

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **033939**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2019.12.11**

(51) Int. Cl. **C21C 1/02 (2006.01)**  
**C21C 7/064 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**201791246**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.01.08**

---

(54) **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ФОСФОРА ИЗ РАСПЛАВЛЕННОЙ СТАЛИ В ПРОЦЕССЕ  
РАФИНИРОВАНИЯ**

---

(31) **15150704.3**

(56) **WO-A1-2014009510**  
**DE-A1-102009034700**  
**US-A-4263043**

(32) **2015.01.09**

(33) **EP**

(43) **2017.10.31**

(86) **PCT/EP2016/050289**

(87) **WO 2016/110574 2016.07.14**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**С.А. ЛУАСТ РЕШЕРШ Э**  
**ДЕВЕЛОПМЕН (BE)**

(72) Изобретатель:  
**Ниспель Мишель, Гриньер Гийом**  
**(BE), Перрен Эрик (FR), Шопен**  
**Тьерри, Нольден Жозе (BE)**

(74) Представитель:  
**Воль О.И., Фелицына С.Б. (RU)**

---

(57) Предложен способ удаления фосфора из расплавленного металла во время процесса рафинирования с использованием композиции извести в форме прессованных частиц, имеющих показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20%, который приводит к рафинированному металлу с пониженным содержанием фосфорных компонентов в такой степени, что рафинированный металл с пониженным содержанием фосфора имеет содержание фосфора меньше чем 0,02 мас.% в расчете на общую массу рафинированного металла с пониженным содержанием фосфора.

**B1**

**033939**

**033939**

**B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу удаления фосфора из расплавленного металла в ходе процесса очистки, который включает стадии:

- загрузка конвертера горячим металлом и необязательно металлическим ломом;
- загрузка указанного конвертера первой композицией извести;
- вдувание кислорода в указанный конвертер;
- образование шлака с указанной первой композицией извести, загруженной в указанный конвертер;
- удаление фосфора из горячего металла с образованием рафинированного металла с пониженным содержанием фосфорных компонентов;
- выгрузка указанного рафинированного металла с пониженным содержанием фосфорных компонентов.

В природе металлы находятся в неочищенном состоянии, называемом руды, часто в окисленном и смешанном виде с силикатами других металлов. Для извлечения металла из руд существуют различные способы, такие как стадии физической очистки, гидрометаллургия, пирометаллургия, выщелачивание и электрометаллургия.

Настоящее изобретение относится к способу превращения, после процесса плавки, в ходе которой руда подвергается воздействию высокой температуры с образованием горячего металла. Во время плавки часть примесей, содержащихся в руде, уже отделяется от расплавленного металла.

Для производства рафинированного металла используются такие конвертеры, как дуговые электропечи (EAF) или энергетически оптимизированные печи (EOF), или такие конвертеры, как базовые кислородные печи (BOF), или конвертеры аргонокислородной декарбонизации (AOD), в которые вдувают газообразный кислород для того, чтобы выжечь углерод, кремний и фосфор. В настоящее время наиболее распространенный способ удаления соединений фосфора из горячего металла заключается в использовании конвертере, более конкретно, различных типов конвертеров с базовой кислородной печью (BOF), таких как конвертер с продувкой сверху, с продувкой снизу или конвертеров с комбинированной продувкой.

Кроме того, фосфор может быть удален из горячего металла в ковше, после процесса дефосфоризации путем добавления кислорода в металл.

В настоящее время во многих способах очистки композиции извести, содержащие оксиды, такие как негашёная известь и/или доломитная известь и металлический лом, вводят в конвертер с целью контроля кинетики и химии взаимодействия с образованием шлака, тем самым способствуя удалению примесей и защите тугоплавкой футеровки печи от чрезмерного износа.

Композиция извести загружается в конвертер в форме мелкого щебня или даже в виде порошка. Негашёная известь и/или доломитная известь плавают в горячей металлической ванне, и, таким образом, образуют поверхность раздела фаз.

Во время очистки расплавленный металл, полученный на стадии плавки, поступает в конвертер (конвертер или ковш с тугоплавкими стенками), куда также можно загружать металлический лом.

Расплавленный металл со стадии плавки обычно имеет начальное содержание углерода 40-45 кг/т расплавленного металла и начальное содержание фосфора 0,7-1,2 кг/т расплавленного металла.

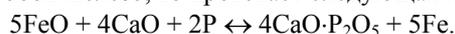
Композиция извести загружается и плавают в ванне расплавленного металла. Кислород вдувается в течение заданного промежутка времени, как сказано выше, с целью выжигания углерода, соединений фосфора и кремния. Во время вдувания композиция извести погружается в ванну с расплавленным металлом и немного растворяется/расплавляется на поверхности раздела фаз расплавленного металла и еще плавающей композиции извести.

Шлак представляет собой слой оксидов, плавающих в ванне, причем он возникает из-за образования  $\text{SiO}_2$  вследствие окисления кремния, образования других оксидов ( $\text{MnO}$  и  $\text{FeO}$ ) во время вдувания кислорода, добавления композиции извести, чтобы нейтрализовать воздействие  $\text{SiO}_2$  на тугоплавкую футеровку и привести в жидкое состояние и активировать шлак, и из  $\text{MgO}$ , появляющегося вследствие износа тугоплавкой футеровки.

Фактически, во время превращения происходит взаимодействие металла с газом, при котором углерод выжигается с образованием газообразных оксидов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . В конце заданного промежутка времени вдувания содержание углерода снижается приблизительно до 0,5 кг/т расплавленного металла, что означает приблизительно 500 ч./млн.

На поверхности раздела фаз из расплавленного металла и плавающей композиции извести протекает реакция металл/шлак с целью удаления фосфора из расплавленного металла. В конце взаимодействия между шлаком и металлом содержание фосфора составляет приблизительно 0,1 кг/т расплавленного металла или ниже, что означает приблизительно 100 ч./млн или меньше.

Если металл представляет собой железо, то протекает следующая химическая реакция:



Оксид железа  $\text{FeO}$  берется из горячего металла, в то время как  $\text{CaO}$  добавляется в конвертер, и фосфор берется из горячего металла. Эта реакция является экзотермической, причем целью является смещение равновесия направо. Эта цель может быть осуществлена путем снижения температуры, максимально

возможной флюидизации шлака, гомогенизации металла в ванне (осуществляется путем вдувания аргона и/или азота, в большинстве случаев снизу), путем поддержания индекса основности  $\text{CaO/SiO}_2$  между 3 и 6 (массовое отношение оксида кальция к диоксиду кремния, который является кислотой), поддержания уровня магнетита в шлаке ниже 9% и путем создания достаточного количества шлака.

Магнетит обычно присутствует в шлаке, причем он появляется в результате износа тугоплавкой футеровки, которую можно снизить путем контролируемого добавления доломитной извести. Однако для повышения скорости реакции в шлаке необходимо поддерживать содержание магнетита ниже 9%.

Как можно понять, очистка горячего металла является сложным процессом, и необходимо осуществлять его оптимизацию для достижения заданного количества жидкого металла путем воздействия на баланс массы металла, заданный химический состав, за счет воздействия на баланс массы кислорода (реакция окисления) и заданной температуры в конце дутья (воздействие на тепловой баланс).

Сложность задачи удаления фосфора во время очистки горячего металла, среди прочего, возникает из-за одновременного учета указанных трех балансов.

Указанный способ удаления фосфора во время очистки известен из уровня техники, в документе "Процесс удаления фосфора из стали в конвертере Linz Donawitz (BOF конвертер) путем добавления гранул" (IN01412MU2006 A).

Этот патент ориентирован на усовершенствование удаления фосфора в конвертерном процессе путем охлаждения шлака во второй части процесса.

Однако, к сожалению, в описанном способе необходима дополнительная стадия в процессе загрузки гранул в конвертер, после загрузки минеральных добавок и стандартного охлаждающего агента. Поэтому эта операция увеличивает длительность процесса, что является неприемлемым решением при промышленной очистке, поскольку каждая секунда такого процесса очистки стоит очень дорого.

Другой способ удаления фосфора известен из патента США № 3771999 (Slag-Making Methods And Materials). Этот патент ориентирован на усовершенствование удаления фосфора в конвертерном процессе путем использования брикетированных продуктов на основе извести, имеющих 0,5-15%  $\text{CaCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и/или  $\text{NaF}_2$ .

К сожалению, вследствие того, что способ проводится с использованием мелких гранул извести, композиция извести, обычно имеющая брикетированную форму или форму мелких гранул, дает потери при прокаливании 20% извести, из-за образования мелких частиц во время транспорта в цех производства стали и при манипулировании и транспорте внутри цеха производства стали.

Настоящее изобретение направлено на решение задачи, по меньшей мере, частичного устранения указанных недостатков путем разработки способа, позволяющего существенно снизить потери извести, которые в последующем приводят к дополнительным затратам в перерабатывающей промышленности, где имеется сильная конкуренция, где каждая секунда, а также каждый доллар или евро необходимо экономить, чтобы сохранить конкурентоспособность.

Для решения этой проблемы согласно настоящему изобретению предложен упомянутый выше способ очистки расплавленного металла, включающий стадии, на которых осуществляют

загрузку конвертера горячей сталью;

загрузку указанного конвертера композицией извести;

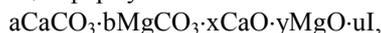
вдувание кислорода в указанный конвертер;

образование шлака с указанной композицией извести, загруженной в указанный конвертер;

удаление фосфора из горячей стали с образованием рафинированной стали с пониженным содержанием фосфорных компонентов;

выгрузку указанной рафинированной стали с пониженным содержанием фосфорных компонентов с содержанием фосфора меньше 0,02% по массе в расчете на общую массу рафинированной стали с пониженным содержанием фосфора,

отличающийся тем, что указанная композиция извести содержит по меньшей мере одно кальций-магниевое соединение, соответствующее формуле



в которой I означает примеси;

каждый a, b и u представляет собой массовую долю  $\geq 0$  и  $\leq 50\%$ ;

каждый x и y означает массовую долю  $\geq 0$  и  $\leq 100\%$ , причем  $(x+y) \geq 50$  мас.%,

в расчете на общую массу указанного по меньшей мере одного кальций-магниевого соединения,

причем указанное по меньшей мере одно кальций-магниевое соединение находится в форме частиц и указанная композиция извести имеет совокупное содержание кальция и магния в форме оксидов больше или равное 20% по массе в расчете на общую массу композиции извести, которая представляет собой уплотненные частицы, причем уплотненные частицы образованы из прессованных и формованных частиц кальций-магневых соединений и указанные уплотненные частицы имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20%.

Преимущественно указанный рафинированный металл имеет содержание фосфора меньше чем 0,015 мас.%, предпочтительно меньше чем 0,012 мас.%, в частности меньше чем 0,010 мас.%, в расчете

на общую массу рафинированного металла с пониженным содержанием фосфора.

Согласно настоящему изобретению стадия загрузки горячего металла, необязательно с металлическим ломом, осуществляется до, во время или после стадии загрузки указанной первой композиции извести.

Как можно увидеть, в настоящем изобретении разработан способ, в котором увеличивается количество фосфора, удаленного из расплавленного металла, без дополнительного усложнения способа, как в уровне техники, т.е. без увеличения продолжительности процесса или необходимости физического преобразования установки рафинирования, при этом снижаются потери извести на 50% за счет использования прессованной первой композиции извести, имеющей улучшенные характеристики испытания сбрашиванием.

Замена мелких гранул извести/доломитной извести конвертерного сорта на формованные мелкие частицы кальций-магниевого соединения, которые равномерно смешиваются до формования, повышает степень удаления фосфора в процессе очистки, без необходимости изменения существующего способа производства стали введением дополнительных стадий, типа добавления материалов при вдувании или после вдувания, продления времени вдувания или времени после перемешивания, или увеличения количества СаО, использованного на 1 т стали, или переокисления стали, или снижения температуры выпуска плавки, или изменения программы или характеристик вдувания.

Кроме того, вышеупомянутая замена представляет собой увеличение продолжительности контакта между композицией извести и шлаком, что облегчает реакцию удаления фосфора из расплавленного металла, так как прессованные частицы кальций-магниевого соединения имеют более длительный период растворения/плавления, что обеспечивает доступность нерастворенной извести для замедления скорости плавления, обеспечивая шлак новой "непрореагировавшей" композицией извести и дополнительное охлаждение шлака, чтобы интенсифицировать реакцию удаления фосфора в конце процесса, без необходимости подачи любого дополнительного материала, во время или после вдувания, или изменения любых других параметров вдувания.

Содержание СаСО<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, СаО и MgO в кальций-магневых соединениях можно легко определить традиционными методами. Например, содержание можно определить путем рентгенофлуоресцентного анализа, методика которого описана в стандарте EN 15309, в сочетании с измерением потерь при прокаливании и измерения объема СО<sub>2</sub> согласно стандарту EN 459-2:2010 E.

Кроме того, содержание кальция и магния в виде оксидов в композиции в простейшем случае можно определить таким же способом. В более сложных случаях, например, таких как композиции, содержащие различные минеральные и органические добавки, специалист в области техники сможет приспособить совокупность методик характеристики, которые могут быть использованы для определения содержания кальция и магния в форме оксидов. В качестве примера и не исчерпывающим образом, можно прибегнуть к термогравиметрическому анализу (ТГА) и/или дифференциальному термическому анализу (ДТА), которые необязательно осуществляют в инертной атмосфере, или, кроме того, к рентгеноструктурному анализу (РСА) в сочетании с полуколичественным анализом типа Rietvelt.

Преимущественно указанная композиция извести содержит одно дополнительное соединение, выбранное из группы, состоящей из В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, NaO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, алюмината кальция, феррита кальция, такого как Са<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или СаFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, металлического железа, СаF<sub>2</sub>, С, один или несколько оксидов, таких как оксид на основе алюминия, оксид на основе железа, оксид на основе марганца и их смеси.

В конкретном варианте осуществления указанное второе соединение полностью или частично образуется из содержащей FeO пыли, которая возникает в способе производства стали.

В уровне техники было показано, что добавление в композицию извести флюсов, подобных оксидам железа, оксидам марганца, углерода, СаF<sub>2</sub>, оксиду бора, во время способа очистки улучшает качество процесса очистки для удаления фосфора из расплавленного металла. Однако добавление указанных флюсов обычно создает дополнительные сложности в процессе очистки.

Согласно настоящему изобретению стало возможным формование прессованной первой композиции извести, содержащей кальций-магниевое соединение, и такие флюсы дополнительно улучшают процесс удаления фосфора во время рафинирования расплавленного металла.

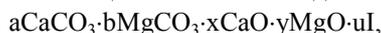
В течение первых минут процесса очистки согласно уровню техники отсутствует достаточное количество доступного шлака в реакционном конвертере, чтобы эффективно началась реакция удаления фосфора. Использование активированной прессованной первой композиции извести с флюсами, которые, как было показано, являются лучшими ускорителями плавления, чем мелкие гранулы извести, способствует более быстрому образованию жидкого шлака в начале процесса по сравнению с процессом согласно уровню техники благодаря гомогенному смешиванию и формованию однородной смеси, что обеспечивает дополнительное ускорение процесса образования шлака и минимизирует образование высокоплавких компонентов шлака, таких как силикаты кальция, которые обычно образуются в ходе вышеупомянутого процесса согласно уровню техники.

В предпочтительном варианте осуществления способа согласно настоящему изобретению указанная стадия загрузки упомянутого конвертера первой композицией извести осуществляется одновременно или отдельно со стадией загрузки указанного конвертера второй композицией извести.

В предпочтительном варианте осуществления способа согласно настоящему изобретению указанная дополнительная композиция извести содержит по меньшей мере одно соединение, выбранное из соединения i), соединения ii) и/или соединения iii), где

соединение i) представляет собой кальций-магниевое соединение в форме мелких гранул извести, которое обычно получается при прокаливании природного известняка и обычно имеет совокупное содержание кальция и магния в форме оксидов больше чем или равное 70%, предпочтительно больше или равное 80%, более предпочтительно больше или равное 90%, в частности больше или равное 95% по массе, в расчете на общую массу указанного кальций-магниевого соединения;

соединение ii) представляет собой кальций-магниевое соединение, соответствующее формуле



в которой I означает примеси;

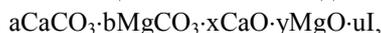
каждый a, b и u представляет собой массовую долю  $\geq 0$  и  $\leq 50\%$ ;

каждый x и y означает массовую долю  $\geq 0$  и  $\leq 100\%$ , причем  $(x+y) \geq 50$  мас.%,

в расчете на общую массу указанного по меньшей мере одного кальций-магниевого соединения, находящегося в форме частиц,

причем указанная дополнительная композиция извести имеет совокупное содержание кальция и магния в форме оксидов больше чем или равное 20% по массе в расчете на общую массу второй композиции извести, которая находится в форме уплотненных частиц, причем каждая уплотненная частица сформована из прессованных и формованных частиц кальций-магневых соединений, и указанные уплотненные частицы имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 10%; и

соединение iii) представляет собой кальций-магниевое соединение, соответствующее формуле



в которой I означает примеси;

каждый a, b и u представляет собой массовую долю  $\geq 0$  и  $\leq 50\%$ ;

каждый x и y означает массовую долю  $\geq 0$  и  $\leq 100\%$ , причем  $(x+y) \geq 50$  мас.%,

в расчете на общую массу указанного по меньшей мере одного кальций-магниевого соединения, находящегося в форме частиц,

и одно второе соединение, выбранное из группы, состоящей из  $B_2O_3$ ,  $NaO_3$ ,  $TiO_2$ , алюмината кальция, феррита кальция, такого как  $Ca_2Fe_2O_5$  или  $CaFe_2O_4$ , металлического железа,  $CaF_2$ , C, одного или нескольких оксидов, таких как оксид на основе алюминия, оксид на основе железа, оксид на основе марганца и их смеси,

причем указанная дополнительная композиция извести имеет совокупное содержание кальция и магния в форме оксидов больше или равное 20% по массе в расчете на общую массу второй композиции извести и находится в форме уплотненных частиц, при этом каждая уплотненная частица образуется из прессованных формованных частиц кальций-магневых соединений и указанные уплотненные частицы имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20%, предпочтительно меньше чем 15%, более предпочтительно меньше чем 10%.

В конкретном варианте осуществления указанное второе соединение полностью или частично образуется из содержащей FeO пыли, которая возникает в способе производства стали.

С использованием смеси прессованной первой композиции извести и второй композиции извести, имеющей два или больше различных химических составов, размеров или форм, возможно регулирование кинетики плавления конвертерной извести таким образом, что появляется оптимизированный шлак, доступный в течение всего протекания процесса, без необходимости добавления любой извести или других минералов в ходе процесса.

В конкретном варианте осуществления композиция прессованной извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, может содержать одно дополнительное соединение, выбранное из группы, состоящей из  $B_2O_3$ ,  $NaO_3$ ,  $TiO_2$ , металлического железа,  $CaF_2$ , C, одного или нескольких оксидов, таких как оксид на основе алюминия, оксид на основе железа, оксид на основе марганца и их смеси, в частности, при содержании от 1 до 20% по массе, предпочтительно от 1 до 15% по массе, особенно от 1 до 10 мас.% в расчете на общую массу композиции извести.

Во втором конкретном варианте осуществления дополнительная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, может содержать одно второе соединение, выбранное из группы, состоящей из  $B_2O_3$ ,  $NaO_3$ ,  $TiO_2$ , металлического железа,  $CaF_2$ , C, одного или нескольких оксидов, таких как оксид на основе алюминия, оксид на основе железа, оксид на основе марганца и их смеси, в частности, при содержании от 1 до 20% по массе, предпочтительно от 1 до 15% по массе, особенно от 1 до 10 мас.% в расчете на общую массу композиции извести.

Кроме того, прессованная композиция извести может быть смесью указанной первой прессованной композиции извести и указанной второй композиции извести (в форме уплотненных частиц или другой форме).

В другом конкретном варианте осуществления композиция прессованной извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, может содержать одно второе соединение, выбранное из

группы, состоящей из алюмината кальция, ферритов кальция, таких как  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  или  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  и их смеси, в частности, при содержании от 1 до 40% по массе, предпочтительно от 1 до 30% по массе, особенно от 1 до 20 мас. % в расчете на общую массу композиции извести.

Выражение "прессованная композиция извести" или "уплотненные частицы" означает мелкие частицы или смеси мелких частиц (обычно размером меньше 7 мм), которые спрессованы или компактированы. Обычно эти уплотненные частицы находятся в форме таблеток или брикетов.

Термин "таблетка" в рамках настоящего изобретения означает объект, сформованный с использованием технологии прессования или компактирования мелких частиц в результате комбинированного действия двух пуансонов (один в верхнем положении и другой в нижнем положении) на указанные мелкие частицы, расположенные в полости. Поэтому термин "таблетка" относится к ряду формованных объектов, принадлежащих к семейству таблеток, лепешек или, кроме того, даже сдавленных таблеток, и вообще объектов с тремя различными пространственными формами, такими как, например, цилиндрические, восьмиугольные, кубические или прямоугольные формы. В указанной технологии обычно используются ротационные прессы или гидравлические прессы.

Термин "брикет" в рамках настоящего изобретения означает объект, сформованный с использованием технологии прессования или компактирования мелких частиц в результате комбинированного действия двух тангенциальных валков (обычно цилиндры с полостями, которые образуют изложницы, практически соответствующие заданной форме и размерам брикета) на указанные мелкие частицы, подача которых обеспечивается шнеком. Поэтому термин "брикет" относится к ряду формованных объектов, принадлежащих к семейству брикетов, шариков, брусков мыла или, кроме того, даже пластинок. В указанной технологии обычно используются прессы с тангенциальными валками.

Выражение "показатель испытания сбрасыванием" в рамках настоящего изобретения означает массовый процент мелких частиц меньше чем 10 мм, образующихся после четырех сбрасываний с 2 м продукта с исходной массой 0,5 кг и размером больше чем 10 мм. Указанные четыре сбрасывания выполняются с использованием трубы длиной 2 м и диаметром 40 см с удаляемым днищем (приёмник). Основанием приёмника является полипропиленовая пластина толщиной 3 мм. Приёмник опирается на бетонированное основание.

Прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, в форме таблеток или брикетов будет отличаться от мелких гранул извести, полученных путем прокаливания известняка или доломитовой породы, при рассмотрении внутренней структуры. При рассмотрении невооруженным глазом, с помощью оптического микроскопа или даже растрового электронного микроскопа (SEM), составные частицы прессованного продукта настоящего изобретения можно легко различить, в отличие от продуктов с мелкими гранулами извести, полученных путем прокаливания, которые имеют однородную поверхность, в которой составные частицы неразличимы.

Более того, прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению в форме таблеток или брикетов, будет отличаться от продуктов в форме брикетов и т.п., известных до настоящего времени, также при рассмотрении внутренней структуры. Прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, не содержит микроскопических дефектов или крупных дефектов, которые оказывают негативное действие на стойкость к сбрасыванию, такие как углубления или трещины, в отличие от продуктов в форме брикетов и т.п., известных до настоящего времени, которые содержат трещины, длиной от сотен микрометров до нескольких миллиметров и от нескольких микрометров до нескольких сотен микрометров в ширину, которые можно легко обнаружить при рассмотрении невооруженным глазом, с помощью оптического микроскопа или даже растрового электронного микроскопа (SEM).

Согласно настоящему изобретению прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, является компактным продуктом с высокой стойкостью к сбрасыванию и к старению во влажной атмосфере, что особенно важно для последующего использования, когда мелкие частицы нельзя применять. Следовательно, способ согласно изобретению обеспечивает утилизацию мелких частиц кальций-магниевого соединения, который имеют размер  $d_{100}$  меньше или равный 7 мм, для применения кальций-магневых соединений, что было запрещено до настоящего времени.

Примеси в кальций-магниевом соединении прессованной композиции извести, использованной в способе согласно настоящему изобретению, практически содержат все те элементы, которые встречаются в природных известняках и доломитах, такие как глины алюмосиликатного типа, диоксид кремния, примеси на основе железа или марганца.

Следовательно, композиция согласно изобретению также может содержать карбонаты кальция или магния, такие как необожженные материалы процесса обжига природных известняков или доломитов, или, кроме того, продукты повторной карбонизации кальций-магневых соединений. Окончательно композиция может содержать гидроксиды кальция или магния процесса гидратации (гашения) кальций-магневых соединений.

В альтернативной композиции согласно изобретению кальций-магневые соединения, полностью или частично образующиеся при рециркуляции попутных продуктов, т.е. шлаков из конвертеров производства стали. Обычно такие шлаки имеют массовое содержание  $\text{CaO}$  от 40 до 70% и  $\text{MgO}$  от 3 до 15%.

В качестве предпочтительной альтернативы указанное по меньшей мере одно кальций-магниевое соединение прессованной композиции извести, использованное в способе согласно настоящему изобретению, имеет такой массовый состав, что  $(x+y) \geq 60\%$ , предпочтительно  $\geq 75\%$ , преимущественно  $\geq 80\%$ , особенно  $\geq 85\%$  и еще более предпочтительно  $\geq 90\%$ , более конкретно  $\geq 93\%$  или даже  $\geq 95$  мас.% в расчете на общую массу указанного по меньшей мере одного кальций-магниевого соединения.

В этой выгодной альтернативе указанное по меньшей мере одно кальций-магниевое соединение прессованной композиции извести, использованной в способе согласно настоящему изобретению, главным образом, представляет собой соединение на основе оксидов кальция и/или магния и, следовательно, является активным кальций-магниевым соединением.

В особенно выгодном варианте осуществления указанное по меньшей мере одно кальций-магниевое соединение прессованной композиции извести, использованной в способе согласно настоящему изобретению, имеет такой массовый состав, что  $x \geq 60\%$ , предпочтительно  $\geq 75\%$ , преимущественно  $\geq 80\%$ , особенно  $\geq 85\%$ , и даже более предпочтительно  $\geq 90\%$ , более конкретно  $\geq 93\%$  или даже  $\geq 95$  мас.% в расчете на общую массу указанного по меньшей мере одного кальций-магниевого соединения.

В этом выгодном варианте осуществления указанное по меньшей мере одно кальций-магниевое соединение, главным образом, представляет собой соединение на основе оксида кальция и, следовательно, является активным кальциевым соединением.

В другом выгодном варианте осуществления прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, имеет совокупное содержание кальция и магния в форме оксидов больше или равное 40% по массе, преимущественно  $\geq 60\%$  по массе, предпочтительно  $\geq 80\%$  по массе, особенно  $\geq 85\%$  по массе, в частности  $\geq 90\%$  по массе, предпочтительно  $\geq 93\%$  по массе или даже равное 95% по массе в расчете на всю композицию.

В особенно выгодном варианте осуществления прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, имеет совокупное содержание кальция в форме оксидов больше чем или равное 40% по массе, преимущественно  $\geq 60\%$  по массе, предпочтительно  $\geq 80\%$  по массе, особенно  $\geq 85\%$  по массе, в частности  $\geq 90\%$  по массе, предпочтительно  $\geq 93\%$  по массе или даже равное 95% по массе в расчете на всю композицию.

Преимущественно указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению в форме уплотненных частиц, имеет показатель испытания сбрасыванием меньше чем 8%. Более конкретно, согласно настоящему изобретению указанные уплотненные частицы имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 6%. Более предпочтительно указанные уплотненные частицы имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 4%. Еще более выгодно указанные уплотненные частицы имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 3%.

Преимущественно прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, имеет удельную площадь поверхности, измеренную манометрически по адсорбции азота после дегазации в вакууме при 190°C по меньшей мере в течение 2 ч и рассчитанную в соответствии с многоточечным методом БЭТ, как описано в стандарте ISO 9277:2010E, больше или равную 0,4 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно больше или равную 0,6 м<sup>2</sup>/г, более предпочтительно больше или равную 0,8 м<sup>2</sup>/г и еще более предпочтительно больше или равную 1,0 м<sup>2</sup>/г и особенно больше или равную 1,2 м<sup>2</sup>/г, эта величина гораздо больше, чем поверхность спеченных продуктов, которые обычно имеют удельную площадь поверхности меньше или равную 0,1 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, композиция имеет относительно высокую удельную поверхность по сравнению со спеченными брикетами, главным образом, за счет сохранения внутренних свойств/структурных характеристик кальций-магниевого соединения до его формования.

Указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, кроме того, отличается тем, что общий объем пор (определен методом порозиметрии с внедрением ртути, согласно первой части стандарта ISO 15901-1:2005E, который заключается в делении разности между плотностью каркаса, измеренной при 207 МПа (30000 фунт/кв.дюйм), и кажущейся плотностью, измеренной при 3,5 кПа (0,51 фунт/кв.дюйм), на плотность каркаса) больше или равен 20%, предпочтительно больше или равен 25% и еще более предпочтительно больше или равен 30%, что гораздо больше, чем объем пор спеченных продуктов, которые обычно имеют общий объем пор меньше или равный 10%.

Преимущественно прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, имеет относительно высокий общий объем пор по сравнению со спеченными брикетами, главным образом, за счет сохранения внутренних свойств/структурных характеристик кальций-магниевого соединения до его формования.

Преимущественно указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, имеет равномерное распределение плотности внутри уплотненной частицы. Способ прессования обеспечивает образование уплотненных частиц, в которых плотность является практически одинаковой вдоль продольного направления и по поперечному направлению.

В другом варианте осуществления вдоль продольного направления может существовать небольшой градиент плотности.

Прессованная композиция извести, использованная согласно настоящему изобретению, охарактеризована в примерах документа WO 2015/007661, который введен в изобретение в качестве ссылки.

Согласно настоящему изобретению указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению в форме уплотненных частиц, также имеет показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20%, предпочтительно меньше чем 10% после ускоренного испытания на старение 1-го уровня при 30°C, относительной влажности 75% (т.е. 22,8 г/м<sup>3</sup> абсолютной влажности) в течение 2 ч.

Выражение "ускоренное испытание на старение" в рамках настоящего изобретения означает старение в течение 2 ч, проведенное в метеорологической камере, с начальной массой продукта 0,5 кг и размером 10 мм или больше, распределенным монослоем на сетке, расположенной выше приёмника, чтобы обеспечить оптимальный контакт между продуктом и влажной атмосферой, т.е. каждая составная часть указанной уплотненной частицы продукта располагается на удалении от другой уплотненной частицы по меньшей мере на 1 см. Увеличение массы во время старения количественно характеризует поглощение воды и, следовательно, гидратацию композиции.

Показатель испытания сбрасыванием, измеренный после старения, определяется, исходя из всего количества продукта, т.е. даже если при ускоренном испытании на старение образовались мелкие частицы продукта, они надлежащим образом учитываются в конечном результате.

Ускоренное испытание на старение может быть осуществлено в условиях различной температуры и относительной влажности (и, следовательно, абсолютной влажности), таким образом, изменяется интенсивность старения. Были использованы четыре уровня интенсивности в диапазоне от 1 (менее жесткое испытание) до 4 (наиболее жесткое испытание):

- уровень 1: 30°C и 75% относительной влажности приводят к абсолютной влажности 22,8 г/м<sup>3</sup>;
- уровень 2: 40°C и 50% относительной влажности приводят к абсолютной влажности 25,6 г/м<sup>3</sup>;
- уровень 3: 40°C и 60% относительной влажности приводят к абсолютной влажности 30,7 г/м<sup>3</sup>;
- уровень 4: 40°C и 70% относительной влажности приводят к абсолютной влажности 35,8 г/м<sup>3</sup>.

Преимущественно указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению в форме уплотненных частиц, имеет показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20%, предпочтительно меньше чем 10% после ускоренного испытания на старение на уровне 2, при 40°C и относительной влажности 50% (т.е. 25,6 г/м<sup>3</sup> абсолютной влажности) в течение 2 ч.

Более предпочтительно указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению в форме уплотненных частиц, имеет показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20%, предпочтительно меньше чем 10% после ускоренного испытания на старение на уровне 3, при 40°C и относительной влажности 60% (т.е. 30,7 г/м<sup>3</sup> абсолютной влажности) в течение 2 ч.

Еще более предпочтительно указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению в форме уплотненных частиц, имеет показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20%, особенно меньше чем 10%, более конкретно меньше чем 5% и наиболее конкретно меньше чем 3% после ускоренного испытания на старение на уровне 4, при 40°C и относительной влажности 70% (т.е. 35,8 г/м<sup>3</sup> абсолютной влажности) в течение 2 ч.

Согласно настоящему изобретению указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению в форме уплотненных частиц, может содержать органические добавки, такие как, например, связующие вещества или дополнительные смазывающие вещества, однако в композиции также могут отсутствовать указанные органические добавки.

Долю органического углерода, присутствующего в композиции согласно изобретению, можно рассчитать по разности между долей общего углерода и долей углерода минерального происхождения. Например, общий углерод измеряется с помощью C/S анализа согласно стандарту ASTM C25 (1999), и углерод минерального происхождения определяется, например, дозированием объема CO<sub>2</sub> согласно стандарту EN 459-2:2010 E.

В конкретном варианте осуществления композиции согласно изобретению указанная прессованная композиция извести подвергается термообработке между 700 и 1200°C в течение заданного периода времени между 1 и 90 мин, предпочтительно больше или равного 5 мин и меньше или равного 60 мин, более предпочтительно больше или равного 10 мин и меньше или равного 30 мин.

В конкретном варианте осуществления композиции согласно изобретению указанные частицы прессованной композиции извести, использованной в способе согласно настоящему изобретению, имеют размер меньше или равный 7 мм, который определяется с помощью оптического микроскопа или растрового электронного микроскопа, и до прессования имеют размер d<sub>100</sub> меньше или равный 7 мм, в частности меньше или равный 5 мм, который измеряют, например, с помощью сит.

Распределение размера мелких гранул извести меняется из-за различия характеристик известняка. Это различие устраняется путем придания формы продукту и может регулироваться, чтобы продукт имел определенную скорость плавления.

Следовательно, согласно настоящему изобретению прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, представляет собой уплотненные частицы, которые получают, исходя из композиции мелких частиц кальций-магниевого соединения, имеющих размер  $d_{100}$  меньше или равный 7 мм, и которые окончательно обладают высокой стойкостью к сбрасыванию и старению во влажной атмосфере, что особенно важно для последующего использования, когда мелкие частицы нельзя применять. Следовательно, способ согласно изобретению, кроме того, обеспечивает утилизацию, как указано выше, мелких частиц кальций-магниевого соединения, которые имеют размер  $d_{100}$  меньше или равный 7 мм, что было запрещено до настоящего времени.

Обозначение  $d_x$  означает диаметр, выраженный в мм, относительно которого X % по массе измеренных частиц имеют меньше или равный диаметр.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения указанные частицы кальций-магниевого соединения прессованной композиции извести, использованной в способе согласно настоящему изобретению, до прессования имеют размер  $d_{90}$  меньше или равный 3 мм, особенно меньше или равный 2 мм.

Более конкретно, указанные частицы кальций-магниевого соединения прессованной композиции извести, использованной в способе согласно настоящему изобретению, до сжатия имеют размер  $d_{50}$  меньше или равный 1 мм, особенно меньше или равный 500 мкм и  $d_{50}$  больше или равный 0,1 мкм, в частности больше или равный 0,5 мкм, особенно больше или равный 1 мкм.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению, в форме уплотненных частиц имеет правильную и однородную форму, типичную для продуктов, полученных методом формования мелких частиц сухим способом, например, выбранных из группы таблеток или брикетов, и имеют размер между 10 и 100 мкм, предпочтительно больше или равный 15 мкм, предпочтительно больше или равный 20 мкм и предпочтительно меньше или равный 70 мкм, в частности меньше или равный 50 мкм.

Выражение "размер уплотненных частиц" означает размер частиц, которые проходят через сито или сетку, например, с квадратными ячейками.

Более конкретно, в рамках настоящего изобретения указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению в форме уплотненных частиц, имеет среднюю массу в расчете на уплотненную частицу по меньшей мере 1 г, предпочтительно по меньшей мере 5 г, предпочтительно по меньшей мере 10 г и, в частности, по меньшей мере 15 г.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению в форме уплотненных частиц, имеет среднюю массу в расчете на уплотненную частицу меньше или равную 200 г, предпочтительно меньше или равную 150 г, предпочтительно меньше или равную 100 г и, в частности, меньше или равную 50 г.

Преимущественно указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению в форме уплотненных частиц, имеет кажущуюся плотность (объемная масса) между 1,5 и 3 г/см<sup>3</sup>, преимущественно между 1,5 и 2,8 г/см<sup>3</sup> и предпочтительно между 1,7 и 2,6 г/см<sup>3</sup>.

В выгодном варианте осуществления указанная прессованная композиция извести, использованная в способе согласно настоящему изобретению в форме уплотненных частиц, включает подгрозотный продукт. В предпочтительном варианте осуществления изобретения уплотненные частицы представляют собой таблетку.

Форму этих прессованных продуктов легко отличить от кальций-магниевого соединения в форме мелкой щебенки, которая обычно получается после прокаливания породы известняка или доломитной извести.

Другие варианты осуществления способа согласно настоящему изобретению упомянуты в прилагаемой формуле изобретения.

Кроме того, настоящее изобретение относится к применению первой и/или второй композиции извести при удалении фосфора из расплавленного металла во время способа очистки.

Другие характеристики и преимущества настоящего изобретения можно понять из следующего, не ограничивающего описания, сделав ссылку на чертежи и примеры.

### Примеры

Сравнительный пример 1.

Используется универсальный конвертер на 6 т, имеющий конфигурацию стандартной BOF с одной донной фурмой и охлаждаемой водой кислородной фурмой с одной кислородной форсункой.

Форсунка расположена на 160 см выше уровня ванны от 0 до 50 мм<sup>3</sup>, на 150 см выше уровня ванны от 51 до 100 мм<sup>3</sup> и на 140 см выше уровня ванны от 101 мм<sup>3</sup> до конца продувки. Скорость потока кислорода составляет 17,0 мм<sup>3</sup>/мин.

Скорость потока азота в донной фурме поддерживается постоянной - 433 нл/мин.

В конвертер загружают 615 кг металлического лома (данные анализа: 1,14 мас.% марганца, 0,25 мас.% углерода, 0,26 мас.% кремния, 0,023 мас.% фосфора, 0,24 мас.% меди, 0,17 мас.% никеля,

0,22 мас.% хрома, 97,5 мас.% железа, 0,014 мас.% серы, 0,04 мас.% титана, 0,01 мас.% ванадия и 0,052 мас.% молибдена в расчете на общую массу металлического лома) и 174 кг мелких гранул извести размером 10-50 мм (95 мас.% CaO, 1 мас.% MgO, 0,2 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,7 мас.% SiO<sub>2</sub>, 0,3 мас.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2 мас.% SO<sub>3</sub>, 0,01 мас.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в расчете на общую массу мелких гранул извести) и 4970 кг горячего металла (данные анализа: 3,52 мас.% углерода, 0,024 мас.% серы, 0,25 мас.% кремния, 0,53 мас.% марганца и 0,078 мас.% = 780 ч./млн фосфора в расчете на общую массу горячего металла). В указанную смесь продувают 232 нм<sup>3</sup> кислорода в течение 14 мин при постоянном перемешивании внизу.

Вдувание кислорода контролируется данными анализа отходящего газа. Процесс вдувания прекращается, когда содержание CO<sub>2</sub> в отходящем газе падает ниже 4 об.% по сравнению с общим объемом отходящего газа.

После получения шлака "после продувки" и образца стали в наклонном положении по окончании продувки, конвертер снова поднимают для последующего перемешивания азотом (433 л/мин) в течение 5 мин.

Конвертер снова наклоняют для получения шлака "после перемешивания" и образца стали.

Содержание фосфора в образце стали после перемешивания составляет 0,020 мас.% (200 ч./млн) в расчете на общую массу образца стали при температуре стали 1646°C.

Сравнительный пример 2.

Термическую обработку проводят в таких же рабочих условиях, что и в сравнительном примере 1. В конвертер, описанный выше, загружают 621 кг металлического лома такого же химического состава, как в сравнительном примере 1, 174 кг мелких гранул извести 10-50 мм такого же химического состава, как в сравнительном примере 1, и 4950 кг горячего металла (данные анализа: 3,70 мас.% углерода, 0,017 мас.% серы, 0,37 мас.% кремния, 0,47 мас.% марганца и 0,078 мас.% фосфора в расчете на всю массу горячего металла). В металлическую ванну продувают 241 нм<sup>3</sup> кислорода в течение 14 мин.

Скорость потока кислорода составляет 17,0 нм<sup>3</sup>/мин, и используется такая же программа для трубки для вдувания, как в сравнительном примере 1.

Вдувание кислорода контролируется данными анализа отходящего газа. Процесс вдувания прекращается, когда содержание CO<sub>2</sub> в отходящем газе падает ниже 4 об.% по сравнению с общим объемом отходящего газа.

После получения шлака "после продувки" и образца стали в наклонном положении по окончании продувки конвертер снова поднимают для последующего перемешивания азотом (433 л/мин) в течение 4 мин.

Конвертер снова наклоняют для получения шлака "после перемешивания" и образца стали.

Содержание фосфора в образце стали после перемешивания составляет 0,020 мас.% (200 ч./млн) в расчете на общую массу образца стали при температуре стали 1646°C.

Пример 1.

В такой же конвертер, как в сравнительном примере 1, загружают 508 кг металлического лома (анализ: 1,14 мас.% марганца, 0,25 мас.% углерода, 0,26 мас.% кремния, 0,023 мас.% фосфора, 0,24 мас.% меди, 0,17 мас.% никеля, 0,22 мас.% хрома, 97,5 мас.% железа, 0,014 мас.% серы, 0,04 мас.% титана, 0,01 мас.% ванадия и 0,052 мас.% молибдена в расчете на общую массу металлического лома) и 174 кг первой композиции извести, содержащей мелкие частицы извести, спрессованные вместе, и имеющие показатель испытания сбрасыванием 2,8%, диаметр 21 мм и среднюю толщину 15 мм и имеющие такой же химический состав, как и мелкие гранулы извести, указанные выше, и 4900 кг горячего металла (данные анализа: 3,74 мас.% углерода, 0,015 мас.% серы, 0,36 мас.% кремния, 0,32 мас.% марганца и 0,075 мас.% фосфора в расчете на общую массу горячего металла).

В указанную смесь продувают 227 нм<sup>3</sup> кислорода в течение 14 мин при постоянном перемешивании внизу.

Вдувание кислорода контролируется данными анализа отходящего газа. Процесс вдувания прекращается, когда содержание CO<sub>2</sub> в отходящем газе падает ниже 4 об.% в расчете на общий объем отходящего газа.

После получения шлака "после продувки" и образца стали в наклонном положении по окончании продувки конвертер снова поднимают для последующего перемешивания азотом (433 л/мин) в течение 5 мин.

Конвертер снова наклоняют для получения шлака "после перемешивания" и образца стали.

Содержание фосфора в образце стали после перемешивания составляет 0,014 мас.% (140 ч./млн) в расчете на общую массу образца стали при температуре стали 1662°C.

Пример 2.

В конвертер, описанный выше, загружают 700 кг металлического лома, имеющего такой же химический состав, как в сравнительном примере 1, смесь 58 кг первой композиции извести, полученной из спрессованных частиц извести, такого же состава, как в примере 1, и 117 кг мелких гранул извести, как в сравнительном примере 1, и 4950 кг горячего металла (данные анализа: 3,72 мас.% углерода, 0,015 мас.% серы, 0,28 мас.% кремния, 0,38 мас.% марганца и 0,075 мас.% фосфора в расчете на общую массу горячего металла). В металлическую ванну продувают 255 нм<sup>3</sup> кислорода в течение 15 мин.

Скорость потока кислорода составляет 17,0  $\text{нм}^3/\text{мин}$ , и используется такая же программа для трубки для вдувания, как в сравнительном примере 1.

Вдувание кислорода контролируется данными анализа отходящего газа. Процесс вдувания прекращается, когда содержание  $\text{CO}_2$  в отходящем газе падает ниже 4 об.% по сравнению с общим объемом отходящего газа.

После получения шлака "после продувки" и образца стали в наклонном положении по окончании продувки конвертер снова поднимают для последующего перемешивания азотом (509 л/мин) в течение 6 мин.

Конвертер снова наклоняют для получения шлака "после перемешивания" и образца стали.

Содержание фосфора в образце стали после перемешивания составляет 0,014 мас.% (140 ч./млн) в расчете на общую массу образца стали при температуре стали 1680°C.

Смесь из 33% прессованной композиции извести, как в примере 1, и 66% мелких гранул извести, как в сравнительных примерах 1 и 2, демонстрирует такое же улучшение, как в примере 1.

Пример 3.

В конвертер, описанный выше, загружают 700 кг металлического лома такого же химического состава, как в сравнительном примере 1, смесь 87 кг первой композиции извести, полученной из прессованных мелких частиц извести, указанных в примере 1, и 97 кг второй композиции извести, содержащей частицы извести и оксид железа, спрессованные вместе и термически обработанные при 1100°C, что привело к превращению 80% оксида железа в феррит кальция (главным образом, в форме  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ), имеющий показатель испытания сбрасыванием 1,0%, диаметр 21 мм и толщину 15 мм соответственно (85 мас.%  $\text{CaO}$ , 1 мас.%  $\text{MgO}$ , 0,2 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,7 мас.%  $\text{SiO}_2$ , 10,5 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,2 мас.%  $\text{SO}_3$  и 0,01 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  в расчете на общую массу второй композиции извести) и 4930 кг горячего металла (данные анализа: 3,70 мас.% углерода, 0,016 мас.% серы, 0,23 мас.% кремния, 0,340 мас.% марганца и 0,076 мас.% фосфора в расчете на общую массу горячего металла). В металлическую ванну продувают 250  $\text{нм}^3$  кислорода в течение 15 мин.

Скорость потока кислорода составляет 17,0  $\text{нм}^3/\text{мин}$ , и используется такая же программа для трубки для вдувания, которая описана в ссылках.

Вдувание кислорода контролируется данными анализа отходящего газа. Процесс вдувания прекращается, когда содержание  $\text{CO}_2$  в отходящем газе падает ниже 4 об.% по сравнению с общим объемом отходящего газа.

После получения шлака "после продувки" и образца стали в наклонном положении по окончании продувки конвертер снова поднимают для последующего перемешивания азотом (519 л/мин) в течение 4 мин.

Конвертер снова наклоняют для получения шлака "после перемешивания" и образца стали.

Содержание фосфора в образце стали после перемешивания составляет 0,014 мас.% (140 ч./млн) в расчете на общую массу образца стали при температуре стали 1672°C.

Смесь 50% первой композиции извести (без флюсов) и 50% второй композиции извести с добавкой оксида железа после термической обработки демонстрирует такое же улучшение, как в примерах 1 и 2. Наличие второй композиции извести с добавкой железа обеспечивает более раннее образование шлака в процессе. Улучшается ведение процесса за счет того, что он протекает с меньшим шумом и образуется меньше настывлей в ковше во время разлива по сравнению со сравнительными примерами 1 и 2.

Пример 4.

В конвертер, описанный в сравнительном примере 1, загружают 573 кг металлического лома такого же химического состава, как в сравнительном примере 1, 202 кг первой композиции извести, полученной из частиц негашёной извести с добавкой оксида марганца и оксида железа, спрессованных вместе, имеющей показатель испытания сбрасыванием 2,9%, диаметр 21 мм и толщину 15 мм соответственно (82 мас.%  $\text{CaO}$ , 1 мас.%  $\text{MgO}$ , 0,2 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,7 мас.%  $\text{SiO}_2$ , 10,0 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2,0 мас.%  $\text{MnO}$ , 0,2 мас.%  $\text{SO}_3$ , 0,01 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  в расчете на общую массу первой композицией извести) и 4960 кг горячего металла (данные анализа: 3,60 мас.% углерода, 0,011 мас.% серы, 0,46 мас.% кремния, 0,45 мас.% марганца и 0,076 мас.% фосфора в расчете на общую массу горячего металла). Через 4 мин вдувания в конвертер добавляют 20 кг первой композиции извести с добавкой оксида марганца и оксида железа, чтобы компенсировать высокое содержание кремния в горячем металле. В металлическую ванну продувают 251  $\text{нм}^3$  кислорода в течение 15 мин.

Скорость потока кислорода составляет 17,0  $\text{нм}^3/\text{мин}$ , и используется такая же программа для трубки для вдувания, как в сравнительном примере 1.

Вдувание кислорода контролируется данными анализа отходящего газа. Процесс вдувания прекращается, когда содержание  $\text{CO}_2$  в отходящем газе падает ниже 4 об.% относительно общего объема отходящего газа.

После получения шлака "после продувки" и образца стали в наклонном положении по окончании продувки конвертер снова поднимают для последующего перемешивания азотом (520 л/мин) в течение 7 мин.

Конвертер снова наклоняют для получения шлака "после перемешивания" и образца стали.

Содержание фосфора в образце стали после перемешивания составляет 0,014 мас.% (140 ч./млн) в расчете на общую массу образца стали при температуре стали 1678°C.

Применение прессованных частиц композиции извести с добавкой Fe-Mn демонстрирует такое же улучшение, как в примерах 1-3.

Улучшается введение процесса за счет того, что он протекает с меньшим шумом и что образуется меньше настылей в ковше во время разливки по сравнению со сравнительными примерами 1 и 2.

Пример 5.

В конвертер, описанный в сравнительном примере 1, загружают 520 кг металлического лома такого же химического состава, как в сравнительном примере 1, 195 кг второй композиции извести, использованной в примере 3, и 4980 кг горячего металла (данные анализа: 3,74 мас.% углерода, 0,014 мас.% серы, 0,38 мас.% кремния, 0,44 мас.% марганца и 0,074 мас.% фосфора в расчете на всю массу горячего металла). В металлическую ванну продувают 258 нм<sup>3</sup> кислорода в течение 15 мин. Скорость потока кислорода составляет 17,0 нм<sup>3</sup>/мин, и используется такая же программа для трубки для вдувания, как описано в ссылке.

Вдувание кислорода контролируется данными анализа отходящего газа. Процесс вдувания прекращается, когда содержание CO<sub>2</sub> в отходящем газе падает ниже 4 об.% относительно общего объема отходящего газа.

После получения шлака "после продувки" и образца стали в наклонном положении по окончании продувки конвертер снова поднимают для последующего перемешивания азотом (292 л/мин) в течение 7 мин.

Конвертер снова наклоняют для получения шлака "после перемешивания" и образца стали.

Содержание фосфора в образце стали после перемешивания составляет 0,015 мас.% (150 ч./млн) в расчете на общую массу образца стали при температуре стали 1681°C.

Применение прессованных частиц извести с добавкой оксида железа и термической обработкой в форме прессованной первой композиции демонстрирует такое же улучшение, как в примерах 1-4.

Пример 6.

Конвертер, описанный в сравнительном примере 1, загружают так же, как в примере 5, за исключением того, что в этом случае композиция извести, содержащая прессованную смесь частиц извести и оксида железа, не подвергалась термической обработке и имела показатель испытания сбрасыванием 2,5%. Указанный подход дает характеристики, аналогичные полученным в примере 4.

Специалист в этой области техники может понять, что результаты настоящего изобретения были получены в пилотном масштабе и их нельзя сопоставлять с промышленными процессами, для которых уже разработана конкретная оптимизация. Из приведенных примеров можно сделать вывод, что прессованная композиция извести, использованная в способе согласно изобретению, позволяет снизить окончательное содержание фосфора в стали от 200 ч./млн (в ссылках) до 150-140 ч./млн (примеры 1-6). Другими словами, настоящее изобретение обеспечивает снижение окончательного содержания фосфора в стали на 30%, что является совершенно отличным результатом.

Более того, результаты в примерах 1-6 были получены при более высокой температуре (1660-1680°C), чем в ссылках (1646°C). Специалист в области техники знает, что удаление фосфора затрудняется с повышением температуры. Таким образом, при той же самой температуре стали улучшение в процессе удаления фосфора, полученное с уплотненными частицами настоящего изобретения, по сравнению с мелкими гранулами извести в уровне техники, может быть еще выше чем 30%.

Следовательно, примеры согласно изобретению были проведены в наиболее неблагоприятном режиме работы, однако при этом все же получены хорошие результаты.

Следует понимать, что настоящее изобретение не ограничено описанными вариантами осуществления и что могут быть использованы их вариации, без отклонения от объема прилагаемой формулы изобретения.

Например, можно предложить добавление уплотненных частиц согласно настоящему изобретению в традиционные продукты, уже используемые в производстве стали с такими спеченными брикетами.

В качестве альтернативы уплотненные частицы согласно настоящему изобретению также могут быть использованы в так называемом "двухшлаковом процессе". Указанный способ состоит в использовании второго последовательного процесса удаления фосфора из рафинированного металла для того, чтобы снизить содержание фосфора. В этом случае проводят дополнительные стадии удаления шлака из рафинированного металла с последующей второй загрузкой первой композиции извести до выгрузки рафинированного металла с пониженным содержанием компонентов фосфора. Уплотненные частицы настоящего изобретения позволяют существенно сократить время, необходимое для осуществления процесса такого типа благодаря оптимизации образования шлака.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления фосфора из расплавленной стали в процессе рафинирования, включающий стадии, на которых осуществляют

загрузку конвертера горячей сталью;

загрузку указанного конвертера композицией извести;

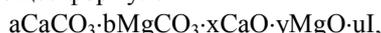
вдувание кислорода в указанный конвертер;

образование шлака с указанной композицией извести, загруженной в указанный конвертер;

удаление фосфора из горячей стали с образованием рафинированной стали с пониженным содержанием фосфорных компонентов;

выгрузку указанной рафинированной стали с пониженным содержанием фосфорных компонентов с содержанием фосфора меньше 0,02% по массе в расчете на общую массу рафинированной стали с пониженным содержанием фосфора,

отличающийся тем, что указанная композиция извести содержит по меньшей мере одно кальций-магниевое соединение, соответствующее формуле



где I означает примеси;

каждый a, b и u представляет собой массовую долю  $\geq 0$  и  $\leq 50\%$ ;

каждый x и y означает массовую долю  $\geq 0$  и  $\leq 100\%$  и  $(x+y) \geq 50$  мас.%,

в расчете на общую массу указанного по меньшей мере одного кальций-магниевого соединения,

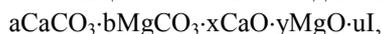
причем указанное по меньшей мере одно кальций-магниевое соединение находится в форме частиц и указанная композиция извести имеет совокупное содержание кальция и магния в форме оксидов больше или равное 20% по массе в расчете на общую массу композиции извести, которая представляет собой уплотненные частицы, причем уплотненные частицы образованы из прессованных и формованных частиц кальций-магневых соединений и указанные уплотненные частицы имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20%.

2. Способ по п.1, где указанная композиция извести дополнительно содержит одно дополнительное соединение, выбранное из группы, состоящей из  $B_2O_3$ ,  $NaO_3$ ,  $TiO_2$ , алюмината кальция, феррита кальция, такого как  $Ca_2Fe_2O_5$  или  $CaFe_2O_4$ , металлического железа,  $CaF_2$ , C, одного или нескольких оксидов, таких как оксид на основе алюминия, оксид на основе железа, оксид на основе марганца и их смеси.

3. Способ по п.1 или 2, в котором на указанной стадии загрузки конвертера композицией извести проводят загрузку указанного конвертера дополнительной композицией извести, осуществляемой одновременно или отдельно от загрузки указанного конвертера указанной композицией извести, причем дополнительная композиция извести содержит по меньшей мере одно соединение, выбранное из соединения i), соединения ii) и/или соединения iii), где

соединение i) представляет собой кальций-магниевое соединение в форме гальки извести, имеющее совокупное содержание кальция и магния в форме оксидов больше или равное 70% в расчете на общую массу указанного кальций-магниевого соединения;

соединение ii) представляет собой кальций-магниевое соединение, соответствующее формуле



где I означает примеси;

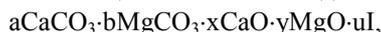
каждый a, b и u представляет собой массовую долю  $\geq 0$  и  $\leq 50\%$ ;

каждый x и y означает массовую долю  $\geq 0$  и  $\leq 100\%$ , причем  $(x+y) \geq 50$  мас.%,

в расчете на общую массу указанного по меньшей мере одного кальций-магниевого соединения, и

указанное по меньшей мере одно кальций-магниевое соединение находится в форме частиц, и указанная дополнительная композиция извести имеет совокупное содержание кальция и магния в форме оксидов больше или равное 20% по массе в расчете на общую массу дополнительной композиции извести, которая находится в форме уплотненных частиц, причем уплотненные частицы образованы из прессованных и формованных частиц кальций-магневых соединений и имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 10%;

соединение iii) представляет собой кальций-магниевое соединение, соответствующее формуле



где I означает примеси;

каждый a, b и u представляет собой массовую долю  $\geq 0$  и  $\leq 50\%$ ;

каждый x и y означает массовую долю  $\geq 0$  и  $\leq 100\%$ , причем  $(x+y) \geq 50$  мас.%,

в расчете на общую массу указанного по меньшей мере одного кальций-магниевого соединения, и

указанное по меньшей мере одно кальций-магниевое соединение находится в форме частиц, и одно дополнительное соединение, выбранное из группы, состоящей из  $B_2O_3$ ,  $NaO_3$ ,  $TiO_2$ , алюмината кальция, феррита кальция, такого как  $Ca_2Fe_2O_5$  или  $CaFe_2O_4$ , металлического железа,  $CaF_2$ , C, одного или нескольких оксидов, таких как оксид на основе алюминия, оксид на основе железа, оксид на основе марганца и их смеси, причем указанная дополнительная композиция извести имеет совокупное содержание кальция и магния в форме оксидов больше или равное 20% по массе в расчете на общую массу дополнительной

композиции извести и находится в форме уплотненных частиц, причем уплотненные частицы образованы из прессованных и формованных частиц кальций-магниевого соединения и имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20%.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором указанная рафинированная сталь с пониженным содержанием фосфора имеет содержание фосфора меньше чем 0,015 мас.% в расчете на общую массу рафинированной стали с пониженным содержанием фосфора.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором указанные уплотненные частицы указанной композиции извести и/или дополнительной композиции извести имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 8%.

6. Способ по любому из пп.1-4, в котором указанные уплотненные частицы указанной композиции извести и/или дополнительной композиции извести имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20% после ускоренного испытания на старение первого уровня при 30°C и 75% относительной влажности (т.е. 22,8 г/м<sup>3</sup> абсолютной влажности) в течение 2 ч.

7. Способ по любому из пп.1-4, в котором указанные уплотненные частицы указанной композиции извести и/или дополнительной композиции извести имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20% после ускоренного испытания на старение второго уровня при 40°C и 50% относительной влажности (т.е. 25,6 г/м<sup>3</sup> абсолютной влажности) в течение 2 ч.

8. Способ по любому из пп.1-4, в котором указанные уплотненные частицы указанной композиции извести и/или дополнительной композиции извести имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20% после ускоренного испытания на старение третьего уровня при 40°C и 60% относительной влажности (т.е. 30,7 г/м<sup>3</sup> абсолютной влажности) в течение 2 ч.

9. Способ по любому из пп.1-4, в котором указанные уплотненные частицы указанной композиции извести и/или дополнительной композиции извести имеют показатель испытания сбрасыванием меньше чем 20% после ускоренного испытания на старение четвертого уровня при 40°C и 70% относительной влажности (т.е. 35,8 г/м<sup>3</sup> абсолютной влажности) в течение 2 ч.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором указанные частицы кальций-магниевого соединения имеют размер меньше или равный 7 мм, который определяют с помощью оптического микроскопа или растрового электронного микроскопа, и до прессования имеют размер  $d_{100}$  меньше или равный 7 мм.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором указанные частицы кальций-магниевого соединения до прессования имеют размер  $d_{90}$  меньше или равный 3 мм.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором указанные частицы кальций-магниевого соединения до прессования имеют размер  $d_{50}$  меньше или равный 1 мм.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором указанные уплотненные частицы имеют правильную и однородную форму, типичную для продуктов, полученных способом формования мелких частиц сухим путем, и имеют размер между 10 и 100 мкм.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором указанная уплотненная частица имеет среднюю массу по меньшей мере 1 г.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором указанная уплотненная частица имеет среднюю массу меньше или равную 200 г.

16. Способ по любому из пп.1-15, в котором указанная уплотненная частица имеет кажущуюся плотность между 1,5 и 3 г/см<sup>3</sup>.

17. Способ по любому из пп.1-16, в котором указанная уплотненная частица включает подгрозотный продукт.

