

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 18 (2)



INDUSTRISKE SVOJINE

Izdan 1 juna 1933.

PATENTNI SPIS BR. 10055

Société Oxythermique, Luxembourg, Luxembourg.

Postupak za pogon visoke peći za preradu ruda sa istovremenim proizvodjenjem portland cementa.

Prijava od 14 novembra 1931.

Važi od 1 aprila 1932.

Traženo pravo prvenstva od 15 novembra 1930 (Nemačka).

Prema nemačkom patentu br. 441.365 moglo bi se pomisliti, da se u visokoj peći može istovremeno proizvoditi kako sirovo gvožđe, tako i portland cement visoke vrednosti, sa no ako se vazduh za promaju visoke peći obogati kiseonikom.

Iako je postizanje ovoga cilja vrlo poželjno, našlo se do sada dovoljno razloga, da se u tom pravcu ne napravi ni jedan opit, jer svaki stručnjak za visoke peći zna, da se nezgode, koje sprečavaju proizvodnju topljivog cementa visoke vrednosti ne mogu ukloniti jedino na taj način, ako se vazduhu za promaju peći dodaje kiseonik. Da bi se uklonile te nezgode, potrebno je da se još ispune i drugi uslovi, bez kojih bi pridodavanje kiseonika vazduhu za promaju peći bilo, što je već dokazano, mnogo škodljive za obrazovanje cementa, nego li uvođenje jako zagrejanog vazduha za promaju bez dodatka kiseonika.

Ako je u patentnom spisu br. 441.365 navedeno da se pridodavanjem kiseonika mogu postignuti više temperature sagorevanja nego bez ovoga, to taj navod nikako ne dokazuje, da se ovo povišenje temperature faktično javlja i u materijalu koji se topi, i da se stvarno jedino tim putem može doći do uspeha u proizvodnji topljivog cementa, jer, ako navedemo samo jedan primer, ni u unutrašnjosti jednog proizvoda pare ne nastaje, ni pri loženju

koje se vrši sa čistim kiseonikom, veća temperatura od temperature koja odgovara pritisku pare, jer se proizvedena toplina troši pri konstantnoj temperaturi, koja je ovde utvrđena temperaturom isparavanja vode.

Kod prerade ruda dolazi na mesto temperature isparavanja vode, temperatura redukcije gvozdene rude. Ovo nastaje za FeO kod 800° C.

Ako sada ruda, redukovana na FeO dospe u postolje (prošireni deo) visoke peći, što je do sada važilo kod visokih peći kao pravilo, onda se bez naročitih mera ne može u tom postolju postignuti za prizvodjenje topljivog portland cementa potrebna dovoljno visoka temperatura, koja teorijski iznosi 1600°.

Da bi se jedan kilogram Fe reducirao direktno iz FeO, mora se osim 65 grama ugljenika dovesti još i 832 cal. osetne topline, prema tome za svaku tonu dobivenog gvožđa 832000 cal., dakle mnogo više nego li je to potrebno za isparenje jedne tone vode. Hladeće dejstvo redukcije rude na svaku tonu dobivenog gvožđa ekvivalentno je ubrizgavanju 1500 kg vode, samo sa tom razlikom, što se ono vrši tek iznad 850° C.

Pri sagorevanju jednog kilograma C na CO, bez zagrevanja promajom, obrazuje se samo 2430 cal. osetne topline, a za zagrevanje na 800° sa promajom (vazdušnom strujom), obrazuje se 3430 cal., t. j.

Din. 20.

za 1000 cal. više. Kad pogona sa promajom može se $5,5 \text{ kg}$ vazduha zagrejati na 800° , pri čemu se postolju peći dovodi za $5.5 \times 800 \times 0,23 = \text{cca } 1000 \text{ cal. više topline.}$

Ali ako se vazduh na promaji obogati sa 42% sadržinom O₂, i zagreje na 800° , onda dopunsko dovođenje topline na svaki kilogram sagorenog ugljenika iznosi samo oko 500 cal.

Pošto se za redukciju rude (iz FeO u Fe) u postolji može korisno upotrebiti samo temperatura, koja leži iznad 850° , to se prilikom pogona sa vrelim vazduhom gubi u postoji $850 \times 0.23 \times 5.5 = \text{oko } 1000 \text{ cal. topline, koja se odvodi u šaht, a pri pogonu sa } 42\%$ sadržinom kiseonika, ovaj gubitak iznosi samo oko 500 cal.

Ali iz toga se vidi, da se i pored obogaćenja vazduha za promaju sa 42% sadržinom O₂, dakle sa dvostrukom sadržinom kiseonika, koji se inače nalazi u vazduhu, i pored predhodnog zagrevanja na 800° ne dobiva ništa, što bi moglo biti od koristi za proizvođenje portland cementa, i ako se teorijska temperatura sagrevanja podigla sa po prilici 2500° na okruglo 4000° , jer se istovremeno dopunsko dovođenje topline smanjilo na polovinu usled zagrevanja vazduha za promaju. Međutim temperature od 4000° nisu više dozvoljene iz praktičnih razloga.

Glavni uslov za omogućavanje proizvodnje topljivog cementa visoke vrednosti u visokoj peći, ne sastoji se, kao što se to navodi kod patentata 441.365 u obogaćenju kiseonikom vazduha za promaju, već u smanjivanju količine temperature u postolju i na tom saznanju moraju bazirati sve mere za pojedinjanje kako same proizvodnje gvožđa, tako i proizvodnje ovoga sa izradom topljivog cementa visoke vrednosti iz zgure visokih peći, bez da se postolju privode veće temperature sagrevanja, koje obloga peći ne bi mogla više da izdrži.

U prvom redu treba izbegavati uzroke velike potrošnje temperature, naime direktnu redukciju rude u postolju visoke peći, i to na taj način da se u šahtu u širokim granicama stvore potrebni uslovi za indirektnu redukciju.

Kod direktnе redukcije Fe iz FeO prilikom sagrevanja čvrstog ugljenika u CO, obrazuje se na svaki kilogram ugljenika, koji sagoreva sa kiseonikom iz rude, po 2430 cal. slobodne topline. Ali pri tome treba da se istovremeno iz FeO reducira 4,65 kg Fe, pa se radi toga mora dovesti oko 6300 cal. topline. Nedostaje dakle oko 3870 cal. Ali ako se suprotno tome, redukcija može izvršiti sagrevanjem CO na

CO₂, onda se, prilikom sagrevanja 2 cbm CO (= 1 kg čvrstog ugljenika) sa kiseonikom iz rude, stvara 5600 cal. slobodne topline, koja je skoro dovoljna da se njo me postigne potrebna redukciona temperatura od 6300 cal. Ovde se mora naknadno (dopunski) dovesti samo još 700 cal. Razlika iznosi dakle $3870 - 700 = 3170$ cal., na svaki cbm odnosno 2620 cal. na svaki kg kiseonika, koji se oslobada iz rude.

Ali ova količina topline oduzima se postolju, pa se jasno vidi, da bez dalekosežne indirektnе redukcije rude u postolju viške peći ne može postojati za proizvođenje cementa potreban višak temperature jer se usled velike potrošnje temperature za direktnu redukciju, ne može postignuti dovoljno pregrevanje materijala za topljenje.

Redukcija Fe iz FeO sagrevanjem CO na CO₂ moguća je samo u odsustvu čvrstog ugljenika, jer bi se kod visoke temperature iznad 850° , koja važi kao najniža granica jedne takve redukcije, a u prisustvu čvrstog ugljenika, ugljena kiselina, koja se obrazuje prilikom redukcije sa CO, ponova reducirala u CO trošeći temperaturu i čvrsti ugljenik, tako da bi to sa ekonomskog gledišta bilo u osnovi isto što i direktna redukcija, čak i onda kad se ona ne bi vršila u samom postolju nego u šahtu; jer, nedostajuća količina topline morala se uzimati kod do sada uobičajenog pogona visokih peći iz postolja. Ali već je poznato da se pri tome u opšte ne može u većoj meri vršiti indirektna redukcija FeO u Fe, jer se ona može vršiti samo u području temperature između 850 i 1000° . Iznad 1000 počinje već sinterovanje rude i ona usled toga postaje nepristupačna za svaku redukciju pomoću gasa. Ali pošto kod do sada uobičajenih pogona visokih peći gasovi izlaze iz postolja u šaht sa najmanje 1600° , to se sinterovanje ne može sprečiti bez naročitih mera.

Odsustvo čvrstog ugljenika u cilju omogućavanja redukcije rude pomoću sagrevanja CO na CO₂, predstavlja samo jedan od šest uslova, koji se moraju ispuniti; drugi uslov je briketiranje rude posle predhodno izvršenog finog mlevenja.

Komadi rude ne mogu se uopšte u dovoljnoj meri redukovati u čvrstom stanju iz FeO u Fe, već tek u tečnom stanju posle topljenja. (Ali redukcija (Fe₂O₃) u FeO vrši se potpuno u šahtu već kod 500° pa na više).

Treći uslov je, da se krečnjak, potreban za proizvođenje cementa takođe samelje i doda briketima, jer kreč ima višu tačku topljenja nego li ruda, pa bi se, kad bi bio

u komadima, topio potpuno nejednakomerno. Zgura, koja se smatra kao cement visoke vrednosti, mora u prvom redu uvek sadržavati konstantnu srazmeru smešte kreča i siliciumove kiseline ili gline.

Kroz šaht visoke peći mogu se dakle puštati samo briketi rude u kojima je pomenjan dodatak krečnjaka.

Četvrt: gihtovanje se ne sme vršiti na do sada uobičajen način, tako da se izmešana ruda i gorivo ili jedno za drugim, gihtuju u kratkim razmacima, da se ne bi dala prilika ugljenoj kiselini, koja se obrazuje pri redukciji rude, da odmah jedno za drugim, ili istovremeno, dode u dodir sa rudom i sa gorivom, jer bi se mogla ponova redukovati u CO.

Dodavanje goriva kroz šaht ne može se tako lako nadomestiti dodavanjem goriva u peć na neki drugi način (na pr. kroz jedan postrani šaht) jer se gorivo na drugi način ne može dovesti u postolje ispod materijala za topljenje. Ali, postolje mora biti uvek napunjeno gorivom do određene minimalne visine. Pošto se gorivo stalno treši, to se prema tome ne može vršiti nadoknadivanje goriva samo kroz šaht. Ali dodavanje goriva mora se vršiti i to tako, da se u većoj meri ne vrši ponovna redukcija ugljene kiseline u CO.

Jedan cbm briketa rude sa pomešanim krečnjakom težak je prosečno četiri puta teliko koliko jedan cbm koksa. Ako na pr. šaht peći ima sadržinu od 100 cbm i ako je uvek samo do polovine napunjeno briketima rude, a u drugoj polovini samo sa koksom, onda se iznad stuba rude od 50 cbm nalazi stub koksa, takođe od 50 cbm, a težina koksa iznosi pri tome po prilici samo 1/4 od težine rude.

Temperatura u šahtu treba da iznosi na vrhu stuba rude 900—1000°, a na donjem kraju (dakle iznad zone topljenja) temperatura ne sme biti viša od 1000—1100°. Kad gas iz stuba rude prelazi sa 1000° u stub koksa, sadrži on po prilici 10 volumenskih procenata = 20 težišnih procenata ugljene kiseline, koja se obrazovala sa gorevanjem kiseonika iz rude sa CO.

Kod površnog rasmatranja moglo bi se pretpostaviti, da će se ova ugljena kiselina, pri naknadnom prolazu kroz stub koksa ponova redukovati u CO.

Ali za jednu takvu redukciju potrebno je, usled njenog jako izotermičkog toka, ne samo prisustvo čvrstog ugljenika, već i znatno privodenje topline. Gas ima temperaturu od 1000°, a redukcija CO₂ u CO vrši se samo ne temperaturi od 750° pa na više. Privedena osetna količina topline je prema tome 1000 — 750 × 0.23 = oko 60 cal. za svaki kg gasa. Pošto se za re-

dukciiju jednog kg CO₂ mora dovesti oko 800 cal. osetne topline, to svaki pretvoreni kg gasa može redukovati samo količinu $\frac{60}{800} = 0,075$ kg ugljene kiseline u CO,

dok 0,2 kg ostaju u gasu. Dakle, 3/5 CO₂ sadržine ostaju. Stvarno ostaju 4/5, jer se toplinom sadržanom u gasu mora pokriti i ostala potreba topline šahta.

Kad je veći deo stuba briketa istopljen, onda prestaje i obrazovanje CO₂, a stub koksa, koji se nalazi ispod narednog stuba briketa može se sada jače zagrejati. Ali, u međuvremenu je i u postoju potrošena odgovarajuća količina koksa, tako da sledeći stub koksa ima tako dovoljno prostora; na taj način šaht poslaje slobodan, stub briketa se spušta, nakon čega ponova stupa u dejstvo postupak redukcije rude.

Ali ako se u šahtu, što je to ovde slučaj, ne treba da vrši nikakvo mešanje punjenja rude sa punjenjem koksa, onda se i punjenje ne sme zagrejati više nego po prilici samo oko 1000°, jer bi inače briketi rude sinterovali, a time bi i punjenje, usled nedostajućeg labavljenja pomoću koksa, postalo nepropusno za prolazanje gasea. Sinterovanje sprečava osim toga i redukciju rude sa CO.

Dakle, kao peti uslov potrebno je, da se šahtu dovodi takva toplina, koja će sa sigurnošću sprečiti sinterovanje briketa sastavljenih od rude i krečnjaka, jer je temperatura iz postolja izlazećih gasova sviše velika za to.

Pošto je kod do sada uobičajenog pogona visokih peći sa vrelim vazduhom za promaju količina gasova koji izlaze iz postolja veća nego što to odgovara potrebi topline šahta, to ne postoji mogućnost, da se bez povećanja gubitaka na toplini usled povećanja izlazne temperature giht gasova pomeša (pridoda) gas za hlađenje, pomoću kog bi se mogla temperatura šahta smanjiti na željenu meru, pošto taj gas za hlađenje ne sme biti hladniji od 1000°, jer on pre mešanja nailazi na punjenje šahta, pa bi ovo delimično jako ohladio.

Kako se na temperaturu gasova, koji izlaze iz postolja u šaht, ne može uticati, postoji samo jedno rešenje, t. j. smanjivanje količine gasa, koja izlazi iz postolja u šaht. Ova količina gasa iznosi na svaki kg dobivenog gvožđa, kod uobičajenih visokih peći sa vrelim vazduhom za promaju, prosečno oko 3,6 kg a ta količina obično malo prevazilazi potrebu topline šahta. Ova količina ne sme se dakle ni u kom slučaju povećati pridavanjem gasa za hlađenje, pa se prema tome količine iz postolja izlazećih gasova, moraju što više

smanjiti, a to treba da se postigne u prvom redu izdvajanjem azota iz vazduha za promaju, a osim toga i smanjivanjem potrebe toploće u postolju visoke peći. Izdvajanje azota nema tu svrhu, da se time postigne viša temperatura, već da smanji količinu gasa, koja sa previsokom temperaturom izlazi u šaht, da bi se iznad zone topljenja mogao još uduvati gas niže temperature, da bi se postigla temperatura gasne smeše, koja ležeći ispod temperature sinterovanja ruda.

U koliko se ruda u šahtu može redukovati već do po prilici 90% sagorevanjem CO na CO_2 sa kiseonikom iz rude, ograničava se pri dobijanju Thomasovog sirovog gvožđa, potreba temperature u postolju na smanjenje ove poslednje za 10%, kao i na zagrevanje punjenja od 1000° na temperaturu topljenja, kao i na topljenje gvožđa i zgure. Pri tome se na 2000 kg materijala za topljenje na svaku tonu dobivenog gvožđa sa jednom tonom proizvodnje cementa, pri 1600° uključivo gubitci topline u postolju, utroši oko 600.000 cal, a u tu svrhu mora upotrebiti 500 kg koksa, od kojih se 450 kg = 400 kg C mora spaliti vazduhom za promaju, koji sadrži kiseonika.

Pri izdvajaju celokupnog azota iz kiseonika obrazovalo bi se oko 1000 kg gasa, ali takav pogon nije izvodljiv usled visoke temperature sagorevanja. Obrazovana količina gasa treba da se tako podesi, da na svaki kg spaljenog ugljenika dode po prilici oko 4 kg gasa, da se ne bi prekoračila temperatura od 2500° , a zato je potreban vazduh za promaju sa po prilici 42% sadržine O_2 i sa 58% sadržine azota.

Ali kao što je poznato, azot predstavlja ne samo nekristan već šta više i štetan balast u visokoj peći, jer on razreduje redukcionu gas, pa time pogoršava dejstvo indirektne redukcije.

Prema tome je korisno, da se azot izdvaja u što je moguće većim količinama i da se u cilju smanjivanja temperature sagorevanja odvaja gaht gas u zonu sagorevanja i to u količini, koja je $1\frac{1}{2}$ puta veća od težine kiseonika, t. j. 2 kg gahtgasa na 1,33 kg kiseonika (na svaki kg spaljenog ugljenika). Pošto gahtgas koji se uduva, sadrži po prilici 25% CO_2 , koji se u postolju redukuje u CO, to dobivena celokupna količina gasa iznosi oko 4 kg, ili pri potrošnji od 400 kg C, dobiva se u postolju 1600 kg gase, koji izlazi u šaht. Ali, pošto potrošnja gase u šahtu iznosi 3600 kg, to se iznad zone topljenja mora u šaht dovesti još oko 2000 kg gahtgasa. Na mesto gahtgasa moglo bi se upotrebjavati i vodena para ili ugljena kiselina kao sred-

stvo za hlađenje loženja kiseonikom u postolju i u šahtovima za sagorevanje, ili samo u postolju, ali ovo je skopčano sa većom potrošnjom goriva i kiseonika, koja bi samo onda mogla biti opravdana, ako bi postojala potreba za povećanom mogućnošću liferovanja gase visoke vrednosti iz visoke peći. Suprotno tome javlja se smanjenje potrebe goriva i kiseonika, ako se iz gahtgasa prethodno izdvoji ugjrena kiselina pomoću jakog hlađenja, i to pre nego što se gahtgas uduva u postolje visoke peći ili u ložište sa ugljenom prašinom.

Količina gahtgasa koja se uduva iznad zone topljenja zagreje se direktno ložnjem sa ugljenom prašinom na 1000 do 1100° pri čemu se u gasu sadržana ugljena kiselina istovremeno redukuje u CO pomoću viška ugljene prašine.

Prema tome u šahtu kruži brlo aktivni redukcionu gas, koji skoro i ne sadrži azota (a koji je sagorevanjem gasnog ugljena u ložištu sa ugljenom prašinom osim toga obogaćen još i vodonikom), a ta činjenica ima se smatrati kao šesti neophodni uslov, koji omogućava ekonomsku preradu rude uz istovremeno proizvodnje portland cementa.

Na priloženom crtežu pokazan je šematski jedan primerični oblik visoke peći, koja služi za izvođenje napred opisanog postupka.

Ona se sastoji iz šahta a i postolja b, iz dva šahta c' i c" za sagorevanje ugljene prašine u cilju zagrevanja kružnog toka gahtnih gasova za pokriće dopunske potrebe toploće šahta; iz dizna f za privodenje kiseonika i smeše koja se sastoji od gahtgasa i prašine goriva; iz dizna g za smešu gahtgasa i kiseonika. Cement za topljenje oduzima se kod h kao tečna zgura visoke peći sa velikom sadržinom kreča, a proizvedeno gvožđe ispušta se kod k.

Iz crteža se također vidi, kako se mora vršiti punjenje da bi se sprečilo ponovno redukovanje ugljene kiseline, koja se obrazuje pri sagorevanju CO sa kiseonikom iz rude.

Kroz dizne f dovodi se kiseonik za zagrevanje gase na $1000-1100^\circ$ u šahtovima za sagorevanje c' i c", a odvojeno od kiseonika dovodi se smeša gahtgasa i ugljene prašine. U postolje duva se kiseonik i malo gahtgasa (odvojeno jedan od drugog), kroz dizne g.

Glavna karakteristika ovog pronalaska sastoji se u skupnom dejstvovanju napred opisanih mera, naime u smanjenju potrebe topline u postolju izazivanjem u širokim granicama indirektne redukcije rude, pomoću po sebi poznatog briketiranja ru-

da uz upotrebu vrlo aktivnog od azota slobodnog redukcionoggasa; u novom postupku punjenja u cilju sprečavanja ponovne redukcije ugljene kiseline, čija je upotrebljivost osigurana sprečavanjem sinte rovanja briketa, pošto se iz postolja u šaht izlazeće količine gasova visoke temperature, znatno smanjuje izdvajanjem azota i vazduha za promaju, kao i smanjivanjem potrebe topline u postolju, pa se na mesto toga uduvava iznad zone topljenja na manje visoku temperaturu zagrenjani gas, tako da se obrazuje temperatura mešanja, koja ne može prouzrokovati sinterovanje punjenja.

Pored toga pridaje se većika važnost zajedničkom briketiranju rude sa krečnjakom radi dobijanja jedne zajedničke tačke topljenja i jedne ispravne uvek konstantne srazmene mešanja kreča i silicijmove kiseline ili gline.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za pogon visoke peći za preradu ruda sa eventualnim istovremenim proizvođenjem portland cementa, naznačen novim načinom gihtovanja peći u

obliku neprekidnog sluba goriva i materijala za topljenje sa prostorno tako velikim odstojanjem između punjenja materije za topljenje i sledećeg punjenja goriva, da ponovna redukcija ugljene kiseline, usled dodira sa užarenim ugljenikom, može nastati u vrlo ograničenim srazmerama.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se potreban dodatak krečnjaka ili paljenog kreča pridaje briketima rude približno u onoj srazmeri, koja odgovara sastavu portland cementa visoke vrednosti.

3. Postupak prema zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se u cilju sprečavanja sinterovanja rude u šahtu, iz postolja izlazećim vrelim gasovima sagorevanja primеša hiadniji, preimуčstveno redukujući gas, i što se istovremeno, parcijalno ili totalno, izdvaja azot iz vazduha za promaju.

4. Postupak prema zahtevima 1, 2 i 3, naznačen time, što se na mesto jednog iz vazduha za promaju izdvojenog dela uduvava u postolje i to u prostor za sagorenje, jedan redukcioni gas.



