



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **122565**

(13) **C2**

(51) МПК

C21C 1/02 (2006.01)

C21C 7/064 (2006.01)

C22B 9/10 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

| | |
|--|--|
| <p>(21) Номер заявки: а 2017 07052</p> <p>(22) Дата подання заявки: 08.01.2016</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 11.12.2020</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 15150704.3</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 09.01.2015</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 10.10.2017, Бюл.№ 19</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 10.12.2020, Бюл.№ 23</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/EP2016/050289, 08.01.2016</p> | <p>(72) Винахідник(и): Ніспель Мішель (BE), Кріньєр Гійом (BE), Перен Ерік (FR), Шопен Тьєрі (BE), Нолден Жозе (BE)</p> <p>(73) Володілець (володільці): С.А. ЛУАСТ РЕШЕРШ Е ДЕВЕЛОПМАН, Rue Charles Dubois 28, 1342 Ottignies- Louvain-la-Neuve, Belgium (BE)</p> <p>(74) Представник: Бреус Наталія Володимирівна, реєстр. №167</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA a200906003, 12.07.2010 BY 11433 C1, 30.12.2008 DE 102009034700 A1, 15.04.2010 WO 2014009510 A1, 16.01.2014 US 4263043 A, 21.04.1981</p> |
|--|--|

(54) СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ ФОСФОРУ З РОЗПЛАВЛЕНОГО МЕТАЛУ В ХОДІ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ

(57) Реферат:

Запропонований спосіб видалення фосфору з розплавленого металу під час процесу рафінування з використанням композиції вапна в формі пресованих частинок, що мають показник випробування скиданням, менший ніж 20 %, який приводить до рафінованого металу зі зниженим вмістом фосфорних компонентів в такій мірі, що рафінований метал зі зниженим вмістом фосфору має вміст фосфору, менший ніж 0,02 % за масою, з розрахунку на загальну масу рафінованого металу зі зниженим вмістом фосфору.

UA 122565 C2

Даний винахід стосується способу видалення фосфору з розплавленого металу в ході процесу очищення, який включає стадії:

- завантаження конвертера гарячим металом і необов'язково металевим брухтом;
- завантаження вказаного конвертера першою композицією вапна;
- 5 - вдування кисню у вказаний конвертер;
- утворення шлаку з вказаною першою композицією вапна, завантаженою у вказаний конвертер;
- видалення фосфору з гарячого металу з утворенням рафінованого металу зі зниженим вмістом фосфорних компонентів, і
- 10 - вивантаження вказаного рафінованого металу зі зниженим вмістом фосфорних компонентів.

У природі метали знаходяться в неочищеному стані, що називається руди, часто в окисненому і змішаному вигляді з силікатами інших металів. Для витягування металу з руд існують різні способи, такі як стадії фізичного очищення, гідрометалургія, пірометалургія, вилуговування і електрометалургія.

Даний винахід стосується способу перетворення, після процесу плавлення, в ході якого руда піддається впливу високої температури з утворенням гарячого металу. Під час плавлення, частина домішок, які містяться в руді, вже відділяється від розплавленого металу.

Для виробництва рафінованого металу використовуються такі конвертери, як дугові електропечі (EAF), або енергетично оптимізовані печі (EOF), або такі конвертери, як базові кисневі печі (BOF) або конвертери аргонокисневої декарбонізації (AOD), в які вдувають газоподібний кисень для того, щоб випалити вуглець, кремній і фосфор. У цей час, найбільш поширений спосіб видалення сполук фосфору з гарячого металу полягає у використанні конвертерів, конкретніше, різних типів конвертерів з базовою кисневою піччю (BOF), таких як

конвертер з продуванням зверху, з продуванням знизу або конвертерів з комбінованим продуванням.

Крім того, фосфор може бути видалений з гарячого металу в ковші, після процесу дефосфоризації шляхом додавання кисню в метал.

У цей час, в багатьох способах очищення, композиції вапна, які містять оксиди, такі як негашене вапно і/або доломітне вапно і металевий брухт, вводять в конвертер з метою контролю кінетики і хімії взаємодії з утворенням шлаку, тим самим, сприяючи видаленню домішок і захисту тугоплавної футерівки печі від надмірного спрацювання.

Композиція вапна завантажується в конвертер в формі дрібного щебеню або навіть у вигляді порошку. Негашене вапно і/або доломітне вапно плавають в гарячій металевій ванні і, таким чином, утворюється поверхня розділення фаз.

Під час очищення розплавлений метал, отриманий на стадії плавлення, надходить в конвертер (конвертер або ківш з тугоплавкими стінками), куди також можна завантажувати металевий брухт.

Розплавлений метал зі стадії плавлення звичайно має початковий вміст вуглецю 40-45 кг на тонну розплавленого металу і початковий вміст фосфору 0,7-1,2 кг на тонну розплавленого металу.

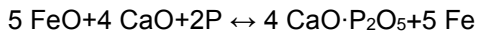
Композиція вапна завантажується і плаває у ванні розплавленого металу. Кисень вдувається протягом заданого проміжку часу, як сказано вище, з метою випалювання вуглецю, сполук фосфору і кремнію. Під час вдування, композиція вапна занурюється у ванну з розплавленим металом і трохи розчиняється/розплавляється на поверхні розділення фаз розплавленого металу і ще плаваючій композиції вапна.

Шлак являє собою шар оксидів, плаваючих у ванні, причому він виникає через утворення SiO_2 в результаті окиснення кремнію, утворення інших оксидів (MnO і FeO) під час вдування кисню, додавання композиції вапна, щоб нейтралізувати вплив SiO_2 на тугоплавку футерівку і привести в рідкий стан і активувати шлак, і з MgO , що з'являється внаслідок спрацювання тугоплавної футерівки.

Фактично, під час перетворення відбувається взаємодія металу з газом, при якому вуглець випалюється з утворенням газоподібних оксидів CO і CO_2 . У кінці заданого проміжку часу вдування вміст вуглецю знижується приблизно до 0,5 кг на тонну розплавленого металу, що означає приблизно 500 ч/млн.

На поверхні розділення фаз з розплавленого металу і плаваючої композиції вапна протікає реакція метал/шлак з метою видалення фосфору з розплавленого металу. У кінці взаємодії між шлаком і металом, вміст фосфору становить приблизно 0,1 кг/тонна розплавленого металу або нижче, що означає приблизно 100 ч/млн або менше.

Якщо метал являє собою залізо, то протікає наступна хімічна реакція:



Оксид заліза FeO береться з гарячого металу, в той час як CaO додається в конвертер, і фосфор береться з гарячого металу. Ця реакція є екзотермічною, причому метою є зміщення рівноваги направо. Ця мета може бути здійснена шляхом зниження температури, максимально можливої флюїдизації шлаку, гомогенізації металу у ванні (здійснюється шляхом вдування аргону і/або азоту, в більшості випадків знизу), шляхом підтримки індексу основності CaO/SiO₂ між 3 і 6 (масове відношення оксиду кальцію до діоксиду кремнію, який є кислотою), підтримки рівня магнезиту в шлаку нижче 9 % і шляхом утворення достатньої кількості шлаку.

Магnezит звичайно присутній в шлаку, причому він з'являється внаслідок спрацювання тугоплавкої футеровки, яку можна знизити шляхом контрольованого додавання доломітного вапна. Однак для підвищення швидкості реакції в шлаку, необхідно підтримувати вміст магнезиту нижче 9 %.

Як можна зрозуміти, очищення гарячого металу є складним процесом, і необхідно здійснювати його оптимізацію для досягнення заданої кількості рідкого металу, шляхом впливу на баланс маси металу, заданий хімічний склад, за рахунок впливу на баланс маси кисню (реакція окиснення), і заданої температури в кінці дуття (вплив на тепловий баланс).

Складність задачі видалення фосфору під час очищення гарячого металу, серед іншого, виникає через одночасний облік вказаних трьох балансів.

Вказаний спосіб видалення фосфору під час очищення відомий з рівня техніки, в документі "Процес видалення фосфору зі сталі в конвертері Linz Donawitz (BOF конвертер) шляхом додавання гранул" (IN01412MU2006 A).

Цей патент орієнтований на удосконалення видалення фосфору в конвертерному процесі шляхом охолодження шлаку у другій частині процесу.

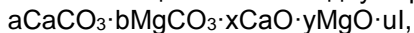
Однак, на жаль, в описаному способі необхідна додаткова стадія в процесі завантаження гранул в конвертер, після завантаження мінеральних добавок і стандартного охолоджуючого агента. Тому ця операція збільшує тривалість процесу, що є неприйнятним рішенням при промисловому очищенні, оскільки кожна секунда такого процесу очищення коштує дуже дорого.

Інший спосіб видалення фосфору відомий з патенту США 3,771,999 (Slag-Making Methods And Materials). Цей патент орієнтований на удосконалення видалення фосфору в конвертерному процесі, шляхом використання брикетованих продуктів на основі вапна, що мають 0,5-15 % CaCl₂, NaCl, KCl і/або NaF₂.

На жаль, внаслідок того, що спосіб проводиться з використанням дрібних гранул вапна, композиція вапна, що звичайно має брикетовану форму або форму дрібних гранул, дає втрати при прожарюванні 20 % вапна, через утворення дрібних частинок під час транспортування в цех виробництва сталі і при маніпулюванні і транспортуванні всередині цеху виробництва сталі.

Даний винахід направлений на рішення задачі щонайменше часткового усунення вказаних недоліків шляхом розробки способу, який дозволяє істотно знизити втрати вапна, які в подальшому приводять до додаткових витрат в переробній промисловості, де є сильна конкуренція, де кожна секунда, а також кожний долар або євро необхідно економити, щоб зберегти конкурентоздатність.

Для розв'язання цієї проблеми, згідно з даним винаходом запропонований згаданий вище спосіб очищення розплавленого металу, який відрізняється тим, що вказана перша композиція вапна містить щонайменше одну першу кальцій-магнієву сполуку, відповідну формулі:



в якій I означає домішки, і кожний a, b і u являє собою масову частку ≥ 0 і ≤ 50 %, кожний x і y означає масову частку ≥ 0 і ≤ 100 %, причому $(x + y) \geq 50$ мас. %, з розрахунку на загальну масу вказаного щонайменше однієї кальцій-магнієвої сполуки, що знаходиться в формі частинок, вказана перша композиція вапна має сукупний вміст кальцію і магнію в формі оксидів більше або дорівнює 20 % за масою, з розрахунку на загальну масу першою композицією вапна, яка знаходиться в формі пресованого порошку, причому кожний пресований порошок зформований з пресованих і формованих частинок кальцій-магнієвих сполук, вказані пресовані порошки мають показник випробування скиданням менше ніж 20 %, переважно, менше ніж 15 % і більш переважно, менше ніж 10 %, і який відрізняється тим, що вказана стадія видалення фосфору з гарячого металу приводить до рафінованого металу зі зниженим вмістом фосфорних компонентів в такій мірі, що рафінований метал зі зниженим вмістом фосфору має вміст фосфору менше ніж 0,02 % за масою, з розрахунку на загальну масу рафінованого металу зі зниженим вмістом фосфору.

Переважно, вказаний рафінований метал має вміст фосфору менше ніж 0,015 мас. %, переважно менше ніж 0,012 мас. %, зокрема менше ніж 0,010 мас. %, з розрахунку на загальну масу рафінованого металу зі зниженим вмістом фосфору.

Згідно з даним винаходом, стадія завантаження гарячого металу, необов'язково з металевим бруктом, здійснюється до, під час або після стадії завантаження вказаної першої композиції вапна.

Як можна побачити, в даному винаході розроблений спосіб, в якому збільшується кількість фосфору, видаленого з розплавленого металу, без додаткового ускладнення способу, як в рівні техніки, тобто без збільшення тривалості процесу або необхідності фізичного перетворення установки рафінування, при цьому знижуються втрати вапна на 50 % за рахунок використання пресованої першої композиції вапна, що має поліпшені характеристики випробування скиданням.

Заміна дрібних гранул вапна/доломітного вапна конвертерного сорту на формовані дрібні частинки кальцій-магнієвої сполуки, які рівномірно змішуються до формування, підвищує ступінь видалення фосфору в процесі очищення, без необхідності зміни існуючого способу виробництва сталі введенням додаткових стадій, типу додавання матеріалів при вдуванні або після вдування, продовження часу вдування або часу після перемішування, або збільшення кількості CaO, використаного на 1 тону сталі, або переокиснення сталі, або зниження температури випускання плавки, або зміни програми або характеристик вдування.

Крім того, вищезазначена заміна являє собою збільшення тривалості контакту між композицією вапна і шлаком, що полегшує реакцію видалення фосфору з розплавленого металу, оскільки пресовані частинки кальцій-магнієвої сполуки мають триваліший період розчинення/плавлення, що забезпечує доступність нерозчиненого вапна для сповільнення швидкості плавлення, забезпечуючи шлак новою композицією вапна, "яка не прореагувала", і додаткове охолодження шлаку, щоб інтенсифікувати реакцію видалення фосфору в кінці процесу, без необхідності подачі будь-якого додаткового матеріалу, під час або після вдування, або зміни будь-яких інших параметрів вдування.

Вміст CaCO_3 , MgCO_3 , CaO і MgO в кальцій-магнієвих сполуках можна легко визначити традиційними методами. Наприклад, вміст можна визначити шляхом рентген-флуоресцентного аналізу, методика якого описана в стандарті EN 15309, в поєднанні з вимірюванням втрат при прожарюванні і вимірювання об'єму CO_2 згідно зі стандартом EN 459-2:2010 E.

Крім того, вміст кальцію і магнію у вигляді оксидів в композиції, в найпростішому випадку, можна визначити таким же способом. У більш складних випадках, наприклад, таких як композиції, які містять різні мінеральні і органічні добавки, фахівець в галузі техніки зможе пристосувати сукупність методик характеристики, які можуть бути використані для визначення вмісту кальцію і магнію в формі оксидів. Як приклад, і не вичерпним чином, можна вдатися до термогравіметричного аналізу (ТГА) і/або диференціального термічного аналізу (ДТА), які необов'язково здійснюють в інертній атмосфері, або, крім того, до рентгеноструктурного аналізу (РСА), в поєднанні з напівкількісним аналізом типу Rietvelt.

Переважаю, вказана перша композиція вапна містить одну другу сполуку, вибрану з групи, яка складається з B_2O_3 , NaO_3 , TiO_2 , алюмінату кальцію, фериту кальцію, такого як $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ або CaFe_2O_4 , металевого заліза, CaF_2 , C, один або декілька оксидів, таких як оксид на основі алюмінію, оксид на основі заліза, оксид на основі марганцю і їх суміші.

У конкретному варіанті здійснення, вказана друга сполука повністю або частково утворюється з пилу, який містить FeO, який виникає в способі виробництва сталі.

У рівні техніки було показано, що додавання в композицію вапна флюсів, подібні оксидам заліза, оксидам марганцю, вуглецю, CaF_2 , оксиду бору, під час способу очищення поліпшує якість процесу очищення для видалення фосфору з розплавленого металу. Однак додавання вказаних флюсів звичайно створює додаткові складнощі в процесі очищення.

Згідно з даним винаходом, стало можливим формування пресованої першої композиції вапна, що містить кальцій-магнієву сполуку, і такі флюси додатково поліпшують процес видалення фосфору під час рафінування розплавленого металу.

Протягом перших хвилин процесу очищення згідно з рівнем техніки, відсутня достатня кількість доступного шлаку в реакційному конвертері, щоб ефективно почалася реакція видалення фосфору. Використання активованої пресованої першої композиції вапна з флюсами, які, як було показано, є кращими прискорювачами плавлення, ніж дрібні гранули вапна, сприяє швидшому утворенню рідкого шлаку на початку процесу, в порівнянні з процесом згідно з рівнем техніки, завдяки гомогенному змішуванню і формуванню однорідної суміші, що забезпечує додаткове прискорення процесу утворення шлаку і мінімізує утворення високоплавких компонентів шлаку, таких як силікати кальцію, які звичайно утворюються в ході вищезазначеного процесу згідно з рівнем техніки.

У переважному варіанті здійснення способу згідно з даним винаходом, вказана стадія завантаження згаданого конвертера першою композицією вапна здійснюється одночасно або

роздільно зі стадією завантаження вказаного конвертера другою композицією вапна.

У переважному варіанті здійснення способу згідно з даним винаходом, вказана друга композиція вапна містить щонайменше одну сполуку, вибрану зі сполук i), сполук ii) і/або сполук iii),

5 де сполука i) являє собою кальцій-магнієву сполуку в формі дрібних гранул вапна, яке звичайно виходить при прожарюванні природного вапняку і звичайно має сукупний вміст кальцію і магнію в формі оксидів, більший ніж або дорівнює 70 %, переважно більший або дорівнює 80 %, більш переважно більший або дорівнює 90 %, зокрема більший або дорівнює 95 % за масою, з розрахунку на загальну масу вказаної кальцій-магнієвої сполуки,

10 де сполука ii) являє собою кальцій-магнієву сполуку, відповідну формулі $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{MgCO}_3 \cdot x\text{CaO} \cdot y\text{MgO} \cdot u\text{I}$, в якій I означає домішки, кожний a, b і u являє собою масову частку ≥ 0 і ≤ 50 %, кожний x і y означає масову частку ≥ 0 і ≤ 100 %, причому $(x + y) \geq 50$ мас. %, з розрахунку на загальну масу вказаної щонайменше однієї кальцій-магнієвої сполуки, що знаходиться в формі частинок, причому вказана друга композиція вапна має сукупний вміст
15 кальцію і магнію в формі оксидів більший ніж або дорівнює 20 % за масою, з розрахунку на загальну масу другої композиції вапна, яка знаходиться в формі пресованого порошку, причому кожний пресований порошок сформований з пресованих і формованих частинок кальцій-магнієвих сполук, і вказані пресовані порошки мають показник випробування скиданням менший ніж 10 %, і

20 де сполука iii) являє собою кальцій-магнієву сполуку, відповідну формулі $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{MgCO}_3 \cdot x\text{CaO} \cdot y\text{MgO} \cdot u\text{I}$, в якій I означає домішки, кожний a, b і u являє собою масову частку ≥ 0 і ≤ 50 %, кожний x і y означає масову частку ≥ 0 і ≤ 100 %, причому $(x + y) \geq 50$ мас. %, з розрахунку на загальну масу вказаного щонайменше однієї кальцій-магнієвої сполуки, що знаходиться в формі частинок, і одну другу сполуку, вибрану з групи, що складається з V_2O_5 , Na_2O , TiO_2 , алюмінату кальцію, фериту кальцію, такого як $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ або CaFe_2O_4 , металевого заліза, CaF_2 , C, одного або декількох оксидів, таких як оксид на основі алюмінію, оксид на основі заліза, оксид на основі марганцю і їх суміші, причому вказана друга композиція вапна має сукупний вміст кальцію і магнію в формі оксидів, який більший або дорівнює 20 % за масою, з розрахунку на загальну масу другої композиції вапна, і що знаходиться в формі пресованих
25 порошків, при цьому кожний пресований порошок утворюється з пресованих формованих частинок кальцій-магнієвих сполук, і вказані пресовані порошки мають показник випробування скиданням менше ніж 20 %, переважно, менше ніж 15 %, більш переважно, менше ніж 10 %.

У конкретному варіанті здійснення, вказана друга сполука повністю або частково утворюється з пилу, що містить FeO, який виникає в способі виробництва сталі.

35 З використанням суміші пресованої першої композиції вапна і другої композиції вапна, що має два або більше різних хімічних складів, розмірів або форм, можливо регулювання кінетики плавлення конвертерного вапна таким чином, що з'являється оптимізований шлак, доступний протягом всього протіканні процесу, без необхідності додавання будь-якого вапна або інших мінералів в ході процесу.

40 У конкретному варіанті здійснення, перша композиція пресованого вапна (перша і/або друга композиція вапна), використана в способі згідно з даним винаходом, може містити одну другу сполуку, вибрану з групи, що складається з V_2O_5 , Na_2O , TiO_2 , металевого заліза, CaF_2 , C, одного або декількох оксидів, таких як оксид на основі алюмінію, оксид на основі заліза, оксид на основі марганцю і їх суміші, зокрема при вмісті в діапазоні від 1 до 20 % за масою, переважно від 1 до 15 % за масою, особливо від 1 до 10 мас. %, з розрахунку на загальну масу композиції вапна.

45 У другому конкретному варіанті здійснення, друга пресована композиція вапна (перша і/або друга композиція вапна), використана в способі згідно з даним винаходом, може містити одну другу сполуку, вибрану з групи, що складається з V_2O_5 , Na_2O , TiO_2 , металевого заліза, CaF_2 , C, одного або декількох оксидів, таких як оксид на основі алюмінію, оксид на основі заліза, оксид на основі марганцю і їх суміші, зокрема при вмісті в діапазоні від 1 до 20 % за масою, переважно від 1 до 15 % за масою, особливо від 1 до 10 мас. %, з розрахунку на загальну масу композиції вапна.

Крім того, пресована композиція вапна може бути сумішшю вказаної першої пресованої композиції вапна і вказаної другої композиції вапна (в формі пресованих порошків або іншій
55 формі).

В іншому конкретному варіанті здійснення, композиція пресованого вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, може містити одну другу сполуку, вибрану з групи, що складається з алюмінату кальцію, феритів кальцію, таких як $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ або CaFe_2O_4 і їх суміші, зокрема при вмісті в діапазоні від 1 до 40 % за масою, переважно від 1 до 30 % за масою, особливо від 1 до 20 мас. %, з розрахунку на загальну масу композиції вапна.

Вираз пресована композиція вапна або пресовані порошки означає дрібні частинки або суміші дрібних частинок (звичайно з розміром менше 7 мм), які спресовані або компактовані. Звичайно ці пресовані порошки знаходяться в формі таблеток або брикетів.

Термін таблетка, в рамках даного винаходу означає об'єкт, сформований з використанням технології пресування або компактування дрібних частинок внаслідок комбінованої дії двох пуансонів (один у верхньому положенні й інший в нижньому положенні) на вказані дрібні частинки, розташовані в порожнині. Тому термін таблетка стосується ряду формованих об'єктів, що належать до сімейства таблеток, коржиків або, крім того, навіть здавлених таблеток, і взагалі об'єктів з трьома різними просторовими формами, такими як, наприклад, циліндричні, восьмикутні, кубічні або прямокутні форми. У вказаній технології звичайно використовуються ротаційні преси або гідравлічні преси.

Термін брикет, в рамках даного винаходу означає об'єкт, сформований з використанням технології пресування або компактування дрібних частинок внаслідок комбінованої дії двох тангенціальних валків (звичайно циліндри з порожнинами, які утворюють виливниці, практично відповідні заданій формі і розмірам брикету) на вказані дрібні частинки, подача яких забезпечується шнеком. Тому термін брикет стосується ряду формованих об'єктів, що належать до сімейства брикетів, кульок, брусків мила або, крім того, навіть пластинок. У вказаній технології звичайно використовуються преси з тангенціальними валками.

Вираз "показник випробування скиданням", в рамках даного винаходу, означає масовий процент дрібних частинок, менше ніж 10 мм, що утворюються після 4 скидань з двох метрів продукту з вихідною масою 0,5 кг і розміром, більше ніж 10 мм. Вказані 4 скидання виконують з використанням труби довжиною 2 м і діаметром 40 см, з днищем, що видаляється, (приймач). Основою приймача є поліпропіленова пластина товщиною 3 мм. Приймач спирається на бетоновану основу.

Пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, в формі таблеток або брикетів буде відрізнятися від дрібних гранул вапна, отриманих шляхом прожарювання вапняку або доломітової породи, при розгляді внутрішньої структури. При розгляді неозброєним оком, за допомогою оптичного мікроскопа або навіть растрового електронного мікроскопа (SEM), складові частинки пресованого продукту даного винаходу можна легко розрізнити, на відміну від продуктів з дрібними гранулами вапна, отриманих шляхом прожарювання, які мають однорідну поверхню, в якій складові частинки невидимі.

Більше того пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом в формі таблеток або брикетів буде відрізнятися від продуктів в формі брикетів і тому подібного, відомого до цього часу, також при розгляді внутрішньої структури. Пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, не містить макроскопічних дефектів або великих дефектів, які чинять негативну дію на стійкість до скидання, такі як поглиблення або тріщини, на відміну від продуктів в формі брикетів і тому подібного, відомого до цього часу, які містять тріщини, довжиною від сотень мікрометрів до декількох міліметрів і від декількох мікрометрів до декількох сотень мікрометрів завширшки, які можна легко виявити при розгляді неозброєним оком, за допомогою оптичного мікроскопа або навіть растрового електронного мікроскопа (SEM).

Згідно з даним винаходом, пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, є компактным продуктом з високою стійкістю до скидання і до старіння у вологій атмосфері, що особливо важливо для подальшого використання, коли дрібні частинки не можна застосовувати. Отже, спосіб згідно з винаходом забезпечує утилізацію дрібних частинок кальцій-магнієвої сполуки, які мають розмір d_{100} , менше або дорівнюють 7 мм, для застосування кальцій-магнієвих сполук, що було заборонено до цього часу.

Домішки в кальцій-магнієвій сполуці пресованої композиції вапна, використаної в способі згідно з даним винаходом, практично містять всі ті елементи, які зустрічаються в природних вапняках і доломіті, такі як глини алюмосилікатного типу, діоксид кремнію, домішки на основі заліза або марганцю.

Отже, композиція згідно з винаходом також може містити карбонати кальцію або магнію, такі як необпалені матеріали процесу випалювання природних вапняків або доломіту, або крім того, продукти повторної карбонізації кальцій-магнієвих сполук. Остаточна композиція може містити гідроксиди кальцію або магнію процесу гідратації (гасіння) кальцій-магнієвих сполук.

В альтернативній композиції згідно з винаходом, кальцій-магнієві сполуки, які повністю або частково утворюються при рециркуляції попутних продуктів, тобто, шлаків з конвертерів виробництва сталі. Звичайно такі шлаки мають масовий вміст CaO від 40 до 70 % і MgO від 3 до 15 %.

Як переважна альтернатива, вказана щонайменше одна кальцій-магнієва сполука

пресованої композиції вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, має такий масовий склад, що $(x + y) \geq 60 \%$, переважно $\geq 75 \%$, переважно $\geq 80 \%$, особливо $\geq 85 \%$, і ще більш переважно $\geq 90 \%$, конкретніше $\geq 93 \%$, або навіть ≥ 95 мас. %, з розрахунку на загальну масу вказаної щонайменше однієї кальцій-магнієвої сполуки.

5 У цій вигідній альтернативі, вказана щонайменше одна кальцій-магнієва сполука пресованої композиції вапна, використаної в способі згідно з даним винаходом, головним чином, являє собою сполуку на основі оксидів кальцію і/або магнію, і отже, є активною кальцій-магнієвою сполукою.

10 В особливо вигідному варіанті здійснення, вказана щонайменше одна кальцій-магнієва сполука пресованої композиції вапна, використаної в способі згідно з даним винаходом, має такий масовий склад, що $x \geq 60 \%$, переважно $\geq 75 \%$, переважно $\geq 80 \%$, особливо $\geq 85 \%$, і навіть більш переважно $\geq 90 \%$, конкретніше $\geq 93 \%$, або навіть ≥ 95 мас. %, з розрахунку на загальну масу вказаної щонайменше однієї кальцій-магнієвої сполуки.

15 У цьому вигідному варіанті здійснення, вказана щонайменше одна кальцій-магнієва сполука, головним чином, являє собою сполуку на основі оксиду кальцію, і отже, є активною кальцієвою сполукою.

20 В іншому вигідному варіанті здійснення, пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, має сукупний вміст кальцію і магнію в формі оксидів, який більший або дорівнює 40% за масою, переважно $\geq 60 \%$ за масою, переважно $\geq 80 \%$ за масою, особливо $\geq 85 \%$ за масою, зокрема $\geq 90 \%$ за масою, переважно $\geq 93 \%$ за масою, або, що навіть дорівнює 95% за масою, з розрахунку на всю композицію.

25 В особливо вигідному варіанті здійснення, пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, має сукупний вміст кальцію в формі оксидів, більший ніж або, який дорівнює 40% за масою, переважно $\geq 60 \%$ за масою, переважно $\geq 80 \%$ за масою, особливо $\geq 85 \%$ за масою, зокрема $\geq 90 \%$ за масою, переважно $\geq 93 \%$ за масою, або навіть, що дорівнює 95% за масою, з розрахунку на всю композицію.

30 Переважно, вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом в формі пресованих порошків, має показник випробування скиданням менше ніж 8% . Конкретніше, згідно з даним винаходом, вказані пресовані порошки мають показник випробування скиданням менше ніж 6% . Більш переважно, вказані пресовані порошки мають показник випробування скиданням менше ніж 4% . Ще більш вигідно, вказані пресовані порошки мають Показник випробування скиданням менше ніж 3% .

35 Переважно, пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, має питому площу поверхні, виміряну манометрично за адсорбцією азоту після дегазації у вакуумі при 190°C щонайменше протягом 2 годин і розраховану відповідно до багатоточкового методу БЕТ, як описано в стандарті ISO 9277:2010E, більше або дорівнює $0,4 \text{ м}^2/\text{г}$, переважно більше або дорівнює $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$, більш переважно, більше або дорівнює $0,8 \text{ м}^2/\text{г}$, і ще більш переважно, більше або дорівнює $1,0 \text{ м}^2/\text{г}$ і особливо більше або дорівнює $1,2 \text{ м}^2/\text{г}$, ця величина набагато більше, ніж поверхня спечених продуктів, які звичайно мають питому площу поверхні, менше або дорівнюють $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким чином, композиція має відносно високу питому поверхню в порівнянні зі спеченими брикетами, головним чином, за рахунок збереження внутрішніх властивостей/структурних характеристик кальцій-магнієвої сполуки до її формування.

45 Вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, крім того, відрізняється тим, що загальний об'єм годин (визначений методом порозиметрії з впровадженням ртуті, згідно з першою частиною стандарту ISO 15901-1:2005E, який полягає в розподілі різниці між щільністю каркаса, виміряною при 207 МПа ($30000 \text{ фунт/кв.дюйм}$), і позірною густиною, виміряною при $3,5 \text{ кПа}$ ($0,51 \text{ фунт/кв.дюйм}$), на густину каркаса) більше або дорівнює 20% , переважно більше або дорівнює 25% і ще більш переважно, більше або дорівнює 30% , що набагато більше, ніж об'єм пор спечених продуктів, які звичайно мають загальний об'єм пор, який менший або дорівнює 10% .

50 Переважно, пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, має відносно високий загальний об'єм пор в порівнянні зі спеченими брикетами, головним чином, за рахунок збереження внутрішніх властивостей/структурних характеристик кальцій-магнієвої сполуки до її формування.

55 Переважно, вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, має рівномірний розподіл щільності всередині пресованого порошку. Спосіб пресування забезпечує утворення пресованих порошків, в яких щільність є практично однаковою вздовж подовжнього напрямку і у поперечному напрямку.

60 В іншому варіанті здійснення, вздовж подовжнього напрямку може існувати невеликий

градієнт щільності.

Пресована композиція вапна, використана згідно з даним винаходом, охарактеризована в прикладах документа W02015/007661, який введений у винахід як посилання.

Згідно з даним винаходом, вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом в формі пресованих порошків, також має показник випробування скиданням менше ніж 20 %, переважно, менше ніж 10 %, після прискореного випробування на старіння 1-го рівня при 30 °C, відносній вологості 75 % (тобто 22,8 г/м³ абсолютній вологості) протягом 2 годин.

Вираз "прискорене випробування на старіння", в рамках даного винаходу, означає старіння протягом 2 годин, проведене в метеорологічній камері, з початковою масою продукту 0,5 кг і розміром, який дорівнює 10 мм або більше, розподіленим моношаром на сітці, розташований вище приймача, щоб забезпечити оптимальний контакт між продуктом і вологою атмосферою, тобто, кожна складова частина вказаного пресованого порошку продукту розташовується на віддаленні від іншого пресованого порошку щонайменше 1 см. Збільшення маси під час старіння кількісно характеризує поглинання води, і, отже, гідратацію композиції.

Показник випробування скиданням, вимірний після старіння, визначається, виходячи з всієї кількості продукту, тобто, навіть якщо при прискореному випробуванні на старіння утворилися дрібні частинки продукту, вони належним чином враховуються в кінцевому результаті.

Прискорене випробування на старіння може бути здійснене в умовах різної температури і відносній вологості (і, отже, абсолютної вологості), таким чином, змінюється інтенсивність старіння. Були використані чотири рівні інтенсивності в діапазоні від 1 (менш жорстке випробування) до 4 (найбільш жорстке випробування):

- Рівень 1: 30 °C і 75 % відносної вологості приводять до абсолютної вологості 22,8 г/м³;
- Рівень 2: 40 °C і 50 % відносної вологості приводять до абсолютної вологості 25,6 г/м³;
- Рівень 3: 40 °C і 60 % відносної вологості приводять до абсолютної вологості 30,7 г/м³;
- Рівень 4: 40 °C і 70 % відносної вологості приводять до абсолютної вологості 35,8 г/м³.

Переважно, вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом в формі пресованих порошків, має показник випробування скиданням менше ніж 20 %, переважно, менше ніж 10 %, після прискореного випробування на старіння на Рівні 2, при 40 °C і відносній вологості 50 % (тобто 25,6 г/м³ абсолютної вологості) протягом 2 годин.

Більш переважно, вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом в формі пресованих порошків, має показник випробування скиданням менше ніж 20 %, переважно, менше ніж 10 %, після прискореного випробування на старіння на Рівні 3, при 40 °C і відносній вологості 60 % (тобто, 30,7 г/м³ абсолютної вологості) протягом 2 годин.

Ще більш переважно, вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом в формі пресованих порошків, має показник випробування скиданням менше ніж 20 %, особливо менше ніж 10 %, більш конкретне, менше ніж 5 % і найконкретніше, менше ніж 3 %, після прискореного випробування на старіння на Рівні 4, при 40 °C і відносній вологості 70 % (тобто 35,8 г/м³ абсолютної вологості) протягом 2 годин.

Згідно з даним винаходом, вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом в формі пресованих порошків, може містити органічні добавки, такі як, наприклад, зв'язувальні речовини або додаткові мастильні речовини, однак в композиції також можуть бути відсутніми вказані органічні добавки.

Частку органічного вуглецю, присутнього в композиції згідно з винаходом, можна розрахувати за різницею між часткою загального вуглецю і часткою вуглецю мінерального походження. Наприклад, загальний вуглець вимірюється за допомогою C/S аналізу, згідно зі стандартом ASTM C25 (1999), і вуглець мінерального походження визначається, наприклад, дозуванням об'єму CO₂ згідно зі стандартом EN 459-2:2010 E.

У конкретному варіанті здійснення композиції згідно з винаходом, вказана пресована композиція вапна піддається термообробки між 700 °C і 1200 °C протягом заданого періоду часу в діапазоні між 1 і 90 хв., переважно більше або дорівнює 5 хв., і, який менший або дорівнює 60 хв., більш переважно, більше або дорівнює 10 хв., і, який менший або дорівнює 30 хв.

У конкретному варіанті здійснення композиції згідно з винаходом, вказані частинки пресованої композиції вапна, використаної в способі згідно з даним винаходом, мають розмір, менший або дорівнює 7 мм, який визначається за допомогою оптичного мікроскопа або растрового електронного мікроскопа, і до пресування мають розмір d₁₀₀, який менший або дорівнює 7 мм, зокрема, який менший або дорівнює 5 мм, який вимірюють, наприклад, за допомогою сит.

Розподіл розміру дрібних гранул вапна змінюється через відмінність характеристик вапняку. Ця відмінність усувається шляхом надання форми продукту, і може регулюватися, щоб продукт

мав визначену швидкість плавлення.

Отже, згідно з даним винаходом, пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, являє собою пресовані порошки, які отримують, виходячи з композиції дрібних частинок кальцій-магнієвих сполук, які мають розмір d_{100} , який менший або дорівнює 7 мм, і які остаточно мають високу стійкість до скидання і старіння у вологій атмосфері, що особливо важливо для подальшого використання, коли дрібні частинки не можна застосовувати. Отже, спосіб згідно з винаходом, крім того, забезпечує утилізацію, як вказано вище, дрібних частинок кальцій-магнієвої сполуки, які мають розмір d_{100} , менше або, який дорівнює 7 мм, що було заборонено до цього часу.

Позначення d_x означає діаметр, виражений в мм, відносно якого X % за масою вимірених частинок мають менший або рівний діаметр.

В особливо переважному варіанті здійснення винаходу, вказані частинки кальцій-магнієвих сполук пресованої композиції вапна, використаної в способі згідно з даним винаходом, до пресування мають розмір d_{90} , який менший або дорівнює 3 мм, особливо, який менший або дорівнює 2 мм.

Конкретніше, вказані частинки кальцій-магнієвих сполук пресованої композиції вапна, використаної в способі згідно з даним винаходом, до стиснення мають розмір d_{50} , який менший або дорівнює 1 мм, особливо, який менший або дорівнює 500 мкм, і d_{50} , який більший або дорівнює 0,1 мкм, зокрема, який більший або дорівнює 0,5 мкм, особливо, який більший або дорівнює 1 мкм.

Згідно з іншим переважним варіантом здійснення даного винаходу, вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом, в формі пресованих порошків має правильну і однорідну форму, типову для продуктів, отриманих методом формування дрібних частинок сухим способом, наприклад, вибраних з групи таблеток або брикетів, і мають розмір в діапазоні між 10 і 100 мм, переважно, який більший або дорівнює 15 мм, переважно, який більший або дорівнює 20 мм, і переважно, який менший або дорівнює 70 мм, зокрема, який менший або дорівнює 50 мм.

Вираз розмір пресованих порошків означає розмір частинок, які проходять через сито або сітку, наприклад, з квадратними комірками.

Конкретніше, в рамках даного винаходу, вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом в формі пресованих порошків, має середню масу з розрахунку на пресований порошок щонайменше 1 г, переважно, щонайменше 5 г, переважно, щонайменше 10 г, і зокрема, щонайменше 15 г.

У переважному варіанті здійснення даного винаходу, вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом в формі пресованих порошків, має середню масу з розрахунку на пресований порошок, меншу або, яка дорівнює 200 г, переважно, меншу або, яка дорівнює 150 г, переважно меншу або, яка дорівнює 100 г, і зокрема, меншу або, яка дорівнює 50 г.

Переважно, вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом в формі пресованих порошків, має уявну густину (об'ємна маса) в діапазоні між 1,5 г/см³ і 3 г/см³, переважно між 1,5 г/см³ і 2,8 г/см³, і переважно між 1,7 г/см³ і 2,6 г/см³.

У вигідному варіанті здійснення, вказана пресована композиція вапна, використана в способі згідно з даним винаходом в формі пресованих порошків, включає підгрозотний продукт. У переважному варіанті здійснення винаходу пресований порошок являє собою таблетку.

Форму цих пресованих продуктів легко відрізнити від кальцій-магнієвих сполук в формі дрібної щебілки, яка звичайно виходить після прожарювання породи вапняку або доломітного вапна.

Інші варіанти здійснення способу згідно з даним винаходом згадані в прикладеній формулі винаходу.

Крім того, даний винахід стосується застосування першої і/або другої композиції вапна при видаленні фосфору з розплавленого металу під час способу очищення.

Інші характеристики і переваги даного винаходу можна зрозуміти з наступного, не обмежуючого опису, зробивши посилання на креслення і приклади.

Приклади

Порівняльний приклад 1

Використовується універсальний конвертер на 6 тонн, що має конфігурацію стандартної BOF з однією донною фурмою і охолоджуваною водою кисневою фурмою з однією кисневою форсункою.

Форсунка розташована на 160 см вище рівня ванни від 0 до 50 нм³, на 150 см вище рівня ванни від 51 до 100 нм³ і на 140 см вище рівня ванни від 101 нм³ до кінця продування.

Швидкість потоку кисню становить 17,0 нм³/хв.

Швидкість потоку азоту в донній фурмі підтримується постійною 433 нл/хв.

У конвертер завантажують 615 кг металевого брухту (дані аналізу: 1,14 мас. % марганцю, 0,25 мас. % вуглецю, 0,26 мас. % кремнію, 0,023 мас. % фосфору, 0,24 мас. % міді, 0,17 мас. % нікелю, 0,22 мас. % хрому, 97,5 мас. % заліза, 0,014 мас. % сірки, 0,04 мас. % титану, 0,01 мас. % ванадію і 0,052 мас. % молібдену, з розрахунку на загальну масу металевого брухту), і 174 кг дрібних гранул вапна, розміром 10-50 мм (95 мас. % CaO, 1 мас. % MgO, 0,2 мас. % Al₂O₃, 0,7 мас. % SiO₂, 0,3 мас. % Fe₂O₃, 0,2 мас. % SO₃, 0,01 мас. % P₂O₅, з розрахунку на загальну масу дрібних гранул вапна) і 4970 кг гарячого металу (дані аналізу: 3,52 мас. % вуглецю, 0,024 мас. % сірки, 0,25 мас. % кремнію, 0,53 мас. % марганцю й 0,078 мас. % = 780 ч/млн фосфору, з розрахунку на загальну масу гарячого металу). У вказану суміш продувають 232 нм³ кисню протягом 14 хвилин, при постійному перемішуванні внизу.

Вдування кисню контролюється даними аналізу відхідного газу. Процес вдування припиняється, коли вміст CO₂ у відхідному газі падає нижче 4 об. %, в порівнянні із загальним об'ємом відхідного газу.

Після отримання шлаку "після продування" і зразка сталі в нахиленому положенні по закінченні продування, конвертер знов підіймають для подальшого перемішування азотом (433л/хв) протягом 5 хвилин.

Конвертер знов нахиляють для отримання шлаку "після перемішування" і зразка сталі.

Вміст фосфору в зразку сталі після перемішування становить 0,020 мас. % (200 ч/млн), з розрахунку на загальну масу зразка сталі при температурі сталі 1646 °С.

Порівняльний приклад 2

Термічну обробку проводять в таких же робочих умовах, що і в порівняльному прикладі 1. В конвертер, описаний вище, завантажують 621 кг металевого брухту такого ж хімічного складу, як в порівняльному прикладі 1, 174 кг дрібних гранул вапна 10-50 мм такого ж хімічного складу, як в порівняльному прикладі 1, і 4950 кг гарячого металу (дані аналізу: 3,70 мас. % вуглецю, 0,017 мас. % сірки, 0,37 мас. % кремнію, 0,47 мас. % марганцю й 0,078 мас. % фосфору, з розрахунку на всю масу гарячого металу). У металеву ванну продувають 241 нм³ кисню протягом 14 хвилин.

Швидкість потоку кисню становить 17,0 нм³/хв, і використовується така ж програма для трубки для вдування, як в порівняльному прикладі 1.

Вдування кисню контролюється даними аналізу відхідного газу. Процес вдування припиняється, коли вміст CO₂ у відхідному газі падає нижче 4 об. %, в порівнянні із загальним об'ємом відхідного газу.

Після отримання шлаку "після продування" і зразка сталі в нахиленому положенні по закінченню продування, конвертер знов підіймають для подальшого перемішування азотом (433 л/хв) протягом 4 хвилин.

Конвертер знов нахиляють для отримання шлаку "після перемішування" і зразка сталі.

Вміст фосфору в зразку сталі після перемішування становить 0,020 мас. % (200 ч/млн), з розрахунку на загальну масу зразка сталі при температурі сталі 1646 °С.

Приклад 1

У такий же конвертер, як в порівняльному прикладі 1, завантажують 508 кг металевого брухту (аналіз: 1,14 мас. % марганцю, 0,25 мас. % вуглецю, 0,26 мас. % кремнію, 0,023 мас. % фосфору, 0,24 мас. % міді, 0,17 мас. % 30 нікелю, 0,22 мас. % хрому, 97,5 мас. % заліза, 0,014 мас. % сірки, 0,04 мас. % титану, 0,01 мас. % ванадію і 0,052 мас. % молібдену, з розрахунку на загальну масу металевого брухту), і 174 кг першої композиції вапна, що містить дрібні частинки вапна, спресовані разом і мають показник випробування скиданням 2,8 %, діаметр 21 мм і середню товщину 15 мм, і що мають такий же хімічний склад як і дрібні гранули вапна, вказані вище, і 4900 кг гарячого металу (дані аналізу: 3,74 мас. % вуглецю, 0,015 мас. % сірки, 0,36 мас. % кремнію, 0,32 мас. % марганцю і 0,075 мас. % фосфору, з розрахунку на загальну масу гарячого металу).

У вказану суміш продувають 227 нм³ кисню протягом 14 хвилин, при постійному перемішуванні внизу.

Вдування кисню контролюється даними аналізу відхідного газу. Процес вдування припиняється, коли вміст CO₂ у відхідному газі падає нижче 4 об. %, з розрахунку на загальний об'єм відхідного газу.

Після отримання шлаку "після продування" і зразка сталі в нахиленому положенні по закінченню продування, конвертер знов підіймають для подальшого перемішування азотом (433 л/хв) протягом 5 хвилин.

Конвертер знов нахиляють для отримання шлаку "після перемішування" і зразка сталі.

Вміст фосфору в зразку сталі після перемішування становить 0,014 мас. % (140 ч/млн), з розрахунку на загальну масу зразка сталі при температурі сталі 1662 °C.

Приклад 2

У конвертер, описаний вище, завантажують 700 кг металевого брухту, що має такий же хімічний склад, як в порівняльному прикладі 1, суміш 58 кг першої композиції вапна, отриманої з пресованих частинок вапна, такого ж складу, як в прикладі 1, і 117 кг дрібних гранул вапна, як в порівняльному прикладі 1, і 4950 кг гарячого металу (дані аналізу: 3,72 мас. % вуглецю, 0,015 мас. % сірки, 0,28 мас. % кремнію, 0,38 мас. % марганцю і 0,075 мас. % фосфору, з розрахунку на загальну масу гарячого металу). У металеву ванну продувають 255 нм³ кисню протягом 15 хвилин.

Швидкість потоку кисню становить 17,0 нм³/хв, і використовується така ж програма для трубки для вдування, як в порівняльному прикладі 1.

Вдування кисню контролюється даними аналізу відхідного газу. Процес вдування припиняється, коли вміст CO₂ у відхідному газі падає нижче 4 об. %, в порівнянні із загальним об'ємом відхідного газу.

Після отримання шлаку "після продування" і зразка сталі в нахиленому положенні по закінченню продування, конвертер знов підіймають для подальшого перемішування азотом (509 л/хв) протягом 6 хвилин.

Конвертер знов нахиляють для отримання шлаку "після перемішування" і зразка сталі.

Вміст фосфору в зразку сталі після перемішування становить 0,014 мас. % (140 ч/млн), з розрахунку на загальну масу зразка сталі при температурі сталі 1680 °C.

Суміш з 33 % пресованої композиції вапна, як в прикладі 1, і 66 % дрібних гранул вапна, як в порівняльних прикладах 1 і 2, демонструє таке ж поліпшення, як в прикладі 1.

Приклад 3

У конвертер, описаний вище, завантажують 700 кг металевого брухту такого ж хімічного складу, як в порівняльному прикладі 1, суміш 87 кг першої композиції вапна, отриманої з пресованих дрібних частинок вапна, вказаних в прикладі 1, і 97 кг другої композиції вапна, що містить частинки вапна і оксид заліза, спресовані разом і термічно оброблені при 1100 °C, що привело до перетворення 80 % оксиду заліза в ферит кальцію (головним чином, в формі Ca₂Fe₂O₅), що має показник випробування скиданням 1,0 % і діаметр 21 мм і товщину 15 мм, відповідно (85 мас. % CaO, 1 мас. % MgO, 0,2 мас. % Al₂O₃, 0,7 мас. % SiO₂, 10,5 мас. % Fe₂O₃, 0,2 мас. % SO₃ і 0,01 мас. % P₂O₅, з розрахунку на загальну масу другої композиції вапна) і 4930 кг гарячого металу (дані аналізу: 3,70 мас. % вуглецю, 0,016 мас. % сірки, 0,23 мас. % кремнію, 0,340 мас. % марганцю і 0,076 мас. % фосфору, з розрахунку на загальну масу гарячого металу). У металеву ванну продувають 250 нм³ кисню протягом 15 хвилин.

Швидкість потоку кисню становить 17,0 нм³/хв, і використовується така ж програма для трубки для вдування, яка описана в посиланнях.

Вдування кисню контролюється даними аналізу відхідного газу. Процес вдування припиняється, коли вміст CO₂ у відхідному газі падає нижче 4 об. %, в порівнянні із загальним об'ємом відхідного газу.

Після отримання шлаку "після продування" і зразка сталі в нахиленому положенні по закінченню продування, конвертер знов підіймають для подальшого перемішування азотом (519 л/хв) протягом 4 хвилин.

Конвертер знов нахиляють для отримання шлаку "після перемішування" і зразка сталі.

Вміст фосфору в зразку сталі після перемішування становить 0,014 мас. % (140 ч/млн), з розрахунку на загальну масу зразка сталі при температурі сталі 1672 °C.

Суміш 50 % першою композицією вапна (без флюсів) і 50 % другої композиції вапна з добавкою оксиду заліза після термічної обробки демонструє таке ж поліпшення, як в прикладах 1 і 2. Наявність другої композиції вапна з добавкою заліза забезпечує більш раннє утворення шлаку в процесі. Поліпшується ведення процесу за рахунок того, що він протікає з меншим шумом і утворюється менше охолодей в ковші під час розливки в порівнянні з порівняльними прикладами 1 і 2.

Приклад 4

У конвертер, описаний в порівняльному прикладі 1, завантажують 573 кг металевого брухту такого ж хімічного складу, як в порівняльному прикладі 1, 202 кг першої композиції вапна, отриманої з частинок негашеного вапна з добавкою оксиду марганцю і оксиду заліза, спресованих разом, що має показник випробування скиданням 2,9 %, і діаметр 21 мм і товщину 15 мм, відповідно (82 мас. % CaO, 1 мас. % MgO, 0,2 мас. % Al₂O₃, 0,7 мас. % SiO₂, 10,0 мас. % Fe₂O₃, 2,0 мас. % MnO, 0,2 мас. % SO₃, 0,01 мас. % P₂O₅, з розрахунку на загальну масу першою композицією вапна) і 4960 кг гарячого металу (дані аналізу: 3,60 мас. % вуглецю, 0,011

мас. % сірки, 0,46 мас. % кремнію, 0,45 мас. % марганцю і 0,076 мас. % фосфору, з розрахунку на загальну масу гарячого металу). Через 4 хвилини вдування, в конвертер додають 20 кг першої композиції вапна, з додаванням оксиду марганцю і оксиду заліза, щоб компенсувати високий вміст кремнію в гарячому металі. У металеву ванну продувають 251 нм³ кисню протягом 15 хвилин.

Швидкість потоку кисню становить 17,0 нм³/хв, і використовується така ж програма для трубки для вдування, як в порівняльному прикладі 1.

Вдування кисню контролюється даними аналізу відхідного газу. Процес вдування припиняється, коли вміст CO₂ у відхідному газі падає нижче 4 об. %, відносно загального об'єму відхідного газу.

Після отримання шлаку "після продування" і зразка сталі в нахиленому положенні по закінченню продування, конвертер знов підіймають для подальшого перемішування азотом (520 л/хв) протягом 7 хвилин.

Конвертер знов нахиляють для отримання шлаку "після перемішування" і зразка сталі.

Вміст фосфору в зразку сталі після перемішування становить 0,014 мас. % (140 ч/млн), з розрахунку на загальну масу зразка сталі при температурі сталі 1678 °C.

Застосування пресованих частинок композиції вапна з добавкою Fe-Mn демонструє таке ж поліпшення, як в прикладах 1-3.

Поліпшується введення процесу за рахунок того, що він протікає з меншим шумом і що утворюється менше охолодей в ковші під час розливання в порівнянні з порівняльними прикладами 1 і 2.

Приклад 5

У конвертер, описаний в порівняльному прикладі 1, завантажують 520 кг металевого брухту такого ж хімічного складу, як в порівняльному прикладі 1, 195 кг другої композиції вапна, використаній в прикладі 3, і 4980 кг гарячого металу (дані аналізу: 3,74 мас. % вуглець, 0,014 мас. % сірки, 0,38 мас. % кремнію, 0,44 мас. % марганцю і 0,074 мас. % фосфору, з розрахунку на всю масу гарячого металу). У металеву ванну продувають 258 нм³ кисню протягом 15 хвилин. Швидкість потоку кисню становить 17,0 нм³/хв, і використовується така ж програма для трубки для вдування, як описано в посиланні.

Вдування кисню контролюється даними аналізу відхідного газу. Процес вдування припиняється, коли вміст CO₂ у відхідному газі падає нижче 4 об. %, відносно загального об'єму відхідного газу.

Після отримання шлаку "після продування" і зразка сталі в нахиленому положенні по закінченню продування, конвертер знов підіймають для подальшого перемішування азотом (292 л/хв) протягом 7 хвилин.

Конвертер знов нахиляють для отримання шлаку "після перемішування" і зразка сталі.

Вміст фосфору в зразку сталі після перемішування становить 0,015 мас. % (150 ч/млн), з розрахунку на загальну масу зразка сталі при температурі сталі 1681 °C.

Застосування пресованих частинок вапна з добавкою оксиду заліза і термічною обробкою в формі пресованої першої композиції демонструє таке ж поліпшення, як в прикладах 1-4.

Приклад 6

Конвертер, описаний в порівняльному прикладі 1, завантажують так само, як в прикладі 5, за винятком того, що в цьому випадку композиція вапна, що містить пресовану суміш частинок вапна і оксиду заліза, не піддавалась термічній обробці і мала показник випробування скиданням 2,5 %. Вказаний підхід дає характеристики, аналогічні отриманим в прикладі 4.

Фахівець в цій галузі техніки може зрозуміти, що результати даного винаходу були отримані в пілотному масштабі і їх не можна зіставляти з промисловими процесами, для яких вже розроблена конкретна оптимізація. З наведених прикладів можна зробити висновок, що пресована композиція вапна, використана в способі згідно з винаходом, дозволяє знизити остаточний вміст фосфору в сталі від 200 ч/млн (в посиланнях) до 150-140 ч/млн (приклади 1-6). Іншими словами, даний винахід забезпечує зниження остаточного вмісту фосфору в сталі на 30 %, що є абсолютно відмінним результатом.

Більше того результати в прикладах 1-6 були отримані при вищій температурі (1660-1680 °C), ніж в посиланнях (1646 °C). Фахівець в галузі техніки знає, що видалення фосфору ускладнюється з підвищенням температури. Таким чином, при тій же самій температурі сталі поліпшення в процесі видалення фосфору, отримане з пресованими порошками даного винаходу, в порівнянні з дрібними гранулами вапна в рівні техніки, може бути ще вищим ніж 30 %.

Отже, приклади згідно з винаходом були проведені в найбільш несприятливому режимі роботи, однак при цьому все ж отримані хороші результати.

Потрібно розуміти, що даний винахід не обмежено описаними варіантами здійснення і що можуть бути використані їх варіації, без відхилення від об'єму прикладеної формули винаходу.

Наприклад, можна запропонувати додавання пресованих порошків згідно з даним винаходом в традиційні продукти, ті, що вже використовуються у виробництві сталі з такими спеченими брикетами.

Як альтернатива, пресовані порошки згідно з даним винаходом також можуть бути використані в так званому "двошлаковом процесі". Вказаний спосіб полягає у використанні другого послідовного процесу видалення фосфору з рафінованого металу для того, щоб знизити вміст фосфору. У цьому випадку, проводять додаткові стадії видалення шлаку з рафінованого металу, з подальшим другим завантаженням першої композиції вапна, до вивантаження рафінованого металу зі зниженим вмістом компонентів фосфору. Пресовані порошки даного винаходу дозволяють істотно скоротити час, необхідний для здійснення процесу такого типу, завдяки оптимізації утворення шлаку.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб видалення фосфору з розплавленого металу в процесі рафінування, що включає стадії, на яких здійснюють:

завантаження конвертера гарячим металом,

завантаження вказаного конвертера першою композицією вапна,

вдування кисню у вказаний конвертер;

утворення шлаку з вказаною першою композицією вапна, завантаженою у вказаний конвертер;

видалення фосфору з гарячого металу з утворенням рафінованого металу зі зниженим вмістом фосфорних компонентів, і

вивантаження вказаного рафінованого металу зі зниженим вмістом фосфорних компонентів, причому

вказана перша композиція вапна містить щонайменше одну сполуку, яка є негашеним вапном і/або доломітовим вапном, причому вказана щонайменше одна сполука знаходиться у формі частинок, і вказана перша композиція вапна знаходиться у формі пресованого порошку,

причому кожний пресований порошок отриманий з пресованих частинок згаданої щонайменше однієї сполуки,

який **відрізняється** тим, що вказані пресовані порошки мають показник випробування скиданням менше ніж 20 %.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що вказані пресовані порошки мають показник випробування скиданням менше ніж 15 %.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що вказані пресовані порошки мають показник випробування скиданням менше ніж 10 %.

4. Спосіб за п. 1, де вказана перша композиція вапна містить одну другу сполуку, вибрану з групи, що складається з B_2O_3 , TiO_2 , алюмінату кальцію, фериту кальцію, такого як $Ca_2Fe_2O_5$ або $CaFe_2O_4$, металевого заліза, CaF_2 , C, одного або декількох оксидів, таких як оксид на основі алюмінію, оксид на основі заліза, оксид на основі марганцю і їх суміші.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, в якому додатково виконують стадію завантаження вказаного конвертера другою композицією вапна, яку здійснюють одночасно або окремо від стадії завантаження вказаного конвертера першою композицією вапна, причому вказана друга композиція вапна містить щонайменше одну сполуку, вибрану зі сполук i), сполук ii) і/або сполук iii), де:

сполука i): кальцій-магнієва сполука в формі дрібних гранул вапна, що мають сукупний вміст кальцію і магнію в формі оксидів, який більший або дорівнює 70 % за масою, з розрахунку на загальну масу вказаної кальцій-магнієвої сполуки,

сполука ii): сполука, що відповідає формулі $aCaCO_3 \cdot bMgCO_3 \cdot xCaO \cdot yMgO \cdot uI$, де I означає домішки, кожний a, b і u являє собою масову частку ≥ 0 і ≤ 50 %, кожний x і y означає масову частку ≥ 0 і ≤ 100 %, причому $(x+y) \geq 50$ мас. %, з розрахунку на загальну масу вказаної щонайменше однієї сполуки ii), і вказана щонайменше одна сполука ii) знаходиться у формі частинок, вказана друга композиція вапна має сукупний вміст кальцію і магнію у формі оксидів, який більший або дорівнює 20 % за масою, з розрахунку на загальну масу другої композиції вапна, яка знаходиться в формі пресованого порошку, причому кожний пресований порошок утворений з пресованих і формованих частинок сполуки ii), і вказані пресовані порошки мають показник випробування скиданням, менший ніж 10 %, і

сполука iii): негашене вапно і/або доломітове вапно у формі частинок, і одна друга сполука, вибрана з групи, що складається з B_2O_3 , TiO_2 , алюмінату кальцію, фериту кальцію, такого як

$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ або CaFe_2O_4 , металевого заліза, CaF_2 , C, одного або декількох оксидів, таких як оксид на основі алюмінію, оксид на основі заліза, оксид на основі марганцю і їх суміші,

причому вказана друга композиція вапна знаходиться у формі пресованих порошків, причому кожний пресований порошок утворений з пресованих і формованих частинок сполук i), ii), iii), і

5 вказані пресовані порошки мають показник випробування скиданням, менший ніж 20 %.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, в якому вказані пресовані порошки першої композиції вапна у формі пресованих порошків мають показник випробування скиданням, менший ніж 8 %.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, в якому пресована перша композиція вапна у формі пресованих порошків має показник випробування скиданням, менший ніж 20 %, після прискореного випробування на старіння першого рівня при 30 °C і 75 % відносній вологості (тобто 22,8 г/м³ абсолютній вологості) протягом 2 год.

10

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, в якому пресована перша композиція вапна в формі пресованих порошків має показник випробування скиданням, менший ніж 20 %, після прискореного випробування на старіння другого рівня при 40 °C і 50 % відносній вологості (тобто 25,6 г/м³ абсолютній вологості) протягом 2 год.

15

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, в якому пресована перша композиція вапна в формі пресованих порошків має показник випробування скиданням, менший ніж 20 %, після прискореного випробування на старіння третього рівня при 40 °C і 60 % відносній вологості (тобто 30,7 г/м³ абсолютній вологості) протягом 2 год.

20

10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, в якому пресована перша композиція вапна в формі пресованих порошків має показник випробування скиданням, менший ніж 20 %, після прискореного випробування на старіння четвертого рівня при 40 °C і 70 % відносній вологості (тобто 35,8 г/м³ абсолютній вологості) протягом 2 год.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, в якому вказані частинки мають розмір, який менший або дорівнює 7 мм, який визначають за допомогою оптичного мікроскопа або растрового електронного мікроскопа, і до пресування мають розмір d_{100} , який менший або дорівнює 7 мм.

25

12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, в якому вказані частинки вказаної щонайменше однієї кальцій-магнієвої сполуки до пресування мають розмір d_{90} , який менший або дорівнює 3 мм.

13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, в якому вказані частинки вказаної щонайменше однієї сполуки до пресування мають розмір d_{50} , який менший або дорівнює 1 мм.

30

14. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13, в якому вказані пресовані порошки мають правильну і однорідну форму, типову для продуктів, отриманих способом формування дрібних частинок сухим шляхом, вибрану з групи коржиків, таблеток, пресованих таблеток, брикетів, пластинок, кульок або "бруска мила", і мають розмір в діапазоні між 10 і 100 мм.

35

15. Спосіб за будь-яким з пп. 1-14, в якому вказані пресовані порошки мають середню масу порошку щонайменше 1 г.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 1-15, в якому вказані пресовані порошки мають середню масу порошку, яка менша або дорівнює 200 г.

17. Спосіб за будь-яким з пп. 1-16, в якому вказані пресовані порошки мають позірну густину в діапазоні між 1,5 г/см³ і 3 г/см³.

40

18. Спосіб за будь-яким з пп. 1-17, в якому вказаний пресований порошок включає підгрозхотний продукт.