

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

RAZRED 18 (2)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS ŠT. 14392

Fried. Krupp Grusonwerk Aktiengesellschaft, Magdeburg-Buckau, Nemčija.

Postopek za odstranjevanje žvepla, arzena in drugih škodljivih sestavin iz železa in železnih zlitin.

Prijava z dne 11. septembra 1937.

Velja od 1. maja 1938.

Prvenstvena pravica z dne 20. oktobra 1936 (Nemčija).

Žveplo, arzen in druge škodljive sestavine se iz železa in železnih zlitin običajno odstranjujejo tako, da se na tekočo kopel, n. pr. v Siemens-Martin-peči ali elektro-peči pustijo učinkovati čistilna sredstva, kakor apno, soda i t. d., pri čemer prevzame škodljive sestavine tvoreča se žindra. Po izkustvu zavisi stopnja odstranitve škodljivih sestavin od različnih faktorjev, tako na primer od temperatur, od časa učinkovanja, bazicitete žindre in njene FeO — vsebine.

V splošnem se more z dosedaj običajnimi sredstvi doseči dalekosežna odstranitev žvepla in drugih škodljivih sestavin samo pod posebno ugodnimi pogoji. To je n. pr. slučaj v elektro-peči, v kateri se morejo visoke temperature doseči razmeroma lahko in kjer se razven tega more, nasprotno kakor pri mnogih drugih metalurgičnih pečeh, delati z neutralno atmosfero, t.j. z žindrami, ki so revne na železovem oksidulu, tkzv. »belimi« žindrami. Ako znaša vsebina žvepla v vsadni tvarini samo približno 0,05 do 0,1%, tedaj se more po en — do dvakratni izmenjavi žindre računati z odstranitvijo žvepla, katera v mnogih slučajih zadošča. Za odstranitev višjih vsebin žvepla v iznosu n. pr. 0,5 do 0,6% v vsadni tvarini sicer ne obstajajo nikakšne tehniške težave, vendar pa je tu potrebna zelo pogosta izmenjava žindre, katera prav znatno podaljša talilno dobo in povzroča višje stroške za tok, s čimer postaneta efekt peči in ekonomičnost postopka v znatni meri manjša.

V še večji meri se občuti visoka vse-

bina žvepla v vsadni tvarini pri Siemens-Martin-postopku. Vsled oksidirajoče atmosfere in žindre, katera pri tem mora biti bolj bogata na železnem oksidulu, se vsebine žvepla nad 0,2% v vsadni tvarini pod normalnimi okolnostmi ne morejo odstraniti na ekonomski način.

V navedenih metalurgičnih pečeh stopnja učinka razžvepljevalnega sredstva, zlasti pri visokih vsebinah žvepla v vsadku, tudi vsled tega ni visoka, ker se vršijo reakcije samo na mejni ploskvi med kovinsko kopeljo in razžvepljevalno žindro. Ako naj torej razžvepljevalno sredstvo ne ostane popolnoma brez učinka, se morajo vselej z intenzivnim gibanjem kopeli, bodisi na primer potom učinkovanja električnega toka pri nekaterih tipah elektro-peči ali potom kuhalnega postopka pri Siemens-Martin-pečeh, dovajati vedno nove mase kovine v dotik s čistilno žindro, da se prepreči nastajanje ravnotežnega stanja med vsebino žvepla v kopeli in v žindri.

Težkoče pri razžvepljevanju imajo tem neugodnejše posledice, čim višja je vsebina žvepla v tvarini, ki naj se predeluje. Ako naj se tali vsadna tvarina z na primer 0,5 do 0,6% žvepla na jeklo, tedaj se po dosedanem stanju tehnike mora popolnoma resignirati na Siemens-Martin-peč. Tudi uporaba elektro — peč prihaja le v poštev, ako ekonomičnost ni mero-dajna.

S postopkom glasom izuma se te težkoče praktično popolnoma odstranijo. Glasom izuma se doseže zelo dalekosežna odstranitev škodljivih sestavin s tem, da se

železo oz. železna zlitina, ki naj se obdeluje, meša v obliki majhnih komadov in v hladnem stanju s fino zrnatim čistilnim sredstvom in da se ta zmes stali. Med talilnim postopkom pride železo pri kapljanju skozi čistilno sredstvo s slednjim v tako intenziven dotik, da čistilno sredstvo popolnoma prevzame nase škodljive primesi. Čistilno sredstvo nato pri popolnem vtekočinjenju kopeli splava navzgor, pri čemer se tvori žindra na površini kopeli. Priporočljivo je, da se ta žindra, katera se tvori med taljenjem in katera se pod izvestnimi pogoji pojavi v nestaljeni obliki, takoj pokončani stalitvi odstrani in da se nato kopel po namestitvi druge žindre na običajni način dogotovi.

Znatna prednost predmetnega postopka leži torej v tem, da je razžveplitev na žveplu zelo bogate izhodiščne tvarine že po dokončani stalitvi v toliko napredovala, da vsebina žvepla v staljeni kopeli ni višja kot pri predelavi normalne, na žveplu manj bogate tvarine. To znači, da tudi pri na žveplu bogati izhodiščni tvari ni več potrebna večkratna izmenjava žindre. S tem se tudi talilna doba ne podaljša v primeri z ono, ki je običajna pri vsadni tvari, revni na žveplu. Stroški za talitev se torej ne povečajo.

Primer naj pojasni način delovanja in prednost novega postopka napram dosežaj znanemu delovnemu načinu.

Poskus 1:

Lupe z vsebino žvepla 0,6% so se statile in nato se je ob mešanju pridol dodatek 5% kalcijevega karbida. Vsebina žvepla v izgotovljeni kopeli je znašala 0,44%.

Poskus 2:

Enaka množina lup se je v hladnem stanju pomešala s 5% kalcijevega karbida in vse skupaj se je stalilo. Tvorjena žindra, katera se ni pojavila v tekoči obliki, je vsebovala 8% žvepla in se je odstranila. Izgotovljena kopel je vsebovala 0,035% S.

Zgoraj navedene številke kažejo, da je vsebina žvepla v tvorjeni žindri več kot 200-krat večja od vsebine žvepla v izgotovljeni kopeli. To izredno ugodno razmerje vsebine žvepla v žindri k vsebini žvepla v kopeli se razlaga z intenzivnim dotikom čistilnih sredstev z žveplenimi spojinami železa za časa perijode predogrevanja in taljenja.

Taljenje vsadka bi se moglo izvršiti v vsaki štedilniški ali talilni peči, tako n. pr. v Siemens-Martín-peči ali elektro-peči.

S poskusi je bilo ugotovljeno, da se postopek izvaja s posebno dobrim uspehom v vrtiljivih plamenih pečeh. Kurjenje

plamene peči se more pri tem vršiti na različne načine, n. pr. s plinom ali s premogovim prahom. Smotreno je, uporabljati predogret zgorevalni zrak. Čistilno sredstvo se v fino zrnatem stanju vnaša skupaj z železom v hladnem stanju v vrtiljivo plameno peč. Vsled vrtilnega gibanja se čistilno sredstvo in železni delci intenzivno premešajo. Posebno mešanje železne tvarine s čistilnim sredstvom pred vnašanjem v peč ni potrebno. Pri rastoči temperaturi se oddajo železni delci s čistilnim sredstvom oz. iz njega nastajajočo žindro. Čim je doseženo tališče železa, curlja še gostotekoče železo počasi skozi čistilno sredstvo na dno peči. Pri tem se žveplo in druge škodljive sestavine v veliki meri oddajajo. Čiščenje je vsled trajnega premešavanja in vsled vrtilnega gibanja še bolj učinkovito kot pri izvedbi postopka v mirujočih pečeh. Napram slednjim ima uporaba vrteče se plamene peči za izvedbo taljenja in čistilnega procesa to nadaljno prednost, da je perijoda taljenja sama bistveno krajša, ker se vsled vrteče se stene peči trajno donaja toplota v vsadek.

V večini slučajev je priporočljivo, dodati vsadku peči tvrdo gorivo, n. pr. koks ali koksov prah ali lesno oglje, tako da se prepreči škodljiva oksidacija železa in prevzemanje oksidov po žindri in se more po potrebi dodati železu pri stalitvi ogljik.

Kot čistilna sredstva se morejo uporabljati vsa v ta namen znana sredstva, kakor apno, mangan, soda, kalcijev karbid i t. d. Priporočljivo je, zlasti pri uporabi mangana in sode, delati z žindro, katera je zelo bogata na teh snoveh. Čistilna žindra se more po nasičenju z žveplom oksidirajoče obdelovati v ločenem postopku pri nizkih temperaturah, n. pr. v posodah za sedranje, pri čemer se odstrani vsebina žvepla kot SO_2 . Žindra se more nato iznova uporabljati kot čistilno sredstvo.

Nadaljna izvedbena oblika postopka obstoja v tem, da se uporablja apnena žindra z visoko vsebino mangana, n. pr. s 30% Mn, katera se nato popolnoma ali deloma predela v fero-mangan. Na ta način dobljeni fero-mangan se nato smotreno skupaj z apnom iznova uporablja kot čistilno sredstvo. Z uporabo fero-mangana v krogotoku se posreči delo z razmeroma majhno absolutno izgubo na manganu. V tem se razlikuje postopek od znanih postopkov, pri katerih se tudi z žindro z visoko vsebino mangana doseže razžveplitev, pri katerih pa se uporabljani mangan v žindri izgubi. Z dodatkom fero-mangana je mogoče poleg stalitve, čiščenja železa in eventualnega dodajanja ogljika v is-

tem postopku izvesti tudi naravnavanje vsebine mangana, katera je potrebna za nadaljno predelavo.

Predmetni postopek je zlasti pripraven za predelovanje lup iz Krupp-ovega neposrednega talilnega postopka (Krupp-Rennverfahren). Metalurgični pogoji tega postopka so taki, da se pri njih ne more vršiti dalekosežna razžveplitev proizvajane železa, zlasti ako se iz ekonomskih razlogov dela z manj vrednimi, povečini na žveplu bogatimi odpadnimi snovmi kot redukcijsko tvarino. Lupe se pojavijo večinoma z vsebino žvepla 0,2 do 0,5% in dosedaj obstojale v mnogih slučajih resne težkoče glede odstranitve žvepla pri nadaljni predelavi lup v jeklo. Te težkoče so s postopkom po izumu končnoveljavno odstranjene.

Po Krupp-ovem neposrednem talilnem postopku proizvajane železne lupe se pojavijo v splošnem v dovolj finožrnatih komadih. Pri ne preveč visoki vsebini žvepla zadošča že velikost zrna pod 20 mm, da se zasigura zadostno učinkovanje čistilnega sredstva. Pri višji vsebini žvepla bi bilo priporočati, da se drži velikost zrna po možnosti izpod 3 mm. Dve primerjalni talitvi sta pokazali na primer pri velikosti zrna lup 5—8 mm razžveplitev od 0,6 na 0,06 in pri velikosti zrna 1—3 mm razžveplitev na 0,02%.

V mnogih slučajih, zlasti ako se morajo lupe vnašati v tekoče železne kopeli, more biti smotreno, da se zmes iz finožr-

natega železa s čistilnimi sredstvi in eventualno ogljik vsebujočo tvarino briketira. Kot čistilna sredstva so potem zlasti prikladni zemmoalkalni oksidi.

V kolikor gre za predelavo debeložrnatega, žveplo vsebujočega železa, je priporočljivo, da se železo pretali, granulira in da se granaliije nato podvržejo zgoraj opisanemu delovnemu načinu.

Patentni zahtevi:

1.) Postopek za odstranjevanje žvepla, arzena in drugih škodljivih sestavin iz železa in železnih zlitin, označen s tem, da se tvarina, katera ima obliko majhnih komadov in katera je pomešana z žlindro tvorečimi, finožrnatimi čistilnimi sredstvi, stali v vrtljivi plameni peči.

2.) Postopek po zahtevu 1.), označen s tem, da se vsadku doda trdno gorivo.

3.) Postopek po zahtevu 1.), označen s tem, da se čistilna žlindra pri nizki temperaturi podvrže oksidacijskemu procesu radi odstranitve prevzetega žvepla in se nato iznova uporablja kot čistilno sredstvo.

4.) Postopek po zahtevu 1.), označen s tem, da se kot čistilno sredstvo uporablja apnena žlindra z visoko vsebino mangana, katera se nato popolnoma ali deloma predela v fero-mangan, in da se na ta način dobljeni fero-mangan iznova uporablja kot čistilno sredstvo.

