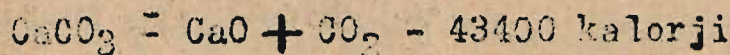


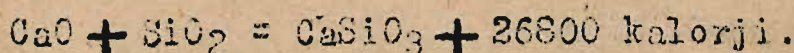
starczając ścisłością 100 kalorji.

Co do procesów chemicznych to w czasie tworzenia żużli przebiegają najrozmaitsze reakcje, o nich jednak wiele nie jest nam wiadomo.

Znany reakcję, która daje nadmiar CaCO_3 , rozkładając się na:



a czyste CaO łączy się z SiO_2 według wzoru:



Mamy tu różnicę - 16600 kalorji ciepła, które będą pochłonięte.

Równania powyższe i ilości kalorji wchodzące w grę nie są jednak dokładnie, podawane są jednak przez wielu różnych autorów prac z zakresu metalurgji i hutnictwa.

IX. SUROWCE.

Surowiec jest to stop żelaza z węglem i licznymi domieszkami, któreni zazwyczaj są: mangan, krzem, fosfor i siarka.

Dla czystego surowca krzywa topienia ma kształt podany na rys.13. (Str.79).

W miarę dodawania węgla obniżamy punkt topienia

aż do punktu eutektycznego. Temperatura topienia czystego żelaza wynosi $+1528^{\circ}$. Przy wydzielaniu się eutektyki mamy mieszaninę kryształków roztworu stałego granicznego o składzie 1,7% oraz cementytu, to jest związku chemicznego Fe_3C o składzie 6,6%. Stopowi eutektycznemu odpowiada zawartość węgla 4,2%.

Jeżeli mamy roztwór stały węgla w żelazie, to wówczas otrzymujemy surowiec biały. Kryształy cementytu nie są stałe w temperaturze krzepnięcia surowca, zestalają się dopiero w temperaturze powyżej $+1000^{\circ}$. W stanie ciekłym mamy równowagę:



W cieczy więc są trzy składniki. Jest to tak zwany stop pseudopodwójny, gdzie dwa składniki zachowują się jak trzy. W chwili krzepnięcia cementyt rozkłada się na kryształy węgla i żelaza. Rozkład zależy od szybkości krzepnięcia / od wysokości temperatury /. Przy powolnem krzepnięciu otrzymujemy surowiec szary, przy szybkim - biały. Istnieją składniki, które przyspieszają rozkład cementytu; taką jest domieszka krzemu, która przy tej samej szybkości rozkładu daje surowiec szary, wówczas gdy poprzedni

otrzymano biały, daje surowiec szary. Domieszka manganu działa wręcz odwrotnie; małe jego ilości utrudniają rozkład cementytu i dają zawsze surowiec biały.

W fabrykach spotykamy zazwyczaj następującą, dość powierzchowną klasyfikację surowców na podstawie czarności i wielkości ziarna. Rozróżnione są mianowicie surowce 6 gatunków. Gatunkom od Nr. I do Nr. 4 odpowiada surowiec szary, Nr. 5 — temu pstry, Nr. 6 — temu biały. Nr. I winna odpowiadać największa ilość krzemu, Nr. 4 — najmniejsza.

Klasyfikacja ta jest jednak mylną, gdyż barwa surowca zależy dość często od układu krystalizacyjnego i spotkać można surowiec biały gruboziarnisty również o zabarwieniu ciemnym. Wpływa na to wielkość gęsi w jakich był odlany. W dużych otrzymujemy surowiec gruboziarnisty, w małych — drobnoziarnisty. Podobnie możemy otrzymać żelazo zawierające większe ilości krzemu o barwie jasno szarej i drobnych kryształkach.

Mylność klasyfikacji fabrycznej wykazuje nam następująca tabliczka surowców.

Surowce klasyfikować można także według

1) Szare

mangano-krzemowe

0,3 - 3 % Mn

żelazo-krzem.	5-16 % Si	
szaro-krzem.	3,5 - 5 % Si	(4)
czarny	2 - 3,5 % Si	(1)
szary zwykły	1,5 - 2 % Si	(2)
jasno-szary	1 - 1,5 % Si	(3)
patry połowiczny	0,7 - 1 % Si	(5)

Surowce białe dzielą się na:

2) Białe

żelazo-manganowe

0 - 0,8 % Si

zwykły	0 - 1 % Mn.
promienisty	1-4 % Mn.
zwierciadlany (spigal)	4 - 25 % Mn
żelazo-mangan.	25-90 % Mn

Ponadto istnieje jeszcze:

3) Mangano-krzemowy

10 - 18 %	Si
15 - 25 %	Mn.

ich późniejszego technicznego zastosowanie lub dalszej przeróbki. Od składu bowiem surowca zależy jego właściwości. Dzielimy więc surowce na: tomarskie, bessemerowskie i hematytowe służące do wyrobu stali kutej i walcowanego.

Będziemy więc mieli surowiec odlewniczy szary o zawartości 3-4 % C

1,5 - 3,5 %	Si	0,5 - 2,0 %	P
0,1 - 1,0 %	Mn	0,06 %	S (mniej)

Siarka stanowi w tych surowcach domieszkę szkodliwą. Czyni ona metal trudno-topliwym i łączy się z manganem, który z nią walczy. Siarki winno zawsze być 5-6 razy mniej niż manganu.

Fosfor czyni surowiec łatwo topliwym, ale jednocześnie bardzo kruchym.

Do odlewania przedmiotów artystycznych używamy surowca ze znaczną domieszką fosforu.

Do odlewania części maszyn surowiec o większej zawartości fosforu jest nieodpowiedni.

Co się tyczy krzemu to jego ilość zależy od tego, jaki chcemy mieć stop. Wpływa on przedewszystkiem na utworzenie się surowca szarego i gruboziarnistego.

Domieszka manganu wpływa w ten sposób, że odlew hartuje, co nieraz bywa bardzo dogodnem, a nawet niezbędnem.

Surowiec bessemerowski powinien mieć skład następujący: 3-4 % C; 1,5-2 % Si; 1-2 % Mn; mniej niż 0,05 % S; mniej niż 0,02 % P.

Krzem wpływa na podniesienie temperatury do dostatecznej wysokości. Fosforu winno być jak najmniej, gdyż przy sposobie bessemerowskim przeszedłby

on całkowicie do stali.

Surowiec tomasowski zawierać winien:

3-4 % C; 0,4 - 0,7 % Si; 1,5 - 2 % Mn;
1,7 - 2,2 % P; mniej niż 0,1 % S.

Tutaj składnikiem spalającym się jest fosfor, który, tylko w tym sposobie, w każdych ^{ilo}ściach jest domieszką pożyteczną. Domieszka siarki daje się łatwo usunąć.

Przy przeróbce surowca sposobem martenowskim, który może być kwaśny, albo zasadowy używany surowca szarego albo białego. Wówczas, gdy w poprzednich wypadkach używany był zawsze surowiec szary /biały tylko przy przeróbce sposobem tomasowskim/.

Do sposobu kwaśnego używa się przeważnie surowca szarego z jaknajmniejszą domieszką siarki /S/ i fosforu /P/. Zawartość krzemu jest obojętna.

Przy sposobie zasadowym surowiec winien zawierać jaknajmniej krzemu. Skład jego winien być mniejwięcej następujący: $Si > 0.08\%$; $P < 1.5\%$.

Ograniczenia powyższe nie wykluczają możliwości przeróbki każdego surowca sposobem tomasowskim, przerabia się jednak tym sposobem przedewszystkiem surowce zawierające największe ilości fosforu.

Wreszcie mamy piątą kategorię surowców, przetwarzaną sposobem pudlar skim, o przeciętnym składzie: $< 3\% \text{ Mn}$; $< 1,5\% \text{ Si}$;

do $0,5\% \text{ S}$; do $3\% \text{ P}$.

Do otrzymywania żelaza kuto_lanego używamy surowca możliwie czystego, zawierającego $3\% \text{ C}$ i jak najmniejsze ilości Mn , S , P .

Ze względu na wielki wpływ, jaki ma na gospodarkę państwową produkcja surowca, podajemy w poniższej tabelce wysokość produkcji poszczególnych państw w roku 1913 w tonnach:

STANY ZJEDNO CZONE	31500000t.	BELGJA	2.500.000t
NIEMCY LUKSEMBURG	19.300.000t	AUSTRIA	2.400.000t
ANGLJA	10.400.000t	SZWECJA	700.000t
FRANCJA	5.200.000t	HISZPANJA	400.000t
ROSJA	4.600.000t	WLOCHY	400.000t
INNE PAŃSTWA		1.600.000 tonn	

Razem 79.000.000 tonn.

Na Królestwo Polskie przypadała 400.000 tonn.

Z tablicy wykazującej produkcję surowca w innych latach, widzimy, że ustosunkowanie się Państw było inne.

Obecnie przystąpimy do rozważenia głównych reakcji wielkopieczowych. Rozumować będziemy na podstawie konkretnych danych termochemji /chemji cieplnej/ i na podstawie liczb zasadniczych określać ciepło reakcji oraz wnioskować o stałości reakcji w wysokich lub niskich temperaturach.

Wielki piec, jest to piec typu szybowego, kominowego, o działaniu ciągłym.

Z góry wysypuje się mieszankę rudy żelaznej, koksu i topników, z dołu zaś, przez dyszę wtłacza się ogrzane powietrze, które działa na tę mieszaninę. W wielkim piecu zachodzą reakcje odtleniania rudy i topników na żużle, przyczem jako produkt ostateczny otrzymujemy surowiec i żużel.

Do szczegółowej budowy wielkiego pieca, powrócimy poznawszy wymagania, które musi spełniać.

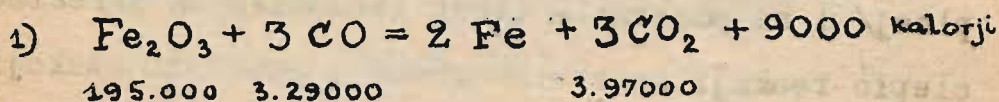
Pierwszym typem reakcji jest działanie rudy i koksu na siebie. Tu zachodzą dwa rodzaje tych reakcji: 1/ tlenek węgla działa na rudę; jest to t. zwana reakcja pośrednia; 2/ węgiel działa na rudę.

Reakcja wówczas nosi nazwę bezpośredniej.

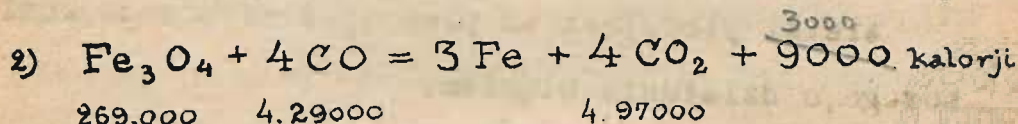
Pierwsze reakcje zachodzą w wyższych warstwach, drugie w niższych, o wyższej temperaturze.

Ruda do przerobki w wielkich piecach bywa używaną dwóch rodzaj, 1/ jako Fe_2O_3 2/ jako Fe_3O_4

W wypadku kiedy używamy Fe_2O_3 zachodzi następująca reakcja pośrednia:

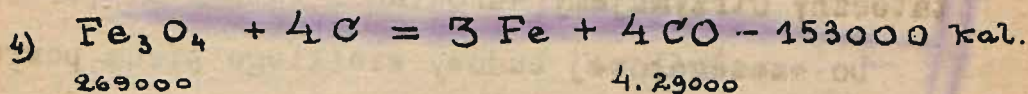
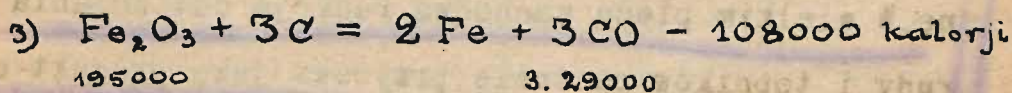


Przy użyciu Fe_3O_4 zachodzi reakcja:



W obu wypadkach powyższych mamy do czynienia z reakcją egzotermiczną.

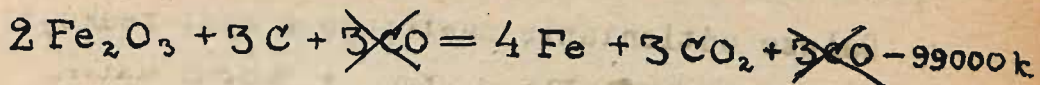
Reakcje bezpośrednie zachodzą jak następuje:



W obu wypadkach dla przebiegu reakcji koniecznym jest dostarczenie pewnej ilości ciepła.

Biorąc pod uwagę, że wydzielony tlenek węgla działa ponownie na rudę w warstwach wyższych, mamy do czynienia z reakcją otrzymaną drogą dodania równań

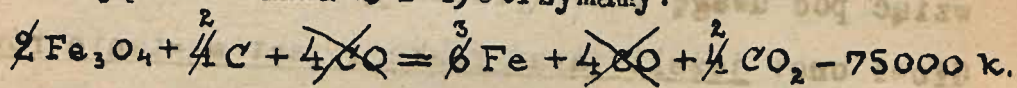
1) i 3) jak następuje:



Pod działaniem czystego węgla otrzymujemy ten sam wynik co przy reakcji pośredniej. W rezultacie otrzymujemy dwutlenek węgla.

Reakcja powyższa nie zachodzi w istocie, ponieważ w temperaturze powodującej bezpośrednie odtlenianie dwutlenek węgla jest związkiem nietrwałym i natychmiast się rozkłada.

Dodając równania 2) i 4) otrzymamy:

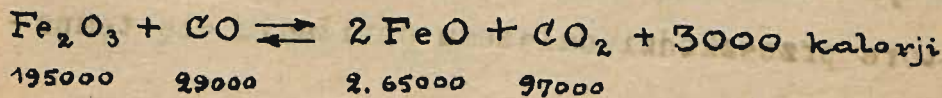


Uwagi poprzednie dotyczą również tej reakcji.

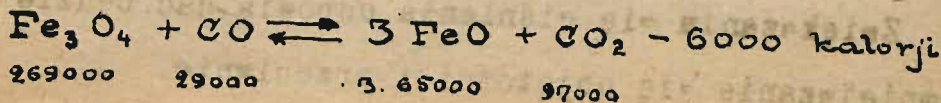
Reakcje poprzednio rozważone nie zachodzą bezpośrednio, jak to przedstawiliśmy powyżej.

Przez bezpośrednie lub pośrednie odtlenianie nie otrzymujemy czystego żelaza, lecz stopniowo coraz niższe tlenki żelaza. Z tych ostatnich w innych nieco warunkach otrzymujemy czyste żelazo. Z tego powodu podział powyższy należy brać pod uwagę.

Z powyższego wynika, że:

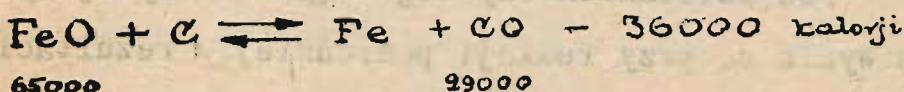
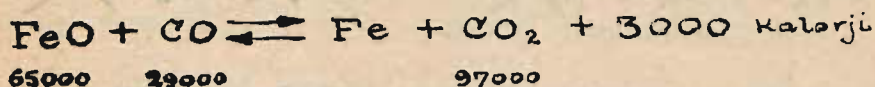


oraz:



Jest to pierwsze stadium odtleniania.

Dalsze odtlenianie następuje w myśl reakcji:



Charakterystycznym jest, że pośredniej redukcji towarzyszy wydzielanie się ciepła, bezpośredniej – pochłanianie.

Celem wyciągnięcia dalszych wniosków musimy wziąć pod uwagę prawo (przekory) Le Chatelier'a.

Głosi ono: jeżeli jakaś reakcja jest w stanie równowagi, gdy będziemy zmieniali warunki tej równowagi, to jest ciśnienie lub temperaturę, reakcja pójdzie w tym kierunku, żeby przeszkodzić dalszej zmianie tego stanu równowagi.

Wogóle, jeżeli podwyższymy temperaturę, będziemy mieli absorbcję ciepła, co przeszkodzi dalszemu podwyższaniu się temperatury.

Jeżeli obniżymy temperaturę, reakcja pójdzie w tym kierunku, że nastąpi wydzielanie się ciepła, które przeszkodzi dalszemu obniżaniu się temperatury.

Zwiększania się ciśnienia odpowia dać będzie zmniejszanie się objętości i przeciwnie.

Znaczy to, że w chwili równowagi mamy tylko produkty z prawej strony równania. W istocie zaś mamy pewną ilość CO i CO_2 oraz Fe_2O_3 i FeO pozostających w równowadze.

Jeżeli zmienimy warunki równowagi, reakcja pójdzie w kierunku na korzyść jednej grupy składników np. prawej lub lewej strony.

Poniżej temperatury równowagi będziemy mieli zamianę Fe_2O_3 na FeO oraz CO na CO_2 , przy wyższej temperaturze od temperatury równowagi zachodzić będzie reakcja, dążąca do wytworzenia Fe_2O_3 i CO .

Rozumowanie powyższe będzie słuszne, o ile, naturalnie, będziemy brali pod uwagę ilości atomowe.

Korzystając ze wzoru Clapeyrona i Carnot'a, możemy dla poprzedniej reakcji wyznaczyć temperaturę równowagi

$$t = \frac{L}{32} - 273^\circ = \frac{36000}{32} - 273^\circ = \sim 850^\circ$$

Wyniki otrzymane dają dobre usługi przy badaniach w pierwszym przybliżeniu.

Wogóle jednak liczby cieplne/termiczne/ muszą być stosowane z wielką ostrożnością, gdyż należy uwzględnić wielkie różnice w materiałach

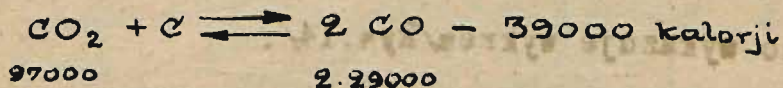
służących do ustalenia tych liczb.

Różnice w otrzymanych obliczeniach wynoszą nieraz nawet kilka tysięcy kalorii.

Następnie mierzymy nie ciepło reakcji, lecz ciepło jakie nam wskazuje kalorymetr, czyli ciepło, jakie pozostaje po wykonaniu ubocznych czynności, jak np. zmiana objętości badanego czynnika.

Wreszcie jest rzeczą zrozumiałą, że pomimo temperatury nieco wyższej lub niższej od temperatury równowagi, reakcja nie idzie w żadnym kierunku. Niedaleko bowiem temperatury równowagi szybkość reakcji jest tak słaba, że nawet po dłuższym czasie żadnych zmian nie dostrzegamy. W każdym razie, jeżeli odsuniemy się dość daleko od temperatury równowagi, kierunek reakcji będzie zawsze zgodny z teoretycznymi przewidywaniami i założeniami.

Przy nadmiarze koksu w wielkim piecu zachodzi bardzo ważna reakcja:



Reakcja powyższa zależy od środowiska, ilości jednego lub drugiego produktu, oraz od wysokości temperatury.

Podwyższenie tej ostatniej przesława reakcję na stronę CO obniżenie - na stronę CO_2 .
 Badania nad składem gazowym w wielkim piecu, zależnie od powyższej reakcji przeprowadzał Boudouard.

Obliczył on co następuje:

TEMPERATURA	(I) $\text{CO}_2 + \text{CO}$		(II) $\text{C} + \text{POWIERTRZE}$	
	% obj. CO	% obj. CO_2	% obj. CO	% obj. CO_2
400°	1	99	—	—
500°	5	95	2	18,8
600°	23	77	12	12,8
700°	57	43	23	6,2
800°	87	13	29	2,6
900°	97	3	32	0,5
1000°	99	1	33	0,2

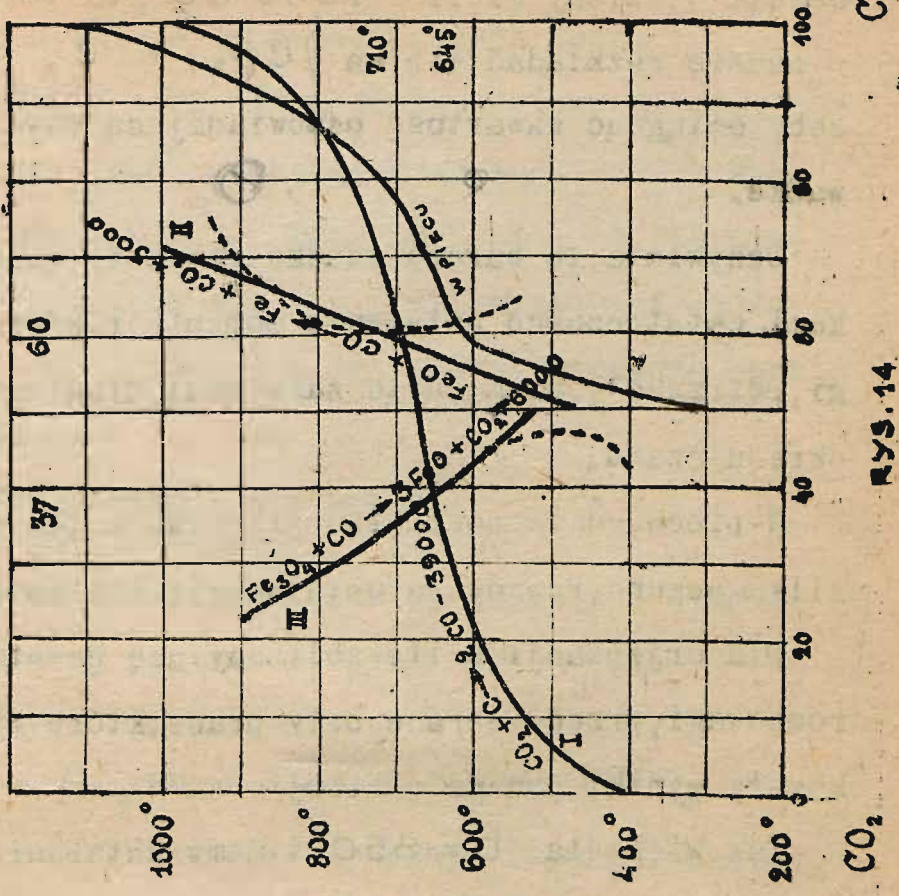
Tabela (I) odnosi się do ilości pozostających ze sobą w równowadze składników CO_2 i CO . Tabela (II) wykazuje ilości wytworzonych składników CO i CO_2 pod wpływem zetknięcia się węgla z powietrzem.

Charakter obu tych zależności jest jeden i ten sam, co wykazuje wykres/Rys. 14/.

Krzywa III wykazuje temperaturę równowagi w zależności od zawartości CO i CO_2 .

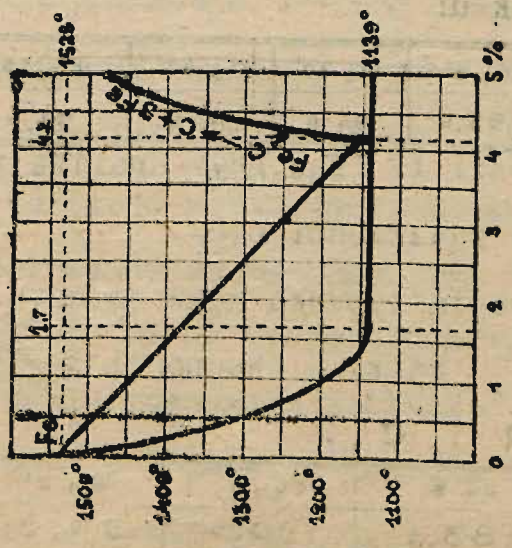
Jeżeli weźmiemy np. temperaturę +500°, to się okaże, że równowaga odpowiada zawartości 5% CO_2 .

REAKCJE WIELKOPIECOWE
% OBJĘTOŚCIOWE CO I CO₂.



RYŚ. 14

UKŁAD
ŻELAZO - WĘGIEL



RYŚ. 13

Jeżeli będziemy mieli 40% CO , to CO będzie rozkładać się na CO_2 i C , żeby osiągnąć zawartość odpowiadającą równowadze.

Oczywista, że bardzo rzadko jesteśmy świadkami ostatecznego ustalenia momentu równowagi, potrzeba bowiem na to zazwyczaj długiego okresu czasu.

W piecu, gdzie powietrze przebywa zaledwie kilka sekund, równowaga ustalać się nie może.

Dla orientacji, o ile zbliżamy się do stanu równowagi, przedsięwzięte były prace, które wykazały wyniki podane poniżej.

Tak więc dla $t = +850^\circ$ mamy ustalanie się zawartości CO w obecności metalizowanego pumeksu:

CZAS	0 g. 8'	0 g. 30'	0 g. 45'	2 g. 15'	4 godziny
% CO	95,6	94,5	94,4	93,0	93,5

Zachodzi tu wątpliwość, gdyż analiza nie mogła wykazać zawartości 0,5%.

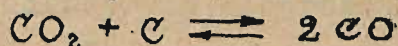
w drugim wypadku mamy do czynienia z CO_2 , które w obecności węgla rozkłada się na CO i C ;

CZAS	0 g. 8'	1 g. 0'	6 g. 0'	9 g. 0'
% CO	83,1	90,0	93,3	93,5

Początkowo reakcja odbywa się nadzwyczaj szybko, a dalsze 4% wymaga całych godzin.

W wypadku konkretnym dla wielkiego pieca, w temperaturze 800° zachodzi równowaga przy zawartości 87% CO , przytem reakcja w rzeczywistości zatrzyma się już przy zawartości około 80% CO , kierunek jej jednak wyraźnie będzie zaznaczony.

Krzywa I wykazuje reakcję:

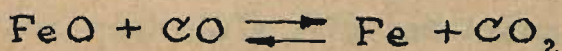


Jest to działanie koksu na zawarty w atmosferze gazowej dwutlenek węgla.

Krzywa III zaś reakcję:



Następnie krzywa III wykazuje reakcję zupełnego odtleniania:



Weźmy na przykład taki punkt na rys. 14, który znajduje się powyżej linji, wykazującej reakcję węgla i na prawo od linji wykazującej reakcję tlenku żelazowego. Przypuśćmy, że odpowiada temu stanowi zawartość 80% CO i temperatura $+900^{\circ}$.

W stosunku do węgla równowaga zachodzić będzie przy zawartości 98% CO , a więc reakcja dążąc do stanu równowagi odbywać się będzie w ten spo-

sób,by ilość CO wzrosła z 80 na 98%.

Dwutlenek węgla działać będzie na koks, wytwarzając tlenek węgla.

Krzywa działania CO na rudę wykazuje, że równowaga zostaje osiągnięta przy zawartości dwudziestu paru % CO .

Dążąc do stanu równowagi reakcja odbywać się będzie tak, aby ilość CO się zmniejszyła.

A więc CO działać będzie na Fe_3O_4 dając tlenek żelazawy i dwutlenek węgla, aż do chwili, gdy ilość CO zmniejszy się do normy odpowiadającej równowadze.

Krzywa wykazująca reakcję tlenku żelazawego, wykazuje, że równowaga zostanie osiągnięta przy zawartości 67% CO .

Dążąc do stanu równowagi reakcja odbywać się będzie tak, aby ilość CO zmniejszała się, aż dojdzie do normy właściwej stanowi równowagi.

Tlenek żelazawy łączyć się będzie z tlenkiem węgla, póki nie otrzymamy czystego żelaza i dwutlenku węgla.

Widzimy stąd, że reakcja odbywać się będzie w warunkach najbardziej korzystnych.

Gdy redukują rudę na tlenek żelazawy, i redukcja tlenku żelazawego na żelazo czyste pochłaniać będzie tlenek węgla, nowe ilości tlenku węgla otrzymywać będziemy przez działanie wytwarzającego się dwutlenku węgla na koks metalurgiczny.

W mniej korzystnych warunkach odbywać się będą reakcje właściwe, gdy rozpatrywać będziemy taki stan, któremu punkt odpowiadający leżeć będzie poniżej linii odpowiadającej reakcji dwutlenku węgla na koks. Na przykład dla zawartości 80% CO i temperatury $+600^{\circ}$.

Równowaga z koksem wymaga wówczas zawartości 22% CO ; równowaga z rudą zawartości 42% CO , a równowaga z tlenkiem żelaza zawartości 56% CO .

Wszystkie reakcje przebiegać będą tak, aby ilość tlenku węgla się zmniejszała; będą więc one dążyć do zubożenia gazu wielkopiecowego.

O ile gaz wielkopiecowy zubożeje na tyle, że zawierać będzie 50% CO , pozostając nadal przy temperaturze $+600^{\circ}$, zauważymy, że w stosunku do koksu reakcja dążyć będzie do stanu równowagi przy zawartości 22% CO , czyli będzie zmniejszać się ilość tlenku węgla przy rozkładzie na węgiel i CO_2 .

W stosunku do rudy reakcja dążyć będzie do stanu równowagi przy zawartości 42% CO , t.j. będzie działać tlenek węgla na rudę, wytwarzając tlenek żelazawy. Tlenek żelazawy nie będzie się redukował na żelazo czyste, gdyż stan równowagi nastąpi przy zawartości 66% CO .

Dążąc do stanu równowagi ilość tlenu węgla musi się powiększyć.

Odbywa się to tylko tak, że CO_2 działa na żelazo, już zredukowane, zamieniając je na FeO , przy równoczesnem wydzielaniu CO . Reakcja zachodzić będzie niezupełna.

Przy zawartości 50% CO i temperaturze wyższej, na przykład $+800^{\circ}$, punkt będzie leżał już wyżej linii równowagi z węglem. Reakcja w stosunku do koksu odbywać się będzie w ten sposób, by powiększyć ilość CO do 88%.

W stosunku do rudy reakcja odbywać się będzie tak, aby zredukować rudę na tlenek żelazawy, który już nie zostanie zredukowany na żelazo.

Różnić się będzie powyższa reakcja od poprzednich tylko tem, że atmosfera nie będzie ubożała, gdyż coraz nowe ilości tlenu węgla wytwarzane będą dzięki kontaktowi z koksem.

Porozumując w ten sam sposób zobaczymy, libyśmy,

że punkt położony na lewo od linii równowagi reakcji tlenku węgla na rudę, a więc np. przy zawartości 30% CO i temperaturze $+500^{\circ}$ albo przy zawartości 36% CO przy $+700^{\circ}$, wykazuje niemożliwość jakiegokolwiek bądź redukcji rudy, nawet na tlenek żelazawy.

Przy temperaturze $+700^{\circ}$ jednakże ilość tlenku węgla będzie wzrastała przez działanie CO_2 na koks, i, z chwilą, gdy stosunki procentowe tlenku węgla i dwutlenku tak się zmienią, że ilość węgla przekroczy 34%, umożliwioną zostanie redukcja rudy na tlenek żelazawy.

Dalsza redukcja tlenku żelazawego na żelazo będzie możliwa wtedy dopiero, gdy ilość CO przekroczy 60% przy temperaturze $+700^{\circ}$.

Jeżeli uwzględnimy warunki istotne, jakie zachodzą w wielkim piecu, zobaczymy że wspomniany punkt najpierw znajdować się będzie poniżej linii równowagi z koksem, ale na prawo od linii równowagi z tlenkiem żelazawym. Zachodzić więc będzie redukcja rudy i tlenku żelazawego przy równoczesnem wydzielaniu się węgla spowodowanem przez rozkład tlenku węglowego.

Przy temperaturze średnio $+800^{\circ}$ uzyskany warunki bardziej korzystne dla całkowitej redukcji, bowiem zakres reakcji wielkopiecowych /oznaczony „w pięcu” / wchodzi w obszar rozpatrzony już powyżej i uznany za najbardziej korzystny dla całkowitej redukcji.

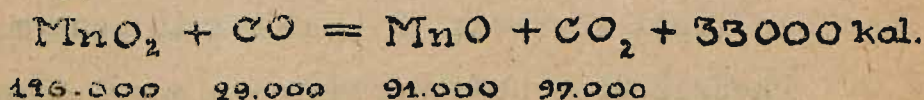
Przed pięćdziesięciu laty zadanie chemika było skończone, gdy ustalono wytworzenie się danego związku.

Obecnie należy ponadto zbadać warunek równowagi, który gra wielką rolę w metalurgji.

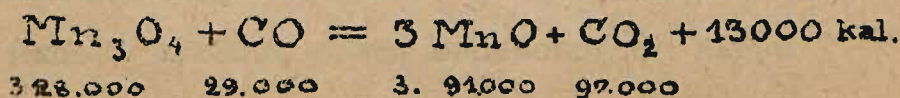
Oprócz głównych reakcji, które rozważyliśmy powyżej, mamy cały szereg reakcji drugorzędnych, spowodowanych przez domieszki tkwiące w rudzie, a więc reakcje redukcji manganu, krzemu, fosforu, oraz reakcje zachodzące w żużlu.

W wypadku zawartości manganu mamy także do czynienia z redukcją stopniową.

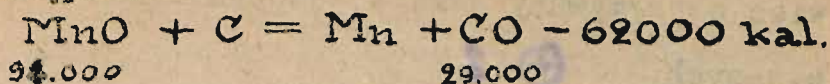
Najpierw:



podobnie:



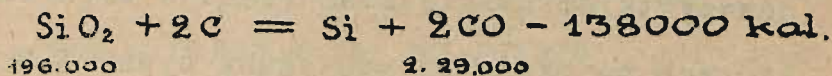
Następnie:



Obliczając temperaturę równowagi otrzymamy:

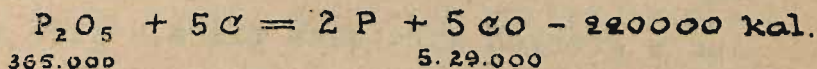
$$t = \frac{L}{32} - 273^\circ = 1660^\circ$$

Dla krzemu:



$$t = \frac{L}{2 \cdot 32} - 273^\circ = 1820^\circ$$

Dla fosforu:



$$t = \frac{220.000}{5 \cdot 32} - 273^\circ = 1100^\circ$$

Tlenek ten jest jednak tylko produktem przemysłowym. W rudzie fosfor spotykany w związku: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} = 3\text{CaO} + 5\text{CO} + 2\text{P} - 380000 \text{ k}$
 $\begin{array}{c} 919.000 \qquad \qquad \qquad 3 \cdot 131000 \quad 5 \cdot 29.000 \end{array}$

Ciepło ogólne jest nieco mniejsze, gdyż CO łączy się zaraz z krzemem.

Fosfor często znajduje się nie w formie fosforanu wapnia, lecz fosforanu żelaza, który ma ciepło tworzenia mniejsze.

Fosfor wydziela się mniej więcej w tej samej temperaturze, co krzem, tak, że raz wydzielony i związany z metalem, nie może być z tego ostatniego usunięty, chyba drogą utleniania, to jest zamiany na tlenek fosforu. Reakcja wspomniana odbywa się w temperaturze około $+1100^\circ$, zaś surow-

wiec otrzymywany jest w temperaturach znacznie wyższych. ⊕ 2

X. REAKCJE W ŻUŻLACH

Z reakcji, jakie zachodzą w żużlach, należy przede wszystkim uwzględniać reakcje topników, wśród których najczęściej spotykany bywa CaCO_3 /węglan wapnia/.

Już w górnych warstwach pieca, a więc w temperaturze najwyższej $+600^{\circ}-800^{\circ}$ węglan wapnia rozkłada się w myśl reakcji:



Jest to reakcja odwracalna; ponieważ zaś dla swego przebiegu wspomniana, jako reakcja endotermiczna zużytkowuje znaczne ilości ciepła przy rozkładzie, więc też im wyższą jest temperatura pieca, tem żywiej postępuje rozkład. Przy zwiększeniu ciśnienia zgodnie z prawem Le Chatelier'a zachodzi reakcja syntezy, gdyż wówczas zachodzi zmniejszenia objętości, powodujące spadek ciśnienia.

TEMPERATURA	725°	840°	870°	910°	926°
CIŚNIENIE CO_2 w mm. Hg.	67	342	500	755	1026

Probowano zamiast CaCO_3 używać jako top-