

RUGOWANIE FOSFORU

Z WYTWORÓW ŻELAZNYCH.

Przeglądając wyniki rozbiórów rud żelaznych, spotykamy się prawie powszechnie w rubryce kwasu fosforowego z dosyć poważnymi liczbami, dochodzącymi do 2,70% i więcej ¹⁾. Ponieważ fosfor towarzyszy pospolicie żelazu w rudach i najuboższe rudy żelazne zawierają najwięcej fosforu, bo około 1/2% na 30% żelaza, łatwo ztąd wywnioskować, że surowizna pochodząca z rud żelaznych zawiera 0,5% do 2% fosforu.

Jeżeli z drugiej strony zastanowimy się:

- 1) że w żelazie lanem 1% *P* nadaje takowemu topliwość (*fusibilité*), pożądaną wprawdzie dla odlewni, lecz czyniącą żelazo kruchem. —
 - 2) że w żelazie kutem 1/2% *P* robi takowe więcej kowalnym i spawalnym na gorąco, ale zamienia odłam włóknisty na ziarnisty z uszczerbkiem wytrzymałości, —
 - 3) że w stali 1/10% *P* uniemożliwia walcowanie, przeszkadza hartowaniu i daje metal łamliwy, niezdolny do żadnego użytku, —
- to łatwo zrozumiemy, że wobec coraz większego zapotrzebowania stali w przemyśle — wieść o rozwiązaniu kwestyi odfosforowywania surowizny wywołała w świecie przemysłowym wielkie wrażenie. Kwestya ta ma wielce doniosłe znaczenie dla rozwijającego się coraz bardziej w kraju naszym przemysłu hutniczego, i dlatego pragnęliśmy zapoznać czytelników Przeglądu Technicznego z historią i wynikami prac doświadczalnych w zakresie rugowania fosforu podjętych, oraz ze stanem obecnym tej kwestyi. Gdy wszakże doświadczenia, które nastąpiły po ogłoszeniu najnowszego sposobu rugowania fosforu, odbywały się dotąd wyłącznie za granicą, u nas zaś stosowane być mają dopiero w przyszłości w zakładach stalowych na Nowej Pradze pod Warszawą, zmuszeni jesteśmy przeto ograniczyć się tymczasowo streszczeniem tej kwestyi ze źródeł zagranicznych, dopóki okoliczności nie pozwolą nam uczestniczyć osobiście lub zapoznać się w zakładach

¹⁾ W Kladnie o 1/4 godziny drogi od stacyi Wejhybka dr. żel. Busztie, hradeckiej w Czechach, spotykałem się z żelaziakiem brunatnym, zawierającym 2,50% P_2O_5 ; Siderit nūicer prażony zawierał 2,70% P_2O_5 .

krajowych z praktyczną stroną ogłoszonego sposobu. Korzystaliśmy przytem głównie ze sprawozdania odczytanego na posiedzeniu Towarzystwa Inżynierów Cywilnych w Paryżu przez *p. F. Gautier'a*.

W rudach fosfor występuje pospolicie w formie fosforanu wapna lub glinki. Fosforany te nie rozkładają się pod działaniem ciepła, ani też nie ulegają redukcyjnemu działaniu węgla lub tlenku węgla. Do wyrugowania kwasu fosforowego potrzebną jest krzemionka, która tworząc krzemiany ziemiste pozwala przez redukcyjne działanie węgla lub tlenku węgla, wydzielić fosfor. Tym sposobem w wielkim piecu, w obecności nadmiaru żelaza, reakcyja powyższa kończy się ostatecznie wytworzeniem podfosforanu żelaza rozpuszczającego się w surowiznie. Jeśli fosfor znajduje się w stanie fosforanu metalicznego, zamiana jego na podfosforan uskutecznia się bez udziału krzemu i przy niższej temperaturze. W ten sposób cały fosfor z namiaru, rudy, wapienia, paliwa (koks, węgiel) skupia się w surowiznie i przy najbardziej sprzyjających okolicznościach, mianowicie przy zimnym biegu pieca, można znaleźć ślady jego w żużlu.

Łatwo zrozumieć, że wobec takiego gromadzenia się fosforu w surowiznie, stanowiącej materiał surowy do wyrobu żelaza i stali, starano się wynaleźć sposób oswoadzania rud żelaznych od fosforu, tembardziej że teoretycznie czynność powyższa zdaje się być możliwą. W samej rzeczy próby dokonywane w tym celu w Kladnie przez *p. Jacobi'ego* uwieńczone były pewnem powodzeniem. Rozpuszczano tam w ogromnych zbiornikach umyślnie w tym celu urządzonych, fosforan wapna i glinki rud żelaznych odpowiednio rozdrobnionych, w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego i redukowano w ten sposób z rud zaledwie około 70% kwasu fosforowego ¹⁾, przyczem koszt wynosił przeszło 30 franków na tonnę surowizny, a chociaż uboczny wytwór otrzymywany przy tej czynności w postaci doskonałego nadfosforanu (22—24% kw. fosforowego) mógł być spieniężonym w Lipsku po 3—4 reńskich za centnar, to jednakże cała ta czynność, jakkolwiek w odrębnych dokonywana warunkach, nie ma doniosłości praktycznej. Tym sposobem nasunęło się pytanie, czy nie lepiej będzie zamiast rugowania fosforu z rudy rugować go wprost z surowizny. Dla lepszego zrozumienia rzeczy i postępów na tem polu dokonanych, cofniemy się wstecz, dla przejrzenia głównych metod podawanych w celu wyrugowania fosforu z surowizny.

¹⁾ Siderit nucier prażony zawierał przed ługowaniem

<i>Fe</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>Mgo</i>	<i>P₂O₅</i>
44,00	— 17,00	— 9,50	— 3,50	— 2,00	— 2,70
a po ługowaniu:					
48,00	— 20,00	— 7,00	— 1,00	— —	— 0,50

Liczby te zaczerpnęliśmy na miejscu z pracowni chemicznej w Kladnie. (*P. A*)

Rugowanie fosforu podczas pudłowania.

W piecu płomiennym, na spodku z żelaza lanego pokrytym tlenkiem żelaza, utrzymuje się surowizna w stanie płynnym. Utlenienie wywołane przez zetknięcie się masy z tlenkiem żelaza, jak również z tlenem gazów ogniskowych i powietrza przepuszczanego przez drzwiczki, a ułatwione przez energiczne burzenie ¹⁾, stanowi istotę pudłowania.

Ciała najłatwiej dające się utlenić, jakoto: krzem i mangan, pierwsze przechodziły w żużel. Co się zaś tyczy fosforu, którego ostateczne wydzielenie dosięgało 60%, to jakkolwiek część jego przechodziła w fosforan żelaza, ale je przedewszystkiem przypisywano t. zw. odtapianiu (likwacyi), to jest przypuszczano, że fosfor wydzieliał się głównie w chwili, kiedy żelazo uwolnione od obcych zawartych w niem materyj, zaczyna tracić swoją topliwość i przechodzi w stan stały, w otoczeniu płynnych jeszcze żużli.

Jakkolwiek odtapianie gra tu ważną rolę, ale sam fakt topienia się surowizny w obec tlenku żelaza na dnie pieca, wywołuje odfosforowanie wynoszące do 40%. Na powyższe twierdzenie sprawozdawca kładzie nacisk, ponieważ rzuca ono pewne światło na doświadczenia dokonane w następstwie.

Załączona tabliczka podana przez *p. Snelus'a* dotyczy obserwacji chemiczno-analitycznych nad pudłowaniem mechanicznem *Danks'a*

		W surowiznie pierwotnej %	W surowiznie stopionej %	W żelazie pudłowaniem %
Surowizna Staffordshire (siwa)	Węgla	2,74	2,55	ślady
	Krzemu	2,25	0,92	ślady
	Fosforu	0,63	0,35	0,24
Surowizna Cleveland (siwa)	Węgla	3,18	2,83	ślady
	Krzemu	1,20	0,80	ślady
	Fosforu	1,49	0,91	0,46
Surowizna żużłowa (biała)	Węgla	2,30	1,30	ślady
	Krzemu	0,89	0,18	ślady
	Fosforu	2,17	0,86	0,38

Podobnie i sprawozdawca topiąc surowiznę fosforzystą „Moselle“ na spodku pieca i następnie pudłując takową, otrzymał następujące wyniki:

Surowizna pierwotna	1,65% fosforu
„ stopiona	0,90% „
Żelazo pudłowane	0,64% „
Ostateczne wyrugowanie fosforu wynosi zatem 61 na 100, lecz	

¹⁾ Burzeniem nazywa się przerabianie pudłowanej surowizny t. zw. kruczami.
(P. A.)

stanowi ono już 46 na 100 przy stopieniu na spodku z tlenku żelaza, a tylko 15 na 100 przypada na dalsze utlenienie i odtopienie.

Rugowanie fosforu przy pudłowaniu surowizny manganowej. Jeżeli przy pudłowaniu zamierzonym będzie nie otrzymanie jakiegokolwiek żelaza dobrych lub złych przymiotów, lecz żelaza specjalnie oczyszczonego, to dojść można do tego celu przez dodanie pewnej ilości manganu. Jest to nowy sposób pochodzący z Belgii, skąd przeniesiony został następnie do Niemiec i począł się do Francji.

Do surowizny fosforzystej dodaje się tak zwanego szklenia czyli surowizny szklącej w takim stosunku, aby otrzymać mieszaninę zawierającą 2 do 3% manganu i pudluje się takową przy właściwej temperaturze. Obecność manganu w piecu opóźnia oczyszczenie, powiększa liczbę burzeń, którym należy poddać surowiznę, zmniejsza liczbę nabojów w ciągu 12 godzin przy dwóch robotnikach do jednego pieca, z 8 lub 9 na 4 i w końcu zamiast 1500 kilogramów wydaje tylko 800 kgm. ostatecznego wytworu. Upadek przytem nie jest zbyt wielki, gdyż równoważy się znacznym spotrzebowaniem odpadków do utrzymania spodka. Wyrugowanie fosforu jest jednak silnem i dochodzi do 97%, a jeśli surowizna zawierająca 1,6% fosforu, pudlowana zwykłym sposobem bez manganu, daje około 0,6% do 0,7% fosforu w żelazie, to przez dodanie manganu otrzymuje się żelazo zawierające częstokroć nie więcej nad półtysięczną część fosforu, jak to wskazuje następująca tablica:

	W surowiznie pierwotnej	W surowiznie stopionej	W żelazie pudłowanem
	%	%	%
Węgla	3,5	3,3	0,15
Krzemu	1,1	0,3	ślady
Manganu	2,6	0,6	0,06
Fosforu	1,6	0,5	0,05

Jak widzimy z powyższej tablicy proste stopienie surowizny zmniejsza przy tej czynności zawartość fosforu jeszcze więcej, niż w poprzednich przykładach.

Ostatecznie więc wyrugowanie fosforu jest bardzo zadawalniające, lecz koszt jego jest za wysoki i dla tego sposób ten może być stosowany tylko dla osiągnięcia pewnych wyłącznych celów.

Sposób Heaton'a nabył przed 10 laty rozgłosu w Anglii i podług badań *p. Gruner'a* przedstawia się jak następuje: Surowizna w stanie płynnym wlewa się do naczynia cylindrycznego z blachy kotłowej, wyłożonego gliną ogniotrwałą. Dno naczynia stanowi arkusz blachy 4-milimetrowej grubości lub płyta lana z dziureczkami przeznaczona na stopienie w zetknięciu z surowizną płynącą, która spada następnie do kotła zawierającego azotan sodu. Sól ta rozkłada się natychmiast i daje związki utlenione azotu, które przechodzą przez warstwę płynnej surowizny i oczyszczają ją w ciągu kilku chwil bardzo silnie. Surowizna zawiera-

jąca 1,5% fosforu, dawała w ten sposób wytwór półpłynny zawierający jeszcze 0,6 do 0,9% fosforu i 0,14 do 0,16% krzemu. Nie było to już żelazo lane, gdyż odwęglenie było dość znaczne, jak również nie było to ani żelazo ani stal. Upadek wynosił 5 do 6%, ażeby jednak czynność ta mogła być skuteczną, wydatek azotanu sodu musiał dochodzić do 10%. Dla tego też sposób ten był niezupełny a kosztowny i mógł dostarczać materiału surowego tylko do wyrabiania stali spodkowej *Martin'a-Siemens'a*, — nie znalazł przeto zastosowania.

Na tem kończą się środki rugowania fosforu z żelaza, używane aż do ostatnich czasów w hutnictwie. Inne próby zupełnie się nie udawały. Przy *bessmerowaniu* np. nietylko nie otrzymano żadnego oczyszczenia, lecz przeciwnie fosfor nagromadzał się proporcjonalnie do upadków. I tak z surowizny „*Cleveland*“, zawierającej 1,46%, otrzymał *p. Lowthian-Bell* stal z 1,62% fosforu, a w stalowni „*Eston*“ otrzymywano z tej samej surowizny stal z 1,77% fosforu. Podobne wyniki otrzymano przy sposobie *Martin'a-Siemens'a* Jest to oczywiście sprzeczność wymagająca koniecznie wyjaśnienia.

Pełna teoria rugowania fosforu nie została wprowadzić dotąd ustanowioną, wolno jednak przypuszczać, że następujące warunki ułatwiają wyrugowanie tej szkodliwej domieszki:

1. *Działanie utleniające* dla przekształcenia fosforu w kwas fosforowy.

2. *Zasadowość żużli* dla pochłonięcia krzemionki, spotykanej przy wszystkich robotach metalurgicznych i ułatwienia związku z wytworzonym kwasem fosforowym.

3. *Odtapianie* czyli oddzielenie wytworu w stanie stałym od żużli fosforycznych, pochodzących z oczyszczenia i oddzielających się w stanie płynnym.

4. *Temperatura*, której ostatniemi czasy nadawano pewne znaczenie, ponieważ podniesienie takowej rozkłada otrzymane fosforany, albo też wzmagą powinowactwo krzemionki z zasadami i oddziela fosfor.

Przy pudlowaniu warunki te układają się jak następuje:

Działanie utleniające wywołane jest obecnością tleniku żelaza stanowiącego wyłożenie pieca, jak również żużli utlenionych pod działaniem wolnego tlenu zawartego w produktach palnych, przy czem nie należy zapominać o przepływie powietrza przez drzwiczki.

Zasadowość żużli jest tutaj niewątpliwą, gdyż spodek pieca, składa się z tlenku żelaza, a żużle zawierają 10 do 12% a w rzadkich wypadkach nawet 20% krzemionki.

Odtapianie stanowi zasadniczy rys tego sposobu, jakkolwiek nadawano mu bez wątpienia zbyt wielkie znaczenie, utrzymując nawet, że żelazo czyste wytwarzało się pośród żużli płynnych zawierających fosfor, podobnie jak przy zamarzaniu wody morskiej tworzy się lód bezsolny.

Temperatura przy pudlowaniu jest względnie niewysoką i zgodnie z doświadczeniem nie powinna być taką przy obrabianiu niektórych odmian surowizny zawierających fosfor. Tym sposobem pudlowanie odpowiada wszystkim warunkom potrzebnym do od-fosforowania żelaza.

W sposobie *Heaton'a* znajdujemy: *działanie utleniające* krótkotrwałe, bo ciągnące się tylko 2 do 5 minut, lecz bardzo silne, ponieważ w jednej chwili spożytkowyywa ono tlen in statu nas-cendi, albo słabo połączony z azotem w związkach łatwo rozkładalnych. Dalej *żużel jest tu zasadowy*, gdyż zawiera 80% sody i 10 do 20% tlenku żelaza, lecz ma częstokroć do 54% krzemionki. Również następuje tutaj rodzaj odtapiania, które uwydatnia się szczególniej przy rozgrzewaniu i młotowaniu otrzymanej masy gąbczastej nasyconej żużłami. Wreszcie temperatura nie jest zbyt wysoką, ażeby mogła dopuścić rozkład fosforanów, czy to w skutek działania samej temperatury, czy też przez podniecenie zasadowego powinowactwa krzemionki.

Oto jest szereg warunków korzystnych, które dostatecznie tłómaczą oczyszczające działanie tego sposobu. Otóż tych wszystkich warunków nie spotykamy przy rozważaniu sposobu *Bessemer'a*, bo jeżeli działanie utleniające jest nadzwyczaj silne, to znów żużle są krzemionkowe, zawierając 40 do 50% krzemionki pochodzącej tak z surowizny jakoteż z okładu ¹⁾ przeważnie kwarcowego; odtapianie jest żadne, ponieważ metal utrzymuje się w stanie nader płynnym również jak otaczające go żużle, a temperatura jest nadzwyczaj wysoka, a tem samem niedopuszczająca stałego połączenia się fosforu z wytworami żużłowemi. Toż samo stosuje się do sposobu *Martin'a-Siemens'a*, z wyjątkiem tylko słabszego działania utleniającego.

W obec takich trudności, których o ile się zdawało ani chemia ani praktyka nie mogły przezwyciężyć, zyskało sobie uznanie metalurgów uboczne i częściowe rozwiązanie tej kwestyi a mianowicie: możność pozostawienia w stali ilości fosforu 5 do 6 razy większej od tej, którą dotychczas uważali za możebną. Przekonano się bowiem, że za pomocą żelazomanganu, jako środka redukcyjnego znacznie silniejszego od surowizny szklącej, można dokonać utlenienia ostatecznego kąpieli metalicznej tak przy sposobie *Bessemer'a*, jak i przy sposobie *Martin'a*, nie wprowadzając do stali tak wielkiej ilości węgla. Tym sposobem zmniejszenie ilości węgla w metalu, dozwalało pomimo obecności 0,2 do 0,3% fosforu, — otrzymywać wytwór przydatny na szyny. Możliwość przerabiania szyn żelaznych w piecu *Martin'a-Siemens'a* na szyny fosforzyste zdadne do użytku, nastęrczyła sposobność zużytkowania starych szyn żelaznych, lecz niebyło to bynajmniej rozwiązaniem kwestyi rugowania fosforu z surowizny nieczystej.

¹⁾ Okład nazywany bywa także: wyłożeniem, futrówką lub koszulą. (P. R.)

W obecnym stanie rzeczy rozróżnić wypada: 1) Rugowanie fosforu bez wydzielienia węgla, czyli rafinowanie oczyszczające i 2) Wyrabianie stali z surowizny fosforowej.

1. Rafinowanie oczyszczające.

P. Lowthian Bell, znany z licznych i ważnych prac nad wielkimi piecami, otrzymał przy odfosforowaniu surowizny z Clarence nader pomyślne wyniki.

Granice składu chemicznego tych odmian surowizny są następujące:

Węgla	3,670 do 3,20%
Krzemu	2,810 „ 1,50 „
Siarki	0,102 „ 0,02 „
Fosforu	1,930 „ 1,08 „

Są to odmiany otrzymywane z rud Klewelandzkich.

Przerabiając pierwotnie w retorcie bessemerowskiej surowiznę z Clarence, zawierającą 1,46% fosforu, *p. Bell* otrzymał stal, w której było 1,62% tegoż metaloidu, konwertor był wyłożony *ganistrem* czyli krzemionką prawie czystą.

Przy takinże okładzie lecz z dodaniem 30% tlenku żelaza zmieszanego z żużłem stopionym, otrzymał wyniki nie lepsze od poprzednich. Następnie próbował on w tym samym konwertorze dawać wiatr dłużej niż to się zwykle robi przy bessemerowaniu a mianowicie aż do utlenienia 25% żelaza. Sądził on, że tlenek żelaza in statu nascendi działa silniej i styka się dokładniej z kąpielą metaliczną. W rezultacie zawartość fosforu w wytworze powiększyła się o 24,8%, w ścisłym stosunku z upadkiem.

Przyczyną tego niepowodzenia była podług *p. Bell'a* wysoka temperatura w retorcie, która spowodowała rozkład fosforanu żelaza w miarę wytworzenia się tegoż. *P. Bell* obrał wtedy inną drogę i przerabiał pewną ilość surowizny w zakładzie rafinacyjnym w Bowling, przyczem otrzymał następujące wyniki:

	W surowiznie pierwotnej	W surowiznie rafinowanej
Węgla	3,12	2,50
Krzemu	2,80	0,12
Siarki	0,11	ślady
Fosforu	1,47	0,84

Wyrugowanie fosforu stanowi tu zatem przeszło 40%, co przypisać należy, wykonaniu roboty w naczyniu lanem żelaznem, ściany którego oziębiane były prądem wody i działaniu strumienia utleniającego przy niskiej temperaturze. Ponieważ żużle rafinacyjne zawierają około 25 do 30% krzemionki, widocznem jest przeto, że tlenek żelaza w znacznej ilości w nich zawarty, odgrywa ważną rolę przy rugowaniu fosforu.

Przepuszczając powolnie przez słup płynnego tlenku żelaza, surowiznę wziętą z jednego z wielkich pieców w Clarence, *p. Bell* otrzymał wyniki podobne do poprzednich, to jest do tych, jakie otrzymał przy rafinowaniu a mianowicie:

	W surowiznie	W surowiznie przepuszczonej przez tlenek żelaza	W surowiznie rafinowanej
Węgla	3,305	2,731	2,500
Krzemu	2,163	0,028	0,120
Siarki	0,102	0,056	ślady
Fosforu	1,515	0,838	0,840

P. Bell prowadził dalej swe doświadczenia w pudłowniku mechanicznym *Godfrey'a* i *Howson'a*, składającym się z małego konwertora mogącego obracać się około swej osi i nachylać się a ogrzewanego strumieniem gazu, przyczem okład stanowił tutaj tlenek żelaza, skład którego był zmiennym, podobnie jak skład tlenku żelaza stopionego lub tylko ogrzanego, który stanowił do-rzut. Po licznych doświadczeniach, odbywanych w tym przyrzą-dzie z surowizną z Clarence, *p. Bell* otrzymał następujący rezultat:

	W surowiznie pierwotnej	W surowiznie przerabianej
Fosforu	1,50	0,23
Krzemu	2,06	0,10

Oczyszczenie to jest już bardzo zadowolniające, lecz pomimo możności dowolnego rozporządzania temperaturą mała objętość konwertora wywołała pryskanie, które zniewoliło do odstąpienia od tego systemu.

W ostatnich czasach *p. Bell* zastosował piec wahający się w kształcie cylindra-mającego 4 metry długości i 1 metr średnicy, wewnątrz którego podłużna przegroda zapewniała przelewanie się surowizny płynnej i zetknięcie się jej ze stopionym tlenkiem że-laza przy każdym poruszeniu przyrządu. W ciągu 10 minut 700 kilogramów metalu podlegało 60—80 wahanom, a czynność za-trzymywaną była, jak tylko tlenek węgla zaczynał przechodzić przez masę płynną i palić się na jej powierzchni w postaci nie-bieskich płomyków. Podobnie jak przy poprzednich próbach skład tlenku żelaza był zmieniany i w rezultacie osiągnięto nawet przy prażonej rudzie klewelandskiej znakomite wyrugowanie fosforu, przyczem upadek wynosił 0 do $2\frac{1}{2}\%$. W szczególności zaś su-ro-wizna zawierała:

	Przed czynnością	Po czynności
Węgla	3,5	3,25 do 2,75
Krzemu	1,7	0,50 „ 0,20
Fosforu	51,	0,10 „ 0,05

Jest to wynik bardzo dobry, a przytem odwęglenie nie jest zbyt wielkie. Otrzymany w ten sposób wytwór użytym był w arsenale w Woolwich do wyrabiania stali spodkowej i za takowy otrzymał *p. Bell* wielką nagrodę na wystawie 1878 r.

Pp. Narjes i Bender inżynierowie stalowni w Essen zastosowali nowy sposób *rafinowania oczyszczającego*, który to sposób patentowany został na rzecz zakładów *Krupp'a*. Według tego sposobu topi się surowiznę w kupolaku, lecz można ją również wziąć wprost z wielkiego pieca. Na pochyłym spodku pieca obrotowego, podobnego do pieca *Pernot'a* i ogrzewanego według systemu *Siemens'a*, znajduje się okład z tlenku żelaza. Szczegóły dotyczące stopnia zsiadłości tego okładu, nie są znane, można jednak przypuszczać, że takowy może być otrzymanym pod wpływem temperatury wyższej nad tę, przy której odbywać się ma rafinowanie. Oprócz tego urządza się kąpiel oczyszczającą, stapiając na spodku mniej więcej całkowicie pewną ilość rudy żelaznej ze średnią zawartością krzemionki. Kąpiel ta ma około 30 centymetrów głębokości. Wtedy dopiero wpuszcza się surowiznę mającą być oczyszczoną i nadaje się piecowi ruch obrotowy z prędkością z początku 2, a potem aż do 5 obrotów na minutę, do czego użytą jest maszyna o sile 6 koni (jest ona nieco za słabą do tej pracy).

Podług *p. Wedding'a* profesora szkoły górniczej w Berlinie, czynność trwa do 10 minut przy naboju wynoszącym do 4 tonn surowizny. Jak w systemie *Bell'a* tak i tutaj czynność zatrzymuje się, skoro tylko tlenek węgla zaczyna się wydzielać. Upadek bywa niejednokowy, lecz w ogóle mały, a czasem żaden, wskutek redukcji części użytego tlenu pod działaniem krzemionki a może i fosforu. Na 80 tonn oczyszczanych dziennie w ten sposób, potrzeba 7 do 8 tonn węgla i około 15 tonn rudy, a koszt ma podobno wynosić 8 do 10 franków na tonnę żelaza. Odfosforowanie dochodzi 75 do 80% i jest ułatwione obecnością manganu. Wyniki liczbowe przedstawiają się, jak następuje:

Surowizna	Węgla		Fosforu	
	Przed.	Po.	Przed.	Po.
A.	3,17	3,02	1,220	0,303
B.	3,90	3,75	0,630	0,131
C.	3,81	3,56	0,450	0,108

System ten wprowadzony został w Essen sposobem próby. Towarzystwo zakładów hutniczych w Dillingen zaprowadza ten sposób pod Longwy we Francyi i buduje wielki piec, ażeby surowizna mogła wprost z pieca przechodzić do przyrządu oczyszczającego.

Oba powyższe sposoby *pp. Bell'a i Narjes-Bender'a* mają spólną cechę odfosforowania bez odwęglania, a ponieważ i oba wywołują zarazem zupełne odkrzemienie, przeto otrzymane za pomocą tych sposobów wtwory nie są zdadne do bessemerowania, lecz mogą być korzystnie użyte przy pudlingowaniu celem polepszenia żelaza, — albo też jeśli procent fosforu jest dość mały, zastosowane być mogą przy systemie *Martin'a-Siemens'a* do wyrobu t. zw. fosforzystych szyn stalowych. Zatrzymywanie czynności w chwili kiedy zaczyna się wydzielać tlenek węgla, zdaje się być spowodowanem następującymi względami; przedewszystkiem rezultat mógłby być chybionym skutkiem redukcyjnego działania

tlenku węgla, dalej zwiększyłyby się koszty na odwęglenie wytworu, a wreszcie opisany przyrząd odpowiada pod względem urządzenia spodka i temperatury warunkom koniecznym przy wyrabianiu stali, skutkiem czego otrzymywano w rezultacie żelazo.

2. Wyrabianie stali z surowizny fosforzystej.

PP. Sidney Thomas chemik, zajmujący się metalurgią z zamiłowania i *Percy Gilchrist* chemik w zakładzie „Blaenavon“ w Walii zamierzili spólnymi siłami pracować nad rozwiązaniem kwestyi rugowania fosforu przy bessemerowaniu.

Wychodząc z zasady, że okład zasadowy jest bezwarunkowo koniecznym, zastosowali oni mały konwertor zawierający kilka kilogramów żelaza i wyłożyli takowy wapnem spojonem krzemianem sody, a otrzymawszy dobre wyniki, zyskali upoważnienie *p. Edw. Martin'a* dyrektora fabryki „Blaenavon“, do urządzenia konwertora na 200 kilogr. surowizny, w ten sam sposób wyłożonego. Dla pochłonięcia wydzielającego się fosforu i dla zabezpieczenia okładu od działania krzemionki tworzącej się skutkiem utlenienia krzemu z surowizny, użyli oni różnych domieszek zasadowych złożonych głównie z wapna i tlenku żelaza; nadto posuwali oni robotę poza chwilę odwęglenia, to jest dawali wiatr dodatkowy, i w ten sposób otrzymali znaczne odfosforowanie. Następne próby odbywały się już na większą skalę w konwertorach wymiarów fabrycznych, zawierających 5 do 6 tonn surowizny, w zakładach „Dowlais“, i „Bolckow Vaughan“ w Eston pod Middlesborough (Cleveland), przy czynnym udziale dyrektora tego zakładu *p. Windsor-Richards'a*.

Okład z tlenku żelaza i domieszki samego tlenku żelaza bez dodatku wapna nie doprowadziły do żadnego rezultatu; reakcyje były zbyt silne a pryskanie i wrzenie przeszkadzało robocie, skutkiem czego wypadło wrócić do okładów ziemistych.

Próby wyrabiania cegieł dolomitowych wykazały całą trudność podjętego zadania; cegły te zarabiane z wodą, wybijane i palone, dawały skurczenie wynoszące 33% i stratę na wadze wynoszącą do 45%. Rozpadały się one w skutek niejednostajnego ogrzewania i kruszyły przy braku temperatury, albo też zbijały się w jedną masę przy nadmiarze gorąca. Pomimo tego pierwsza część zadania została pokonana, a nawet o ile się zdaje, kwestya właściwego okładu ma kilka zadowalniających rozwiązań.

P. Gilchrist zaleca następujący skład:

Krzemionki	10
Glinki i tlenku żelaza	4 do 6
Magnezyi	30
Wapna	54 do 56

Przy innych doświadczeniach odbywanych w Eston, używano innych cegieł (z dolomitu zbitego za pomocą krzemianu sody), — o następującym składzie:

Krzemionki	9,50
Glinki	10,00
Tleniku żelaza	4,46
Magnezyi	21,50
Wapna	50,25
Sody	4,00

Wreszcie *p. Riley* robi cegły ze sproszkowanego dolomitu, zaprawionego naftą lub innym podobnym olejem mineralnym, określając ich skład jak następuje:

Krzemionki	8,85
Glinki i tlenku żelaza	4,00
Magnezyi	35,00
Wapna	51,00

Można też wykładać wprost tym materiałem bez nadawania mu poprzednio kształtu cegiełek zarabiając go z naftą, co zdaje się doprowadzać do pomyslnych wyników.

P. Richards na meetingu „Iron and Steel Institute“ w Londynie opisał przebieg jednej takiej czynności odbywanej w Eston z surowizną kweleandzką, przyczem badane były chemiczne zmiany zachodzące w różnych chwilach roboty. Ilość surowizny poddana działaniu w retorcie 8-tonnowej wynosiła 6 tonn, a skład metalu był następujący:

Krzemu	3,00
Węgla	3,50
Fosforu	1,50

Zaraz po naładowaniu surowizny dodano 500 kilogramów wapna, a w 6 minut potem 400 kilogramów wapna i 300 kilogramów tlenku żelaza, czyli razem 1200 kilogramów to jest 20% materji zimnych.

Czynność trwała 17 minut, z których 9 minut przypada na pierwszy a 8 minut na drugi okres. Szereg próbek branych podczas biegu konwertora i poddawanych rozbirowi, dał bardzo ciekawe wyniki co do zmian w składzie metalu, jakie zachodzą podczas oczyszczania.

Z dyagramu wykreślonego przez *p. Richards'a*, przekonać się można, że odfosforowywanie zaczyna się dopiero wtenczas, kiedy węgiel jest zredukowanym do 1% a krzem do 0,3%. Po upływie 17½ minut zaczyna się okres wiatru dodatkowego (*sur-soufflage—owerblowing*), to jest wiatru dawanego po zupełnem odwęgleniu znanionującym się zniknięciem kresek czarnych z widma. Jest to okres, w którym obficie wytwarza się tlenek żelaza i wtedy właśnie fosfor szybko ustępuje. Przy opisanej czynności pozostałe ⅔ fosforu utleniło się w ciągu trzech minut wiatru dodatkowego, gdy tymczasem pierwsza ⅓ potrzebowała przed nastąpieniem tej chwili dwa razy tyle czasu do swego zżużlenia.

Podług *p. Richards'a* metal odfosforowany niżej 0,1% wytrzymał rozciąganie 70 kilogramów na milimeter kwadratowy wydłużając się przytem na 25%, przy 200 mm. całkowitej długości próbowanego kawałka. Upadek zależy od stopnia wyrugowania fosforu, do jakiego dojść chcemy i wynosi 18 do 20%. Jeżeli wyrugowanie fosforu ma dojść niżej 0,001, to upadek wzrasta do 25%. Czysta surowizna kumberlandzka daje 15% upadku.

P. Gaudier przytacza także w swem sprawozdaniu protokół dwóch czynności wykonanych w Eston 13 maja 1879 r., w obecności członków „Iron and Steel Institute“.

Pierwsza czynność odbywała się w konwertorze wyłożonym cegielkami zasadowemi podanego powyżej składu (dolomit z krzemianem sody); tego rodzaju okład jest może mniej trwałym, lecz był wybrany dla uwydatnienia tego postępowania.

Wzięto 5,8 tonny surowizny klewelandskiej stopionej w kupolaku i przedstawiającej następny skład:

Krzemu	3,030
Węgla	3,200
Fosforu	1,800
Siarki	0,030
Manganu	0,450

Zaraz po wprowadzeniu surowizny wrzucono do konwertora 1200 kilogramów wypalanej (w kawałkach wielkości dwóch orzechów) mieszaniny węglanu wapna i tlenku żelaza proszkowatego (Blue Billy), otrzymywanego przy traktowaniu piritów, z których otrzymuje się miedź według metody *Henderson'a*. Mieszanina ta była zimna i miała skład następujący:

Krzemionki	1,00
Wapna	60,00
Tlenku żelaza	31,89
Kwasu węglowego	6,40

Mieszanina ta nie może być przygotowaną na pewien czas przed jej zastosowaniem, albowiem po upływie kilku dni rozsypuje się, pochłaniając wilgoć z powietrza.

Badanie widmowe wykazało, że pierwszy okres trwał 4 minuty, a drugi 9½ min. Po obniżeniu płomienia zaczęło się dmuchanie dodatkowe trwające blisko 3 minuty i rozłożone w sposób następujący:

1) *Wiatr trwający 1' 15"*; wydobyta naówczas z konwertora próbka metalu wylaną została w malutki cził, poddaną następnie młotowaniu do grubości 1 centymetra, oziębioną w wodzie i wreszcie złamaną. Ziarno było duże, płaskie, błyszczące, jak w odlamie żelaza bardzo fosforzystego. Oznaczmy wziętą próbkę przez *A*₁

2) *Wiatr trwający 45"*; próbka *A*₂.

3) *Wiatr trwający 20"*; próbka *A*₃.

Następnie dodano 10% szkła stopionego w kupolaku i zawierającego:

Manganu	17,00
Fosforu	0,163

Domieszkę tę zadawano kilka razy (częściowo) a to z powodu silnej reakcji węgla zawartego w surowiznie szklącej, na tlenek żelaza rozpuszczony w metalu. Płomień znacznie się podnosi a część żużli rozpryskuje się na zewnątrz.

Następujące liczby wykazują zawartość procentową fosforu w pięciu okresach, poczynając od wprowadzenia surowizny do wprowadzenia surowizny szklącej włącznie.

	Fosfor
Surowizna	1,800
Próbka A ₁	0,597
„ A ₂	0,360
„ A ₃	0,140
Po dodaniu szkła	0,235
Skład zaś metalu przewalcowanego jest następujący:	
Węgla	0,330
Manganu	0,213
Fosforu	0,235
Siarki	0,073

Zlewki otrzymanej stali ważyły 600 do 700 kgm.; dwa z nich przewalcowano na szyny ważące 20 kilogramów na metr bieżący, a których główne wymiary były następujące:

Podeszwa	83 milimetry.
Wysokość	90 „
Szerokość głowy	83 „

Przy drugiej czynności nabój surowizny wprowadzonej z kupolaka wynosił 6000 kilogramów, domieszka zaś związków zasadowych zimnych 1200 kilogramów. Badania widmowe wykazały, że pierwszy okres trwał 7½ minut, drugi okres również 7½ minut. Nie było ani wytrysków, ani rozpryskiwań, zapewne dzięki znacznej objętości konwertora. Wiatr dodatkowy, wliczając czas stracony na wzięcie próbek i t. p., trwał 20 minut. Wzięte tak jak przy poprzedniej czynności próbki B₁, B₂,... dały następujące wyniki:

Wiatr dodatkowy	Surowizna	Fosfor.
—		1,800
1½'	B ₁	0,830
½'	B ₂	0,458
15"	B ₃	0,334
15"	B ₄	0,210
10"	B ₅	0,140
Po dodaniu szkła		0,223.

Dodatek surowizny szklącej wynosił 10%. Metal walcowany przedstawiał skład następujący:

Węgla	0,171
Manganu	0,160
Fosforu	0,223
Siarki	0,037
Krzemu	ślady.

Dwa zlewki poddane były walcowaniu: jeden z nich złamał się, a drugi dał zadziory charakteryzujące metal rozprachowy (kruchy na gorąco).

Po dokonaniu tych dwóch czynności stan okładów zdawał się być dobrym; spostrzeżono wprowadzić kilka szpar, lecz mogły one pochodzić ze szwów pomiędzy cegielkami. Żużle pochodzące z drugiej czynności miały skład następujący:

Krzemionki	21,50
Wapna	36,00
Magnezyi	4,94
Glinki	1,30
Tleniku żelaza	6,09
Tlenku żelaza	9,94
Tlenku manganu	7,50
Kwasu fosforowego	9,70

Gdyby żużel był jednorodny, to zużycie okładu wynosiłoby 700 kilogramów, albowiem owe 5% magnezyi w żużlu pochodzić może tylko z okładu—zważywszy, że surowizna magnezyi nie zawiera, zaś domieszka (wapna i tlenku żelaza) zawierać może tylko ślady magnezu. Bądź co bądź, zużycie okładu nie ulega wątpliwości, lecz co się tyczy stopnia owego zużycia, takowy może być oznaczony dopiero z kilku następujących po sobie czynności.

Streszczając powyżej przytoczone dane przyjść można do wniosku, że na pierwszy rzut oka sposób p.p. *Thomas'a* i *Gilchrist'a* jest bardzo zadowolniający, ponieważ fosfor pochłonięty zostaje przez domieszkę zasadową, która zarazem zabezpiecza okład, ostateczne zaś wyrugowanie fosforu następuje pod wpływem przedłużonego dmuchania.

Porównyując jednak opisany powyżej przebieg odfosforowywania z tem, co się dzieje przy traktowaniu zwykłych czystych odmian surowizny, dochodzimy do następujących wniosków:

1) Zawartość konwertora jest tylko w części spożytkowaną, co powoduje oziębienie i powiększa koszty zakładowe.

2) Skutkiem brania kilkakrotnych próbek, przedłuża się czas trwania czynności, co wpływa na zmniejszenie produkcji i wywołuje nowe oziębienie ¹⁾.

3) Upadek znacznie się powiększa.

4) Nic nie wskazuje końca czynności, co zmusza do brania licznych próbek.

5) Otrzymanie w ten sposób metalu z większą zawartością węgla, zdaje się być nielatwem.

¹⁾ Zarzut ten, podobnie jak i pomieszczony sub 4), nie mają wielkiej doniosłości, gdyż pod tym względem wszystko zależy od wprawy. Stosownie do wiadomości otrzymanych z jednego z zakładów nadreńskich, gdzie sposób ten stosowany jest na większą skalę, biorą tam zwykle jedną tylko próbkę i to raczej dla formy, gdyż przy pewnej wprawie, chwila zakończenia procesu daje się oznaczyć z dostateczną ścisłością.

6) Pomimo znacznego dodatku manganu, metal ma skłonność do pozostania kruchym na gorąco i dla tego źle się walcuje.

7) Nakoniec, metal fosforuje się na nowo przez dodanie sur. szklącej, albowiem procent fosforu niżony do 0,140, podnosi się do 0,223, które to zjawisko metalurgowie angielscy objaśniają redukcyjnem działaniem manganu na fosforany, których w żużlu znajduje się dosyć znaczny procent. Jeżeli fosfor znajduje się w żużlach w postaci fosforanów wapna, magnezji lub glinki, żadna reakcja nie zdaje się być możebną; jeżeli zaś znajduje się tamże w postaci fosforanu żelaza, to musiałby się wytworzyć fosforek żelaza albo manganu powracający do metalu, co zdaje się również nieprawdopodobnem.

P. *Gautier* opisuje także próby rugowania fosforu w tak zwanym *konwertorze piecowym* (*Forno-Convertisseur*) *Ponsard'a*¹⁾. Jest to przyrząd zajmujący pośrednie miejsce pomiędzy konwertorem *Bessemer'a* i piecem *Martin'a - Siemens'a*. W pewnem położeniu ruchomego spodka tego przyrządu zanurzone być mogą w nim rurki, wypychające powietrze do kąpielii metalicznej.

Próby rugowania fosforu za pomocą tego przyrządu robione były w *Thy-le-Château* pod *Charleroi*. Używając okładu zasadowego, podobnie jak przy sposobie *Thomas'a i Gilchrist'a*, wytopiono tam stal z surowizny bardzo fosforzystej; próby te jednak nie są stanowcze z powodu niedostatecznej temperatury. Podobne próby przedsięwziętemi być miały w *Creil*; będzie tam użyty jednocześnie pudłownik zwany rekuperatorem *Ponsard'a* i regeneratorem *Siemens'a*; tym sposobem można będzie porównać oba te systemy.

* * *

Poddawszy wreszcie niektóre szczegóły opisanych powyżej najnowszych sposobów rugowania fosforu krytyce ze stanowiska naukowego, p. *Gautier* streszcza poglądy swoje na ten przedmiot w sposób następujący:

1) Wyrugowanie fosforu z surowizny za pomocą tak zwanego rafinowania oczyszczającego zostało już rozwiązaniem na drodze praktycznej.

2) Wyrabianie stali za pomocą bessemerowania z surowizny bardzo fosforzystej stanowi fakt dowiedziony i niewątpliwy ze stanowiska naukowego.

Zauważyć tu należy, że teoretyczna strona sposobu p. p. *Thomas'a i Gilchrist'a* nie została dotąd stanowczo i ściśle określona, jakkolwiek możność wyrugowania tą drogą fosforu, nie podlega żadnej wątpliwości. Różnica w poglądach na działalność czynników w skład odbywającego się przy tem postępowaniu procesu chemicznego, uwydatniła się najwyraźniej na posiedzeniu

¹⁾ Opis i rysunki tego przyrządu podane były w Przeglądzie Technicznym za wrzesień 1878 r. Tom. VIII, str. 177, (P. R.)

„Iron and Steel Institute“ w Londynie, w którym uczestniczyli najznakomitsi spółcześni metalurgowie i hutnicy. Nie pierwszy to raz zresztą praktyka poprzedza teorią. Niezależnie od tego i pomimo różnych trudności praktycznych, jakie przez tychże metalurgów wyczerpująco rozebrane zostały, sposób ten zdaje się mieć wielką przyszłość przed sobą. Patenty jakie wynalazcy uzyskali w najważniejszych hutniczych krajach, odrazu znalazły chętnych nabywców. Nadto coraz pomyślniejsze doniesienia z zakładów, które pośpieszyły wprowadzić ten sposób u siebie, — dowodzą, że sam pomysł był nader trafny i pozwalają mieć nadzieję, że trudności praktyczne prędzej czy później stanowczo pokonane zostaną. W liczbie tych trudności, sądząc z wiadomości nadchodzących z zakładów zagranicznych, na pierwszym miejscu postawić należy zmniejszoną wytrzymałość dna konwertorów i powiększenie upadku. Ostatecznie więc trudności praktyczne uwydatniają się głównie w kosztach, które w danych warunkach z lichwą zrównoważone być mogą, możliwością wyrabiania stali z surowizny fosforzystej, znacznie tańszej od surowizny o małej zawartości fosforu. Z drugiej strony, rozwiązanie zaznaczonych powyżej dwóch głównych trudności, nie jest zadaniem, przed którym cofnęłoby się hutnictwo, mogące się słusznie chlubić rozwiązaniem w przeciągu kilkunastu ostatnich lat trudności daleko większych i w ogólności rozwijające się obecnie na drodze postępu z szybkością przewyższającą najśmielsze oczekiwania.

W zastosowaniu do naszego przemysłu hutniczego, ważność pomysłu pp. *Thomas'a* i *Gilchrist'a* jest aż nadto widoczną dla każdego technika obeznanego z charakterem rud żelaznych krajowych, w ogólności bardzo fosforzystych.

Stalownia wzniesiona w r. b. na Nowej Pradze pośpieszyła, w skutek tego nabyć od wynalazców prawo wyłączności ich patentu na Królestwo i Cesarstwo, a nie ulega wątpliwości, że i te zakłady w Cesarstwie, które obowiązane są kontraktami zawartymi z Ministerjum Komunikacyj, do wyrabiania szyn stalowych z surowizny krajowej, zechcą skorzystać z pomysłu pp. *Thomas'a* i *Gilchrist'a*.

Wł. Wielicki

Chemik Zakładów Starachowickich.