



1967 2
LETO IX

ACRONI

k r 669(091)

ŽELEZAR; teh.pril
1967



1004233,2

COBISS

STROKOVNA KNJARNICA



ŽELEZA TEHNIČNA PRILOGA

VSEM BRALCEM TEHNIČNE PRILOGE ŽELEZARJA 1

Anton Grošelj

**PREDPATENTIRANJE ŽICE S KONČNE TEMPERA-
TURE VALJANJA (DK 621.785.66 : 621.771) 3**

dr. Aleksander Rjazancev

**IZPOSTAVLJENOST DELAVCEV OGLJIKOVEMU MO-
NOKSIDU V OBRATIH PLAVŽ IN PLINSKI GE-
NERATORJI V ŽELEZARNI JESENICE (DK 628.512 :
:669.162.2) 9**

Miran Jenko dipl. inž.

**SPREMEMBE V TEHNOLOGIJI PROIZVODNJE JE-
KLA IN ANALITSKA KEMIJA (DK 669.18 : 543/545) . . . 32**

NOVE KNJIGE V STROKOVNI KNJIŽNICI 38

Usem bralcem

TEHNIČNE PRILOGE ŽELEZARJA

Druga številka Tehnične priloge je hkrati tudi zadnja številka. Našo revijo bo že sredi poletja zamenjalo strokovno glasilo slovenskih železarn in zato ne bo odveč, če ob izidu zadnje številke napišemo nekaj misli.

Pred devetimi leti je bil na pobudo Društva inženirjev in tehnikov ustanovljen uredniški odbor z namenom, da zbira strokovne prispevke od članov društva, ki so bili hkrati včlanjeni v posameznih sekcijah. Že takraten načrt je predvideval, da bi Tehnična priloga Železarja izhajala štirikrat letno v revialni obliki in na kvalitetnejšem papirju.

V prvih letih izhajanja revije uredniški odbor ni imel posebnih težav z zbiranjem gradiva, saj je bilo v železarni dovolj strokovnjakov, ki so redno ali pa občasno objavljali strokovne prispevke. Tehnično prilogo smo tiskali vse do pred kratkim v 700 izvodih in lahko trdimo, da si je utrla pot do vseh strokovnjakov v železarni, ki so jo dobivali brezplačno. Pozneje je uredniški odbor dobil precej obširne prispevke tudi od Tehničnega muzeja, izdali pa smo dve številki, ki sta obsegali po 80 strani. V zadnji številki so bili objavljeni prispevki štirih avtorjev iz Slovenije, ki so pisali o raziskavah v Triglavskem pogorju. S tem, da je uredniški odbor omogočil tiskanje prispevkov, ki so jih pisali muzejski delavci, pa si je Tehnična priloga utrla pot tudi izven naše železarne. Tako bi lahko posamezne izvide Tehnične priloge našli pri številnih strokovnjakih v Avstriji, Češki, Zahodni Nemčiji in drugod.

Pozneje je sicer bilo nekaj težav pri zbiranju gradiva, toda uredniški odbor je na zadnji seji že razpravljajal o tem, da je treba mrežo stalnih sodelavcev razširiti in uveljaviti tudi druge možne oblike, tako da bi bila vsebina naše strokovne revije še bogatejša.

Tudi v Ravnah na Koroškem in v Storah pri Celju so občasno izdajali publikacije, kjer so s svojimi prispevki sodelovali njihovi strokovnjaki. V okviru sodelovanja vseh treh slovenskih železarn na raziskovalnem področju so se predstavniki železarn sporazumeli, da bi začeli izdajati skupno strokovno glasilo, pri katerem bo enakopravni partner sodeloval tudi Metalurški institut iz Ljubljane. Prvi razgovor je bil v Ravnah na Koroškem, drugi sestanek pa pred kratkim na Jesenicah. Imenovali so štiričlanski uredniški odbor, ki ga bo vodil dosedanji glavni urednik Tehnične priloge Železar dipl. inž. Jože Arh.

Kaže, da bo zbiranje gradiva bolj načrtno. Uredniški odbor namreč računa s tem, da se bo v posameznih železarskih kolektivih število strokovnjakov, ki bodo objavljali svoje prispevke, še povečalo.

Da bi bilo pri zbiranju gradiva manj težav in da bi se tudi v tiskarni v Kranju delo normalno odvijalo, predvideva uredniški odbor, da bi zbirali gradivo za številko, ki bo izšla v drugem kvartalu, že tri ali štiri mesece prej. Na tak način bi lahko zagotovili nemoteno delo in redno izhajanje strokovnega glasila v nakladi 1000 izvodov.

Vsem zunanjim prejemnikom, tako podjetjem ustanovam, kakor tudi posameznikom, smo doslej pošiljali revijo zastonj. Novo strokovno glasilo slovenskih železarn in Metalurškega instituta pa bomo odslej pošiljali zunanjim naročnikom le proti plačilu.

Z današnjo drugo številko v devetem letniku je torej zaključeno izhajanje Tehnične priloge. Vendar pa uredniški odbor strokovnega glasila slovenskih železarn že sedaj vabi k sodelovanju strokovnjake iz naše železarne, da se odločijo za objavljanje svojih člankov in razprav v novem

strokovnem glasilu in tako postanejo njegovi stalni sodelavci. Objavljeni bodo prispevki iz vseh strokovnih področij, ki se nanašajo na metalurgijo in problematiko slovenskih železarn.

Dosedanji uredniški odbor Tehnične priloge se vsem sodelavcem iz železarne zahvaljuje za večletno sodelovanje in jih vabi, da z delom nadaljujejo, morda še z večjo prizadevnostjo kot doslej. To pa je zagotovilo, da bo strokovno glasilo slovenskih železarn v resnici doseglo svoj namen in pričakovanje bralcev.

Uredništvo

Predpatentiranje žice s končne temperature valjanja

Nova tehnologija kontinuiranega valjanja žice je pogojena z vedno bolj obsežno in komplicirano opremo, obenem pa je zaradi avtomacije vseh delovnih postopkov ter širokih regulacijskih možnosti kontinuirano valjanje tudi večkratno dražje od linijskega sistema.

Moderne žične proge raznih izvedb valjajo s končnimi hitrostmi, ki pogosto presegajo že 30 metrov na sekundo. Velike hitrosti omogočajo tudi višjo končno temperaturo valjanja, s tem boljše dimenzijske tolerance žice, toda istočasno se poveča oksidacija površine in analogno tudi izgube kovine pri mehanskem ali kemičnem odstranjevanju škake pred hladnim vlečenjem, za katerega nima v valjanem stanju žica zahtevnejših kvalitet najbolj ustrezne strukture.

V prizadevanju kako kompenzirati visoke nabavne stroške za sodobno valjarno in njihov povečan vpliv na proizvodno ceno žice in kako zadovoljiti vedno večje kvalitetne zahteve predelovalne žične industrije, so nekatere tuje prominentne firme razvile nove metalurške postopke predpatentiranja žice s končne temperature valjanja. Ti postopki sicer ne znižujejo ceno valjane žice, kot jo n. pr. večja proizvodnja in storilnost, temveč stroške hladne predelave žice, kar je še posebej za našo železarno tehnično in ekonomsko zanimivo, ker združuje oba tehnološka procesa.

Medtem, ko v stari linijski žični valjarni nismo imeli pogojev za uspešno uvedbo predpatentiranja, obstaja možnost, da napredujemo v rekonstruirani, ki jo postavljamo na Beli. Prednosti tega postopka so evidentne, saj prihranimo pri vlečenju na manjše dimenzije žice eno patentiranje, zaradi ustrezne sestave in tanjše plasti škake pa se zmanjšajo izgube kovine pri luženju in izboljša površina vlečene žice.

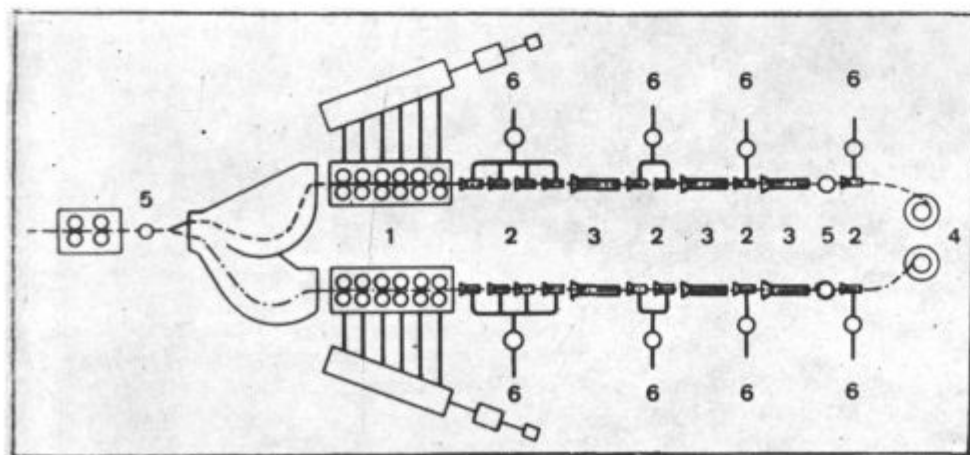
Predmetna tehnologija se uporablja predvsem pri valjanju žice, namenjene za žične vrvi raznih vrst, prednapeti beton, tehnične vzmeti itd. V prihodnje predvidevamo približno tretjino letne proizvodnje omenjenih kvalitet, kar je količina, za katero bi se nam jo splačalo uvesti.

Hladno vlečenje kvalitetne valjane žice je racionalno, če ima žica ustrezno sorbitno strukturo. Potrebno strukturno komponento dosežemo šele v naši patentirnici tako, da segrejemo valjano žico do temperature avsteniranja, jo v svinčeni kopeli hitro (pred pričetkom pretvorbe) ohladimo na temperaturo spodnjega perlitnega območja in jo na tej temperaturi svinčene kopeli držimo do konca pretvorbenega procesa.

Prizadevanja valjavcev doseči iste rezultate med tokom proizvodnje izza končnega ogrodka so rodila različne vrste naprav in sistemov, od katerih nobeden ne daje povsem ekvivalentnih rezultatov, normalnega patentiranja v svinčeni kopeli, vendar se dosežena struktura žice zelo približuje zahtevam, tako da prvo patentiranje pred hladnim vlečenjem odpade in je možno n. pr. žico z 0,75 % C potegniti do 75 % njenega preseka brez vmesnega žarjenja.

Na tem področju imajo največ izkušenj ameriški metalurgi, ki so patentirali vrsto postopkov za predpatentiranje z vročine valjanja, sledijo pa jim tudi nemški in francoski producenti valjarniških naprav. Za ilustracijo stopnje, na kateri je ta vrsta tehnologija, so v nadaljevanju analizirani sistemi, ki jih v praksi uporabljajo posamezni proizvajalci valjane žice.

Firma John A. Roebling's Sons Corp. Trenton USA (sl. 1)



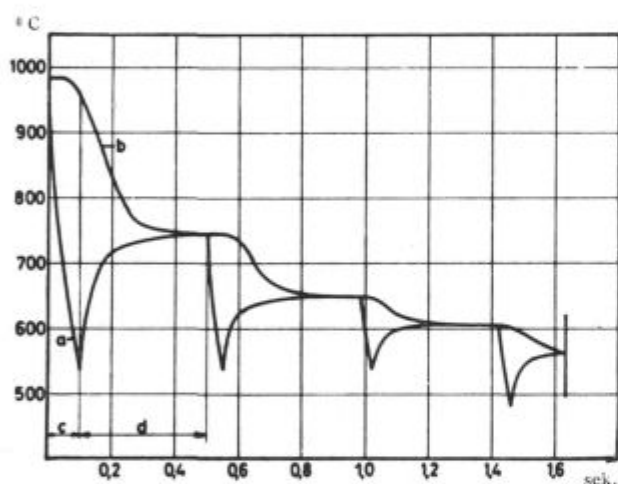
Slika 1

1. Končna proga
2. Vodno hlajenje žice
3. Izenačevalne stopnje
4. Navijalci žice
5. Temperaturni instrumenti
6. Regulacijski ventili

Uporabljajo napravo za večstopenjsko vodno hlajenje valjane žice v liniji na poti od končnega valjčnega ogrodka do navijalcev.

Z večstopenjskim vodnim hlajenjem žice preprečijo podhladitev površine in s tem martenzitno tvorbo. Razdalja med posameznimi stopnjami hlajenja je tako odmerjena, da se v času nehlajenega teka žice, temperatura površine in notranjosti iztekajoče žice izenači. Pri navijanju ima žica temperaturo 550° C do 660° C (sl. 2). Razdalja med zadnjim ogradjem in navijalci žice znaša 33,5 metra, hlajenje pa se opravi v približno 1,6 sekunde. Svitki žice se ohladijo nato na atmosferskem zraku.

Zahvaljujoč doseženi strukturi na ta način termično obdelane žice, ki sicer ni povsem enaka patentirani v svinčeni kopeli, so dosegli pri vlečenju žico z 0,75 % C zmanjšanje njenega preseka za 75 % v neprekinjenem postopku.



Slika 2

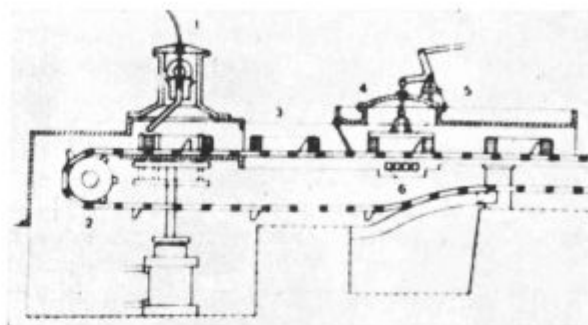
Notranja in zunanja temperatura valjane žice pri večstopenjskem vodnem hlajenju

- a = zunanja temperatura
- b = notranja temperatura
- c = cona vodnega hlajenja
- d = izenačevalna cona

Bethlehem Steel Comp. Pennsylvania, USA (sl. 3)

Valjano žico med iztekanjem iz zadnjega ogrodka vodno tako ohladijo, da se po izenačenju zunanje in notranje temperature nad 816° C že navije. Navijalcu je priključena ohlajevalna komora, v kateri po transportu dovedeni svitek žice pokrijejo. Skozi reže v temeljni plošči vpihavajo nato v notranjost svitka zrak za hlajenje, ki ga preprihava od znotraj navzven in s tem vse žične

navoje intenzivno ohlajajo. To zračno preprihavanje traja dokler ni žica ohlajena izpod 593° C. Cilj te tehnologije je zmanjšati škajavost žice, doseči odgovarjajoče fizikalne lastnosti in večjo sposobnost hladnega vlečenja kvalitetne valjane žice z visokim ogljikom.



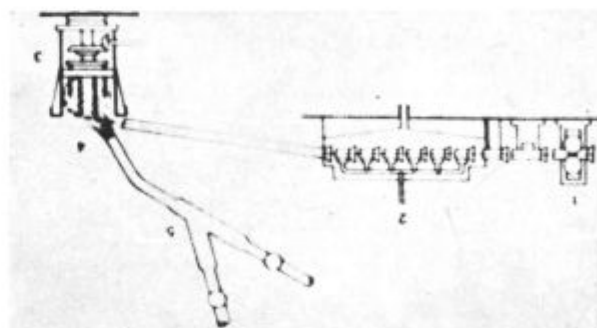
Slika 3

- 1. Navijalci
- 2. Transportni trak
- 3. Vmesna stopnja
- 4. Naprava za hlajenje
- 5. Pokrov za svitek žice
- 6. Dovod zraka za hlajenje

Morgan Construction Comp. Worcester, USA (sl. 4)

Uporabljajo enak sistem kot prejšnji dve firmi in sicer žico med iztekanjem iz valjev ohladijo na 733—788° C ter navijejo. Med polaganjem žičnih navojev v boben navijalca in v bobnu samem, jih pospešeno ohladijo z vodno zračno meglo med 482° in 704° C (posebno med 538° in 663° C), in sicer v takem časovnem intervalu, ki omogoča fino perlitno strukturo žice, sposobno za takojšnje hladno vlečenje.

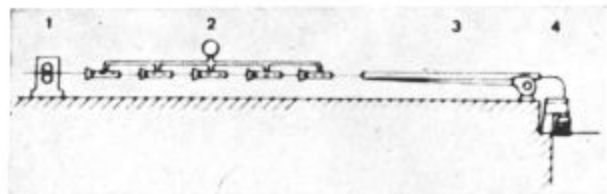
Dosegli so le 0,25—0,5 % izgub na teži pri odstranjevanju škaje z luženjem.



Slika 4

- 1. Končno ogradio
- 2. Prva stopnja ohlajevanja
- 3. Navijalci žice
- 4. Hladilna megla
- 5. Razprševalec voda — zrak

Predlagajo sistem hlajenja valjane žice na poti do navijalcev z zrakom, po potrebi pa tudi večstopenjsko z drugim hladilnim medijem, da ne bi bilo potrebno patentiranje valjane žice z visokim ogljikom pred hladnim vlečenjem.



Slika 5

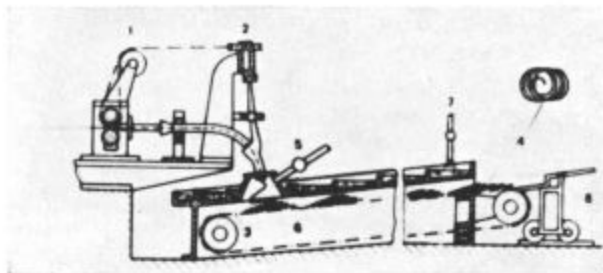
1. Končno ogrodje
2. Proga vodnega hlajenja
3. Proga zračnega hlajenja
4. Navijalci

Iz ilustriranih primerov in opisov posameznih naprav je razvidno, da je potrebno hlajenje valjane žice med iztekanjem tako kombinirati, da skupno uporabljena sredstva zagotovijo krivuljo ohlajevanja v območju fino lamelnega perlita. To pomeni, da moramo temperaturo valjane žice pred pričetkom pretvorbe čimbolj približati spodnjemu perlitnemu območju in se do konca pretvorbe ne sme znižati izpod nje.

Navedeni primeri kažejo, da se za to najbolj obnese najprej hlajenje z vodo, ker se temperatura hitro zniža in žica dovede strukturno v območje fino lamelnega perlita. Za nadaljnje hlajenje v omenjenih primerih uporabljajo blažja sredstva, kot vodno zračno megle, vpihovanje zraka ali samo atmosferski zrak.

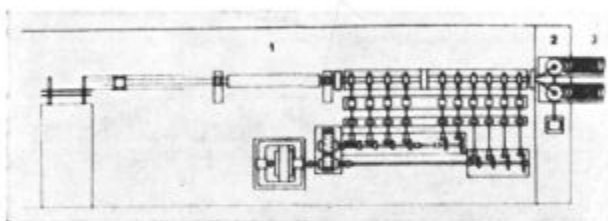
Kljub temu, da so te osnovne ugotovitve že davno poznane, pa postopek predpatentiranja žice z vročine valjanja ni praktično tako razširjen kot bi pričakovali zaradi ekonomskih prednosti, ki jih ima. Težave, ki zavirajo, so n. pr.: na konti progah z velikimi hitrostmi valjanja v tem, da je potrebna za učinkovito hlajenje nenormalno velika razdalja med končnim ogrodjem in navijalci. Pri kratkih razdaljah med končnim valjčnim ogrodjem in navijalci, se lahko uporablja le prva stopnja hlajenja žice z vodo. Omenjeno drugostopenjsko ohlajevanje med navijanjem iz navitega svitka žice, je pokazalo pomanjkljivosti, ker vsi navoji žice v svitku niso enako dostopni hladilnemu mediju, analogno tudi niso enakomerno ohlajeni, kar povzroča nekonstantno strukturo žice po njeni dolžini.

Dolgo je že poznano (nekateri patenti datirajo še iz leta 1917), da strukturno homogenost žice lahko dosežemo tudi na krajših operativnih razdaljah ohlajevanja, če vroče žične navoje ekscentrično polagamo na tekoči transporter in jih v tem položaju ohlajujemo. Dve taki napravi sta ilustrirani s slikami 6 in 7.



Slika 6

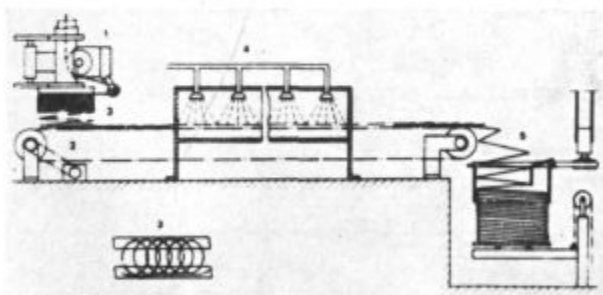
1. Končno ogrodje
2. Naprava za polaganje navojev žice
3. Transporter
4. Razprostrti navoji žice
5. Dovod zaščitnega plina
6. Hladilna komora
7. Dovod hladilne vode
8. Zbiralec



Slika 7

1. Kontinuirana končna proga
2. Polaganje navojev žice
3. Transporter z navoji žice

V tehniki razprostiranja in ohlajevanja navojev žice sta dosegli, v obdobju 1956—1960. francoska firma Geoffrey — Delore in E. J. Crum ZDA zapažene in uspešne konstrukcije. Naprava zadnjega avtorja je razvidna na sl. 8.



Slika 8

1. Polaganje navojev žice
2. Transporter
3. Navoji žice
4. Naprava za ohlajevanje
5. Zbiralec

Na osnovi rezultatov omenjenih firm so bili v zadnjem času projektirani, kolikor je poznano, 4 tipi podobnih naprav, od katerih nekatere že delajo, so v gradnji ali planirane, navedeni pa so v nadaljevanju:

1. Naprava firme Demag A. G. Duisburg

Prvo stopnjo vodnega hlajenja imajo v liniji valjanja. Z regulacijo intenzivnosti hlajenja je možno prilagoditi proces vsaki kvaliteti jekla. Iz za prve stopnje s posebnim ločilcem polagajo po 8—15 navojev žice v ohlajevalnem jašku na podstavljeni transporter, na katerem jih na poti skozi ohlajevalno komoro z bolj ali manj intenzivnim preprihovanjem ustrezno ohladijo.

Z izbiro ustrezne vstopne temperature žice v ohlajevalno komoro in z variacijami intenzivnosti zračnega hlajenja, dosežejo ugodno krivuljo ohlajevanja in preprečijo izločanje ferita.

2. Naprava firme Mac Donald & Co Ltd Haydock (Anglija)

Združuje prav tako prvo stopnjo hlajenja z vodo v liniji valjanja, s priključkom razprostiranja žičnih navojev in njihovega drugostopenjskega ohlajevanja z vsesavanjem zraka skozi žična stremena. Firma dela po izkušnjah E. J. Cruma USA.

3. Firma Morgan Worcester, USA

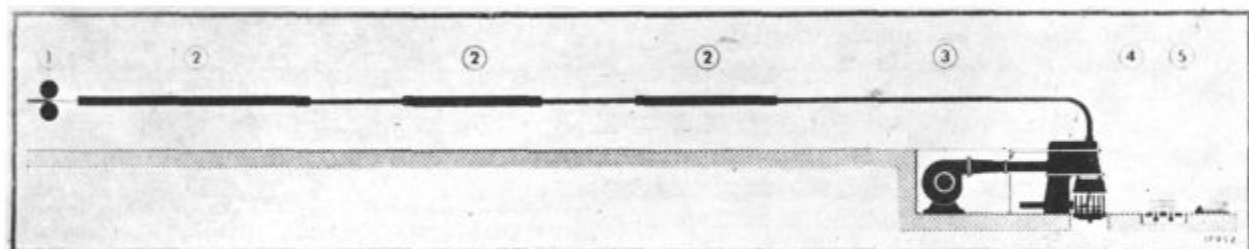
Uporabljajo isto metodo z razliko, da razprostrte žične navoje hladijo najprej na zraku, v na-

4. Naprave firme Schloemann A. G. Düsseldorf

Od vseh do sedaj omenjenih sistemov in konstrukcij za predpatentiranje žice z vročine valjanja, imamo največ objavljenih praktičnih obratovalnih podatkov od te firme, ki je razvila v bistvu dve napravi in sicer: za kontinuirane žične proge z veliko oddaljenostjo končnega ogrodja od navijalcev žice in za isti tip valjarne s kratko vmesno razdaljo.

Značilnost naprave (sl. 9) je prva stopnja ohlajevanja, ki jo sestavlja do navijalcev kombinacija vodnega in zračnega hlajenja, kateremu je priključena druga stopnja ohlajevanja žice s preprihovanjem v zaprtih navijalcih, brez razprostiranja navojev žice.

Drugo konstrukcijsko izvedbo (sl. 10) — sestavlja krajša prva stopnja ohlajevanja pred navijanjem žice. Stopnja, ki je priključena, obsega razprostiranje navojev žice — (sl. 11), z odnašanjem stremen med navijanjem s transporterjem izpod navijalcev. Razprostrte navoje žice najprej preprihujejo v podaljšanem ohišju navijalcev, nato tečejo prosto in se hladijo z atmosferskim zrakom. Drugo preprihovanje, ki sledi, ima

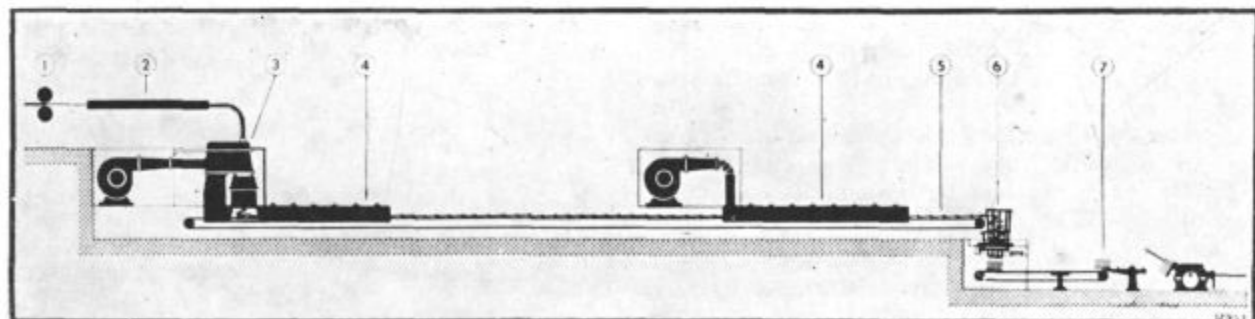


Slika 9

1. Končno valjčno ogrodje 2. Vodno hlajenje 3. Zračno hlajenje 4. Navijalec žice 5. Žični svitek

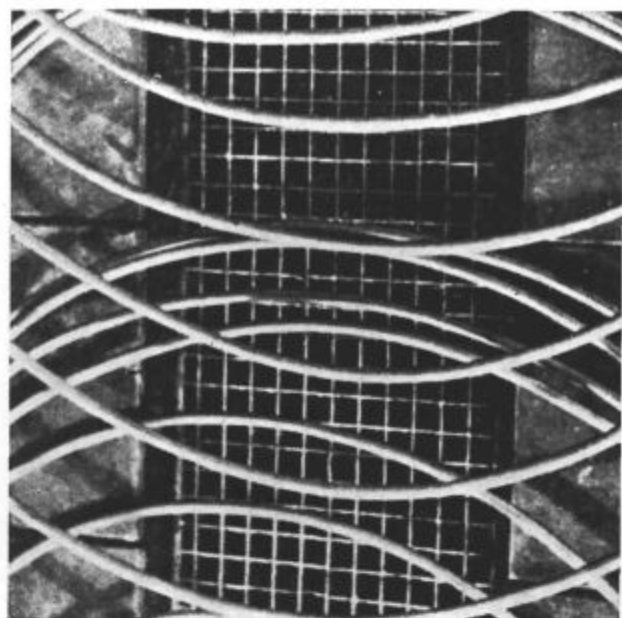
slednji stopnji ohlajevanja pa uporabljajo selektivno preprihovanje z zrakom in sicer z različno intenziteto na robu in sredini navojev, zaradi različno nagomilanega metala, ker le tako dosežejo potrebno enakomerno strukturo po vsej dolžini žice.

namen žico toliko ohladiti, da lahko svitek, ki ga posebna naprava ponovno zloži iz razprostrtih navojev, takoj prevrže na zbiralec. Ta sistem ohlajevanja žice eliminira potrebo po transportni žičnici, na kateri običajno žične svitke ohladimo do atmosferske temperature.



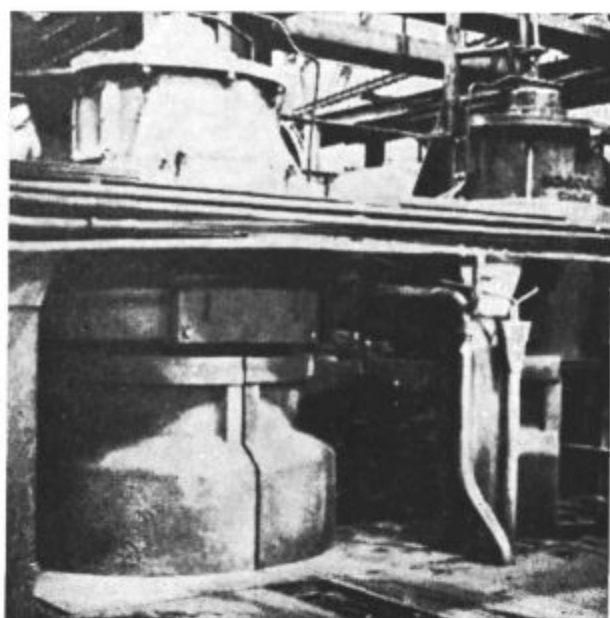
Slika 10

1. Končno valjčno ogrodje 2. Vodno hlajenje 3. Navijalec 4. Zračno hlajenje 5. Transporter
6. Sestavljalet svitka 7. Ponovno sestavljen svitek 8. Zbiralec svitkov



Slika 11

S transporterjem razprostrti žični navoji z režami za prepihovanje z zrakom

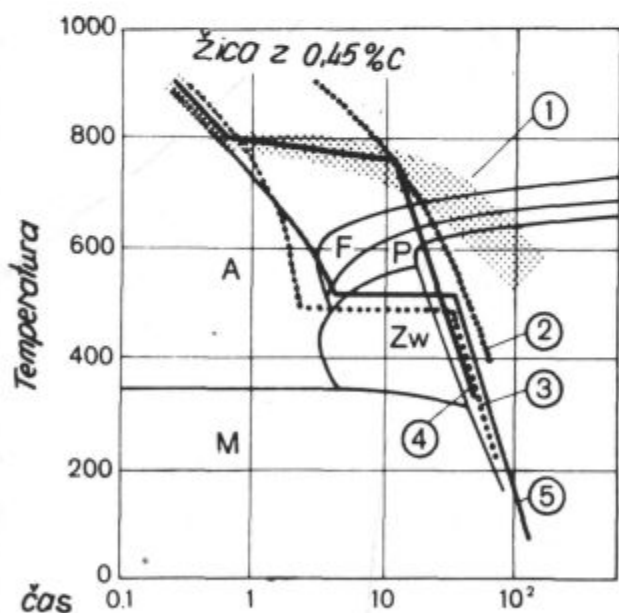


Slika 12

Zaprto ohišje navijalca žice, zaradi dodatnega ohlajevanja žice z zrakom

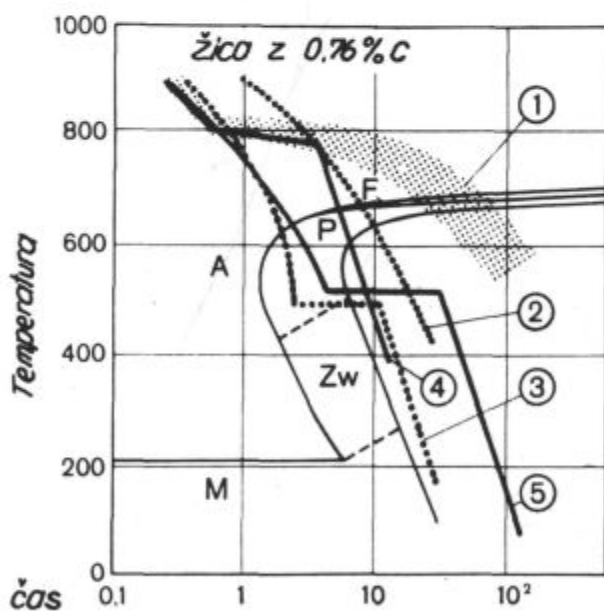
Primerjanje rezultatov in strukturnih komponent je pokazano v obeh diagramih — sl. 13 in 14,

s karakterističnimi termičnimi krivuljami, ki jih oblikujejo različni pogoji in sistemi ohlajevanja.



Slika 13

- 1 — Delno kontrolirano hlajenje s končne temperature valjanja. Ohladitev žice z vodo na okrog 800° C, nadaljnje hlajenje je nekontrolirano.
- 2 — Izboljšanje strukture pri hlajenju s komprimiranim zrakom.
- 3 — Normalno patentiranje v svinčevi kopeli
- 4 — Kontrolirano hlajenje. Ohladitev žice s končne temperature valjanja na okrog 800° C, z različnim časovnim zadrževanjem z



Slika 14

- 5 — Kontrolirano hlajenje s končne temperature valjanja. Kombinirano ohlajevanje z vodo in zrakom na okrog 500° C, fiksni čas zadrževanja na tej temperaturi, neodvisno od kvalitete jekla, in ohladitev z zrakom na okrog 100° C.
- Po zadnjem postopku (5) dela naprava Schloemann.

Po zadnjem postopku (5) dela naprava Schloemann.

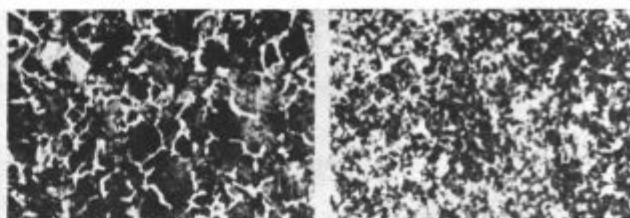
Metalografske povečave strukture po njihovem postopku predpatentirane žice in sloja škaje, v primerjavi z enako kvaliteto brez uporabe ohlajevanja,

kažejo občutne razlike, kar je razvidno iz naslednjih primerov:

Probe so vzete iz sredine 450 kg svitka žice 5.5 Ø z 0.6 % C.



Slika 15
Sloj škaje 200×
Nehlajena žica



Slika 16
Sloj škaje 200×
Hlajena žica

Slika 17
Struktura žice 90×
Brez hlajenja

Slika 18
Struktura žice 90×
S hlajenjem

Praktični rezultati hladne predelave in dosežene fizikalne lastnosti žice, predpatentirane z

vročine valjanja po postopku Schloemann, so številčno izraženi v tabeli:

	Brez hlajenja	Hlajenje voda — zrak
Sloj škaje	max. 54 µ Ø 36—42 µ	max. 16 µ Ø 3—4 µ
Izgube kovine pri luženju	1—4 %	0.2—0.3 %
Čas luženja	max. 150 min	15—20 minut
ASTM — velikost zrna	4	6—7

	Brez hlajenja	Hlajenje voda — zrak
Struktura žice	Feritno perlitna s feritno mrežo	Fino lamelarni perlit (sorbit) z manj feritnimi izločki
Trdnost žice	90 kg/mm ²	100 kg/mm ²
Dosežena stopnja hladnega vlečenja žice	70 %	minim. 95 %

Zaključek

V modernizirani žični valjarni so navijalci oddaljeni, pri dimenziji žice 5.5 Ø, najmanj 20 metrov od končnega ogrodja. Na tako kratki razdalji je možno uporabiti pretežno vodno hlajenje, kombinirano z zračnim, ki bi ga v drugi stopnji uporabili tudi za prepričevanje v podtalnih navijalcih, ker niso primerni za razprostiranje žičnih navojev kakršno ohlajevanje daje najbolj enakomerno strukturo žice.

Sam postopek ohlajevanja je sorazmerno enostaven, medtem ko je vprašanje pravilnega doziranja hladilnih sredstev in kombiniranja agresivnejših ohlajevalnih medijev z blažjimi, bolj zahtevno, ker z nekontroliranim procesom ohlajevanja

lahko dobimo tudi nezaželene martenzitne strukturne komponente na površini žice.

Ekonomske prednosti, ki jih ima predpatentiranje za hladno predelavo, so očitne, saj znašajo izgube kovine v naši lužilnici okrog 1.7 % proti 0.3 %, kolikor navaja »Schloemann«, poleg tega pa odpade v žičarni eno patentiranje in s tem pomembni proizvodni stroški, kar je tudi končni cilj te tehnologije.

Literatura:

Draht-Welt Düsseldorf 52 (1966) št. 5

Schloemannovo izdanje DK 621-426-W3/1133, 1134, 1135.

Izpostavljenost delavcev ogljikovemu monoksidu v obratih plavž in plinski generatorji v Železarni Jesenice

Uvod

Zastrupitev z ogljikovim monoksidom (CO) je stalen pojav v Železarni Jesenice. Izpostavljeni so predvsem talilci (plavžarji), delavci pri čistilnih napravah plavžnega plina (odstranjevanje žrelnega prahu), kurjači plinskih generatorjev, zakladalci koksa in sive litine v kupolno peč ter delavci v predelovalnih obratih, kjer uporabljajo zaščitni (lesni) plin v žarilnici jeklenih trakov.

Neposredno pa so izpostavljeni delavci-vzdrževalci, delavci na apnenicah, pržnih pečeh in parnih kotlih, kjer uporabljajo očiščen plavžni plin kot kurivo. Pri teh delavcih so možne zastrupitve z ogljikovim monoksidom le v primerih okvar na plinovodih, ventilih, zaslonkah in zaradi netesnosti plinskih naprav. V stalni nevarnosti so tudi delavci v rudarni in aglomeraciji, kadar pride do nepričakovane izbruha plavžnega plina in vodnih zapor.

Od leta 1940 pa do danes beleži Železarna Jesenice 7 smrtnih primerov zaradi zastrupitve s plavžnim plinom. Pet primerov odpade na obrat plavž, en primer na stare predelovalne obrate in en primer na obrat parnih kotlov. Akutnih zastrupitev s plavžnim plinom do leta 1962 niso zasledovali, beležimo jih šele od tedaj naprej. V letu 1962 jih je bilo 36, leta 1963 46 in leta 1964 28. Torej skupaj 110 in vsi primeri v obratu plavž.

V železarni na Jesenicah in valjarnah na Javorniku nastopa ogljikov monoksid kot sestavni del plinske zmesi, dobljene iz generatorjev na rjavi premog, zaščitnem lesnem plinu in kot produkt metalurških procesov v plavžu in livarski kupolni peči. Največ je plavžnega (žrelnega) plina, sledita mu generatorski in zaščitni plin. Generatorski in

zaščitni sta umetno proizvedena plina, od katerih prvi služi kot plinsko industrijsko gorivo za SM in ostale valjarniške peči, medtem ko uporabljajo zaščitni plin v predelovalnih obratih za preprečevanje oksidacije jeklenih trakov. Plavžni ali žrelni plin, ki je stranski produkt zgorevanja koksa in redukcije železne rude, vodijo preko čistilcev in plinovodov do parnih kotlov, ogrevalnih peči, apnenic, pržnih in aglomeracijskih naprav.

V železarni (bivši Kranjski industrijski družbi) so veljali že od samega začetka plavžarjenja najstrožji predpisi glede varnosti delavcev pri delih, kjer so možne zastrupitve z ogljikovim monoksidom. Spremostvo na plinovodih je bilo organizirano že leta 1937, ko je po 45 letih ponovno zagorel nov plavž. Prav tako je bila v bližini plavža zgrajena rešilna postaja za prvo pomoč. Spremostvo je poverjeno že od začetka izprašanemu gasilcem industrijske gasilske čete Železarne Jesenice. Obrat plavž ima v rudarni in pri aglomeracijskih napravah akustične varnostne priprave, ki ob izbruhu plavžnega plina iz vodnih zapor opozore delavce na pretečo nevarnost. Povsod, kjer se uporablja plavžni plin, so postavljeni varnostni napisi »Pozor, smrtno nevaren plavžni plin« ali »Pozor, CO«. Varnostne napise imamo tudi pri generatorjih, zaščitnem in kupolnem (koksovem) plinu.

Kljub strogim ukrepom, predhodnim opozarjanjem na novo sprejetih delavcev, ki morajo skozi tečaj HTV-službe, akutne zastrupitve s plavžnim plinom ne prenehajo. Zelo redki pa so primeri lažjih akutnih zastrupitev z ostalimi metalurškimi plini, čeprav imajo podoben kemični sestav kot žrelni plavžni plin, kar je razvidno iz podatkov kemičnih primerjalnih analiz.

Kemične analize metalurških plinov

vrsta plina	kemična sestava plinov v %					
	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂
plavžni plin	9,80	0,20	29,10	0,00	0,00	73,70
generatorski plin	5,20	0,20	28,40	2,20	22,60	42,50
zaščitni plin	10,60	0,40	21,70	3,50	17,90	44,80
koksni plin kupolke	9,50	0,50	16,30	0,50	5,90	54,50

Generatorskemu plinu v železarni ne posvečamo nobene pozornosti v zvezi z nevarnostjo zastrupitve s CO. Pri vseh generatorjih na Jesenicah in na Javorniku dnevno z Orsat aparatom analizirajo

plin in določajo kvaliteto ter kalorično vrednost proizvedenega plina za SM in valjarniške (potisne, paketne, žarilne in krožne) peči. Kurjači generatorjev večkrat dnevno, to je 8 ur na dnini, pri

zakladanju in pri uravnavanju ognja v generatorjih (Kallerjevih), direktno vdihavajo surovi plin, ki vsebuje večkrat celo več CO kot plavžni plin.

Avtorju se je že večkrat porodila misel, zakaj so pri plinskih generatorjih tako redke akutne zastrupitve v primerjavi s plavžem. Ekološke meritve CO pri generatorjih kažejo na znaten presežek MDK, prav tako vzorci odvzete venozne krvi na karboksihemoglobin. Vprašujemo se, kje je vzrok? Odgovor na to vprašanje ni enostaven, je pa akademsko zanimiv in obravnave vreden problem. Pri rešitvi tega problema je potreben čas in ekipno delo različnih strokovnjakov tehničnih ter prirodoslovnih ved.

Glede na to, da se pri nas s tem vprašanjem še nihče ni ukvarjal, predstavlja naloga nov problem na poti medicine dela v naši železarni.

Ogljikov monoksid — CO

Ogljikov monoksid v naravi redko najdemo in še to v izredno majhnih količinah. Sledove so ugotovili v žrelnih plinih vulkanov, okludiranega pa v premogih in meteoritih.

V današnji civilizaciji pa ga najdemo povsod tam, kjer ni popolnega zgorevanja ogljika, zastopenega v trdnih, tekočih in plinastih gorivih.

Ogljikov monoksid pridobivamo tehnično v velikih količinah v generatorskem in vodnem plinu.

Generatorski plin

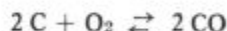
Generatorski plin dobimo tako, da skozi plasti koksa, nasutega na rešetki generatorja, pihamo zrak. V spodnjem delu izgori koks v ogljikov dioksid, ker je prisoten prebitni zrak:



Pri tem se koks ogreje preko 1000° C. Ogljikov dioksid, ki je pri reakciji nastal, se reducira pri tej temperaturi s koksom v višje ležečem koksom sloju v ogljikov monoksid, kot je razvidno iz enačbe:



Proces poteka pri visokih temperaturah in če je koks v prebitku, nastopi naslednja reakcija:



Ker pa pri proizvodnji generatorskega plina ne uporabljamo čistega kisika temveč zrak, dobimo plinsko zmes ogljikovega monoksida, dušika in ogljikovega dioksida. Generatorski plin vsebuje povprečno 25 % CO, 70 % N₂ in 4 % CO₂ ter nekaj vodika, metana in kisika. Kalorična vrednost generatorskega plina znaša 800—1100 Kal/m³.

Vodni plin:

Tovrstni plin pridobivamo tako, da vodno paro prevajamo preko žarečega koksa, kot nam prikazuje enačba:



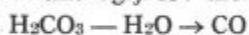
Nastali ogljikov monoksid reagira delno z vodo, pri čemer se tvori nekaj ogljikovega dioksida:



Pri pogojih, kjer vlada visoka temperatura, pa vlada ravnotežje, ki je pomaknjeno v levo stran kemične reakcije. Zaradi reakcije med koksom in vodo je koncentracija vodne pare majhna, zato idealni vodni plin vsebuje le malo ogljikovega dioksida. Kalorična vrednost vodnega plina znaša 2800 Kal/m³. Praktično vsebuje vodni plin 40 % CO, 50 % H₂ ter nekaj metana in 4—5 % N₂. Pri višjih temperaturah bo izplen ogljikovega monoksida znatno večji, vodika bo manj, pri nižji temperaturi pa bo situacija obratna. Če izmenično pihamo preko žarečega koksa zrak in vodno paro, dobimo mešani Downs plin s kalorično vrednostjo 1300—1500 Kal/m³. Iz tega mešanega plina dobijo pravilne mešanice dušika in vodika za Haber-Bosch postopek pri sintezi amoniaka. V tem plinu najdemo CO, CO₂, N₂, H₂, H₂O. Voda odpari, CO₂ se absorbira pod pritiskom v vodi, CO pa absorbirajo na bakrov ena klorid CuCl, (Cu₂Cl₂).

Laboratorijsko pridobivanje ogljikovega monoksida

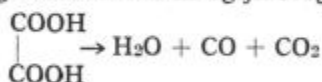
Laboratorijsko pridobivamo ogljikov monoksid na več načinov. Predvsem z učinkovanjem žveplene kisline H₂SO₄ na ogljikovo, mravljinčno in oksalno kislino ter na kalijev ferocianid. Zveplena kislina odtegne ogljikovi kislini vodo, pri čemer preostane ogljikov monoksid:



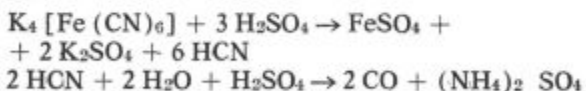
Mravljinčna kislina reagira z žvepleno kislino tako, da razpada v ogljikov monoksid in vodo, kot je razvidno iz enačbe:



Pri segrevanju oksalne kisline s koncentrirano kislino, pride do razpada in tvorbe vode, ogljikovega monoksida in ogljikovega dioksida.



Če učinkuje žveplena kislina na kalijev ferocianid ne nastane takoj ogljikov monoksid, ampak šele pri drugi reakciji kot je razvidno iz obeh enačb:



Ogljikov monoksid je mogoče dobiti tudi pri redukciji ogljikovega dioksida s koksom pri belem žaru in s cinkom pri rdečem žaru:



Fizikalne lastnosti ogljikovega monoksida

Ogljikov monoksid je brez okusa, vonja in barve. Težko se utekočini. H. Riesenfeld ga v fizikalnem pogledu primerja z molekularnim dušikom, kot je razvidno iz tabele primerjav:

Fizikalne konstante CO in N₂

Fizikalne lastnosti	CO	N ₂
gostota (tekoč)	0,793	0,746
točka pretvorbe	— 211,7	— 237,7
tališče	— 205,1°	— 210,1°
vrelišče	— 191,5°	— 195,81°
kritična temperatura	— 140,2°	— 147,1°
topnost pri 0°	35 ccm/l H ₂ O	24 ccm/l H ₂ O

Ogljikov monoksid in dušik tvorita pri nizkih temperaturah α obliko in nad točko pretvorbe β obliko. α oblika je pri obeh tetraedrična, medtem ko je β oblika heksagonalna mreža gostih kroglic med seboj. Oba imata enako jedrsko in elektronsko število. Langunir (1919) označuje takšne primere kot izostere molekularne oblike. Drugi izosteri molekuli sta N₂O in CO₂.

Glede na pline, med katere spada CO, ga uvrščamo med tiste, ki se težko utekočinijo in jih je težko absorbirati. To pride predvsem v poštev pri absorpciji na aktivno oglje.

Absorpcijska sposobnost aktivnega oglja

(pri 15° C absorbira 1 g aktivnega oglja)

fozgen	440 cm ³
klor	235 cm ³
amoniak	181 cm ³
ogljikov monoksid	9 cm ³
kisik	8 cm ³
dušik	8 cm ³

Iz tega sledi, da je treba ogljikov monoksid iz ozračja odstraniti na drug način, ki je tehnično bolj kompliciran.

V vodi se ogljikov monoksid slabo absorbira, kar je že leta 1910 ugotovil Winkler:

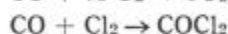
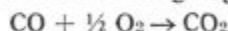
temperatura vode °C	absorpcijski koeficient (CO v H ₂ O) β
0	0,03537
5	0,03149
10	0,02816
15	0,2543
20	0,02319
25	0,02142
30	0,01998
35	0,01877
40	0,01775
45	0,01690
50	0,01615
55	0,01548

Iz tabele je razvidno, da se absorpcijski koeficient zmanjša z naraščanjem temperature, kar je skladno tudi z drugimi plini, to je, čim nižja je temperatura tekočine, večja je absorpcija plina.

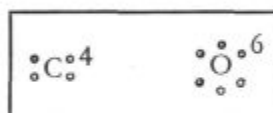
Kemične lastnosti ogljikovega monoksida

Ogljikov monoksid označujemo s kemično formulo CO. Molekula ogljikovega monoksida je sestavljena iz atoma ogljika in enega atoma kisika, pri čemer sta zastopana v procentualnem razmerju 42,86 : 57,14. En utežni del ogljika se veže z 1,333 utežnimi deli kisika. Sodeč po kemični formuli bi nastopala oba elementa v spojini kot dvovalentna. Ogljik je v večini spojinah štirivalenten, v spojini CO pa ne more biti, ker je kisik vedno samo dvovalenten. Strokovnjaki si dolgo časa niso bili edini v valenci obeh elementov z ozirom na ogljikov monoksid. Šlo je za vprašanje ali je ogljik dvovalenten ali pa kisik štirivalenten element.

Razlagali so, da je v molekuli CO ogljik dvovalenten z dvema »zakamufliranima« valencama. To je bilo skladno z dejstvom, da CO lahko gradi adicijske spojine, to je na zraku lahko zgori v CO₂, oziroma tvori z molekulo klora, ob prisotnosti svetlobe in lesnega oglja, fozgen.



Običajno pišemo strukturno formulo za ogljikov monoksid C = O, kar si tolmačimo z elektronsko teorijo valenc, pri čemer ima ogljik na zunanji obli 4 elektrone, kisik pa 6.



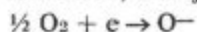
Ogljikov monoksid bi moral po logiki imeti dipolni moment, ker ima spojina štiri elektrone na eni, medtem ko sta dva elektrona na drugi strani. Eksperiment pa je pokazal, da je dipolni moment ogljikovega monoksida enak ničli. Po elektronski teoriji bi bil razpored elektronov naslednji:



Strukturna formula ogljikovega monoksida pa bi bila namesto C $\equiv$ O oblika C $\equiv$ O. To obliko strukturne formule utemeljuje dejstvo, da nastopa ogljikov monoksid v svojih adicijskih spojinah kot donator (oddajalec) in ne kot akceptor (sprejemalec). Iz tega sledi, da se CO ne spaja z vodo in amoniakom, nasprotno pa s kovinami, s katerimi tvori karbonile.

Pri preučevanju ogljikovega monoksida v zvezi s katalizatorji smo ugotovili zanimive reakcije. Predvsem smo preučevali polprevodni katalizator ZnO, preko katerega smo prevajali CO in O₂.

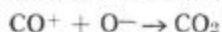
Kisik se je absorbiral na ZnO, pritegnil elektrone (e) s površine katalizatorja, pri tem pa se je tvoril ion, kot je razvidno iz enačbe:



V tem primeru nastopa kisik kot sprejemalec (akceptor) elektrona. Dalje iz plinske faze na površine polprevodnega katalizatorja, nad katerim je ogljikov monoksid, ki se absorbira na katalizator in mu odda elektron.

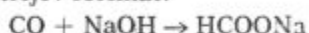


Med absorbiranimi molekulami kisika in ogljikovega monoksida nastopi medsebojno delovanje, katerega končni produkt je ogljikov dioksid, kot je razvidno iz enačbe:



Tudi ta primer potrjuje že prej omenjeno razlago o strukturni formuli ogljikovega monoksida.

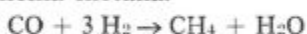
Z natrijevim hidroksidom reagira ogljikov monoksid pri povišani temperaturi, pri čemer se tvori natrijev formiat:



S klorom se pri povišani temperaturi in ob prisotnosti katalizatorja ogljikov monoksid spoji v fosgen:



Zmes ogljikovega monoksida in vodika vodimo preko niklja, ki služi kot katalizator, pri temperaturi 270°C. Pri tej reakciji nastane kvantitativna količina metana.

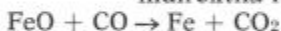


Pri visokih temperaturah deluje ogljikov monoksid prav tako, kot sam elementarni ogljik redukativno, n. pr.:

direktna redukcija:



indirektna redukcija:

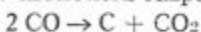


Direktna in indirektna redukcija sta osnova črne metalurgije:

Z mnogimi kovinami, predvsem pa železom, nikljem in kobaltom, daje ogljikov monoksid karbonile:



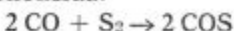
Pri visokih temperaturah je mogoče, da ogljikov monoksid razpade v ogljik in ogljikov dioksid.



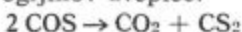
Ravnotežje med CO in CO₂ je med temperaturnim intervalom 800°C—1200°C.

Na ogljikov monoksid pri sobni temperaturi ne delujejo močni oksidanti. Nasprotno pa se ogljikov monoksid oksidira pri višjih temperaturah. Pri 700°C se ogljikov monoksid na zraku vžge in zgori v ogljikov dioksid.

Približno pri 300°C se spaja ogljikov monoksid z žveplom in pri tem nastane sulfid ogljikovega monoksida:



Sulfid ogljikovega monoksida pa ni stabilna spojina, zato ponovno razpade v ogljikov dioksid in ogljikov žvepec:



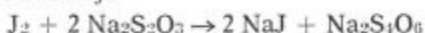
Dokaz in določevanje ogljikovega monoksida

Kvalitativno in kvantitativno določanje ogljikovega monoksida v zraku je bilo prvič izvedeno leta 1870. Metoda določevanja CO v zraku je bila osnovana na principu oksidacije CO z jodovim pentaoksidom pri 150°C, kot je razvidno iz reakcije:



Pri tej reakciji so določevali izločeni jod. Po literaturnih podatkih je ta metoda zelo natančna in razmeroma enostavna, čeprav je potreben pri malih koncentracijah CO velik vzorec zraka. Za veliko natančnost so potrebni posebni pogoji in razmeroma mnogo časa. Oksidacija CO je kvantitativna. Določimo lahko izločeni jod ali pa ogljikov dioksid.

Jod določimo titrimetrično z raztopino natrijevega tiosulfata Na₂S₂O₃. Pri tem nastopi naslednja reakcija:



Izločeni jod lovimo v raztopino kalijevega jodida KJ ali ogljikovega tetraklorida CCl₄ ter titriramo z raztopino natrijevega tiosulfata. Možno je tudi loviti jod v prebitnem natrijevem tiosulfatu, nato titriramo s škrobom.

Poleg joda nastali ogljikov dioksid lahko določimo na osnovi električne prevodnosti ali tvorbe natrijevega karbonata, kot je razvidno iz reakcije:



Druga metoda z jodovim pentaoksidom je zasnovana na volumetričnem principu nastalega ogljikovega dioksida. Za določevanje CO na delovnem prostoru služi suspenzija, ki je sestavljena iz 25 delov J₂O₅ in 250 delov 10% žveplene kisline. Reagent pripravimo v porcelanasti terilnici. Treti je treba toliko časa, da se J₂O₅ fino porazdeli med žvepleno kislino. Princip te analize je oksidirati CO v CO₂. Izločeni CO₂ ujavamo v raztopino KOH in določimo CO₂ volumetrično.

Namesto jodovega pentaoksida lahko uporabimo jodasto kislino HJO₃. Pri tem nastane naslednja reakcija:



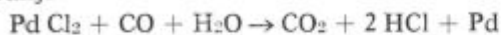
Zrak prevajamo skozi stekleno vato, da zadržimo prašne delce, nato skozi dve izpiralki s H₂SO₄ in KOH, da odstranimo ostale redukcijske pline. CO oksidira v U cevki, v kateri je 25 g HJO₃. U-cevka je segreta na 150°C (vazelinska kopel). Za U cevjo je plinska izpiralka z 10% raztopino KJ. V izpiralki se lovi jod, ki ga iz U cevi nosi zrak. Raztopino kalijevega jodida nato titriramo z n/1000 Na₂S₂O₃.

Za merjenje malih koncentracij CO v zraku uporabljamo hopkalit (40% CuO + 60% MnO₂).

Po oksidaciji CO v CO₂ vodimo CO₂ v baritovico Ba(OH)₂. Del barijevega hidroksida se pretvori v barijev karbonat BaCO₃. Preostalo baritovico titriramo z raztopino oksalne kisline.

Baritovico uporabljamo tudi v naslednjem primeru. Določeno količino zraka prevajamo pri 300°C preko bakrovega oksida CuO, ki je na površini kvarčnih delcev (v bakrov nitrat namočen kvarčni prah in nato žarjen). Če je v zraku prisoten CO bo oksidirati v CO₂, ki ga v baritovici pretvorimo v barijev karbonat.

Že dolgo je poznan Manchot reagent za CO, to je v raztopino natrijevega acetata in paladijevega klorida namočen filter papir. Reakcija je naslednja:



Iz kemične reakcije je razvidno, da se v prisotnosti CO izloči paladij, kar se odraža na filter papirju kot črn madež. Paladijev klorid uporabljamo, če je koncentracija CO nad 0,006 %. Reakcija pa ni specifična, če je poleg CO v zraku še H₂S. Namesto paladijevega klorida lahko uporabljamo raztopino paladijevega sulfata in amonmolibdata.

Izločeni paladij lahko določimo gravimetrično ali kolorimetrično. V prvem primeru točnost ni preveč velika, v drugem primeru pa je potrebna posebno občutljiva aparatura.

V vseh primerih, kjer gre za analize biološkega materiala, moramo upoštevati najmanjšo potrebno količino vzorca zraka in občutljivost analitične metode, s katero bomo ugotavljali CO. Analitična metoda mora biti takšna, da bo mogoče z njo ugotoviti maksimalno dopustno koncentracijo CO na delovnem mestu, oziroma še nižje vrednosti. Če poznamo občutljivost analitične metode, s katero dokazujemo CO in maksimalno dovoljeno koncentracijo onesnaženja zraka, lahko iz teh dveh faktorjev izračunamo potrebni minimalni volumen preiskovalnega vzorca. Minimalni volumen vzorca izračunamo po formuli:

$$V = \frac{\text{občutljivost (mg)}}{\text{MDK}} \times \frac{24500}{M}$$

M pomeni molekularno težo CO, MDK maksimalno koncentracijo CO v ppm, ki znaša za CO 100. Formula je prirejena na temperaturo ozračja in velja le, če temperatura ne presega 25°C.

V našem primeru s HJO₃ odgovarja vsak porabljeni ml n/1000 Na₂S₂O₃ 0,07 mg CO. Če sedaj upoštevamo zgornjo formulo, lahko izračunamo potreben minimalni volumen vzorca zraka, v katerem je CO.

$$V = \frac{0,07}{100} \times \frac{24500}{28}$$

$$V = 0,61251 = 613 \text{ ml}$$

Najmanjši volumen zraka pri določevanju CO znaša 613 ml, kar bi odgovarjalo naši najnižji kon-

centraciji ogljikovega monoksida, ki jo lahko z našo analitično metodo določimo. V praksi vzamemo vsaj dvakratni volumen. Pri rezultatu pa je treba pripomniti, da to velja za trenutni volumen, oziroma trenutno koncentracijo CO v tem vzorcu.

Pri določevanju tehničnih plinov, v katerih so večje količine CO, do 30 %, pa uporabljamo raztopine bakrovih soli v alkalnem ali kislem mediju. Določevanje CO je zasnovano na osnovi kemične enačbe:



Običajno pripravimo reagent v plinsko izpiralko, tako da uporabimo raztopino, ki vsebuje v enem litru 300 g amonklorida NH₄Cl in 270 g bakrovega enaklorida Cu₂Cl₂. V plinsko izpiralko pa damo še bakrene žice. En ml tako pripravljenega reagenta absorbira 12–15 ml CO. Priporoča se tudi raztopina, ki vsebuje v 600 ml koncentrirane HCl 75 g Cu₂Cl₂. Ti dve raztopini služita za Orsat plinski aparat.

Karboksihemoglobin HbCO

Ogljikov monoksid spada med kemične strupe, ki ne spremenijo atmosfere, pač pa blokirajo prenosni sistem za kisik v živem organizmu. Odraž njegovega učinka se kaže v tvorbi karboksihemoglobina in blokadi dihalnega Warburgovega celičnega fermenta.

Kadar vdihava oseba onečiščen zrak, v katerem je prisoten ogljikov monoksid, ne nastane nobena sprememba na respiratornem aparatu, spremembe nastopijo šele tedaj, ko prispe ogljikov monoksid iz alveol v krvni obtok. V krvnem obtoku se zaradi izredno velike afinitete krvnega barvila — hemoglobina hitro stvori karboksihemoglobin. Na eno molekulo hemoglobina se adirajo štiri molekule ogljikovega monoksida. Tu ne gre za pravo kemično spojino, znano pa je, da se CO koordinatno veže na železo hemoglobina, zato sta si spektra oksihemoglobina in karboksihemoglobina podobna. Afiniteta hemoglobina proti ogljikovemu monoksidu je okrog 300 krat večja kot do kisika, disociacija karboksihemoglobina pa je 3600 krat počasnejša od oksihemoglobina. Nasičenje krvi z ogljikovim monoksidom pa je 10 krat počasnejše kot s kisikom. Nastanek karboksihemoglobina in njegova obratna disociacija sta odvisna od razmerja parcialnega pritiska med CO in O₂ v krvi in alveolarnem zraku. Na tvorbo karboksihemoglobina vplivajo koncentracija ogljikovega monoksida v vdihanem zraku, vlažnost in temperatura zraka ter stopnja mišične obremenitve. Ogljikov monoksid ni kumulativni strup. Hitro se izplavi iz krvi, kadar naraste parcialni pritisk kisika v alveolah. To se praktično odraža v primerih intoksikacije, kadar uporabimo kisik kot antidot.

V vodni raztopini karboksihemoglobin znatno manj disociira kot oksihemoglobin. zato je potreben znatno manjši parcialni pritisk CO kot O₂, da se hemoglobin veže s CO. Kadar pa sta parcialna

pritiska CO in O₂ enaka pa bo disociacija HbCO znatno manjša od disociacije HbO₂, kar je razvidno iz tabele:

parcialni pritisk O ₂ ali CO	disociacija v %	
	HbO ₂	HbCO
10	70,0	0,70
20	35,3	0,40
30	18,4	0,30
40	4,6	0,15

Krvni hemoglobin je sposoben vezati iste količine kisika in ogljikovega monoksida iz zmesi obeh plinov, čeprav je kisika 100 krat več. Pri 1 % CO in 16 % O₂ v vdihanem zraku, se bo 95 % Hb vezalo s CO, ostalih 5 % pa s kisikom. Kadar je v vdihanem zraku 0,1 % CO se veže 80 % Hb z ogljikovim monoksidom. Toksično dejstvo CO je razvidno prav na tej osnovi.

Pri 50 % hemoglobina, vezanega s CO že lahko nastopi smrt, pri 50 % deficitu hemoglobina pri anemiji pa ni smrti, ker se je telo adaptiralo na polovično količino hemoglobina. Intoksikacija s CO je hitra, anemija pa počasna reakcija. Sta pa še dva razloga, zakaj CO bolj kvarno vpliva na organizem kot znižana količina hemoglobina pri anemiji:

1. Karboksihemoglobin pleionektično boči disociacijsko krivuljo oksihemoglobina

2. Ogljikov monoksid ne ovira samo prenašanja kisika po krvi, ampak tudi izkoriščanje kisika v tkivu. Tu gre za hipoksijo — pomanjkanje kisika, ne pa za anoksijo — odsotnost kisika, ker popolne odsotnosti kisika v živem organizmu ni.

Ogljikov monoksid deluje direktno na metabolizem celic v smislu paralize dihalnega fermenta (Warburg), v katerem prehaja dvovalentno železo v trovalentnega. Warburg je prav z delovanjem CO na tkivno dihanje odkril hemokromsko naravo citohrom oksidaze, to je dihalni ferment. Spojina citohrom-oksidaze disociira s CO pod vplivom svetlobe, vendar samo tiste frekvence, ki jih z ogljikovim monoksidom zastrupljena citohrom-oksidaza absorbira. Torej gre za razcep fotolabilne vezi med železom, ki ga vsebujejo celični citohromi in ogljikovim monoksidom.

Strupi, ki delujejo z latenco so še posebno nevarni, to velja za CO. Pri akutni zastrupitvi s CO je glavobol zastopan v prvi vrsti. Pri povečani koncentraciji CO nastopi vrtoglavica, spremembe vida, povečan puls, motnje govora, nepravilno dihanje in mišična slabost. Zastrupljenec je nemočen, ne more si pomagati, čeprav je preračunljiv, oziroma se zaveda nevarnosti, ki mu preti. V poznejših stadijih nastopa močnejša somnolenca in brezvolje, končno pa nastopi koma in konvulzija s prenehanjem dihanja.

V praksi so znatna odstopanja, zato naj spodaj omenjena tabela simptomov služi bolj kot shema:

% HbCO simptomi:

0—10	brez simptomov;
10—20	glavobol, močna pulzacija v temporalnem predelu;
30—40	močan glavobol, slabost, bruhanje, vrtoglavica, zamegljenost vida, slabo počutje, kolaps;
40—50	isto kot pri 30—40 % HbCO samo z razliko, da je večja možnost kolapsa in sinkope; respiracija in puls sta povprečna;
50—60	sinkopa, respiracija in puls sta pospešena, koma z intermitentnimi krči. Cheyne-Stokes-ovo dihanje;
60—70	koma z intermitentnimi krči, okvara srca in dihanja; eventuelno lahko nastopi smrt;
70—80	slab puls in oslabiljeno dihanje, paraliza dihanja in smrt.

Dolgotrajno delovanje ogljikovega monoksida ima za posledico okvare na celicah centralnega živčnega sistema. Možne so trajne posledice v obliki psihoz, oziroma paraliz, dalje sindrom Korsakow, demenca, epilepsija in encefalitis. Vzrok je hipoksija, posledica pa degeneracijske spremembe centralnega živčnega sistema. Prizadeti so predvsem tisti centri centralnega živčnega sistema, kjer vsebujejo celice največ železa, blokada Warburgovega encimskega sistema je tu najbolj prizadeta.

Hipoksija ima za posledico uničenje možganskih kapilar. Verjetno pride do nastanka edema in povečanega intrakranialnega pritiska, kar se odraža z močnim glavobolom. Poznane so tudi sekundarne vaskularne organske okvare, krvavitve, perivaskularne infiltracije s fokalnimi nekrozami.

Zastrupljeni, ki so se popravili od težje akutne zastrupitve, trpijo za mentalnimi motnjami, pomanjkanjem presoje, amnezijo, so dezorientirani s konfuzno psihozo. Poznane so tudi posledice na perifernem živčnem sistemu.

Pozne okvare se odražajo tudi na miokardu, možne so tudi trajne motnje v smislu diabetesa. V verigo simptomov se vključuje dispneja, palpitacija, nevromuskularne in genitalne manifestacije. Pri intoksikaciji s CO se povečuje alkalozna zaradi zniževanja CO₂ v krvi, kar nekateri upoštevajo pri terapiji.

Terapija

Osnovno načelo je odstraniti zastrupljenca iz CO atmosfere. Če ne diha, izvajamo umetno dihanje »usta na nos«. Pri fibrilizaciji ventrikla sledi defibrilizacija in nato transtorakalna kompresija.

Pri vsaki intoksikaciji je obvezno dati antibiotike zaradi zastale sekrecije, večjega števila bakterij in večje prekrvavljenosti pljuč. Proti edemu možgan damo 40—60 ml 40 % glukoze. Nekateri priporočajo Cytochrom c injekcije, enkratna doza 3—5 ccm intravenozno.

Najboljša terapija je preprečitev hipoksije, kar dosežemo z vdihavanjem mešanice 95 % O₂ in 5 % CO₂. S to mešanico dosežemo pospešeno dihanje, zmanjšanje pH krvi. Najvažnejše pa je, da se s tem zmanjšuje afiniteta hemoglobina do ogljikovega monoksida in povečanje disociacije karboksihemoglobina.

Analeptika niso potrebna. Kardiazol povzroči konvulzije, zaradi njih pa je poraba kisika še večja.

Zastrupljenec mora vedno mirovati, da je poraba kisika čim manjša. Miruje naj tudi tisti, za katerega sumimo, da je vdihaval CO. CO se razmeroma hitro eliminira preko pljuč. Pri enournem mirovanju se zmanjša HbCO za 15 %. Pri uporabi samega kisika pod pritiskom, ki deluje kot antidot, najhitreje dosežemo eliminacijo CO.

Pri uporabi kisika pa mora reševalec vedno upoštevati, da ima zastrupljenec lahko nečisto in povrhu še mastno obleko, kar lahko privede do še večje nesreče.

Intoksikacije z ogljikovim monoksidom v preteklosti

Intoksikacije z ogljikovim monoksidom so znane že pri jamskem človeku. Mnogo bolj pogoste pa so v poznejših obdobjih. Ko se je človek naučil s pomočjo ognja in lesnega oglja izločiti iz rude kovino in jo na kovaški način preoblikovati, je bil v stalni nevarnosti, da se zastrupi s CO. Z ozirom na poskuse taljenja limonitne železne rude v vetrni peči, to lahko brez dvoma potrdimo z analizami plinov in pridobljenim kovnim železom.

Tehniški železarski muzej železarne Jesenice (Rjazancev in sodelavci), je leta 1961 in 1962 izvedel poskuse z vetrno pečjo, da bi proučil tehnologijo antičnega železarstva na Gorenjskem (Bohinj) — 8. stoletje pred našim štetjem do razpada rimskega imperija v 4. stoletju po našem štetju).

Kemične analize pečnih plinov — vetrne peči (gorivo: bukovo lesno oglje)

čas odvzema vzorca	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂
10,00	12,50	0,20	18,00	0,80	8,50	60,00
12,00	13,00	0,10	19,20	1,20	9,10	59,10
16,00	8,20	0,10	20,20	0,00	7,10	60,50
19,00	9,20	0,10	25,20	0,40	7,80	57,30
22,00	10,80	0,10	24,10	0,80	8,20	59,90
24,00	12,20	0,10	17,50	0,60	9,50	58,40
4,00	11,80	0,10	18,00	1,20	8,00	61,10

Plinske analize nam dovolj nazorno potrjujejo, da je bil železar pri nas, kjer imamo 2500-letno železarsko tradicijo, že prav zgodaj izpostavljen intoksikacijam s CO.

Z razvojem in večjim številom talilniških peči v Bohinju, na Jelovici in v Karavankah, pa je bila nedvomno izpostavljenost še večja. Železarstvo pri nas je bilo od Hallstatta do danes prekinjeno samo za kratko obdobje, približno 300—400 let v času preseljevanja narodov, do prihoda Slovanov.

Plavžarstvo v jeseniški dolini ima častitljivo starost in tradicijo, saj se omenja že 1381. leta v svoboščinskem pismu grofov Ortenburških. Železo in jeklo so vsa stoletja tvorili v italške dežele. Znameniti zgodovinar Valvasor (1641—1693) je zapisal v svoji knjigi »Slava vojvodine Kranjske«, da je »gorenjsko jeklo rado pilo turško kri«.

Od antike pa do propada zastarelih plavžev v začetku 20. stoletja, imamo izkopanine, proizvo-de peči in dokumentacijo od 15. stoletja naprej, tako da lahko zasledujemo tehnološki razvoj. Nasprotno pa ni ničesar o nevarnostih in smrtnih izidih zaradi CO

Edini pisani primer so »Pravila in službeni red« za rudnike in plavže »kranjskega obrtniškega društva« iz leta 1874 (predhodnica današnje železarne), s katerim so delavce opozarjali na nevarnosti in zapisali, da bodo v primeru neposlušnosti denarno kaznovali. Gre namreč za varnostne ukrepe v rudnikih siderita v Karavankah in plavžih na Savi, Javorniku in v Bohinjski Bistrici. Ti ukrepi so bili nujno potrebni, kajti savški in javorniški plavž sta prav v tem času kot prva na svetu proizvajala feromangan. V javorniškem, 13 m visokem plavžu s premerom 3 m ogljičnega pasu, so za 1 tona feromangana porabili 2—2,5 tone najboljšega lesnega oglja.

Drug važen pisani vir je mala knjižica iz leta 1892 »Prva pomoč pri nezugodah — v poduk rudarjem in plavžarjem«. O številu intoksikacij s CO zgodovina naše železarne molči. Pri proizvodnji feromangana si lahko mislimo, da intoksikacije s CO niso bile redkost. Predvsem pa je treba poudariti, da so bile zastrupitve pred iznajdbo feromangana še večje. Predhodnike plavžev in plavže so z lesnim ogljem polnili ročno od vrha, to je

od žrela navzdol. Šele v drugi polovici 19. stoletja so plavže polnili s posebnimi zakladalnimi napravami, ki jih je preko osi in vzvodov gonilo vodno kolesje. Od tedaj naprej ob žrelu plavža ni bilo več delavcev, zamenjala jih je mehanizacija. To je v zgodovini plavžarstva pomenilo obenem prvi varnostni ukrep proti izpostavljanju delavcev direktnemu vplivu CO.

Bivša KID je leta 1904 ugasnila zadnji plavž na Gorenjskem. V zadnjem desetletju preteklega stoletja je KID zgradila v Škednju pri Trstu moderen plavž, do prve svetovne vojne pa še dva. Železarna v Škednju je po prvi svetovni vojni prešla v italijansko posest, tako da je bila KID brez plavžev. Smrtni primeri v Škednju zaradi plavžnega plina nam niso poznani.

Leta 1937 in 1940 sta bila na Jesenicah zgrajena dva moderna plavža jeklene konstrukcije, ki sta delovala na lesno oglje, pozneje, po rekonstrukciji, pa na metalurški koks. V obdobju 27-tih let, odkar obstojata plavža, je bilo 6 smrtnih primerov zaradi plavžnega plina in en primer smrti zaradi zadušitve (verjetno zastrupitev s CO) v samem plavžu.

Smrtni primeri zaradi zastrupitve s CO

datum nezgode	delovno mesto
20. 5. 1946	čistilnica plinov
? 1947	parni kotli
4. 7. 1951	čistilnica plina
2. 1. 1952	žarilnica jeklenih trakov
5. 7. 1956	čistilnica plina
26. 3. 1958	merilna postaja
8. 11. 1961	pri delu v plavžu

Iz tabele je razvidno, da so bili vsi smrtni primeri po drugi svetovni vojni. Med okupacijo ni bilo nobenega smrtnega primera, bile pa so številne akutne zastrupitve. Plavž št. 2 je kmalu po okupaciji Nemcev obstal zaradi okvare zidu (notranje pečne obloge) in pomanjkanja železne rude. Plavž št. 1 pa je namesto običajnega grodlja proizvajal ferokrom.

V večini primerov je prišlo do zastrupitev in smrti zaradi tehničnih pomanjkljivosti pri plinskih napravah, zaradi slabe hermetizacije oziroma zaradi nenadnega izbruha plina iz vodnih zapor v delovni prostor.

Hipoteza o večji možnosti zastrupitve s plavžnim kot z generatorskim plinom

Leta 1964 je bilo 913 varnostnih spremestv na plinovodih plavžnega plina. Porabljenih je bilo 50 alkaličnih vložkov za dihalne aparata Dräger in 55 cedil. Akutnih zastrupitev je bilo prijavljenih 28. Ob najmanjšem sumu na uhajanje plavž-

nega plina se merijo koncentracije CO z Drägerjevimi reagenčnimi cevčkami. Pri plinskih generatorjih, ki jih zakladajo z zasavskimi premogi, pa še nihče ni pomislil na merjenje CO v ozračju. Pred leti so bile pri javorniških generatorjih zabeležene 3 akutne zastrupitve. Bilo je dan po državnem prazniku. Na enem od generatorjev je bilo treba izvesti popravilo. Dobro razpoloženi delavci (alkoholizirani) so šli v sam generator, ki je bil skoraj prazen, da bi odstranili napako. Vse tri delavce so potegnili iz generatorja nezavestne in jih nato prepeljali v jeseniško bolnico. Pri generatorjih je splošna navada, da pri zataknitvi zapirala primajo delavca za obe nogi, tako da gre z glavo naprej v generatorski prostor, da ponovno usposobi zapiralo. Delavec se sicer nekoliko slabše počuti in ima glavobol, nikoli pa ne išče zdravniške pomoči.

Razlika v delu obrata plavž in obrata plinske in vodne energije, kamor spadajo generatorji, je v tem, da pri generatorjih delavci vdihavajo več plinske zmesi kot pri plavžu, če to presojamo z ekološkimi meritvami. Naprave na plavžu morajo tesniti, tako da pri idealnih pogojih ni nevarnosti zastrupitve s CO. Nevarno je le tedaj, če plin nekje uhaja ali če pride do nenadnega izbruha plina iz vodnih zapor. Nekoliko slabši pogoji so v času izpusta grodlja, ko iz odprtine (prebodne) izhaja nekaj plina.

Pri plinskih generatorjih, ki jih v 8 urah, to je na eno dnino, več kot 300-krat zasipajo s premogom, je kurjač zaradi načina dela direktno izpostavljen plinu. Merjena trenutna koncentracija CO z Drägerjevimi cevčkami ini mogoča, ker reagira reagent preko skale 30, to pa pomeni več kot 3000 ppm. Tudi tehtana koncentracija CO ni skladna z MDK.

Da so plavžarji in čistilci plina v večji nevarnosti zaradi CO, kot delavci pri generatorjih je vzrok v sami sestavi plinske mešanice. Plavžni plin vsebuje manj vodika, kar se odraža v večji gostoti plina kot celote. Za razliko od plavžnega plina pa je generatorski plin lažji, ker vsebuje pri skoraj isti količini CO znatno več vodika. Gostota obeh plinov se stalno menja zaradi različnih pogojev, ki vplivajo na različen odstotek posameznih plinskih komponent. Če primerjamo rezultate gostot, ki smo jih izračunali iz plinskih komponent z zrakom, vidimo znatne razlike. Za primer so rezultati podani v g/l plina pri 0° C in 760 mm Hg. Pri plavžnem plinu znaša gostota 1.8568 g/l, pri generatorskem plinu 1.0574 g/l in zraku 1.259 g/l. Gostoto oziroma specifično težo obeh plinov pa lahko izračunamo iz trenutno vzetega vzorca, zato pa potrebujemo podatke tehnične analize, ki jih dobimo s pomočjo Orsat aparata, oziroma natančneje, z aparatom nemške tvrdke Feddeler, ki je v bistvu modifikacija Orsata.

Izračun gostote za plavžni plin

komponente plinske	%	gostote plinskih komponent g/l pri 0° C in 760 mm Hg
CO ₂	9.80	0.7937
O ₂	0.20	0.0029
CO	29.10	0.3639
CH ₄	0.50	0.0036
H ₂	5.90	0.0110
N ₂	54.50	0.6817
		vsota 1.8568 g/l

Izračun gostote za generatorski plin

plinske komponente	%	gostote plinskih komponent g/l pri 0° C in 760 mm Hg
CO ₂	5.20	0.1029
O ₂	0.20	0.0029
CO	28.40	0.3501
CH ₄	3.50	0.0251
H ₂	17.90	0.0161
N ₂	44.80	0.5603
		vsota 1.0574 g/l

Iz podatkov gostot bi zaključili, da so pri obojih delavcih možne akutne in kronične zastrupitve, zato so poleg tehničnih in ekoloških meritev nujni pregledi krvi oziroma uvedba Drägerjevih reagenčnih cevk za določevanje CO v krvi oziroma alveolarnem zraku.

Akutne zastrupitve z generatorskim plinom so možne le v primeru okvar generatorja, če delavec ne upošteva pravil HTV službe, drugače pa, kot kaže dosedanja praksa, ne.

V nevarnosti pa so delavci obrata plavž, ker se plin zadržuje v nižjih predelih in nima tistega vzgona kot generatorski plin, to je sposobnosti hitrega razredčevanja z zrakom.

Meritve pri generatorjih so to tudi potrdile, če upoštevamo analize surovega generatorskega plina s sestavo plinske mešanice ob zasipanju generatorja s premogom.

Kemična analiza surovega generatorskega plina (skupni plinovod):

čas odvzema	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂
6,00	3,80	0,20	30,70	2,80	18,90	43,60
10,00	5,00	0,20	29,80	2,50	19,20	43,30
13,00	4,80	0,20	30,50	2,50	18,70	43,30
21,30	6,60	0,20	28,60	3,30	17,20	46,50
1,30	4,00	0,20	28,60	3,30	17,20	46,50
5,00	4,00	0,20	32,00	2,10	18,80	42,90

Kemična analiza izhajajočih plinov pri sipanju premoga v generator, v višini delavca

Gene- rator	čas odvzema vzorca	CO ₂	O ₂	CO	H ₂
4	22,00	1,00	18,50	1,50	0,10
3	22,40	0,80	18,00	1,50	0,40
2	22,55	1,00	18,50	0,80	0,10
1	0,30	0,50	17,50	1,50	0,10
10	0,45	0,80	17,00	1,50	0,10
5	1,00	1,30	18,00	0,50	0,20
6	1,15	0,50	18,50	0,60	0,20
11	4,00	1,50	17,00	2,00	0,30
8	4,15	0,80	18,80	0,50	0,10
9	4,35	0,80	16,50	1,70	0,10
7	4,50	0,50	17,00	1,50	0,30
1	5,30	0,50	18,30	1,50	0,10
2	5,45	0,50	17,50	2,00	0,20

Delavci pri obeh plavžih, to so talilec I in II, imajo v normalnih pogojih v delovni atmosferi malo CO, večje količine pa le ob prebodu. To smo ugotovili tudi z odvzemom trenutnega vzorca, v katerem je 0,5% CO. Koncentracija karboksihemoglobina pa je tudi znatno manjša kot pri kurjačih generatorjev.

Plavžni (žrelni) plin

Najvažnejši stranski proizvod pri proizvodnji belega in sivega grodlja je žrelni ali plavžni plin. V njegov sestav pride ves zrak, ki smo ga vpihali v plavž, skoraj ves kisik iz železovih in drugih oksidov ter ves ogljik, razen tiste količine, ki se je uporabila za naogljčenje grodlja. Na eno tono grodlja proizvede plavž 3000 do 4000 Nm³ plina. Množino plina lahko izračunamo po znani enačbi, ki jo uporabljajo plavžarji in se glasi:

$$M_{pl} = \frac{C_1}{C_2} \cdot 100 \text{ m}^3/\text{min.}$$

C₂ pomeni kilograme ogljika, ki preidejo v plin v minuti (to je množina koksa in karbonatov manj ogljik, potreben za naogljčenje grodlja). C₁ pomeni kilograme ogljika v 100 m³ suhega plavžnega plina.

Srednja vrednost plavžnega plina znaša 7—10% CO₂, 24—30% CO, 1—3% H₂ in 56—60% N₂. Le izjemoma je v plavžnem plinu nekoliko metana in sicer okrog 0,5%. Kalorična vrednost plavžnega plina znaša 700—1000 Kcal za Nm³. Plin gori z modrikastim, slabotnim plamenom, pomešan z zrakom pa je v določenem razmerju tudi eksploziven. Ker vsebuje veliko CO, je plavžni plin zelo strupen. Žrelni plavžni plin je pri izhodu iz plavža zelo nečist, saj nosi s seboj 10—30 g prahu v Nm³. Pri slaboplasiranem vsipu pa celo preko 200 g/Nm³ plina. Takoj pri izstopu plina iz plavža ga imenujemo

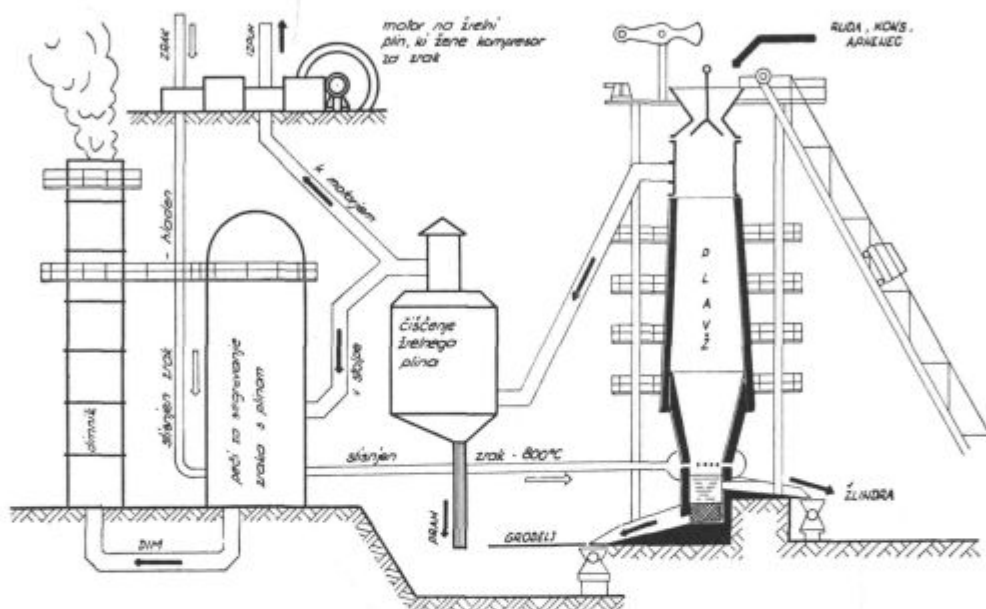
surov žrelni plin, ki industrijsko brez predhodnega čiščenja ni uporabljen. Le očiščen plin uporabljamo za ogrevanje kaverjev, industrijskih peči in parnih kotlov. Kemična sestava prahu v nečistem plinu odgovarja analizi vsipa, le da vsebuje še 15–20 % ogljika.

Ce bi uporabljali neočiščen plin, bi se cevovodi in gorilci kmalu zamašili, zato ga moramo predhodno očistiti v posebnih čistilnih napravah. Čistimo ga na dva načina, na suh in moker način.

Prvo je grobo čiščenje v posebnih prašnih vrečah, kjer izrabljamo spremembo smeri plina in težnost. Plin vstopa tangencialno, izhaja pa cen-

Ogljikov dioksid (CO_2) v območju pihalice preide popolnoma v CO, zaradi visokih temperatur. V coni gorenja metalurškega koksa prodirajo plini pod pritiskom iz gnezda v višje plasti plavžnega prostora, to je vsipa, kjer poteka direktna redukcija s trdnim ogljikom. Nastali ogljikov monoksid se poveča za okrog 5 %, tako da znaša celokupna količina 40 % CO.

Indirektna redukcija se pričinja v višjih plasteh, kjer znaša temperatura 900 do 1000 °C. Kolikor je proces redukcije večji, za toliko je višja vsebnost CO_2 . Nekaj CO_2 nastane tudi pri razkroju mineralnih karbonatov. V bližini žrela se plinom



Pota in uporaba plavžnega plina

trično. Iz prašnih vreč vodimo plin v hladilnike, kjer se plin ohladi od prvotnih 200 ali celo 400 °C na 60 do 80 °C. Šele pri nižani temperaturi je možno učinkovito mokro čiščenje. Mokro čiščenje poteka s pomočjo ekshaustorja (Theissenov dezintegrator), ki razprši v rotirni prostor dotečajočo vodo v meglo. S takim načinom dosežemo dobro mešanico plina in vode. Po takšnem postopku vsebuje Nm^3 plina še 0,1 g prahu. Temu sledi elektrostatično čiščenje, to je zadnja faza, ko se trdni delci izločijo iz plavžnega plina, ki je namenjen potrošnikom. Princip delovanja naprave je v tem, da se v cevi, skozi katero vodimo plin pod napetostjo 60.000 do 100.000 V, delci prahu električno nabijejo in usedajo na steno čistilca. Poznamo dva načina elektrostatičnega finega čiščenja.

Proizvodnja in sestav plavžnega plina ni enakovredna. Plini, ki nastanejo v plavžu, so rezultat zgorevanja koksa pred pihalicami. Njihovo razmerje znaša 35 % CO, 0,8 % H_2 in 64,2 % N_2 .

pridružita še vodih in metan, ki sta proizvod mineralnih hidratov in hlapnih snovi koksa. Razmerje plinskih komponent se nenehno menja, zato ni merodajna enkratna analiza plavžnega plina.

Sestava žrelnega plina, predvsem % CO, je odvisna od stopnje indirektna redukcije ter od lahko in težko reduktivnih elementov.

Pri preobodu plavža, to je pri izpustu tekočega grodlja na livno polje ali v ponovco, znatno pade pritisk plina. Da bi pritisk plina izenačili in omogočili nemoteno obratovanje naprav, v katerih je plavžni plin, uvajajo plin v poseben plinohram, ki akumulira plin za primer trenutnega pomanjkanja plina, oziroma omogoča izenačenje pritiskov. Vsak plavž ima posebno merilno postajo, kjer poleg vsega drugega kontrolirajo tudi plavžni plin in določajo njegovo trenutno kemično sestavo, to je količino posameznih plinov.

Kemična sestava plavžnega plina

	Možne količine posameznih komponent v %		
	najnižje vrednosti	običajne vrednosti	najvišje vrednosti
CO ₂	4,5	8 —12	16
CO	spremenljivo, odvisno od tvorbe in redukcije elementov v vsipu		
CH ₄	0,1	0,2— 0,4	0,8
H ₂	1,2	2,5— 3,0	4,0
N ₂	55	57 —58	59
CO ₂ + CO	38	39 —40	41

Plavžarji običajno po fizikalnih lastnostih žlindre in kemični sestavi plina delno kontrolirajo hod peči in sklepajo na vrsto surovega železa — grodlja.

Približna sestava plinov pri proizvodnji različnega surovega železa

Vrsta surovega železa (grodlja)	% sestav plinov				
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂
grodelj za SM peči	9—14	26—30	0,4	1,7—2,5	57,5—58,5
livarski grodelj	8—12	28—32	0,4	2,0—3,5	56,0—58,0

Iz tabele so razvidne v procentih izražene količine plina, ki sestavlja plavžni plin z ozirom na proizvedeno vrsto surovega železa. Pri izdelavi zrcalovine in posebnih vrst grodljev pa so razlike še očitnejše.

Glede na to, da plavža obratujeta kontinuirano, morata biti nenehno kontrolirana, v času vseh treh dnin. Obratne analize plinske mešanice, to je surovega in očiščenega plavžnega plina, kontroliramo 2—3-krat na izmeno.

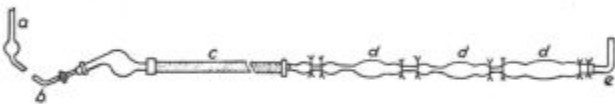
Določevanje plinov v plavžnem plinu

Za napreden razvoj železarstva in toplotne tehnike je septembra leta 1839 uspelo Robertu Bunsenu, pozneje znamenitemu kemiku, takrat pa še učitelju politehnične šole v Kasselu, določiti kemični sestav plavžnega žrelnega plina. Bunsena so naprosili, da s sodelovanjem inšpektorja Pforta izvede poskuse v železarni Veckerhagen. Direkcija te železarne je hotela na podlagi kemičnih poskusov vedeti vrednosti in uporabnost plavžnega plina kot plinsko gorivo.

18. oktobra leta 1838 je R. Bunsen na osnovi svojih zaključkov, oziroma zaključkov svojih poskusov pri plavžih, objavil v »Analen der Physik und Chemie« sestavek o važnem pomenu izkoriščanja tega plina v toplotnem gospodarstvu. Omenil je, da gre pri dosedanjem načinu plavžarjenja 42 % goriva v izgubo. Naslednje leto, ko je še bolje

spoznal tehnologijo plavžarstva, je podal še obširnejše poročilo o novih dognanjih v isti strokovni reviji. Za uspele ugotovitve je uporabljal preproste sestavne dele, ki so kot celota tvorili skromno napravo za odvzem plavžnega plina. Sesalna cev je bila zvarjena iz starih puškinih cevi (a), s katerimi je bila v zvezi svinčena cev (b). S svinčeno cevjo je bila povezana steklena cev (c), napolnjena s kalcijevim kloridom CaCl₂ za sušenje odsesanega plina. Sledile so z gumijastimi cevkami med seboj povezane pipete (d, d, d), z volumnom okrog 15 cm³ zraka. Celotna naprava s cevjo (e) je bila v zvezi z zračno črpalko.

Sama cev je bila prevlečena (oplaščena) z ognjevzdržnim materialom, ki je bil v oddaljenosti 1,5 čevlja ojačen z žičnim obročem. Tako pripravljeno sesalno cev je Bunsen uporabil za meritve v žrelu plavža, pozneje pa v določenih višinah, kot je razvidno iz podatkov kemičnega sestava plinov. Žrelni plin je prehajal skozi napravo tako, da ga je Bunsen na koncu zažgal ter pri tem opazoval zgorevanje plamena, ki naj bi v prihodnosti ogreval tehnične naprave.



PRIPIRAVA ZA JEMANJE PLINA
PO ROBERT-BUNSEN-U

Prve analize plavžnega plina

(Višina odvzetega vzorca nad zračnimi pihalnicami v m)

m	5,10	4,7	4,25	3,8	3,4	2,5	1,65
CO ₂	8,77	11,14	3,32	3,44	3,60	7,57	5,97
CO	24,20	22,24	25,77	30,08	29,27	26,99	26,50
CH ₄	3,36	3,10	4,04	2,24	1,07	3,84	1,88
H ₂	1,33	1,27	0,58	1,77	2,17	0,15	1,06
N ₂	62,32	62,25	66,29	62,47	63,89	61,45	64,58

Pipete, ki so služile kot odvzemna posoda za nadaljnjo kemično preiskavo plina, je previdno zatilil s puhalko. Z omenjenimi pripomočki je uspelo Bunsenu ugotoviti sestav mešanice plinov po vsej višini plavža. Za določevanje posameznih plinskih komponent je izdelal še pomožno napravo — živosrebrni eudiometer.

S plinskimi analizami je Bunsen dokazal plavžarjem in industrialcem, kakšnega pomena so plinske analize za kontrolo in nemoteno delovanje plavžev. Z neumornim delom je Bunsen še naprej dokazoval s številkami ogromne toplotne izgube in nakazal pot uporabnosti tega plina. Predlagal je, da naj se plavžni plin uporabi za izkoriščanje toplote v livarnah, pri parnih kotlih in za segrevanje vpihanega zraka v plavž za zgorevanje koksa.

Po Bunsenu so v metalurgiji poleg kemičnih in metalografskih naprav uvedli še aparature za toplotno kontrolo kurilnih plinov, ki se uporabljajo v tehniki železarstva in jeklarstva. Prvi plinski aparat sta skonstruirala Regnault in Reisel leta 1853, izboljšal pa ga je Fischer. Posebno primeren je bil za tehnične namene plinski aparat po Schösingu in Rollandu iz leta 1868. Posebno primeren je bil aparat, ki ga je skonstruiral leta 1875 Orsat. Današnji Orsatov aparat so izpopolnjevali Salleron, Fischer, Lunge in drugi, ki so mu dodali še plinsko eksplozivno bučko. Na čast izumitelja je plinski aparat vseeno obdržal ime po Orsatu.

Približno 70 let po Bunsenovih poskusih so uvedli plinske analize žrelnega plina tudi pri Kranjski industrijski družbi.

Za kemično analizo, ki omogoča kvantitativno določanje posameznih plinov in izračun kalorične vrednosti, delavci na merilnih postajah na plavžu še danes uporabljajo vsestransko preizkušeni Orsatov aparat.

Aparat se sestoji iz merilne plinske birete, steklenih vilic, dveh ali več absorpcijskih posod, ki so nameščene druga poleg druge, sežigne bučke za sežiganje, v kateri sta zataljeni dve platinski žici in dveh nivojnih stekleničk. Celotna steklena aparatura, sestavljena iz navedenih delov, je vgrajena v leseno ohišje. Delovni postopek določanja sestavnih zmesi plavžnega plina je enak postopku določanja pri generatorskem plinu, razlika je le v mešanici zraka in plina, ki sta si v razmerju 1 : 1. Naslednji računski primer velja za tehnično, to je obratno analizo plavža. Izračunamo jo na podlagi absorpcije, kontrakcije in sežigne mešanice zraka in plavžnega plina.

Izračun:

Za kemično analizo CO_2 in O_2 potrebujemo 100 ml plavžnega plina.

CO_2 = odčitano po absorpciji v KOH

O_2 = odčitano po absorpciji v $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3$

Za sežig plavžnega plina potrebujemo po odpravi CO_2 in O_2 50 ml zraka.

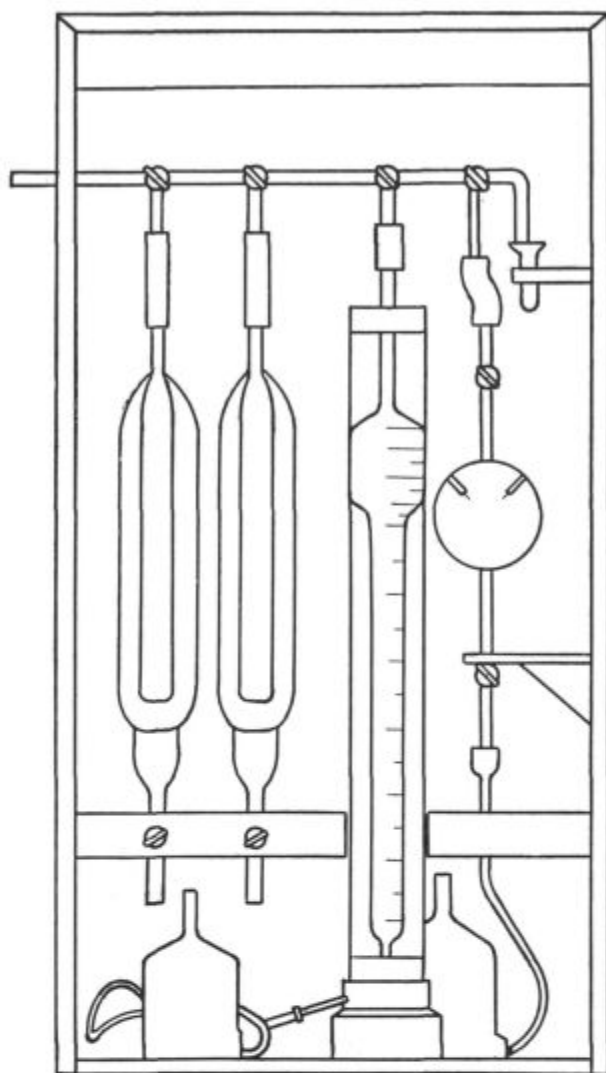
Kontrakcija plina po sežigu

v eksplozivni bučki $10,0 V_c = 10,0$

Kontrakcija plina v KOH $26,8 V_k = 16,8$

Kontrakcija plina v $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3$ $28,4 V_o = 8,9$

$$F = \frac{100 - (\% \text{CO}_2 + \text{O}_2)}{50}$$



ORSATOV APARAT

$$\text{CO} = [1/3 V_c + 3/4 V_k - V_o] \cdot F$$

$$\text{CH}_4 = [V_o - (1/3 V_c + 1/3 V_k)] \cdot F$$

$$\text{H}_2 = (V_c - V_o) \cdot F$$

$$\text{N}_2 = 100 - (\% \text{CO}_2 + \% \text{O}_2 + \% \text{CO} + \% \text{CH}_4 + \% \text{H}_2)$$

$$\text{Kal: } (\% \text{CO} \cdot 30,4) + (\% \text{CH}_4 \cdot 87,7) + (\% \text{H}_2 \cdot 25,7)$$

Po gornjem računskem primeru naj bi imel plavžni plin naslednji sestav:

% CO_2	% O_2	% CO	% CH_4	% H_2	% N_2	Kal.
7,6	0,2	30,9	0,0	2,0	59,3	991

Varnostna navodila pri plinskih napravah v obratu plavž

Vsi delavci, ki so zaposleni pri plavžu oziroma pomožnih obratih, morajo biti po nadzornem osebuju in HTV službi uvedeni in natančno poučeni posebno o tistih delih, kjer je nevarnost zastrupitve z ogljikovim monoksidom.

Nevarna mesta v obratu plavž so:

1. Aglomeracija in pražarna železne rude — plavžni plin kot kurivo
2. Apnenica — plavžni plin kot kurivo
3. Plavž
 - a) plavžni plin kot proizvod in kurivo za rekuperatorje
 - b) ogljikov monoksid kot prebodni plin
 - c) čistilnica surovega plavžnega plina.

Na vseh delovnih mestih je treba brezpogojno upoštevati varnostne predpise HTV. Vsaka pomanjkljivost lahko privede do najhujših posledic. Pri plavžih mora biti na vseh dninah izvežbano moštvo, ki je sposobno tvoriti reševalno ekipo v primeru reševanja sodelavcev iz prostorov, v katere je prodrli plavžni plin. Vsak posameznik reševalne skupine mora znati nameščati in uporabljati zaščitna sredstva, maske, dihalne cevi, Dräger aparat itd. Rešilna postaja za plavž in martinarno mora biti v stalni pripravljenosti z zadostno opremo in strokovno pomočjo za primere zastrupitve s plinom. Na rešilni postaji mora biti brezhibna telefonska zveza z Obratno ambulanto, splošno bolnico in stanovanji zdravnikov.

Pri povečevanju prebodne luknje v času preboda plavža, pri delih nad kalošo in pri odprtih zasipnih zvonih, mora biti še posebej poskrbljeno za varnost v primeru povečane koncentracije CO v vdihanem zraku.

Vsa popravila na samem plavžu med obratovanjem morajo biti prijavljena mojstru oziroma delovodju, ki odredi spremstvo. Nihče ne sme biti v bližini žrela plavža brez dihalnega aparata in CO cedila.

Pri delih, ki zahtevajo daljši popravek npr. varjenje, pleskanje, zamenjava delov itd., je treba delovna mesta izbrati po nekem vrstnem redu z varnostnimi odri, da v primeru zastrupitve ne pride do padca. Dobro je, če upoštevamo smer vetra in izberemo za popravilo lepo vreme.

Na delih pri ogrevanju zraka, pri plinskih čistilcih, pri pražilnem stroju, na plinovodih ter vsepovsod tam, kjer preti nevarnost zastrupitve s plavžnim plinom, morajo biti zaposleni le za ta delovna mesta izvežbani delavci.

Pri vseh delih, kjer je nevarnost zastrupitve s plavžnim plinom, morajo imeti vsi preizkušena CO cedila. Nadzorno osebje — asistent, mojstri in poklicni reševalci, so opremljeni z Drägerjevimi aparati, ki so v brezhibnem stanju.

Čistilci plinskih naprav nosijo med delom poleg maske še posebne gumijaste obleke in rokavice. Dvema čistilcema plinskih naprav je treba dodeliti enega reševalca z Dräger aparatom.

Strogo je prepovedano delati pri čistilcih plavžnega plina oziroma plinovodih z odprtim ognjem. Kajenje je prepovedano. Pri delih v plinski atmosferi se sme uporabljati samo električno žepno svetilko.

Vsako nepotrebno zadrževanje nepoklicanih delavcev je v prostorih, kjer so možne zastrupitve strogo prepovedano. Vsi dohodi, kjer so plinske naprave, so zaprti in opremljeni z napisi »Pozor plin« in sicer z rdečimi črkami na rumenem polju.

Plinske gorilce v pražarni in rudarni čistita vedno dva delavca, ki morata imeti CO cedila kot sestavni del zaščitne opreme, vedno v pripravljenosti. Plinske drsnike je treba čistiti tako, da odklopimo plinski vod, nato prezračimo, manipuliramo z zasunki pa je dovoljeno le s CO cedili. Pri vseh delih opravlja varnostno spremstvo poklicni reševalec. Delavci na plinovodih morajo biti opremljeni z rešilnim pasom in vezani na vrh. Spremljevalec je na varnem kraju z dobrim razgledom, tako da v primeru potrebe lahko takoj priskoči na pomoč.

Delo na plinovodih, ki ne obratujejo, ne zahteva nič manjše pozornosti. Z delom v notranjosti plinovoda se sme začeti eno uro po zračenju in to samo, če so delavci opremljeni s CO cedili. Če spremljevalec opazi, da ni vse v redu in da se delavci sumljivo vedejo, jih mora s pomočjo vrvi potegniti iz plinskega čistilca oziroma plinovoda.

Plinske gorilce, zasunke in drsnike je treba čistiti vsaj enkrat mesečno. Delo mora biti organizirano in varno.

Vzroki izbruhov plina iz plinovodov

Izbruh plavžnega plina iz vodnih zapor plinovodov med obratovanjem plavža pripisujemo v glavnem trem vzrokom in sicer:

a) Neustrezna kapaciteta plinskih čistilcev za oba plavža, ker so bili zgrajeni za kapaciteto 30.000 kubičnih metrov plina na uro, medtem ko znaša sedanja obremenitev blizu 43.000 m³ plina na uro. Zaradi potrebe po maksimalnem izkoriščanju plavžnega plina, je bilo potrebno povečati pritisk plina od prejšnjih 250—300 mm VS na 450—500 milimetrov VS. Temu pritisku plina pa ne ustreza konstrukcija vodnih zapor, ki ne dovoljuje zadostne višine zaporne vode v primeru večjih sunkov pritiska plavžnega plina.

b) Slaba kvaliteta železnih rud, ki so preveč drobne, blatne in prašne za pravilen tehnološki proces v plavžih. Zaradi tega se v jašku tvorijo nasedline in sintrani konglomerat, ki onemogočajo enakomeren prehod plina skozi vložek in s tem njegovo pravilno tehnično in metalurško pripravo. Nasedline na stenah jaška povzročajo razen tega tvorjenje obokov v peči in zastoje pri posedanju vložka ali tako imenovano visenje peči. Če pride do odlučanja nasedlin, se zrušijo oboki in pri tem se pritisk plina naglo zviša tudi do 50% iznad nominalnega pritiska.

c) Neustrezna lokacija plinskih čistilcev plavža I. v zaprti stavbi, kar velja delno tudi za plinske čistilce plavža II. Pred gradnjo plinskih čistilcev ni bilo tozadevnih predpisov, kakršne predvideva

sedanji pravilnik o tehničnih in varnostnih ukrepih v črni metalurgiji (Uradni list FLRJ, št. 7/55), ki v točki 19. določa, da odprte vodne zapore v plinovodih ne smejo biti v zaprtih prostorih.

Sistem plinskih čistilcev na plavžu I ima 8 odprtih vodnih zapor in tri zaprte vodne zapore z naslednjo ugrezno globino:

pri izpiralnem čistilcu 1 odprto vodno zaporo 610 mm; pri mrežastih hladilcih 3 odprte vodne zapore 810 mm; pri mokrih elektrofiltrih 3 odprte vodne zapore 740 mm in 3 zaprte vodne zapore 740 mm; pri odvodu kondenzne vode 1 odprto vodno zaporo 680 mm.

Sistem plinskih čistilcev za plavž II obsega 10 odprtih vodnih zapor, od tega:

pri izpiralnem čistilcu na prostem 1 odprto vodno zaporo 740 mm; pri mrežastih hladilcih 3 odprte vodne zapore 810 mm; pri mokrih elektrofiltrih 6 odprtih vodnih zapor 925 mm.

Kakor vidimo so ugrezne globine pri čistilcih plavža II večje kot pri čistilcih plavža I, vendar tudi te ne ustrezajo.

Nominalni pritisk surovega plina na plavžu I se giblje v mejah od 400—450 mm VS, na plavžu II pa od 450—520 mm VS. Pritisk očiščenega plina je za okrog 110 mm manjši.

Po predpisih morajo biti vodne zapore urejene tako, da se plinske cevi potopijo najmanj trikrat globlje, kot pa je globina, ki ustreza maksimalnemu obratovalnemu pritisku.

Iz zgoraj navedenih podatkov se vidi, da imajo vodne zapore za 100 % premajhne grezilne globine ter ne morejo nuditi nobenega jamstva proti izbruhu plina v primeru naglega zvišanja pritiska.

Iz registriranih trakov količinske porabe plina za oba plavža je bilo izračunano, da znaša na plavžu I največji pritisk plina ob rušenju v peči okrog 800 mm VS. Kritičnega dne, ko se je pripetila nezgoda, je znašala konica pritiska 720 mm VS. Na plavžu II znaša maksimalna konica pritiska plina 750 mm VS. Zaradi premajhnih grezilnih globin pri vodnih zaporah prihaja pri nadnormalnih pritiskih do velikega izmetavanja zaporne vode. Zaradi tega se gladina vode zniža pod gladino, ki ustreza normalnemu obratovanju, oziroma obratovalnemu pritisku in posledica tega je izbruh plina.

Posebno nevarno je stanje pri izpiralnem čistilcu plavža I, ki ima samo 610 mm ugrezne globine. Pri vodni zapor kondenznega voda je tudi mogoč izbruh plina zaradi nagle izpraznitve vodnega korita. Pri ostalih vodnih zaporah, ki imajo večje ugrezne globine, pride do izbruha plina le izjemoma, kar tudi potrjujejo izjave paznikov plina.

Pri vseh vodnih zaporah so urejeni stalni dotoki vode zaradi potrebne napolnitve korit v primeru izpluskavanja vode. Da bi napolnili korita

v primeru izbruha plina, je potrebno pri izpiralnih čistilcih okrog 5 minut, pri mrežastih hladilcih 3—4 minute, pri mokrih elektrofiltrih 2—3 minute in pri kondenznem vodu 10 minut. Pred polnjenjem korit z vodo izpuščajo plin pri svečah na plavžih in ciklonih, tako da se zniža njegov pritisk na minimum in s tem takoj prepreči bruhanje plina iz vodnih zapor.

Plin s plavža I ogroža vse delavce zaposlene v čistilnici, aglomeraciji in rudarni, po številu 20 na izmeno. Najbolj so ogroženi 3 delavci v spodnjem delu aglomeracije, manj ogroženi so 3 delavci pri pražilnem traku v zgornjem delu aglomeracije in 12 delavcev v rudarni, sosednji dvorani čistilnice plina, ki pa ni ločena po vsej višini s steno. Ogroženi so tudi delavci in nameščenci v obeh severnih prizidkih martinarne, kjer so skladišča, pisarne, delavnice in garderobe. Posebna nevarnost grozi v pritličnih prostorih ob brezvetrnih dneh.

V čistilnici plina za plavž II sta zaposlena na izmeni le dva paznika plina, ki navadno bivata v merilnem prostoru zraven strojnice. Ta prostor je ogrožen, ker so v neposredni bližini vodne zapore mrežastih hladilcev.

Varnostni ukrepi

Lokacija plinskih čistilcev je glede na zaposlene delavce neustrezna, kajti ob vsakem najmanjšem nerednem hodu plavža ogroža plin rudarno, aglomeracijo, plinske generatorje in delno tudi martinarno.

Za preprečevanje zastrupitev s plavžnim plinom pri plinskih čistilcih, so potrebne brezhibne registrirne naprave za merjenje pritiska surovega in očiščenega plina ter zračne signalne piščalke. Avtomatične hupe se niso obnesle zaradi naglih sprememb pritiska plina. Najprikladnejše so ročne hupe, ki so nameščene v strojnici elektročistilcev, v prostoru pod aglomeracijo, ob pražilnem traku in v rudarni. Ročne hupe morajo biti vzdrževane in smerjene tako, da jih zanesljivo slišijo vsi zaposleni delavci. V primeru izbruha plavžnega plina morajo biti prosti dohodi do zasilnega izhoda. Na vsaki dnini bi morala biti organizirana varnostna služba, ki bi s pomočjo Drägerjevega aparata, oziroma MSA indikatorja, kontrolirala ozračje na delovnih mestih.

Izbira delavcev pri delih na plinovodih in čistilcih plina

Delavci, ki vzdržujejo plinske naprave in prav tako njihovi spremljevalci, morajo biti telesno krepki in mentalno zdravi, to je selekcionirani. Imeti morajo dobro zobovje. Kdor nima vseh zob, je izpostavljen nevarnosti zastrupitve s CO — naše dihalne cevi se končujejo z ustniki iz mehke gume, ki jih je treba med delom stiskati z zobmi.

V nobenem primeru ne morejo opravljati tega dela diabetiki, kardiotopi, arteriosklerotiki, anemi-

ki, alkoholiki, epileptiki, psihopati in osebe s povečanim BM. Prav tako niso primerne osebe, ki so bile že kdaj zastrupljene s CO ter strastni kadilci.

Popis dela, ki ga opravljajo delavci, ki so najbolj izpostavljeni CO v obratu plavž.

Delovno mesto — I. talilec

Glavna naloga je posluževanje plavža za predelavo Fe rud v surovo železo. Pri tem opravlja I. talilec naslednje delo: Zapira in odpira plavž v odrejenem času. Izpušča tekoč grodelj v ponovco ali livno polje. Opazuje delo peči skozi opazovalna okenca na šobah in obvešča glavnega delovodjo o morebitnih spremembah. Ob preobodu jemlje vzorce grodlja in žlindre in dreza z jeklenim drogrom v prebodno odprtino, ki jo koks večkrat zapre. Z enim izmed talilcev polni mašilni stroj. Nadzira višino nasipa za odvajanje žlindre od grodlja. Skrbi za dobro prebodno odprtino in sedež za mašilni stroj. Skupno z ostalimi talilci po preobodu očisti in pripravi odtočni žleb za naslednji prebod. Skrbi za potrebno orodje pri peči, po potrebi čisti in menja zračne šobe. V primeru, da so šobe zalite, jih prežiga s kisikom (nevarnost, da se šoba prežge). Pri prisilnem posedanju skupaj z ostalimi talilci odpira in zapira zračne zasunke. Skrbi za zadostne količine mašilne mase pri peči in obvešča delovodjo o kvaliteti mase. Čisti žleb od prebodne odprtine do sifona. Skupaj z ostalo posado obnavlja odtočne kanale. Stalno mora biti pri peči (8 ur), pri umivanju se menja z vodnim instalaterjem pri peči. Grodelj in žlindro izpušča 3-krat (v 8 urah), predžlindro 3-krat (v 8 urah). Skupna proizvodnja 55—70 ton grodlja (v 8 urah).

Delo opravlja delno s stroji, delno z orodjem za plavže in to na odprtem prostoru z zelo močno menjajočimi se temperaturnimi razlikami. Izpostavljen je močnemu prepihu, plavžnemu plinu, svinčnim param, ropotu in alkalijam. Delo opravlja stoje, posebno pa je težko ob izpustu železa in žlindre ter v času surovih hodov in motenj. Občasno dviga zelo težka bremena. Obstaja velika nevarnost opeklin in poškodb oči. Življenjsko nevarno je ob predoru grodlja skozi plašč peči, ob eksploziji plinov in pri globokem rušenju zasipa v peči. Za uspešno opravljanje dela je potrebna močna telesna konstrukcija, okretnost in iznajdljivost zaradi mogočih nenadnih predorov železa.

Delovno mesto — II. talilec

Glavna naloga je posluževanje plavža za predelavo rud v surovo železo. Pri tem opravlja II. talilec naslednja dela: Urejuje odtočne kanale in sifon ter skrbi za pravočasno in zadostno osušitev le-teh. Skrbi, da je nasip za odvajanje žlindre od železa na pravilni višini in dobro osušen. Urejuje odvodni kanal za grodelj od sifona do ponovce, oziroma do livnega polja in ga po potrebi z ostalimi talilci obnavlja. Prebija odprtino pod sifonom

in izpušča železo iz sifona in kanala. Po temeljitnem očiščenju odprtine le-to pripravi in osuši za naslednji prebod. Po preobodu očisti odtočni kanal od peči do sifona. Skupaj s I. talilcem menja in čisti prisilnem posedanju peči skupaj z ostalimi talil'ks zračne šobe. Zamenjuje I. talilca in mora biti na tem delovnem mestu popolnoma samostojen. Pri prisilnem posedanju peči skupaj z ostalimi talilci odpira in zapira zračne zasunke peči. Z ostalimi talilci enkrat tedensko očisti zgornja dva podesta peči in prostor pod pečjo. Naklada maso za peč. Delo opravlja delno s stroji in delno z orodjem za plavž. Po vsakem preobodu izpiha s stisnjenim zrakom prostor okoli peči (prednja stran peči). Dela tekač za livno polje. Pripravlja material za tekače in pregrade za žlindro. Razklada suho glino. Preobrača ladje, naložene z livarskim peskom. Kadar spustijo železo na livno polje pomaga pri zapenjanju grodlja in pri beljenju livnega polja. Pri prebijanju prebodne luknje izmenoma z ostalo posado tolče z macolo na drog za prebijanje. Delo opravlja na odprtem prostoru z zelo močno menjajočimi se temperaturnimi razlikami. Izpostavljen je močnemu prepihu, plavžnemu plinu, prahu, svinčnim param, ropotu in alkalijam. Delo opravlja stoje, posebno pa je težko v času preboda grodlja ali žlindre ter v času surovih hodov in motenj. Časovno dviga zelo težka bremena. Obstaja velika nevarnost opeklin in poškodb oči. Življenjsko nevarno je ob predoru grodlja skozi plašč peči, ob eksploziji plinov in pri globokem rušenju zasipa v peči. Za uspešno opravljanje dela je potrebna močna telesna konstrukcija, okretnost in iznajdljivost zaradi mogočih nenadnih predorov železa.

Delovno mesto — III. talilec

Glavna naloga je posluževanje plavža za predelavo železnih rud v surovo železo. Pri tem opravlja III. talilec naslednja dela: Periodično izpušča med prebodi grodlja, 2—3-krat na osem ur, žlindro iz peči in zapira izpust za žlindro. Vzdržuje kanale in žlebove za odtok žlindre v skrinje ali granulacijsko jamo, skupaj z II. delavcem na livnem polju. Vzdržuje kanale za grodelj od glavnega žleba na grede livnega polja. Skupaj s I. delavcem na livnem polju naliže gredice s tekočim grodljem, ga ohlaja z vodo in zapenja s kljuko žerjava ter dviga gredice. Z ostalimi talilci očisti po preobodu kanal. Očisti in menja šobe. Ko teče grodelj v ponovco dodaja po potrebi kalcinirano sodo. Pomaga I. delavcu na livnem polju pri urejanju le-tega. Naklada mašilno maso. Skupno z ostalimi talilci enkrat tedensko čisti zgornja dva podesta peči in prostor pod pečjo. Delo opravlja delno s stroji, delno z orodjem za plavž. Popravlja prebodno luknjo za žlindro in odtočni kanal z mašilno maso. Preseje odpadno žlindro ter jo naklada v skrinje. Skupaj z vodovodnim instalaterjem pripravlja prebodne drogeve za žlindro. Čisti prostor med kanali za

grodelj in žlindro ter prostor za kanalom odtoka žlindre. Pri prebijanju prebodne luknje izmenoma z ostalo posado peči tolče z macolo na drog za prebijanje.

Delo opravlja na odprtem prostoru z zelo menjajočimi se temperaturnimi razlikami. Izpostavljen je močnemu prepihu, plavžnemu prahu, svinčnim param, alkalijam in ropotu. Delo opravlja stoje, posebno pa je težko ob izpuščanju železa in žlindre ter v času surovih hodov in motenj peči. Občasno dviga zelo težka bremena. Obstoja nevarnost opeklin in poškodbe oči. Življenjsko nevarno je ob predoru grodlja skozi plašč peči, ob eksploziji plinov in pri globokem rušenju zasipa v peči. Za uspešno opravljanje dela je potrebna močna telesna konstrukcija, okretnost in iznajdljivost zaradi mogočih nenadnih predorov železa.

Delovno mesto — čistilec plina

Glavna naloga je čiščenje plavžnega plina. Pri tem opravlja naslednja dela: Ob sprejemu izmene na delovnem mestu pregleda stanje čistilcev, višino temperature in napetost na usmerjevalcih. Na vsaki 2 uri izpušča prah in s težkim kladivom (5 kg) tolče na za to pripravljene nastavke na zbiralcu prahu. Vsak dan čisti kanale za odvod finega prahu. Na vsaki 2 uri izpira plošče in šibike finih elektro čistilcev. Pranje vsakega čistilca traja okrog 15 minut. Čisti in izpira dušilno banjo pod izparilnikom in odstranjuje blato iz banj in ga s samokolnico odvaža na za to določen prostor. Blato ob koncu tedna naklada na ladje. Čisti in izpira vse podeste okoli čistilcev plina. Po potrebi čisti in menja razpršilne dize v izparilniku in finem elektro čistilcu. Čisti vstopna kolena v tri grobe elektro filtre. Med dnino regulira temperaturo plina za izparilnikom in izstopno temperaturo očiščenega plina z zato določenimi ventili. Pri izbruhu vode in plina iz dušilnih kadi odpira dodatno vodo za zadušitev plina. Regulira napetost v elektro čistilcih. Med pranjem izklaplja tok za posamezne fine elektro čistilce in jih po pranju ponovno vklaplja. Kadar je sestav v glavnem čiščenju, mora čistiti blato iz zbiralcev, plošč in šibik čistilcev. To delo opravlja z masko. Delo opravlja stoje, hodeč v zaprtem prostoru in je izpostavljen temperaturnim razlikam, plavžnemu prahu in ogljikovemu monoksidu. 3—4 ure dela z masko proti CO plinu in prahu iz aglomeracije. Hodi po stopnicah, približno 14 m visoko, v obe smeri vsaki dve uri. Dvakrat na izmeno jemlje prah iz prašne vreče.

Ekološke meritve in določevanje karboksihemoglobina

Tehnična zaščita pri delavcih, ki so v stalni nevarnosti, da se zastrupijo s CO, mora temeljiti na stalnih ekoloških meritvah in periodičnih zdravniških pregledih. Zdravnik mora biti seznanjen z delovnimi pogoji, delovnim mestom in količino CO v ozračju ter krvi. Na osnovi opazovanj in zbira-

nja podatkov ter v sodelovanju s tehničnim kadrom lahko zdravnik medicine dela podvzame vse mere za varno in zdravju neškodljivo delo. V primeru zastrupitev pa mora ukrepati hitro po naj-sodobnejših principih medicinske znanosti.

Za določevanje CO na delovnih mestih v obratu plavž uporabljamo Drägerjeve reagenčne cevke predvsem tedaj, kadar nastopajo kakršnekoli okvare na napravah. Meritve pa ni mogoče imeti za nekaj konstantnega, ker se pogoji stalno menjajo, s tem pa tudi atmosfera na delovnem mestu.

Drägerjeva reagenčna cevka, ki je napolnjena z impregniranim, granuliranim materialom, reagira v prisotnosti CO. Po razsežnosti zeleno obarvane vsebine odčitamo odstotek CO ali pa izrazimo v ppm. Poleg reagenčne cevčice moramo imeti še ročno Dräger črpalko. Pri uporabi ročne črpalke, ki vsrka 100 ml plina, moramo upoštevati število vlekov. Pri manjši koncentraciji vsrkavamo CO 10-krat, pri visoki koncentraciji pa samo enkrat. Pri 10-kratnem vleku zraka skozi cevčico je rezultat 10-krat manjši, česar ne smemo pozabiti; glej tabelo:

Skala za izračun koncentracije CO

1 × vlek		10 × vlek	
%	ppm	%	ppm
0	0	0	0
0,01	100	0,001	10
0,05	500	0,005	50
0,1	1000	0,01	100
0,2	2000	0,02	200
0,3	3000	0,03	300

Po uporabi reagenčne cevčice na obeh koncih zalijemo s pečatnim voskom in nam služi kot dokaz. Če pa ni prišlo do kromometrične reakcije, cevčico lahko ponovno uporabimo.

Pri normalnih pogojih v rudarni in aglomeraciji ne preseže koncentracija CO 100 ppm. Če merimo koncentracije CO pri plavžu ob izpustu pa dobimo vedno druge rezultate, od 500 ppm do preko 3000 ppm, tako da lahko le grobo ocenjujemo. Znatno boljše rezultate dobimo z M. S. A. indikatorjem, s katerim lahko dokažemo znatno večje koncentracije kot z Dräger cevčicami. Varnostni tehniki pa ga neradi uporabljajo, ker so z njim manj okretni.

Pri meritvah CO moramo upoštevati pravilo, ki velja pri vseh ekoloških meritvah, da merimo na treh mestih, to je na delovnem mestu, na izvoru in v delovnem prostoru v višini delavčeve glave.

Kot sem že omenil, se koncentracija CO v metalurških obratih stalno spreminja. Indikator za to so delavci sami, če upoštevamo, da na rešilni postaji obrata plavž izdajo mesečno od 400 do 1000 tablet proti glavobolu.

Ugotavljanje zastrupitev s CO samo na osnovi hromatometrije, je težko in nezanesljivo. Glede na stadij zastrupljenosti pride v poštev cela vrsta bolezni s podobno simptomatiko. Pri lahni zastrupitvi s CO je razmejitev proti infektom, želodčno-črevesnim in prekrvavitvenim motnjam najtežja. Še težja je pri srednjih in težkih zastrupitvah.

Za razliko proti drugim obolenjem je najbolje določevati karboksihemoglobin, kajti le to je najeksaktnější način. Pri določevanju HbCO pa morata sodelovati zdravnik in kemik, kar je večkrat nemogoče — medicinsko in tehnično neizvedljivo.

V Nemčiji se je dobro obnesla metoda po Sachs, kjer določujejo izdihani CO. Ta metoda je uporabljiva za nezdravnike, kot so n. pr. gasilci, varnostni tehniki, medicinske sestre in bolničarji.

Pri nas nameravamo v prihodnje uvesti cevčice Dräger, ki imajo oznako »Prüfröhrchen CO 5/b«. Iz literature je razvidno, da je vsebnost CO vedno v ravnotežju, med CO izdihanega zraka in CO, ve-

zanega na hemoglobin. Celotna procedura določevanja je podobna metodi »Alcotest«.

Metoda je zasnovana na principu reverzibilne reakcije med Hb in CO. Vsaki CO vrednosti alveolarnega zraka sledi HbCO vrednost.

Firma Dräger priporoča in pravi, da je poleg omenjene metode vseeno treba določevati koncentracijo CO v delovni atmosferi s cevčicami z oznako »Prüfröhrchen CO 10/a«.

Kvantitativno določevanje CO v krvi delavcev, zaposlenih v obratu plavž

1. Metoda določevanja CO v krvi

0,1 ml krvi hemoliziramo v 8,0 ml 0,1% -ne raztopine natrijevega karbonata. Raztopino izoliramo od zraka s parafinskim oljem. Očiščeno raztopino krvi takoj po odstranitvi olja fotometriamo pri Hg 546 nm in Hg 578 nm. S pomočjo kvocienta obeh meritev odčitamo rezultat iz meritvene krivulje. (Iz: Klinisch-chemische Untersuchungsmethoden mit dem Photometer »Eppendorf«).

2. Rezultati

delovno mesto	rojen	kadi	% Hb		E		HbCO	
			A	B	A	B	A	B
talilec	1920	ne	85	97	4,850.000	4,720.000	7,3	10,7
talilec	1929	ne	77	90	4,700.000	5,230.000	6,3	11,7
talilec	1914	ne	78	85	4,800.000	4,910.000	7,1	11,7
talilec	1929	da	78	90	4,700.000	4,800.000	6,3	12,2
talilec	1918	ne	61	77	4,780.000	4,700.000	3,4	7,3
čistilec plina	1936	da	78	85	4,910.000	4,200.000	8,0	10,0
čistilec plina	1937	da	78	76	4,920.000	4,500.000	6,5	9,5
čistilec plina	1940	da	78	78	5,000.000	4,630.000	6,2	8,2
čistilec plina	1946	da	73	85	4,800.000	4,850.000	8,4	11,6

A = pred nastopom dneve

B = po končani dnini

Pri ocenjevanju HbCO je treba upoštevati kadi, katerih kri že vsebuje okrog 6,5 % HbCO in nekadilce z okrog 1,5 % HbCO. Iz tabele je razvidno, da sta ob koncu dneve povečini povečana hemoglobin in karboksihemoglobin, kar govori za prisotnost CO na delovnem mestu.

Generatorski plin

V metalurgiji in ostalih industrijskih panogah imajo gorljivi plini prednost pred trdnim gorivom, ker se dajo laže mešati z zrakom in s tem popolnoma zgorijo. Prednosti plinskega goriva so:

1. Plinsko gorivo je mogoče predhodno predgreti v rekuperatorju ali regeneritorju. Z izgorevanjem predgretega plina dosežemo višje temperature v kurišču kot z izgorevanjem trdnega goriva.

2. Plinsko gorivo se laže in zato temeljiteje premeša z zrakom, ki ga dovajamo v proces izgorevanja. Rezultat je popolnejše zgorevanje z manjšim presežkom zraka. Normalno znaša presežek zraka 1,5—2, pri trdnem gorivu pa 2,5—4.

3. Jakost plamena lahko pri plinskih gorivih po potrebi spreminjamo, pri trdnih gorivih pa je ta možnost izključena.

4. V mnogih metalurških napravah je možnost uporabe trdnega goriva sploh izključena, n. pr. v jeklarnah, valjarnah, žarilnih pečeh itd. V industriji, ki potrebuje visoke temperature morajo spremeniti trdno gorivo v plinasto s pomočjo termičnega procesa. Termični proces poteka v plinskih generatorjih, kjer se uplini koks, premog, šota ali les. Organska snov trdega goriva preide v goreče pline s pomočjo zraka in vodne pare. Namen uplinjanja trdnega goriva je, da se osnovna substanca — ogljik spremeni v ogljikov monoksid, ki potem zgoreva v industrijskih pečeh, pri čemer se ustvarja toplota.

5. V generatorjih uplinjamo običajno orehovec. Obstojajo pa tudi taki generatorji, ki uplinjajo premogov prah oziroma brikete. Naše generatorje kurimo z zasavskimi premogi (orehovci). Jeseniške generatorje kurimo s premogom iz zasavskih rudnikov, toda ne s trboveljskim, ker vsebuje pre-

več žvepla, ki neugodno vpliva na kvaliteto jekla. Žveplo iz plina preide v žlindro. Z absorpcijo žvepla se koncentracija žvepla v žlindri zviša in se pri isti bazičnosti žlindre možnost večjega razžvepljanja zmanjša. Škodljivost žvepla se pokaže najprej pri vlivanju blokov, ker kaže žveplo lastnost nepravilne porazdelitve v materialu. Zaradi neenakomernega porazdeljevanja žvepla v materialu lahko pride do škodljivih učinkov, ki se pokažejo pri nadaljnji obdelavi. Za javorniške generatorje vsebina žvepla v plinu ni tako važna, ker z generatorskim plinom ogrevajo le peči, kjer žveplo iz plina le v manjši meri reagira z vloženim materialom — vložkom.

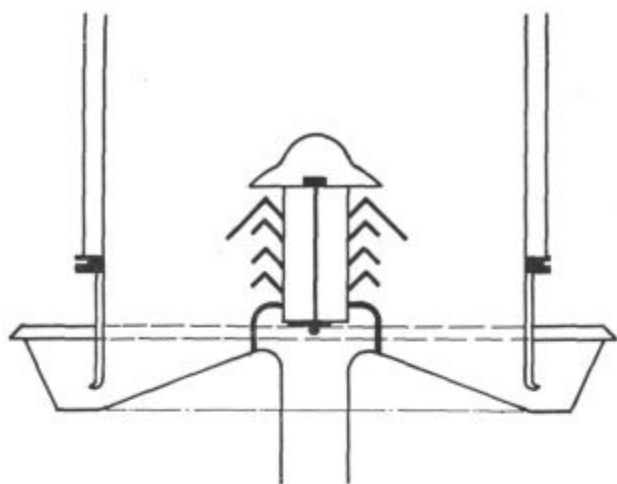
Pri uplinjanju premoga pa je važna količina in sestava negorljivega dela, to je pepela v premogu. Naši premogi imajo 10—18 % pepela. Za uplinjanje je najugodnejši laški premog z 11,5 % pepela in slabši trboveljski s 17,9 % pepela in 2,25 % žvepla. Pepel z nizkim tališčem močno žlindra, kar je neugodno pri samem procesu uplinjanja. Odstranjevanje žlindre je možno delno s paro, navadno pa je potrebno intenzivno fizično delo. To lastnost imajo le taki premogi, ki vsebujejo sulfide, oziroma alkalične silikate.

Fizikalno-kemični procesi v plinskem generatorju

Splošno! Za pridobivanje svetilnega plina so začeli v Evropi uplinjati premog v plinarnah. Vodna para, ki je neobhodno potrebna, je prišla pri destilaciji premoga v poštvet leta 1816, zaradi povečanja proizvodnje plina. Prve generatorje za proizvodnjo vodnega plina so izdelali leta 1852. Težnja po čim večjem izplenu plinov iz trdnih goriv je imela za posledico, da so začeli graditi različne vrste generatorjev.

Generator je priprava za uplinjanje trdnega goriva. V notranjosti je obložen z ognjevzdržnim materialom, obdan pa z železnim plaščem. Najvažnejši del generatorja je dobro konstruirana rešetka, od katere je odvisno racionalno pridobivanje plina. Rešetka mora zagotoviti enakomeren dotok mešanice zraka in pare po vsem preseku generatorja. Mešanica nam neposredno ob rešetki hladi pepel. Para že v bližini rešetke razpade na sestavna elementa O_2 in H_2 , suh zrak sam prodira naprej ter povzroča intenzivnejše zgorevanje.

Rešetka mehansko sama ne more razkrajati kosov žlindre, ki se delno drobijo med grezilnim obročem in skledo, vendar ne vedno, ker je med obročem in skledo le 30 cm. Drobljenje je odvisno od velikosti žlindrastih kep. Prav tako kot rešetka je važna priprava za odstranjevanje pepela. Pepel odstranjujemo iz generatorja s pomočjo lopate, ki je montirana na plašču generatorja in izsipnega lijaka. Leži poševno do dna sklede in po njej

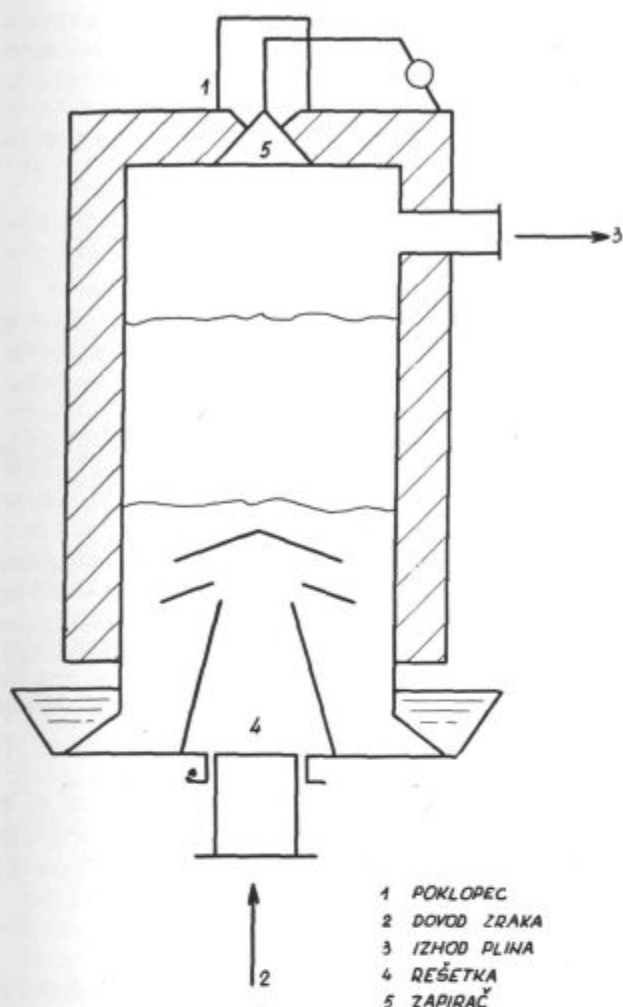


Rešetka plinskega generatorja

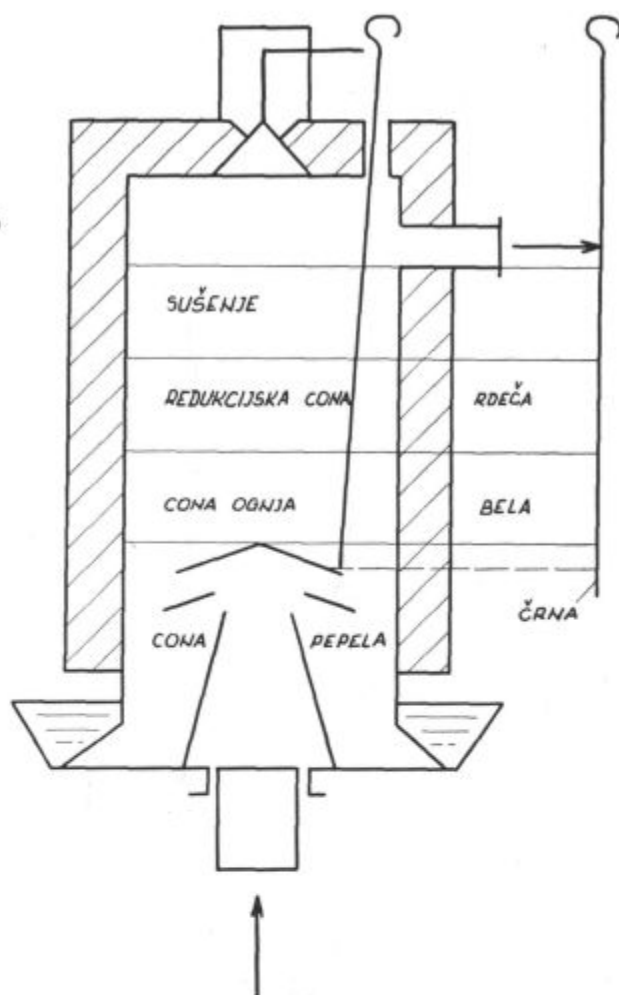
se zaradi vrtenja sklede dvigajo ostanki izgorovanja. Poleg obeh omenjenih priprav je še tako imenovan cilindar. Da bi dosegli višji vsipni stebel je zaželeno, da je cilindar manjši. Od cilindra oziroma vsipnega stebra je odvisno splošno obratovanje generatorja. Nas zanima predvsem delo in kemizem plinskega generatorja, zato to stalno kontrolirata kemični laboratorij in oddelek za toplotno gospodarstvo. Plinski generator kontroliramo s pomočjo plinske analize in z ugotavljanjem gorljivega v pepelu. S pomočjo plinske analize je mogoče ugotoviti delovanje generatorja. Količina dobjenega CO_2 je merilo za proces zgorevanja. Če je v generatorskem plinu prisotnega precej CO_2 in če je plin vroč, je to znak, da je treba višino premoga povečati, oziroma, da je prehod zraka nepravilen. Pri plinski analizi je bilo ugotovljeno precej CO_2 , plin pa je hladen. To pomeni, da je pare več kot je potrebno ali pa da je bil premog preveč moker. Majhna količina CO_2 v precej toplem plinu pomeni, da je vodne pare premalo.

Vsak analitik mora prav tako vedeti skozi katere cone mora premog, da nastane generatorski plin. V generatorju gre premog skozi naslednje faze: sušenje, destilacijo, zgorevanje in razplinjenje. Temperatura v vseh conah ni enaka, kar se prepričamo z jekleno palico, če jo vtaknemo skozi vse cone od vrha generatorja do rešetke. Tako merjenje temperature večkrat opazimo pri izvedbi toplotne bilance generatorja. Če tako jekleno palico pustimo nekaj minut v generatorju in jo nato izvlečemo, bomo opazili, da je palica na različnih mestih različno vroča. Če pa damo več palic v generator in jih zaporedno izvlečemo, lahko ugotovimo višino ognja.

Pri konici, to je najnižja točka v generatorju, bo palica slabo segreta, ker je bila v dotiku s pepelom. Zgorevanje v tem delu je končano, zato je



Presek plinskega generatorja



Razporeditev plinskega generatorja na cone

temperatura nizka, poleg tega pa na tem mestu dovajamo mešanico zraka in vodne pare (40 do 60° C). Nekaj cm od konice je palica žareča, ker je bila izpostavljena najvišji temperaturi, kjer premog zgoreva. Nad žarečim delom pri palici je manj vroči del, ker v tej coni izhajajo plini iz cone zgorevanja. Zadnji del jeklene palice pa je vroč, pokrit s katranom, ker se je ta del nahajal v coni destilacije.

Metoda z jekleno palico nam da možnost pre-sojanja o različnih slojih, v katerih vladajo različne temperature, oziroma, kjer potekajo različni kemični procesi. Različne kemične procese je mogoče analizirati, če na samem generatorju od podnožja do vrha, v določenih razdaljah zvrtnemo luknje, skozi vtaknemo kvarčne cevi, ki služijo za odvzem plina.

Tak poizkus je izvedel Kaftanov, kar je razvidno iz tabele:

Odvzem vzorca na določeni vi- šini generatorja	sestav plina % (vol.)						temp. v °C
	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	
pod 250 mm	14,4	9,5	—	—	—	76,1	
250 mm	9,3	—	22,0	0,4	10,8	57,5	1100
500 mm	5,5	—	28,0	0,9	13,7	51,9	—
750 mm	3,0	—	32,7	1,2	17,9	45,2	925
1000 mm	5,0	—	28,7	5,0	21,8	38,5	—
1250 mm	6,0	—	28,3	4,8	20,7	40,2	810
1500 mm	5,3	—	28,0	4,1	19,0	43,6	—
v plinovodu	5,5	—	26,8	3,4	14,6	49,7	410

Če bi imeli idealne pogoje, da bi bilo gorivo čist ogljik, bi dobili v generatorju plin sledeče sestave:

34 % CO in 65 % N₂.

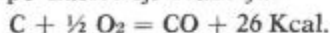
Za zgorevanje ogljika v generatorju v ogljikov monoksid je potrebno, da je sloj premoga precej visok. Tam, kjer vstopa zrak nastane najprej reakcija med ogljikom in kisikom.



oziroma



Pri popolnem zgorevanju odda 1 kg ogljika, ko oksidira v ogljikov dioksid 8130 Kcal/kg. Možno je tudi, da nastanejo manjše količine ogljikovega monoksida po naslednji reakciji:



Pri tej reakciji se sprosti znatno manj toplotne energije, to je 2450 Kcal/kg. To se zgodi v primeru, če je premog v žarečem stanju, kjer se izvrši disociacija CO_2 . Pri prehodu CO_2 skozi sloj premoga, kadar se porabi ves kisik, pri $1000^\circ C$ segret premog reducira CO_2 v CO po naslednji enačbi:



Pri tej reakciji se porabi 1710 Kcal na $m^3 CO_2$.

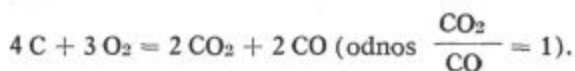
V tehniki je zaželeno, da se pri uplinjanju ustvarja čimmanj CO_2 in sicer do 5 %.

Na količino proizvedenega CO_2 vpliva temperatura plina, npr.:

Temp. $^\circ C$	CO_2	Volumenski % CO
450	97,8	2,2
650	60,2	39,8
700	41,3	58,7
750	24,1	75,9
800	12,4	87,6
850	5,9	94,1
900	2,9	97,1
950	1,2	98,8
1000	0,9	99,1

Navedeni procesi niso skladni s prakso, ker se nikdar več CO_2 ne spreminja v CO. Dokaz za to je generatorski plin. V generatorskem plinu so poleg ogljikovega monoksida še ogljikov dvokis, vodna para, ogljikovodiki, katran ter druge sestavine. V plinskem generatorju se vzpostavlja kemično ravnotežje: $2 CO \rightarrow CO_2 + C + 41,25 \text{ Kcal.}$

S povečanjem temperature v generatorju se tvori CO, obratno pa se tvori CO_2 , če je temperatura nižja. Mehanizem zgorevanja ogljika je preučeval L. Mayer in ugotovil: Dve molekuli kisika prodirata v globino kristalne rešetke grafita, kjer reagirata s prostimi valencami ogljika, pri čemer pride do razkroja, tretja molekula kisika iz okolice reagira z ogljikom. Pri tem nastane naslednja reakcija:



Vidimo torej, da 4 atomi ogljika reagirajo z absorbiranimi molekulama kisika, s tretjo molekulo iz plinskega prostora, izločeno iz kristalne mreže grafita in da pri tem nastaneta dve molekuli CO in dve molekuli CO_2 . Ta reakcija poteka pri temperaturi do $1200^\circ C$. Pri višjih temperaturah, to je $1600^\circ C$ poteka reakcija takole:

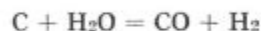


V temperaturnem intervalu med 1200 — $1600^\circ C$ je odnos med CO in CO_2 tak, da ogljik v tem temperaturnem intervalu menja svojstvo svoje rešetke; nastane grafitizacija.

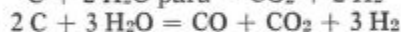
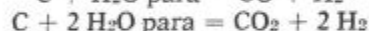
Poleg reakcije med ogljikom in kisikom, je reakcija med ogljikom in vodno paro, npr.:



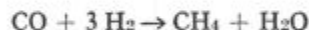
Dovajanje vodne pare vpliva ugodno na proces vplivanja samo do določene meje, to je 0,4—0,5 kg pare na 1 kg ogljika v premogu. Večja količina pare ima za posledico, da se zniža temperatura zgorevanja. Pri manjši količini vodne pare, ki reagira z ogljikom, nastane namesto CO_2 CO po naslednji enačbi:



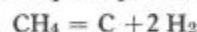
Pri vzajemnem delovanju vodne pare z žarečim premogom se ustvarja ravnotežje med CO_2 in CO.



Med ogljikovim monoksidom in tremi molekulami vodika pride tudi do procesa, kjer se ustvarja metan.



Pri določenih temperaturnih pogojih pa je možno, da metan razpade po naslednji enačbi:



Za preučevanje toplotnega efekta so važne osnovne reakcije, ki potekajo v generatorju. Te reakcije so razvidne iz naslednje tabele:

Reakcija	Toplotni efekt reakcij — v Kcal.
$C + O_2 = CO_2$	+ 94.300
$2 C + O_2 = 2 CO$	+ 52.300
$C + H_2O = CO + H_2$	— 31.700
$C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2$	— 21.400
$C + CO_2 = 2 CO$	— 42.000
$2 CO + O_2 = 2 CO_2$	+ 136.300
$2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$	+ 115.700
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	+ 10.300
$CH_4 \rightarrow C + 2 H_2$	— 17.000
$CO + 3 H_2 = CH_4 + H_2O$	+ 48.700

Potek do sedaj znanih reakcij v plinskem generatorju, je odvisen od več faktorjev, od katerih

so najvažnejši velikost asortimenta, poroznost, reaktivnost goriva ter temperatura, količina pare in zraka.

Odvzem generatorskega plina

Za odvzem generatorskega plina uporabljamo nivojne steklenice, plinske pipete ali posode iz umetnih mas.

Posode za odvzem plina morajo biti čiste in napolnjene z zaporno tekočino. Najboljša zaporna tekočina bi bilo živo srebro, ker absorbira neverjetno majhne količine posameznih plinov, ki se nahajajo v obliki mešanice v generatorskem plinu. Živo srebro pa le redko pride v poštev pri plinskih analizah zaradi visoke cene, strupenosti in izredne teže. Namesto živega srebra uporabljamo vodo, v kateri so raztopljene soli. Običajno uporabljamo raztopine, ki so sestavljene na naslednji način:

NaCl raztopina CaCl_2 raztopina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ raztopina
27 delov NaCl 35 delov CaCl_2 25 delov $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

1 del Na_2SO_4 65 delov vode 75 delov vode
72 delov vode

Vse tri raztopine se uporabljajo za jemanje ne le generatorskega plina, temveč tudi ostalih. Če plin vsebuje mnogo CO_2 ima prednost $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zaporna tekočina, ki pa je neuporabna, če je v plinu mnogo SO_2 ali SO_3 , ker se razkrajata. V nobenem primeru ne smemo uporabljati vode, ker dobimo prenizke rezultate zaradi absorpcije plinov. V našem tehnološkem laboratoriju ŽJ uporabljamo NaCl raztopino, ker je tudi najcenejša.

Da se izognemo napakam zaradi absorpcije, mora biti tudi v Orsat aparatu NaCl raztopina.

Znatna napaka lahko nastane, če se menja temperatura plina. Pri izsesavanju plina iz birete ne delamo to z večjim pritiskom, ker pri povečanem pritisku lahko zaporna tekočina absorbira nekaj plinov, ki jih pri zmanjšanem pritisku spet odda. Ker tehnična analiza ne traja dolgo, smatramo, da tlak in temperatura bistveno ne vplivata na vsebnost plinov.

Tehnično analizo generatorskega plina izvedemo s pomočjo Orsat aparata, rezultate pa izračunamo po isti metodi, kot sem že omenil pri analizi plavžnega plina. Razlika je le v tem, da damo v eksplozivno bučko 40 ccm generatorskega plina in 65 ccm zraka.

Popis dela kurjača pri plinskih generatorjih

Posluhuje 4 plinske generatorje in ima v 8 urah za vsak generator približno 27 vsipov. Teža 1 vsipa znaša okrog 470 kg. Regulira skleda na svojih 4 generatorjih. Skrbi za pravilno kurjenje, to je pravočasno vsipanje premoga in pravilno izgorevanje

premoga in normalno višino ognja v njegovih 4 generatorjih. Regulira hladilno vodo in 2 vlažilca vode, temperaturo in mešanico zraka. V primeru slabe kvalitete in asortimenta premoga mora pomagati pri kurjenju z drezalnimi drogovi in razbijati žlindro. Meriti mora višino ognja v generatorju in to v vsakem generatorju posebej najmanj enkrat na dnino. Če je kurjenje nenormalno, mora lego ognja opazovati in tudi večkrat meriti, kar vpliva tudi na pravilno izgorevanje oziroma uplinjanje premoga. Po ugotovitvah meritev regulira brzino skled, temperaturo in pravilno mešanico premoga z ozirom na kvaliteto le-tega. Odgovoren je za kvaliteto in zadostno količino plina. V primeru prekinitve električnega toka preklopi podpih mešanice pravočasno na injektor in regulira pritisk za vse 4 generatorje enako. Pri na novo zakurjenem generatorju po remontu mora pripraviti pepel in ga zravnati v generator okoli rešetke, kakor tudi drva in zakuriti generator.

Temu mora posvetiti zelo veliko pozornost. Čistiti mora pepel izpod rešetke. V zimskih mesecih, ko premog zmrzne, ga mora iz silosov izkopati. Skrbeti mora za čistočo svojih 4 generatorjev in vsako napako ali okvaro na instrumentih takoj javiti predpostavljenu.

Delo je industrijskega značaja, je fizično težko in delno umsko. V glavnem opravlja delo stoje, le v izrednih primerih, pri kontroli gibljive rešetke pod ognjem, v različnih legah telesa. Delo opravlja v neenakomernem tempu in ga opravlja sam. V primeru neenakomernega izgorevanja pa mu pomaga kurjač ostalih generatorjev.

Določitev karboksihemoglobina pri kurjačih in pepelarjih plinskih generatorjev

Nekateri delavci so delali pri plinskih generatorjih nepretrgoma 10–40 let. Subjektivne težave so bile pri nekaterih glavobol, ki so si ga delavci razlagali zaradi generatorskega plina, ki smrdi. Večinoma so bili kadilci in alkoholiki. Uživanje alkohola so smatrali za potrebno, tako kot žvečenje tobaka v lužilnicah v predelovalnih obratih.

Danes večkrat slišimo pri mlajših delavcih, da imajo poleg glavobola težave z vidom in da jih včasih zbada pri srcu.

Ker so analize zraka, vdihanega ob polnjenju generatorjev s premogom, pokazale od 0,5–2 % CO , smo jim odvzeli kri za pregled na HbCO in to na začetku, na sredi in na koncu dnine. Kri smo analizirali po isti metodi, kot je opisano pri delavcih, zaposlenih v obratu plavž.

Dopoldanska in nočna dnina sta imeli deževno vreme, medtem ko je imela dopoldanska delne razjasnitve. To omenjam zato, ker že sami delavci vedo, da je zanje delo najslabše ob slabem vremenu. Pravijo, da se plin kar vali okrog njih.

Rezultati

naziv delovnega mesta	rojen	kadi	% Hb	E	HbCO		
					a	b	c
dopoldanska dnina							
kurjač	1919	da	89	5,410.000	12,2	22,2	28,4
kurjač	1923	da	91	5,200.000	11,1	28,0	27,5
kurjač	1938	da	92	5,120.000	18,3	35,7	34,4
pepelar	1940	ne	81	4,980.000	7,7	7,3	5,9
preddelavec	1924	da	87	5,010.000	8,2	13,2	10,4
popoldanska dnina							
kurjač	1911	da	81	5,150.000	9,2	20,8	22,2
kurjač	1930	da	90	5,100.000	11,0	13,5	11,5
kurjač	1933	da	97	4,560.000	14,0	15,4	19,0
pepelar	1912	da	85	5,000.000	13,6	10,7	12,9
nočna dnina							
kurjač	1915	da	85	4,900.000	11,2	15,8	18,2
kurjač	1923	da	90	5,130.000	11,8	23,5	28,5
kurjač	1919	ne	88	5,010.000	13,0	14,6	15,8
pepelar	1911	ne	83	4,820.000	7,5	5,7	5,5

Pri pregledovanju rezultatov ugotavljamo znatno prekoračenje karboksihemoglobina, kar v primeru z maksimalno dovoljeno koncentracijo CO na delovnem mestu ne odговarja.

Visoka koncentracija HbCO je skladna s tehničnimi in ekološkimi meritvami. Opazna sta znatno visok hemoglobin in eritrociti, kar potrjuje prisotnost CO v ozračju. Razmeroma visok hemoglobin in eritrocitoza bi lahko zdravnika pri ambulantnem pregledu delavcev, izpostavljenih CO, brez delovne anamneze speljala na nepravo pot.

Iz razmeroma majhnega števila vzorcev lahko trdimo, da so delavci izpostavljeni CO. Ne glede na prejšnja mišljenja o delu in generatorjih bodo prej ko slej nujno potrebna znatna preventivna dopolnila. Končne ekološko-medicinske raziskave bodo prisilile tehnologe, da bodo razmišljali o tem, kako bi delavci vdihovali čim manj generatorskega plina, ne oziraje se na stare tradicije in mišljenja.

Za kontrolo smo primerjali rezultate odvzete krvi pri 132 delavcih, ki niso v nobeni zvezi s CO atmosfero. Pri nekadilcih so znašali rezultati do 1,5 % HbCO, pri kadilcih pa ne več od 6 % HbCO.

Zaključna beseda

Tako kot se borimo proti obratnim nezgodam, bomo morali v prihodnje posvetiti več pozornosti izpostavljenosti delavcev CO. To se pravi, lotiti se bomo morali dela od začetka in v celoti, tako da

bomo odpravili tehnične napake v podjetju, delavcem pa nudili zdravo in varno okolje. Le tako bomo znižali število akutnih in »kroničnih« zastrupitev v vseh tistih obratih, kjer so delavci v direktni in indirektni nevarnosti.

Res je delavec v našem podjetju poučen o postopkih, nevarnostih in zaščiti pri delu, premalo pa je kontroliran po ekološko-medicinski plati. Za plavžarje bi mislili, da so normalno najbolj v nevarnosti, pričakovali bi tudi največjo koncentracijo HbCO, pokazalo pa se je drugače. Največjo koncentracijo HbCO imajo kurjači plinskih generatorjev. Analize in izkušnje so pokazale, da so delavci obrata plavž v nevarnosti glede zastrupitve s CO samo v danem — nepričakovanem primeru, drugače pa ne.

Ozračje, v katerem dela večina delavcev je v dopustnih mejah, razen I. in II. talilcev ter delavcev pri plinskih čistilcih. V danih primerih, kadar bi prišlo do izbruha plavžnega plina, bi moral delavec ob zvočnem signalu uporabiti »samoreševalec« in zapustiti delovno mesto. Priporočljive bi bile tudi večkratne dnevne meritve CO v ozračju, predvsem pa dobro organizirana prva pomoč z uporabo detoksikacijske komore.

Tako pri plinskih generatorjih kot na plavžu, bi moralo biti v prostoru montiranih več neprestano delujočih CO Dräger merilcev, s katerimi ima tvrdka Dräger že 30-letne izkušnje. Vsekakor bi bila nabava omenjenih aparatov cenejša kot življenja delavcev in njihovo zdravje.

Zaradi visokega odstotka HbCO v krvi delavcev pri plinskih generatorjih bodo morali tehnologi in HTV služba ŽJ delovna mesta urediti tako, kot zahtevajo zdravstveni predpisi. Nujno je treba pri plinskih generatorjih napraviti odsesalne naprave za izhajajoči generatorski plin ob polnjenju.

Misliti bomo morali na prihodnost in se učiti na napakah. Če so napake že odkrite in spoznane, ne bo težko storiti vseh potrebnih ukrepov za boljše pogoje na delovnih mestih.

V cilju zdravstvene službe pri Železarni Jesenice vključujemo plinske generatorje k obratom, v katerih je delo z medicinskega vidika nezdravo. Problem, ki je nakazan, terja takojšnje uspešno reševanje.

Ko že obravnavamo povečane količine HbCO v krvi, se spomnimo, da vsebuje generatorski plin v Nm³ preko 100 g fino razpršenega katrana in okrog 8–10 g/Nm³ žvepla, v obliki SO₂ in H₂S, kar tudi ne smemo zanemariti.

Literatura:

1. Arhiv Železarne Jesenice

2. Varnostni priročnik za delo pri plinskih napravah ŽJ

3. Kunin: Tehnohimičeskij kontrol gazovoga proizvodstva

4. Ivančević: Farmakologija i temelji farmakografije

5. Riesenfeld: Lehrbuch der anorganische Chemie

6. Rjazancev: Tehnična priloga Železarne Jesenice

7. Rjazancev: Kaj naj znata kemik in tehnik

8. Zupančič: Patofiziologija — krvi

9. Črv: Plinski generatorji

Kri je pregledal ZAVOD ZA ZDRAVSTVENO VARSTVO KRANJ — higiensko-kemijski laboratorij

Pline je tehnično analiziral TEHNOLOŠKI LABORATORIJ ŽJ.

OPOMBA: Bralec naj upošteva nekatere tehnične spremembe, ki so nastale do natisnjenja tega sestavka.

Spremembe v tehnologiji proizvodnje jekla in analitska kemija

Tehnološki napredek v proizvodnji jekla v zadnjih 10 letih je znatno vplival tudi na sam način kemične analize jekel. Lahko bi rekli, da se te tehnološke spremembe pojavljajo vsak dan v vse večjem obsegu in postavljajo pred kemika — analitika vedno več novih zahtev. Da bi res lahko sledil vedno hitrejšemu načinu proizvodnje jekla v sedanosti in prihodnosti in da bi zadovoljil vedno strožje zahteve uporabnikov glede sestave jekla, mora kemik — analitik vedno bolj uporabljati ne le svojo domiselnost in spretnost, temveč spoznavati tudi tehnični napredek na področju analitske kemije. Edino na ta način bo lahko izdelal odgovarjajoče postopke — od vzorčenja pa vse do končne analize.

Med važnejše novejšje izboljšave pri proizvodnji jekla lahko prištevamo: kvalitetno boljše surovinsko bazo, izboljšanje tehnologije na plavžu, povečana poraba kisika pri proizvodnji jekla v SM pečeh, vakuumsko odplinjevanje in kontinuirano vlivanje — vse z enim samim končnim namenom: za doseglo boljše kvalitete jekla ob istočasno povečani rentabilnosti in ekonomičnosti proizvodnje.

Železarska industrija ZDA, je npr. vložila ogromne napore in finančna sredstva za izboljšanje kvalitete osnovnih metalurških surovin, predvsem v pogledu odstranjevanja nezaželenih sestavin iz železne rude. Boljša kvaliteta sploh vseh železo vsebujočih surovin za plavž je osnovnega pomena za njegovo boljše obratovanje. Sinter (aglomerat), peleti in drugi podobni izdelki vsebujejo več železa kot naravne Fe-rude in zato tudi predstavljajo vedno bolj uporabljan in cenjen material za plavže. S tem tudi naravna bogatejša nahajališča železne rude niso prehitro zapisana izrabi.

Znatni napredek v zmogljivosti železarske industrije kaže na to, da so visoke investicije, ki so potrebne v železarski industriji — z ozirom na enostavno proizvodnjo sintra ali peletov — več kot upravičene. Peleti, ki vsebujejo veliko železa, predstavljajo zelo zaželeno surovino za plavž. Poleg visoke vsebnosti železa je prednost peletov tudi v njihovi vedno enaki obliki in velikosti. Njihova trdnost pa je tudi dovolj velika, da vzdržijo pritisk drugih surovin v peči. Tudi njihov prevoz je ekonomičnejši.

Drug važen faktor za izboljšanje izkoristka plavžev je tesno vezan na napredek v sami tehnologiji plavža. Npr. vbrizgavanje tekočega goriva (nafte) ob istočasnem uvajanju zelo vročega zraka

pri dnu peči predstavlja relativno nov poskus. Z regulacijo količine goriva, ozir. oksidanta lahko direktno vplivamo na hitrost redukcije rude ozir. na količinsko porabo koksa. Uporaba kisika in kontrola atmosferskega pritiska ali pritiska pri vrhu v notranjosti peči, so samo nekateri od mnogih načinov, s katerimi skušamo povečati rentabilnost obratovanja plavža.

V letu 1955 se začenja z uvedbo novih tehnoloških procesov široka poraba kisika pri proizvodnji jekla. V SM pečeh, Bessemerjevih konvertorjih in električnih pečeh lahko z uporabo kisika čas proizvodnje šarže znatno skrajšamo, v bazičnih pa ima kisik poleg tega važno vlogo oksidanta.

Najznačilnejši predstavnik napredka v tehnologiji proizvodnje jekla v zadnjem času je vsekakor bazična kisikova peč (LD postopek). Bazični kisikov postopek se je poleg tega uveljavil tudi pri proizvodnji jekla v SM pečeh. Tako so npr. v prvih 5 mesecih leta 1964 v ZDA proizvedli 10.6 % celotne proizvodnje jekla v bazičnih kisikovih pečeh, medtem ko je leta 1963, znašala ta vrednost le 7.0 %. Torej povečanje kar za 58 %.

V čem je bistvo bazičnega kisikovega procesa? Nečistoče v železu dobesedno zgorijo v kontaktu s kisikom, ki ga vpihujemo na vrhu v velikansko peč hruškaste oblike. Medtem, ko znaša npr.: v SM peči čas potreben za proizvodnjo ene šarže v povprečju 6—8 ur, zmore to bazična kisikova peč v 45—60 minutah, to je 4—5 krat hitreje. Tako sta npr. dve jeklarski družbi v ZDA izdelali preko 500 ton jekla v eni sami uri!

Boljšje lastnosti jekla iz bazičnih kisikovih konvertorjev, to velja posebno za takoimenovana konstrukcijska jekla, so nujno povzročile spremembe v specifikacijah jekel, ki so se prej naslanjale izključno na jekla proizvedena v SM in električnih pečeh.

»Bazično kisikovo jeklo« vedno bolj uporabljajo pri izdelavi delov mostnih konstrukcij, za ladijsko pločevino, grelce, za posode, ki morajo zdržati velike pritiske in drugo.

Nov napredek v razvoju tehnologije proizvodnje jekla predstavlja vakuumsko odplinjevanje, ki je tudi v mnogočem prispevalo k boljši kvaliteti jekla. Pri vakuumskem odplinjevanju izdelano staljeno jeklo izpostavimo visokemu vakuumu in s tem odstranimo iz jekla velik del nečistoč, predvsem pline, obenem pa tudi izločimo večino vključkov, ki nam lahko pokvarijo končni proizvod. Va-

kuumsko odplinjevanje se uporablja predvsem v proizvodnji visoko legiranih jekel z ekstremnimi zahtevami glede njihove »čistosti«.

Uvedbo takoimenovanega kontinuiranega vlivanja, postopek so razvili v evropskih jeklarnah, lahko tudi štejem med eno izmed važnih novosti na področju tehnologije jekla. Zanimivo je npr.: to, da imata v ZDA zaenkrat šele dve jeklarski družbi naprave za kontinuirano vlivanje. Pri tem načinu vlivanja odpade več neudobnih operacij, ki se jim sicer pri običajnem načinu vlivanja ne moremo izogniti. Kontinuirano vlivanje poteka v kratkem takole: staljeno jeklo iz ponovce počasi vlivamo skozi poseben likaj v odgovarjajočo formo (kokilo, model), ki ima premično dno. Kokila je vodno hlajena in se obenem vrti. Na začetku vlivanja je dno približno na višini polovice kokile, med vlivanjem pa se pomika vedno bolj ven in pri tem vleče za seboj tudi strjeno jeklo. Zaradi intenzivnega hlajenja v kokili se jeklo praktično sproti strjuje. Tako dobljeno gredico sproti avtogensko režejo na zaželeno dolžino. Pri tem postopku torej odpadejo ingoti ozir. kokile, globinske peči, valjarne za brame in seveda s tem v zvezi manipulacija z vsem pomožnim materialom in opremo.

Trenutno na vsem svetu proizvedejo le približno 0,5 % celokupne proizvodnje jekla po postopku kontinuiranega vlivanja, vendar lahko v naslednjih letih pričakujemo znaten porast v tej smeri. Koncem leta 1963 je bilo na vsem svetu vsega skupaj 59 naprav za kontinuirano vlivanje, s tistimi, ki so še v gradnji, se bo to število kmalu povečalo na več kot 90. Istočasna uporaba bazičnih kisikovih peči in kontinuiranega vlivanja se je izkazala v praksi kot zelo primeren in rentabilen postopek za proizvodnjo jekla.

Investicijski in operativni stroški za kontinuirano vlivanje so znatno nižji kot za konvencionalni način vlivanja. Potrebneja je manj kot polovico osebja. Veliko prihranimo zaradi boljšega izkoriščanja kapacitet in iz ene tone jekla lahko izdelamo večjo količino uporabnih izdelkov, ker je manj izmečka.

Zaenkrat še ne moremo govoriti o tem, da bi se kontinuirani način vlivanja odrazil na boljši kvaliteti, ozir. trpežnosti tistih polizdelkov iz jekla, ki jih uporabljajo predvsem v predelovalni industriji: na hladno valjane trakove za avtomobilsko industrijo, na pločevini za galvaniziranje, za pokositrenje idr., ker tudi sam proces kot tak še ni tako splošno v uporabi, da bi na podlagi velikih količin na ta način proizvedenega jekla, ozir. polizdelkov iz tega jekla, že lahko nekaj definitivno zapisali.

Lahko pa na podlagi dosedanjega razvoja kontinuiranega vlivanja v svetu že sedaj predvidimo, da se bo ta način izredno hitro razširil, predvsem pri vlivanju manjših formatov, kjer je sama tehnološka plat že zelo dobro obdelana, nekoliko počasnejše pa bo njegovo uveljavljanje pri vlivanju

velikih formatov (slabov). Mogoče ni niti tako drzno napovedati, da bo čez 20 let vsaj v državah z visoko razvito jeklarsko industrijo že preko 50 % vse njihove proizvodnje jekla vlito na kontinuirani način.

II. Nove analitske metode v železarski industriji

V zadnjih 25 letih so analitske metode doživele bistvene spremembe. Potrebe jeklarske industrije so terjale razvoj hitrejših instrumentalnih metod namesto dotedaj uporabljanih, večkrat zelo dolgo časa trajajočih, takoimenovanih mokrih metod. Zahteve jeklarjev za hitrejšim prejemanjem točnejših podatkov so kemika — analitika prisilile, da se je začel vse bolj obračati k fizikalno kemičnim metodam analize. Tu sta mu seveda morala priskočiti na pomoč tudi fizik in instrumentalec. Z njihovim sodelovanjem je kemiku — analitiku uspelo izdelati odgovarjajoče hitre in precizne instrumentalne metode. Nastale so popolnoma nove analitske tehnike, kot npr.: vakuum — emisijska spektrometrija, atomsko-absorpcijska spektrometrija, nevtronsko — aktivacijska analiza, razne tehnike z X — žarki idr. Večina teh instrumentalnih metod je avtomatiziranih, tako da je npr.: možna analiza na 23 elementov v nekaj minutah! Z uporabo raznih računarjev, z izboljšano tehniko prenosa vzorcev in javljanja rezultatov, se je celokupni čas potreben za analizo, še skrajšal.

Kot eno izmed teh tehnik, ki je nastala med drugim kot posledica teženj za skrajšanjem analiznega časa, zmanjšanjem porabe energije in analitskega kadra, lahko navedemo vakuum — emisijsko spektrometrijo. Uporaba spektrometrije pri analizi jekel se je kmalu odrazila v večji proizvodnji in to v glavnem na račun hitrega javljanja rezultatov analize, kar je seveda možno le pod pogojem, da je že predhodno znana vsaj približna analiza jekla, oziroma kvaliteta jekla, ki je v izdelavi. Ker nam vakuumaska spektrometrija posreduje istočasno ne le rezultate za vsebnost — v dosedanjem pomenu besede — »navadnih« in legiranih elementov, temveč tudi za celo vrsto takoimenovanih oligoelementov, je metalurgu dana možnost boljšega razumevanja vpliva teh elementov na kvaliteto jekla in s tem tudi, vsaj delno, vpogled v boljši način odstranjevanja teh nezaželenih sestavin iz jekla. Talilec in metalurg že v nekaj minutah vesta, kako naj vnaprej dozirata količino in vrsto ferolegur, da bi dobila šaržo zaželene kvalitete. Po dosedanjih načinih analiziranja pa ni bilo prav nič čudnega, če je moral talilec čakati na analizo kroma ali niklja kar polnih 30 ali 40 minut.

Vakuumsko — emisijski spektrometer ima zelo važno prednost, da lahko določimo tudi ogljik in žveplo, kar z navadnim emisijskim spektrometrom ni bilo mogoče. Poleg tega je vakuumski spektrometer uporabnejši in daje zanesljivejše rezultate za vsebnost fosforja kot navadni emisijski spek-

trometer, pri katerem je lahko vrednost za fosfor večkrat dvomljiva zaradi motenj s strani bakra. Z navadnim emisijskim spektrometrom tudi ni mogoče istočasno določevanje 23 elementov. Vakuum emisijske spektrometre dandanes široko uporabljajo v jeklarski industriji za določevanje C, P, S, As, Se, Si, Ni, Cr, Fe, Mn, Al, V, Sn, Ti, Mo in Co. Znana je cela vrsta takih instrumentov, z različnimi trgovskimi imeni. Quantovac (izdelek firme ARL) je instrument z direktnim istočasnim odčitavanjem za 23 elementov. Novejšega datuma je UVAQ (univerzalni vakuum — zrak kvantometer), tudi od firme ARL, ki v bistvu predstavlja kombinacijo vakuumskega in zračnega spektrometra v enem samem instrumentu. Deluje na principu takoimenovane »tehnike dvojnega standardnega žarka«. Zarek lahko usmerimo ali samo na vakuumski spektrometer ali pa na oba spektrometra hkrati. Na ta način imamo na razpolago z enim samim vzburjanjem vse območje valovnih dolžin od 1600—8000 Å.

Drug tak komercialni vakuumsko — emisijski instrument se imenuje Spectrovac (firma Baird Atomic). Poleg naprave za direktno odčitavanje ima še poseben sistem za avtomatsko regulacijo optičnega dela instrumenta. Na trgu je še več emisijskih instrumentov, tako npr. od firme »Research and Control Instruments«, ki je tudi aparat z direktnim odčitavanjem in potjo žarka v vakuumu; firma Jarell — Ash je izdelala »Ebert Direct Reading Spectrometer« (Ebertov spektrometer z direktnim odčitavanjem), ki je opremljen s posebnim računarjem, ki direktno natipka procentualno vsebnost elementov v vzorcu. Izdelek iste firme je tudi »Vacuum Atomcounter«, ki ga tudi lahko opremimo z zgoraj omenjenim računarjem.

Precejšnje je tudi število komercialnih instrumentov za hitro analizo samó ogljika v nekaj minutah ali manj. Mnogi od njih uporabljajo princip plinske kromatografije. V teh instrumentih se ogljik iz vzorca oksidira v CO_2 , ki ga ločimo od ostalih plinov s pomočjo kromatografske kolone in določimo njegovo vsebnost konduktometrično. Tak aparat firme »Research and Control Instruments« nam pokaže rezultat v 45 sekundah od trenutka, ko je končan sežig vzorca. Rezultat odčitamo na digitalnem voltmetru direktno v točkah (»punktih«) ogljika (1 točka odgovarja 0.01 % C) pri uporabi 1 g zatehte. S tem aparatom je možno določevanje vsebnosti ogljika do 2.5 %.

Ameriška firma LECO (Laboratory Equipment Corporation) je v zadnjem času dala na trg podoben aparat, ki pa je tudi uporaben za zelo nizke vrednosti ogljika — pod 0.05 %. Rezultat lahko odčitamo v 1 in pol do 2 in pol minute. Zelo znan in na široko uporabljan pa je »Automatic Carbon Analyzer« iste firme z direktnim odčitavanjem, ki daje rezultate v 70—80 sekundah.

Pred drugo svetovno vojno je bilo za analizo žvepla v železu in jeklu potrebnega precej časa. Najbolj uporabljeni metodi sta bili gravimetrična

in plinsko — volumetrična. Pri prvi je čas, potreben za analizo lahko znašal od 8—24 ur! Drugi postopek je bil res neprimerno hitrejši, vendar pri določenih vrstah jekla zelo nezanesljiv. LECO — v »Rapid Sulfur Determinator« skrajša čas za analizo na 2—7 minut. Žveplo iz vzorca se po sežigu v toku kisika pretvori v SO_2 , ki se nato titrira v raztopini, ki vsebuje HJ in škrobovico, s standardno raztopino KJO₃. (V svetu je danes znanih več modifikacij tega postopka, ki se razlikujejo v tem, v kakšno raztopino se lovi nastali SO_2 in s čim se titrira.) Porabljen količina titranta, odčitana na bireti, nam direktno pove vsebnost S v vzorcu. Z uporabo tega aparata in seveda tudi vakuumske emisijskih spektrometrov je določevanje S v jeklu izredno poenostavljeno.

Analize surovin: Zaradi izboljšanja kvalitete surovin za proizvodnjo železa in jekla so se pojavile zahteve po hitrejših in točnejših analitskih metodah tudi na tem področju. Čeprav mokre kemične metode še vedno na široko uporabljajo, že marsikje vpeljujejo fizikalno-kemične metode v takšni aparativni izvedbi, da omogočajo hitro in natančnejšo analizo kot doslej. Sem lahko npr. prištevamo X-fluorescenčno spektrometrijo, ki je poleg tega delno uporabna tudi za ugotavljanje oligoelementov v rudah, kot tudi za analizo aglomerata.

Instrumente za analizo z X-žarki izdeluje cela vrsta raznih firm. Omenimo samo nekatere: Vacuum X-Ray Quantometer (ARL), Automatic X-Ray Spectrometer (Philips Electronic Instruments), Automatic Vacuum X-Ray Fluorescence Spectrometer (Elliot Quality Automation — England). Znani so tudi »X-Ray« spektrometri firm General Electric Company, Picker X-Ray Corporation, Siemens America in drugi. Ti komercialni instrumenti služijo predvsem za analizo elementov v rudah do atomskega števila 12 (magnezij) in to od sledov pa vse do velikih procentualnih vsebnosti. Važno mesto pri analizi železarskih surovin, posebno pri analizi rude in koksa za proizvodnjo grodlja, zavzema določevanje vlage. Vlaga v rudi ali koksu lahko niha od okrog 6 do 18 %. Zato je točna določitev vsebnosti vlage v teh surovinah bistvenega pomena za njihovo pravilno doziranje v plavž.

Vsebnost vlage v mešanici za aglomerat ima znaten vpliv na propustnost mešanice in s tem na hitrost produkcije aglomerata. V Angliji je firma »Stewarts & Lloyds« izdelala napravo za določevanje vlage v mešanici za aglomerat, ki temelji na merjenju električne upornosti.

Enega izmed največjih problemov pri analizi železarskih surovin nasploh pa predstavlja vzorčenje. Večina vseh uporabljenih surovin je ponavadi nehomogena in prihaja v tovarno v ekstremno velikih količinah. Zato ni nič čudnega, da je izredno težko dobiti res reprezentativen vzorec, npr.: za določevanje vlage, iz tako ogromnih koli-

čin koksa ali rude. Potrebno bo še veliko dela za izboljšanje načina vzorčenja z namenom, da bo odvzeti vzorec tudi res predstavljal povprečni vzorec ne samo za eno, temveč tudi za vse ostale sestavine celotne vzorčene količine.

Kemične analize in bazičen kisikov proces

Za metalurga, ki ima opravka z bazičnim kisikovim procesom, pridejo v poštev le takšne analitske metode za analizo jekla, ki mu lahko v kratkem času nudijo zanesljive rezultate, tako da lahko še pravočasno opravi morebitne potrebne popravke, z ozirom na zaželeno kvaliteto šarže. Pri bazičnem kisikovem procesu pa je poleg tega velik problem samo vzorčenje, ki je neprimerno težje izvedljivo kot pri bazičnih SM pečeh in to predvsem iz dveh razlogov: 1. zaradi izredno kratkega časa potrebnega za izdelavo šarže in 2. zaradi ne ravno najpreprostejšega dejstva, kako dobiti iz konvertorja talino jekla. Problem vzorčenja je seveda tesno povezan z zahtevo po čim hitrejšem prejemanju analitskih rezultatov.

Z uporabo vakuum-emisijskih spektrometrov se je hitrost analiziranja posameznih predprob iz bazične kisikove peči izredno povečala. V nekaj minutah po odvzemu vzorca je že lahko znana analiza C, Si, P in S. Z uporabo pnevmatske (ali vakuumske) pošte v nobenem primeru ni potrebno več kot slabo minuto časa za prenos vzorca iz jeklarne v analitski laboratorij. Mnogi vakuum-emisijski spektrometri so opremljeni s posebnimi napravami (teleprinterji itd.), ki prenesejo iz laboratorija v jeklaro že kar procentualno vsebnost analiziranih elementov. Tako lahko torej celotna analiza, všteti čas, ki je potreben za odvzem in odpremo vzorca ter za javljanje rezultatov, traja vsega skupaj 5–7 minut.

Pri bazičnem kisikovem procesu pa predstavlja izredno važen analitski problem določevanje vsebnosti kisika v jeklu. Topilec nima med procesom na razpolago nobenih kvantitativnih podatkov na podlagi katerih bi lahko preračunal dodatek raznih dezoksidantov v talini. V glavnem se lahko v takem primeru ravna po temperaturi taline, po svoji razsodnosti in izkušnjah, ki jim ima. Menda ni treba posebej poudarjati, da bi bili zaključki glede dodatka dezoksidantov pravilnejši, če bi vedeli točno vsebnost kisika v jeklu, kot pa če bi se opirali samo na subjektivne izkušnje. Danes jeklarne po vsem svetu iščejo vedno nove in zanesljivejšie načine vzorčenja za določevanje kisika v jeklu. V glavnem sta znana dva načina: takoiimenovano vzorčenje v obliki bombice, kjer odlijemo v poseben večji format bombici podoben odlitek; slaba stran tega načina je v tem, da je treba odlitek mehansko obdelovati, dokler ne dobimo primerno majhnih cilindrov, ki nam služijo za končno analizo, kar pa zahteva vsaj 20 minut časa. Pri drugem načinu pa se talina jekla odlije v posebno majhno

kokilo, iz katere že dobimo vzorec cilindrične oblike; taki odlitki so pa zelo porozni, kar spet lahko povzroči napake pri določevanju vsebnosti kisika.

Bazični kisikovi konvertorji so za vzorčenje izhajajočih plinov pripravnejši kot martinovke. Prav zaradi tega imamo večjo možnost dobiti realnejše in zanesljivejšie rezultate. Lahko merimo količino uporabljenega kisika, prav tako količino nastalih plinov, kot tudi določimo sestavo teh plinov. Iz njihove sestave in hitrosti nastajanja med rafinacijo lahko sklepamo na vsebnost plinov v talini.

Določen napredek lahko opazimo tudi v razvoju inštrumentalne tehnike za kontinuirano analiziranje iz peči izhajajočih plinov. Znani so instrumenti za določevanje vsebnosti CO, CO₂, H₂ in N₂ (Leeds and Northrup in Mine Safety Appliances), kot tudi za kontinuirano merjenje vsebnosti Fe-oksidirov v dimnih plinih. Pred kemijsko inštrumentalno tehniko je še mnogo preprek v zvezi z razvojem aparatov za res zanesljivo analizo dimnih plinov. Poseben problem predstavlja odvzem in prenos plinskih vzorcev. Z dosedanjio opremo za vzorčenje plinov je še vedno zelo težko, če ne včasih skoraj nemogoče, dobiti res reprezentativen vzorec dimnega plina.

Načini določevanja kisika v jeklu

V bližnji prihodnosti lahko pričakujemo, da se bodo poleg dosedaj največ uporabljanih raznih vakuumsko-talilnih metod in metod s prenosnim plinom pojavile druge, hitrejšie metode za določevanje kisika v jeklu. Tudi pri tehniki jemanja vzorcev za analizo na vsebnost kisika lahko pričakujemo določene izboljšave.

Eden izmed danes precej razširjenih načinov določevanja kisika v jeklu temelji na »sprostitvi« kisika pri razelektrenju vzorca v D. C. — loku (direct current, to je električni lok, ki nastane pri uporabi istosmernega toka) in njegovi kromatografski določitvi. Zelo razširjen instrument za določevanje kisika v jeklu, ki tudi uporablja plinsko kromatografijo, je LECO-konduktometrični kisikov analizator. Preko induktivno razžarjenega grafitnega lončka, v katerem je vzorec, vodimo nek zelo čist inerten plin (npr. argon). Vsi oksidi v vzorcu se zaradi reduktivne atmosfere reducirajo v CO in s pomočjo prenosnega plina jih vodimo skozi primerna oksidacijska sredstva. Iz CO se tvori CO₂, ki ga določimo v posebni celici konduktometrično. Na podlagi odčitane spremembe upornosti določimo vsebnost kisika iz umeritvene krivulje, ki smo jo predhodno dobili s pomočjo standardnih vzorcev (normalk) z znano količino kisika. Čas trajanja ene analize ne presega 5 minut; območje določevanja znaša od 0–0.35 % pri 1 g zatehti.

Novejšega datuma je avtomatski, elektronsko reguliran inštrument firme Woolwich Outstation (Anglija). Za raztalitev vzorca uporablja visoko

temperaturo, ki nastane pri razelektrenju z uporabo votle katode. Temperatura je dovolj visoka, da vzbudi atomski spekter kisika. Vsebnost kisika določimo na podlagi merjenja intenzitete kisikove linije z valovno dolžino 7772 Å. Občutljivost določevanja je boljša kot $1 \mu\text{gO}_2$! Možno je sukcesivno analizirati 9 vzorcev, vsak posamezen vzorec porabi 4 minute časa; čez 30 minut, to je čas, ki je potreben za ohlajitev in izpust nastalih plinov iz prostora v katerem izvedemo razelektrenje ter za ponovno vzpostavitev električnega loka, pa lahko spet začnemo z analizo nove serije 9 vzorcev.

Mnogo obetajoč postopek za določevanje kisika predstavlja tudi nevtronsko aktivacijska analiza. Če izpostavimo vzorec jekla za približno 1 minuto hitrim nevtronom, se ves kisik spremeni v radioaktivni dušik z razpolovno dobo 7,4 sekunde. Količina nastalega dušika je premo sorazmerna količini kisika v jeklu. Tako lahko z merjenjem γ -radioaktivnosti nastalega dušika določimo količino kisika. Za to merjenje ni potrebna nobena posebna obdelava vzorca. Analiza je končana v 1–2 minutah.

Analitske metode v zvezi z vakuumskim odplinjevanjem

Hkrati z uvedbo vakuumskega odplinjevanja kot načina za pridobivanje izredno »čistih« jekel, so se pojavile tudi zahteve po hitrih in točnih metodah za določevanje majhnih količin dušika in vodika v jeklu.

Pri določevanju dušika v jeklih je največja težava v zvezi s stopnjo razkroja vzorca. Ni vseeno, če je sestava jekla kompleksna, oziroma če vsebuje relativno velike količine elementov, ki tvorijo stabilne nitride, ali pa če imamo opravka z navadnim nelegiranim jeklom. Po enem izmed postopkov, lahko bi mu rekli kemični se jeklo razkrajja v primerni kislini (z ali brez nadaljnje obdelave) do popolnega razkroja vzorca in loči dušik v obliki amoniaka z destilacijo. Takoimenovani »vroči« postopki pa se poslužujejo vakuum-talilne tehnike oziroma tehnike s prenosnim plinom.

Za določevanje vodika v jeklu v glavnem uporabljamo vročo metodo ekstrakcije vodika v vakuumu in metodo z inertnim plinom. Pri teh dveh metodah ni potrebna raztalitev vzorca in zato dobimo vodik v relativno čisti obliki. Vodik se spoji s kisikom v vodo, ki se nato določi s Karl-Fischerjevim reagentom, ali pa se že v vodi vezan kisik pretvori v CO_2 , ki ga nato merimo konduktometrično, kulometrično ali spektrometrično. Firma Cambridge Instrument Co., Ltd. (Anglija) je v zadnjem času izdelala aparat za določevanje dušika v jeklu (Hydrogen in Steel Analyzer), ki uporablja tehniko prenosnega plina in meri količino vodika (pomešanega z argonom, ki služi kot prenosni plin) v katarometru. Za eno analizo je potrebnih 15–40 minut, kar je odvisno od velikosti vzorca.

Uporaba računarjev

Tako kot v vsej drugi se tudi v jeklarski industriji vedno bolj uveljavlja uporaba raznih računarjev in to od obdelave raznih metalurških podatkov v smislu statistične analize pa vse do avtomatskega vodenja posameznih procesov v obratu ali vsej tovarni.

Vse večja je tudi uporaba računarjev za hitro izračunavanje analitskih rezultatov, ki so potrebni pri kontroli proizvodnje jekla. Zelo interesanten računsko-printerski sistem za hiter izračun in prenos analize jekla je v Ameriki uvedla družba Bethlehem Steel Corporation. Sistem avtomatsko kompenzira spremembe nastale zaradi različne vsebnosti železa v posameznih vzorcih in pošilja analitske rezultate ne samo v jeklarno, temveč istočasno tudi v druge obrate tovarne, kjer te rezultate potrebujejo. Z uporabo tega sistema so v 24 urah — in z dvema analitikoma na izmeno — analizirali 600 vzorcev, kar znaša v povprečju 2,4 minute za analizo enega vzorca!

Princip delovanja zgoraj omenjenega sistema bi bil v kratkem sledeč: poseben nelinearni potenciometer spreminja rekorderski zapis spektrometra v napetost, ki je po svoji vrednosti ekvivalentna razmerju med procentualno vsebnostjo analiziranega elementa in procentualno vsebnostjo Fe v vzorcu. »Računski« del sistema avtomatsko sešteje vsa dobljena razmerja napetosti, korigira dobljeno vrednost z ozirom na vsebnost železa in z množenjem vrednosti posameznega razmerja s procentualno vsebnostjo železa izračuna dejansko koncentracijo vseh analiziranih elementov.

S pomočjo digitalnega voltmetra in relejev se te koncentracije spremenijo v teleprinterski zapis. Ko je analizi ciklus zaključen, se v samem laboratoriju analiza avtomatsko natipka s pomočjo preprostega printerja v odgovarjajoči obrazec. Istočasno pa reperforator prenese dobljene podatke tudi na teleprinterski trak in tako posreduje analize rezultate obenem tudi jeklarni, oziroma obratu, ki te podatke zahteva. S posebnim programerjem lahko točno nastavimo vrstni red podatkov — oznako peči, številko šarže, številko predprobe (kar vse vstavi operater na komandni tabli) in procentualno vsebnost vsakega posameznega elementa.

Zaključki

Lahko rečemo, da celoten napredek v zadnjih letih na področju tehnologije proizvodnje jekla — tako bazična kisikova peč, vakuumsko odplinjevanje in kontinuirano vlivanje — služi enemu samemu namenu, sanjam vsakega jeklarja: izdelavi direktnega in kontinuiranega procesa za pretvorbo železne rude in ostalih potrebnih surovin direktno v končne izdelke, kot npr.: v pločevino, profile, cevi itd. brez prekinitve ali odloga. Čim bolj se

tehnologija proizvodnje jekla približuje temu, tem večje postajajo zahteve po skrajšanju časa potrebne za analizo metalurških surovin in izdelkov v posameznih fazah proizvodnje.

Na tem področju, z ozirom na hitrejšo dostavo in točnost rezultatov, je analitska kemija v jeklarski industriji hitro napredovala.

Uporablja se mnogo novih analitskih tehnik. Avtomatizacija se je izredno razvila in jo povsod vedno bolj na široko uporabljajo razni printerji, računarji idr.). Velik napredek je bil dosežen tudi na področju vzorčenja, prenosa in dostave vzorcev ter javljanja analitskih rezultatov.

Kljub temu pa marsikateri problem še vedno ni zadovoljivo rešen. Tako je npr. potrebna izdelava zanesljivejših in hitrejših analitskih postop-

kov za določevanje majhnih količin nekaterih elementov; tehnika vzorčevanja surovin, staljenega jekla in dimnih plinov še vedno ni na zadovoljivi višini. Še več dela pa čaka kemika-analitika pri razvoju kontinuiranih metod za analizo vseh metalurških materialov, od surovin do končnega jeklarskega izdelka.

Jeklarska industrija posveča analitski kemiji vedno večjo pozornost, saj je to v njenem interesu in nujna ekonomska potreba. V naslednjih letih lahko pričakujemo nadaljnje izboljšanje v tehnologiji in ekonomiki proizvodnje jekla. Iznajdljivost in domiselnost kemika-analitika bo imela v okviru tega napredka izredno vlogo.

Članek je preveden iz revije »ANALYTICAL CHEMISTRY«, št. 11, oktober 1964, str. 27A—35A.

Nove knjige v strokovni knjižnici

Friedrich — Jess — Köhne — Teml

Elektrotechnisches Schaltungsbuch — Bonn 1965
Handbuch für die Berechnung von Bauteilen aus kaltgeformten dünnwandigem Stahlblech — Düsseldorf 1962

Kriese S.

Die energiewirtschaftliche Optimalauslegung von Dampfkraftwerken — Essen 1964

Mess- und Analysenverfahren zur Prüfung der Luftverunreinigung durch Feuerungsanlagen — Essen 1962

Pracht P.

Wasser — Babcock Handbuch — Essen 1966
Fachkunde für den Dampfkraftwerksbetrieb — Dampfturbinen, Mess- und Regelungstechnik — Essen 1964

Prozessrechner und ihre Anwendung in Hütten- und Kraftwerken — Essen 1965

Hansen M.

Lüftung von Werkshallen — Essen 1964
Die Wärmeverteilung in der industriellen Fabrikation — Essen 1958

Jaroschek — Krämer — Dangel

Wirkungsgrad der Dampfturbine — Essen 1961
Bemerkenswerte Entwicklungen auf dem Gebiete der Heizölfeuerung — Essen 1960
Der Einsatz von Heizöl in Industriekraftwerken — Essen 1958

Lang M.

Wirtschaftliche Entwicklungslinien des industriellen Wärmeverbrauchs — Essen 1959
Die Wirtschaftlichkeit von hohen Dampfdrücken und -temperaturen in industriellen Gegendruck-Dampfkraftanlagen — Essen 1959
Die Verwendungsarten der Gasturbinen besonders in Industriekraftwerken — Essen 1960

Ehlers G.

Digitale Rechenanlagen im Dampfkraftwerk — Essen 1964

Lueger Lexikon der Technik — Band 10 — 11 (Bautechnik A - Z) — Stuttgart 1966

Otpadne vode i zaštita voda od zagađivanja u SFRJ — Beograd 1964

Büscher G.

Elektronika v slikah — Ljubljana 1965

Avčin — Jereb:

Preizkušanje električnih strojev in njihove lastnosti — Ljubljana 1966

Blejec M.

Statistične metode za ekonomiste (obrazci in tabele) — Ljubljana 1966

Heiligenstaedt W.:

Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen — Düsseldorf 1966

Book of ASTM Standards — 1966, Part 30 — Philadelphia 1963

Book of ASTM Standards — 1966, Part 31 — Philadelphia 1963

Tietz T. — Wilson J.

Behavior and Properties of Refractory Metals — Stanford 1965

Goldstern W.

Dampfspeicheranlagen — Berlin 1963
VDE-Vorschriften, Gruppe 0—8, Berlin 1966
British Standards Yearbook 1966 — London 1966
Fortschritte in der Metallographie — Metallkunde — Leipzig 1965
Qualitäts und Edelstähle DDR — Leipzig 1966

Žokalj M.

Fortrain — programiranje — Beograd 1966

Turina A.:

Medjunarodna špedicija — knjiga I. — Rijeka 1966
Slovenska kemijska nomenklatura — Ljubljana 1966

Hansen F.

Konstruktionssystematik — Berlin 1966
Multilingual Collection of terms for welding and allied processes — Bale 1965

Petrović M.

Tehnika poslovanja medjunarodne špedicije — Zagreb 1966

Obraz R.

Istraživanje i praćenje inozemnog tržišta — Zagreb 1964

AFNOR — Catalogue des normes Franc. — Pariz 1965—1966

UNI — Elenco delle pubblicazioni 1965 — Milano
DIN — Normblatt-Verzeichnis 1966 — Berlin, Köln

Eisenkolb F.

Einführung in die Werkstoffkunde, Bd. I.—V. — Berlin 1961—1966

Kratkaja himičeskaja enciklopedija — Tom 4 — Moskva 1965

Emicke O.:

Nomogramme für die Praxis des Warm- und Kalzwalzens von Stahl, Edelstählen — Berlin 1962
Nerazrušavajušće ispitivanje — knjiga 1 in 2 — Moskva, Leningrad 1965

- Beiträge zur Praxis der Lärminderung in industriellen Betrieben — Düsseldorf 1964
- Marinček B.:
Stoff- und Wärmeumsatz metallurgischer Vorgänge — Berlin 1964
- Elliot J. F.
Steelmaking — The Chipman Conference — Cambridge 1965
The Physical Chemistry of Steelmaking — Cambridge 1959
- Brunklaus H. J.
Industrieofenbau — Essen 1962
- Schenck H. — Steinmetz:
Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen — Düsseldorf 1966
Der Draht, seine Herstellung und Verwendung (Sonderdruck aus Draht-Welt) — Düsseldorf 1962
- Gentzsch G.
Walzen von Blechen und Bändern — Band 2 1955—1962 — Düsseldorf 1965
- Gentzsch G.
Drahtherstellung und -bearbeitung — Band 1 1950—1960 — Düsseldorf 1962
- Brinkmann H.
Masse und Einheiten — Schulztabellenbücher Bd. 7 — Düsseldorf 1963
Grundlagen der bildsamen Formgebung — Düsseldorf 1966
- Mihajlov J.
Termoelektrane — Projektiranje i izgradnja — Zagreb 1965
Tehnički rečnik — Elektronika (englesko-srpsko-hrvatski) — Beograd 1964
Grundlagen der Festigkeitsverhaltens von Metallen — Berlin 1965
- Slovenski elektrotehniški slovar
— 05 Osnovne definicije
— 07 Elektrotehnika
— 08 Elektroakustika
— 11 Statični pretvorniki
— 12 Magnetni transduktorji
— 16 Zaščitni releji
— 35 Elektromehanska uporaba električne energije
— 40 Elektrotermija
— Ljubljana 1957 — 1963
- Levai A.
Wärme-kraftwerke — I. — Berlin 1959
- Krautkrämer J.
Werkstoffprüfung mit Ultraschall — Berlin 1966
- Näser K. H.
Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure — Leipzig 1963
- Hormuth K.
Härtetabellen — Tabellen zur Bestimmung der Brinell-Vickers- und Rockwellhärte — Leipzig 1963
- Tyrkebaev E. A.
Primenenie kisloroda v metallurgii — Alma Ata 1964
- Kupke R.
Elektrosicherheit im Industriebetrieb (Heft 14) — Berlin 1965
- Leitner-Plöckinger:
Die Edeltahlerzeugung — Wien 1965
Spravočnik himika 1—4 — Moskva 1963—1965
- Sirotin A. A.
Automatsko upravljenje elektromotornih pogona — Zagreb 1966
- Haškovec J. — Vasiljeva N. P.
Logički sklopovi u industriji — Svezak 2 — Zagreb 1966
- Čorkulić F.
Mjerjenje temperature u industriji — Svezak 1 — Zagreb 1966
- Titze H.
Fehler und Fehlerschutz in elektrischen Drehstromanlagen — Band 1 und 2 — Wien 1953
- Colombier L. — Hochman J.
Aciers Inoxydables — Aciers Refractaires — Paris 1965
- Köhler E. L.:
English-German and German-English Dictionary for the Iron and Steel Industry — Vienna 1955
Predpisi o varstvu pri delu — Ljubljana 1966
Continuous Casting of Steel — Special Report 89 — London 1965
- Skrebtsov A. N.:
Radioisotope Study of the Open-Hearth Process — London 1965
- Kiessling R. — Lange N.
Non-metallic inclusions in steel — Spec. Report 90 — London 1964
- Velimirović M.
Ilustrirani leksikon tehničkih znanja — Zagreb 65
Stickstoff in Metallen — Berlin 65
Tabellenbuch für Stahlverbraucher — Leipzig 1965
Stahlschlüssel — Berlin 1960
Transduktortechnik — Berlin 1960

- Lindorf H.
Temperaturmesstechnik — Berlin 1965
- Samal E.
Messung und Regelung nichtelektrischer Grössen — Berlin 1965
- Gleichstrommaschinen AEG — Bd. 2 — Berlin 1964
Drehstrom-Asynchronmotoren — Bd. I. — Berlin 1965
- Michel K.
Die Mikrophotographie — Wien 62
- Benedetti A. A. — Pichler
Identification of Materials — Wien 1964
- Puhar P.
Tehnologija odrezavanja — II. del — Ljubljana 1966
- Plank R.:
Handbuch der Kältetechnik — Band 5: Kältemaschinen — Berlin 1966
- Chalmers B.:
Principles of Solidification — New York 1964
Tehnička enciklopedija — 2 — Zagreb 1966
Tipizirana jekla — Ljubljana 66
- Reinhard H.
Über die Natur der Einschlüsse im aluminothermisch erzeugten Crom — Bamberg 1965
- Slajher F.
Priručnik za gradjevinske inženjere — Knjiga I. in II. — Beograd 1960—1961
- Surutka J.
Elektromagnetika — Beograd 1965
Električne mašine V. — Beograd 1965
Uput u proračun transformatora — Beograd 1965
- Koch K. — Jellinghaus W.
Einführung in die Physik der magnetischen Werkstoffe — Wien 1957
- Steelmaking in the Basic Arc Furnace — Special Report 87 — London 1964
- Steel Tubes and Tubulars — London 1963
- Metallography — 1963, Spec. Report 80 — London 1964
- The Future of Ironmaking in the Blastfurnace — Spec. Report 72 — London 1962
- Smythe W. R. Static and Dynamic Electricity — New York 1950
- Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser und Schlamm-Untersuchung — Weinheim 1960
- Ključ za čelik — 1966 — Zagreb 1966
- Daeves K.
Werkstoff Handbuch Stahl und Eisen — Düsseldorf 1953

Odgovorni urednik: Joža Arh dipl. inž. — Člani: Stanko Čop dipl. inž., Leon Mesarič dipl. inž., dr. inž. Marin Gabrovšek, Franc Vilman dipl. inž., Anton Grošel, Joža Kramar dipl. inž., Teodor Okrožnik, Janez Bidovec dipl. inž., Avrelij Ravnik, Remigij Noč, Edo Žagar.

Tisk: CP »Gorenjski tisk«, Kranj