallurgie. IV, 1907, 694.
- 13) Н. О. Hofman. Metallurgy of Copper. (1914), 214. E. D. Peters. Principles of Copper Smelting, 413.
- 14) T. Rickard. Pyrite Smelting, 263. Mineral Industry, IX, 1901, 240.
- 15) W. Borchers. Kupfer, 76.
- 16) Metallurgie. VI, 1909, 190.
- 17) Bull. A. I. M. E., June 1916, 1067.
- 18) Журн. Рус. Физ.-Хим. О-ва 36, 1904, 1274.
- 19) Изв. СПб Политехн. Ин-та. IX, 1908, 595.
- 20) Amer. Journ. of Sci. 33, 1912, 169.
- 21) См. № 6.
- 22) Z. f. anorg. Ch. 94, 1916, 25.
- 23) Metall u. Erz. XI, 1916, 251.
- 24) Изв. Петроград. Политехн. Ин-та 23, 1915, 593.
- 25) Metallurgie III, 1906, 73.
- 26) Eng. Min. Journal, 105, 1918, 552.
- 27) Trans. A. I. M. E. 36, 1906, 665.
- 28) См. № 6.
- 29) Metallurgie I, 1904, 8.
- 30) Metallurgie IV, 1907, 671.
- 31) См. № 6.
- 32) Metallurgie VI, 1909, 619.
- 33) Трутнев. Изв. СПб. Политехн. Ин-та, X, 1908, 309. Baykoff et Trutneff. Rev. de. Metallurgie, VI, 1909, 519.
- 34) См. № 32 стр. 619.
- 35) См. № 15 стр. 7.
- 36) Heussler. Verh. Deutsch. Phys. Ges. V, 1903, 219.
- 37) Metall u. Erz. X. 1913, 447.
- 38) Metallurgie IX. 1912, 204. Berg u. Hüttenmän. Jahrb. (Wien) 58, 1910, 97.
- 39) Z. f. physik. Ch. 81, 1912, 129. Z. f. anorg. Ch. 94, 1916, 134.
- 40) Eng. Min. Journ. 104, 1917, 252.
- 41) Borchers. Kupfer, 76, 188.
- 42) Metall u. Erz. VI. 1909, 323.
- 43) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 44, 1911, 1608.
- 44) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1916, 807—833.
- 45) Bull. A. I. M. E. June. 1917, 907.
- 46) Z. f. Electrochemie 7, 1900, 733.
- 47) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1916, 1188.

- 48) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 44, 1911, 1608.
 - 49) Bull. A. I. M. E. June, 1917, 907.
 - 50) Metall u. Erz. VII, 1910, 193.
 - 51) Журн. Руск. Метал. О-ва, 1915, 349.
 - 52) Journ. of the Iron and Steel Inst. 1, 1914, 407—443.
 - 53) См. № 49.
 - 54) См. № 27.
 - 55) Eng. Min. Journ. 60, 1895, 465.
 - 56) Trans. A. I. M. E. 36, 1906, 837.
 - 57) E. Peters. Modern Copper Smelting, 1907, 229.
 - 58) E. Peters. Principles of Copper Smelting, 413.
 - 59) Metall u. Erz XII, 1915, 200.
 - 60) Eng. Min. Journ. 104, 1917, 669.
 - 61) do 95, 1913, 213.
 - 62) do 96, 1913, 825.
 - 63) R. Sticht. Ueber d. Wesen d. Pyritschmelzverfahrens. 1906, 30, 31.
 - 64) Bull. A. I. M. E. 1913, 2769.
 - 65) do 1914, 1785.
 - 66) Liebig. Zink u. Cadmium (1913), 327.
 - 67) Eng. Min. Journ. 104, 1917, 669.
 - 68) Bull. A. I. M. E. 1914, 1785.
 - 69) См. №№ 2 и 15.
 - 70) Metallurg. Chem. Eng. XIV, 1916, 223.
 - 71) Trans. A. I. M. E. 1910, 557. Журн. Русск. Метал. О-ва, 1911, 412.
 - 72) Metall u. Erz. VI, 1909, 323.
 - 73) Metall. Chem. Eng. 11, 1913, 447.
 - 74) Metallurgie VII, 1910, 193.
 - 75) Bull. A. I. M. E. 1916, 1068.
 - 76) См. № 13, стр. 174.
 - 77) Eng. Min. Journ. 77, 1904, 757.
 - 78) См. № 13 стр. 201.
 - 79) М. Оптич. Журн. Русск. Металл. О-ва, 1912. H. O. Hofman. Metallurgy of Copper (1914), 210.
 - 80) Trans. A. I. M. E. 44, 1913, 751.
 - 81) Bull. A. I. M. E. 1916, 1583.
 - 82) Min. Sci. Press. 116, 1918, 70.
 - 83) Eng. Min. Journ. 106, 1918, 138.
 - 84) Bull. A. I. M. E. 1916, 1583.
-