



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **129404** (13) **C2**
(51) МПК (2025.01)

C21C 1/02 (2006.01)
C21C 5/06 (2006.01)
C21C 5/36 (2006.01)
C21C 7/064 (2006.01)
C21C 5/00
C21C 5/54 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: a 2021 03578</p> <p>(22) Дата подання заявки: 16.12.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 17.04.2025</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 18213132.6</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 17.12.2018</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 08.09.2021, Бюл.№ 36</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 16.04.2025, Бюл.№ 16</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/EP2019/085338, 16.12.2019</p>	<p>(72) Винахідник(и): Перрен Ерік (FR), Чунламані Соуліян (BE)</p> <p>(73) Володілець (володільці): С.А. ЛУАСТ РЕШЕРШ Е ДЕВЕЛОПМЕН, Rue Charles Dubois 28, 1342 Ottignies- Louvain-la-Neuve, Belgium (BE)</p> <p>(74) Представник: Слободянюк Оксана Олександрівна, реєстр. №216</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: JACOB, K. T., DASGUPTA, N. AND WASEDA, Y. Thermodynamic Properties of the Calcium Ferrites CaFe₂O₄ and Ca₂Fe₂O₅. International Journal of Materials Research. Vol. 90. no. 7. 1999. P. 486-490. CN 106148633 A, 23.11.2016 US 5397379 A, 14.03.1995 US 7811379 B2, 12.10.2010 KR 2017/0106597 A, 21.09.2017 US 7563303 B2, 21.07.2009 EP 2213753 A1, 04.08.2010 CN 105349734 A, 24.02.2016 FR 2541310 A1, 24.08.1984 WO 2007/000433 A2, 04.01.2007 UA 117753 A, 25.09.2018</p>
--	---

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ЗАСОБУ ДЛЯ КОНДИЦІОНУВАННЯ ШЛАКУ ДЛЯ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЇ СТАЛІ

(57) Реферат:

Спосіб виробництва засобу для кондиціонування шлаку для десульфуризації сталі, у якому висушений шлаковий матеріал, отриманий у результаті вторинного процесу виготовлення сталі, змішують із частинками негашеного вапна для отримання засобу для кондиціонування шлаку.

UA 129404 C2

Галузь техніки, до якої належить винахід

Цей винахід відноситься до способу виробництва засобу для кондиціонування шлаку для десульфуризації сталі та до вказаного засобу для кондиціонування шлаку, який, зокрема, призначений для використання в процесі десульфуризації сталі. Цей спосіб додатково включає етапи валоризації побічних продуктів для застосування в сільському господарстві, технологіях спікання або стабілізації шлаку у виготовленні сталі.

Технологічний рівень техніки

Виготовлення сталі поділяється на два послідовні види металургії: первинне виготовлення сталі та вторинне виготовлення сталі.

Первинне виготовлення сталі включає два основні промислові процеси.

Першим основним промисловим процесом виготовлення сталі є базовий киснево-конвертерний процес. Цей процес включає перший етап грануляції залізної руди з отриманням котунів з певним рівнем пористості, певним механічним опором і формою, що забезпечують потік гарячого повітря в доменній печі під час наступного етапу плавки. Альтернативно, перший етап може являти собою спікання оксидів залізної руди, включаючи агломерацію вуглецю та мінералів, з метою отримання цільової проникності, яка забезпечує потік гарячого повітря в доменній печі на етапі плавки.

На етапі плавки в доменну піч завантажують кокс, гранульовану та/або спечену залізну руду та флюсувальний засіб. Спалювання коксу в гарячому повітрі доменної печі призводить до утворення монооксиду вуглецю, який відновлює оксид заліза до елементарного заліза з виділенням вуглекислого газу.

Відновлене залізо, отримане в процесі плавки, має високий вміст вуглецю і також відоме як "чушковий чавун". Утворюється шлак, який містить порожню породу й тече над чушковим чавуном.

Цей шлак доменної печі відділяють від чушкового чавуну та, як правило, валоризують на виготовленні цементних виробів.

Потім розтоплений чушковий чавун переносять у конвертер, який містить пласт брукхту, і до конвертора через охолоджену водою фурму вводять потік чистого кисню для окислення залишкового вуглецю та інших залишків, які містяться в брукхті та чушковому чавуні.

Другим основним промисловим процесом у первинній металургії виробництва сталі є виготовлення сталі в електродуговій печі. В електродугову піч завантажують брукхт або вводять у піч залізо прямого відновлення для отримання партії сталі з використанням електричної дуги. Також додають флюси для видалення домішок.

Як у першому, так і в другому основному промисловому процесі отримують сталь, яку можна використовувати як таку або додатково обробляти за допомогою вторинної металургії, такої як, наприклад, ківшова металургія, з метою подальшого очищення та поліпшення з точки зору властивостей.

У межах ківшової металургії також зазвичай існує два основних шляхи: перший шлях — це шлях, під час якого видаляються сполуки на основі сірки, а другий шлях — це шлях, коли сполуки на основі сірки не видаляються, причому вибір між першим і другим шляхами залежить від кінцевих властивостей, які очікуються для готової сталі.

Для десульфуризації сталі у вторинній металургії, тобто переважно в ківшовій металургії, широко використовується алюмінат кальцію в поєднанні з негашеним вапном і елементарним алюмінієм. Алюмінат кальцію являє собою металургійний флюс, який забезпечує швидке утворення шлаку.

Відомий рівень техніки

У документі WO2017/009581 розкрито сучасний рівень виробництва алюмінату кальцію та спосіб виробництва алюмінату кальцію. Усі ці процеси включають в себе етап змішування джерела кальцію і джерела алюмінію з наступним етапом нагрівання суміші при підвищених температурах, які становлять від 1300 до 1700 °C.

У CN106148633 розкрито засіб для покриття на основі алюмінату кальцію для регуляції вмісту алюмінію в сталі.

У US7811379 розкрито спосіб виробництва продукту алюмінату кальцію з композиції рідкого ківшового шлаку з використанням прихованого тепла, яке виділяється шлаком.

У KR20170106597 розкрито спосіб десульфуризації розтопленого чавуну з використанням ківшового шлаку з негашеним вапном, змішаними для заміни використання флюориту, який є речовиною, що забруднює навколишнє середовище. Розкрита композиція містить 80–85 мас. % негашеного вапна та 5–17 % побічних продуктів алюмінію і 3–15 мас. % ківшового шлаку.

У документі EP2835018 розкрито спосіб отримання алюмінату кальцію із сухих відходів від обробки сольових шлаків, які утворюються в металургії вторинного алюмінію. Сухі відходи

мають склад, який включає від 50 до 80 мас. % Al_2O_3 , від 3 до 15 мас. % SiO_2 , від 2 до 10 мас. % MgO , від 0,5 до 5 мас. % CaO й менше 0,4 мас. % TiO_2 та MnO . Фахівцєві в даній галузі добре відомо, що кількості цього переліку сполук відповідають кількостям, отриманим за допомогою елементного аналізу, і кожен елемент виражений у формі свого оксиду. Сухі відходи змішують з CaO та/або попередником CaO , а потім нагрівають у печі при температурі вище 1100 °C з отриманням алюмінату кальцію.

У документі US4490173 розкрито композицію добавки для виготовлення сталі, яка містить від 25 до 50 мас. % вапна й від 75 до 50 мас. % сполуки, вибраної з групи, що складається з бокситу й суміші алюмінату кальцію та бокситу. Спосіб виробництва цієї композиції і походження сировини не згадуються. Незважаючи на те, що пропонується використовувати таку композицію в процесі виготовлення сталі, явних результатів, які демонструють суттєві покращення по відношенню до інших композицій, не розкрито.

У US5397379 розкрито процес, у якому шлак печі ківшової металургії (ПКМ) готують до повторного використання у вигляді добавки в ківш шляхом видалення магнітних металів при десульфуризації. Однак, згідно з цим документом, використання ПКМ у подальшій десульфуризації видається недостатньо ефективним з точки зору співвідношення вартості/експлуатації

Існує потреба в забезпеченні металургійного флюсу для процесу десульфуризації сталі, переважно в ківшовій печі, який можна отримувати економічно ефективним способом, без необхідності великих енерговитрат або дорогої сировини.

Стислий опис винаходу

Цей винахід відноситься до процесу виробництва засобу для кондиціонування шлаку для десульфуризації сталі. Спосіб згідно цього винаходу включає етапи, на яких:

- забезпечують шлаковий матеріал, отриманий у результаті вторинного процесу виготовлення сталі, зокрема шлаковий матеріал, отриманий після процесу розкислення сталі алюмінієм, причому вказаний шлаковий матеріал містить принаймні кальцій, алюміній, залізо, вологу та фазу алюмінату кальцію;

- змішують вказаний шлаковий матеріал із частинками негашеного вапна, які мають попередньо заданий максимальний розмір частинок, і висушують вказаний шлаковий матеріал шляхом забезпечення принаймні частки частинок негашеного вапна, які реагують, принаймні частково, з вологою, яка міститься в шлаковому матеріалі, з отриманням першої шихти, яка містить шлаковий матеріал, гашене вапно й необов'язково непрореаговане негашене вапно,

- просіюють вказану першу шихту з використанням розміру відсікання сита, який перевищує або дорівнює вказаному попередньо визначеному максимальному розміру частинок вказаного негашеного вапна, щоб видалити прохідну фракцію вказаної першої шихти із затриманої висушеної фракції вказаної першої шихти, причому вказана прохідна фракція має максимальний розмір частинок, менший за вказаний розмір відсікання сита, і містить більшу частину вказаного гашеного вапна; і

- змішують вказану затриману висушену фракцію з композицією, яка має масову частку Al_2O_3 принаймні 80 мас. % відносно маси композиції, і збирають засіб для кондиціонування шлаку, який має співвідношення еквівалентних мас CaO/Al_2O_3 , яке становить від 0,55 до 1,5, переважно від 0,55 до 1, більш переважно від 0,55 до 0,7.

Термін "шлаковий матеріал" відноситься до шлаку, отриманого в результаті вторинного процесу виготовлення сталі, зокрема до шлаку, отриманого після процесу розкислення сталі алюмінієм.

Дійсно, незалежно від того, чи розплавлена сталь надходить з основної кисневої печі (ОКП), чи з електродугової печі (ЕДП), вона повинна бути розкислена. Розкислення, як правило, проводять з метою зменшення вмісту розчиненого кисню в розплавленій сталі до кількості, необхідної для досягнення найвищої якості сталевого продукту. Для досягнення розкислення до розплавленої сталі додають визначені кількості розкислювачів, як правило, вуглецю, марганцю, кремнію або алюмінію. Розкислювачі можна використовувати окремо або в комбінації.

Термін "шлаковий матеріал", використовуваний у цьому винаході, відноситься до шлаку, отриманого при вторинному виготовленні сталі, де для розкислення сталі додано принаймні алюміній, окремо або в комбінації з іншими розкислювачами (процес розкислення сталі алюмінієм).

Термін "засіб для кондиціонування шлаку" відноситься до засобу, отриманого способом згідно з цим винаходом для використання в процесі десульфуризації сталі, де шлак утворюється додаванням такого засобу для кондиціонування шлаку, переважно в комбінації з негашеним вапном і елементарним алюмінієм для забезпечення відновлення заліза з окисленням алюмінію до Al_2O_3 й утворенням в шлаку сполуки сірки та кальцію.

Термін "більша частина вказаного гашеного вапна", у межах розуміння цього винаходу, стосується основної частини гашеного вапна, яка не злипається або не вбудовується в затриману висушену фракцію, тобто, як правило, становить від 90 мас. %, переважно від 95 мас. % або навіть вище 98 мас. %, навіть більше 99 мас. % вказаного гашеного вапна, яке утворюється.

Термін "CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, ... або, більш загально, будь-який еквівалент оксиду металу (MeO)», у межах розуміння цього винаходу, означає, що результати напівкількісного хімічного аналізу, який дає відносну масову частку кальцію, алюмінію та заліза, ... або навіть металу Me, визначені методом XRF (як описано в EN 15309), повідомляються в еквівалентній масі CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, ... або еквіваленті MeO за масою.

Термін "співвідношення еквівалентних мас CaO/Al₂O₃" означає відповідно, у межах розуміння цього винаходу, співвідношення еквівалента за масою CaO, поділеного на еквівалент за масою Al₂O₃.

Цей винахід дозволяє виготовляти засіб для кондиціонування шлаку на основі шлакового матеріалу повторного використання, отриманого після вторинного процесу виготовлення сталі, зокрема шлак, отриманий після процесу розкислення сталі алюмінієм, зі зниженими експлуатаційними витратами порівняно із засобом для кондиціонування шлаку відомого рівня техніки на основі алюмінату кальцію. Дійсно, алюмінат кальцію відомого рівня техніки вимагав, як згадувалося раніше, термічної обробки для проведення реакції між бокситом і вапняком.

Цей винахід може здійснюватися на місці виробництва або поза ним. При здійсненні на місці, згідно з цим винаходом передбачається наявність рухомої установки, у якій розташовані та з'єднані між собою набори сит і змішувачів, а також дробарка, і на установку подається конкретний шлаковий матеріал зі вторинного процесу виготовлення сталі, зокрема шлак, отриманий після процесу розкислення сталі алюмінієм, навіть більш переважно, з ківшової печі без окремої стадії десульфурізації. Потім засіб для кондиціонування шлаку, який виробляється рухомою установкою, збирають і кондиціонують у мішках або в бункерах для подальшого використання в процесі десульфурізації. Рухома установка може бути запропонована на одній або більше рухомих платформах, таких як платформа вантажного автомобіля. В одному варіанті шлаковий матеріал збирають на сталеливарному заводі, де потенційно його вже частково було оброблено (наприклад, просіяно й/або подрібнено), і транспортують до установки для обробки згідно з цим винаходом. Додатково, зібраний засіб для кондиціонування шлаку кондиціонують у мішках або в бункері для подальшої доставки назад на той самий сталеливарний завод або на інший завод.

Типовий шлаковий матеріал, отриманий у результаті вторинного процесу виготовлення сталі, зокрема шлак, отриманий після процесу розкислення сталі алюмінієм, має співвідношення CaO/Al₂O₃ вище 1,5, тоді як комерційний алюмінат кальцію, наприклад отриманий в результаті термічної обробки бокситу й вапняку, має середнє співвідношення CaO/Al₂O₃ приблизно 1.

Шлакові матеріали, отримані в результаті вторинного процесу виготовлення сталі, зокрема шлак, який містить принаймні кальцій, алюміній, залізо, вологу та фазу алюмінату кальцію, отриману в результаті процесу розкислення сталі алюмінієм, як правило, включають:

- певну кількість кальцію, виміряну методом XRF (рентгенівської флуоресценції), виражену в еквіваленті CaO, що становить від 20 до 45 мас. % відносно маси шлакового матеріалу;
- певну кількість алюмінію, виміряну методом XRF, виражену в еквіваленті Al₂O₃, що становить від 10 до 45 мас. % відносно маси шлакового матеріалу; і
- певну кількість заліза, виміряну методом XRF, виражену в еквіваленті Fe₂O₃, що становить принаймні 2 мас. % відносно маси шлакового матеріалу
- і причому принаймні частина вказаної кількості кальцію і принаймні частина вказаної кількості алюмінію, присутні у вказаній фазі алюмінату кальцію.

Такі шлакові матеріали є низьковартісними матеріалами. Більш детальний аналіз цих шлакових матеріалів методом XRD (рентгенівської дифракції) показує, що вони містять різноманітні фази сполук, включаючи алюмінати кальцію та ферити кальцію.

Згідно з цим винаходом несподівано було виявлено, що змішування сухого шлакового матеріалу повторного використання з композицією, яка має масову частку Al₂O₃ принаймні 80 мас. % відносно маси композиції, створює дуже ефективний засіб для кондиціонування шлаку, без необхідності термічної обробки.

Композицію, яка має масову частку Al₂O₃ принаймні 80 мас. % при вимірюванні методом XRF, можна отримати з бокситу або, переважно, у результаті переробки відходів алюмінатного цементу, або з їхньої суміші. Аналіз XRF (рентгенофлуоресцентна спектрометрія) описаний в EN 15309.

Незважаючи на те, що співвідношення еквівалентних мас $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в шлаковому матеріалі повторного використання є високим відносно бажаного співвідношення еквівалентних мас $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в засобі для кондиціонування шлаку, відповідно до цього винаходу це стало можливим отримувати в способі, у якому додають негашене вапно, засіб для кондиціонування
5 шлаку з ефективністю стосовно десульфуризації, подібною до комерційно доступного алюмінату кальцію, наприклад отриманого з бокситу й вапняку, але менш вартісного та із застосуванням матеріалу повторного використання (що також зменшує витрати). Дійсно, згідно з цим винаходом, етап сушіння шлакового матеріалу за допомогою негашеного вапна з подальшим просіюванням вказаної першої шихти для видалення прохідної фракції вказаної
10 першої шихти із затриманої висушеної фракції вказаної першої шихти, вказана прохідна фракція має максимальний розмір частинок, який перевищує або дорівнює вказаному попередньо визначеному максимальному розміру частинок негашеного вапна, і містить основну частину вказаного гашеного вапна, цей етап забезпечує достатню швидкість висушування та дозволяє позбутися використання печі для висушування шлакового матеріалу й тим самим зменшує
15 експлуатаційні витрати та розмір виробничої установки. Основну кількість негашеного вапна, яке додають для висушування шлакового матеріалу, видаляють під час вказаного етапу просіювання вказаної першої шихти, головним чином у формі гашеного вапна.

Додаткові переваги способу виробництва засобу для кондиціонування шлаку згідно з цим винаходом полягають у тому, що засіб для кондиціонування шлаку має переважну відносну
20 низьку температуру плавлення, щоб забезпечити рідке середовище в шлаку, причому реакції десульфуризації посилюються.

Встановлено, що використання засобу для кондиціонування шлаку, отриманого за допомогою процесу згідно з винаходом, у комбінації з негашеним вапном і відновлювальними засобами в процесі десульфуризації сталі, є настільки ж ефективним в умовах десульфуризації
25 сталі, як і використання по суті чистих сполук алюмінату кальцію в комбінації з негашеним вапном і відновлювальними засобами, такими які використовувалися на відомому рівні техніки.

Загальною практикою в галузі десульфуризації сталі є уникнення флюсу, який містить оксид заліза, оскільки присутність оксиду заліза вимагає підвищеного споживання дорогих
30 відновлювальних засобів у цьому процесі. Згідно з винаходом, кількість заліза в шлаковому матеріалі, виміряна методом XRF і виражена в еквіваленті Fe_2O_3 , допускається на рівні до 20 мас. %.

Вище цього значення в 20 мас. % отриманий таким чином засіб для кондиціонування шлаку необхідно використовувати в процесі десульфуризації сталі із занадто великою кількістю
35 відновлювального засобу, і це не є економічно доцільним. Певна кількість заліза в шлаковому матеріалі присутня у формі феритів кальцію, що є корисним для розрідження шлаку в процесі десульфуризації сталі.

Переважно аналіз XRD шлакового матеріалу показує значну присутність алюмінату кальцію, переважно принаймні 5 мас. % від маси шлакового матеріалу. Шлаковий матеріал містить
40 кількість кальцію "Ca", виражену в еквіваленті CaO , яка становить від 20 до 45 мас. % при вимірюванні аналізом XRF, і кількість Al, виражену в еквіваленті Al_2O_3 , яка становить від 10 до 45 мас. % при вимірюванні аналізом XRF, і причому співвідношення еквівалентних мас $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ перевищує або дорівнює 1 (типово для шлаків, отриманих у процесі розкислення сталі алюмінієм). Масові % наведені відносно маси шлакового матеріалу.

Важливо, щоб шлаковий матеріал не містив, або містив найменшу можливу кількість сірки, оксиду титану або бору, переважно до 1 мас. %, більш переважно до 0,5 мас. %, більш
45 переважно до 0,2 мас. % від маси шлакового матеріалу, для уникнення будь-якого шкідливого впливу на механічні або реологічні властивості сталі.

У варіанті здійснення способу виробництва засобу для кондиціонування шлаку згідно з винаходом, якщо шлаковий матеріал містить кількість заліза нижчу за 5 мас. % відносно маси
50 шлакового матеріалу при вимірюванні аналізом XRF, цільове співвідношення еквівалентних мас $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ переважно становить від 0,55 до 0,9, переважно від 0,55 до 0,7, більш переважно від 0,57 до 0,63.

Як відомо з фазової діаграми алюмінату кальцію, найнижча температура плавлення в цій фазовій діаграмі досягається, коли співвідношення еквівалентних мас $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ становить від
55 0,9 до 1,1.

Під час процесу десульфуризації негашене вапно, елементарний алюміній і засіб для кондиціонування шлаку вводять у гарячий метал, що призводить до відновлення заліза з утворенням Al_2O_3 та CaS . Через утворення Al_2O_3 під час процесу десульфуризації існує
60 перевага для забезпечення засобу для кондиціонування шлаку, який має співвідношення еквівалентних мас $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, яке дещо перевищує 0,5, переважно становить від 0,55 до 0,9,

переважно від 0,55 до 0,7, більш переважно від 0,57 до 0,63, так що утворення Al_2O_3 в комбінації з використанням негашеного вапна під час процесу десульфуризації зменшує співвідношення еквівалентних мас CaO/Al_2O_3 в шлаку до 0,9–1,1, що відповідає найнижчій температурі плавлення фазової діаграми алюмінатів кальцію, так що шлак у процесі десульфуризації демонструє низьку в'язкість, що полегшує контакт між різними компонентами для реакцій десульфуризації.

В іншому варіанті здійснення способу виробництва засобу для кондиціонування шлаку згідно з винаходом, якщо шлаковий матеріал містить кількість заліза, яка становить від 5 до 20 мас. % відносно маси шлакового матеріалу, у якому значна кількість заліза присутня у формі феритів кальцію, цільове співвідношення еквівалентних мас CaO/Al_2O_3 може перевищувати 0,7, переважно нижче 1,5, більш переважно нижче 1,4, більш переважно нижче 1.

Кількість фериту кальцію при вимірюванні аналізом XRD становить переважно принаймні 1 мас. %, переважно принаймні 2 мас. %, більш переважно принаймні 3 мас. %, зокрема більше 4 мас. % і особливо переважно більше 5 мас. % відносно маси шлакового матеріалу.

Ферити кальцію, присутні в шлаковому матеріалі, а отже у засобі для кондиціонування шлаку, отриманому способом згідно з винаходом, мають відносно низьку температуру плавлення, приблизно 1350 °C. Отже, ферити кальцію, присутні в засобі для кондиціонування шлаку, беруть участь у розрідженні шлаку під час процесу десульфуризації.

Цільове співвідношення еквівалентних мас CaO/Al_2O_3 в засобі для кондиціонування шлаку може бути збільшене залежно від кількості феритів кальцію, а отже кількість композиції, яка має помітне масове співвідношення Al_2O_3 при вимірюванні методом XRF, можна зменшувати відносно маси композиції, яку слід змішувати зі вказаним висушеним шлаковим матеріалом.

Переважно, вміст води в шлаковому матеріалі є нижчим 10 мас. %, переважно менше 5 мас. %, більш переважно менше 3 мас. % відносно маси шлакового матеріалу. Чим менше води в шлаковому матеріалі, тим менше негашеного вапна необхідно використовувати для висушування шлакового матеріалу.

Згідно з цим винаходом, вміст води вимірюють за втратами при висушуванні (ВПВ) при 105 °C.

У переважному варіанті здійснення винаходу спосіб, згідно з винаходом, спрямований на забезпечення засобу для кондиціонування шлаку з попередньо заданими гранулометричними характеристиками, які охоплюють:

- попередньо заданий мінімальний розмір частинок (а), наприклад для уникнення дисперсії дрібних частинок під час маніпуляцій із продуктом; та/або

- попередньо заданий максимальний розмір частинок (b), оптимізований для умов пневматичного транспортування або для умов механічного транспортування на сталеливарному заводі.

Розподіл частинок за розміром засобу для кондиціонування шлаку або будь-яких інших частинок, залучених до процесу згідно з цим винаходом, легко визначається шляхом просіювання частинок через сито, яке має певний розмір комірок, які пропускають або не пропускають проходження принаймні 90 %, переважно принаймні 95 %, навіть 98 або 99 мас. % вказаних частинок.

Як правило, шлаковий матеріал має широкий розподіл частинок за розміром і повинен бути подрібнений для отримання частинок шлакового матеріалу, які мають максимальний розмір частинок (b), який відповідає максимальному попередньо заданому максимальному розміру частинок (b), бажаному для засобу для кондиціонування шлаку.

Переважно, етап першого просіювання виконують для видалення першої фракції частинок, які не можуть бути подрібнені до попередньо заданого максимального розміру частинок (b). Потім виконують другий етап просіювання для видалення фракції, яка менша попередньо заданого мінімального розміру (а), бажаного для засобу для кондиціонування шлаку. Прохідну фракцію валоризують для застосування в сільському господарстві або технологіях спікання (сталеливарна промисловість).

Фракцію подрібненого шлакового матеріалу, яка має розподіл частинок за розміром (a-b) у діапазоні, який знаходиться між мінімальним (а) та максимальним (b) розміром частинок, зберігають і висушують шляхом змішування з негашеним вапном, яке має розподіл частинок за розміром, нижчий мінімального розміру частинок (а). Переважно, негашене вапно, яке використовують для висушування вказаної фракції подрібненого шлакового матеріалу (a-b) є негашеним вапном з високою реакційною здатністю, яке має час реакції з водою t_{60} менше 2 хв при вимірюванні відповідно до тесту реакційної здатності з водою європейського стандарту EN459-2:2010E.

Більш переважно вказане негашене вапно має питому площу поверхні BET (визначену за методом Брюнера — Еммета — Теллера), що перевищує 0,8 м²/г, визначену методом манометричного вимірювання адсорбції азоту після вакуумної дегазації при 190 °С протягом принаймні 2 годин, обчислену багатоточковим методом BET, як описано в стандарті ISO 9277:2010 E.

У будь-якому випадку розподіл частинок негашеного вапна за розміром повинен бути нижчим від попередньо визначеного мінімального розміру (а), що є бажаним для засобу для кондиціонування шлаку. Переважно розподіл частинок вказаного негашеного вапна за розміром становить менше 1 мм, більш переважно менше 500 мкм, більш переважно менше 200 мкм і навіть більш переважно менше 90 мкм.

Розподіл частинок вказаного негашеного вапна за розміром означає, що понад 90 мас. % частинок мають розмір частинок менше 1 мм, більш переважно менше 500 мкм, більш переважно менше 200 мкм і навіть більш переважно менше 90 мкм при вимірюванні методом ситового аналізу.

Перевагою є забезпечення негашеного вапна з частинками з високою реакційною здатністю, що характеризуються вказаним t_{60} , невеликим розподілом частинок за розміром і, необов'язково, також великою питомою площею поверхні, так щоб ефективно видаляти вологу з подрібненого шлакового матеріалу при використанні якомога меншої кількості негашеного вапна, і так щоб утворене з негашеного вапна гашене вапно можна було легко видаляти на наступному етапі просіювання. На цьому наступному етапі просіювання шихта, що містить подрібнений шлаковий матеріал і гашене вапно, просіюють, щоб відкинути прохідну фракцію частинок, розмір яких менший мінімального розміру частинок (а), бажаного для засобу для кондиціонування шлаку.

В одному варіанті негашене вапно містить частинки пилу печі для випалювання вапна, що також демонструють ефективність із вилучення вологи з подрібненого шлакового матеріалу в такій кількості, щоб утворене гашене вапно можна легко видаляти на наступному етапі просіювання. На цьому наступному етапі просіювання шихту, що містить подрібнений шлаковий матеріал і гідратований пил печі для випалювання вапна, просіюють, щоб відкинути прохідну фракцію частинок, розмір яких менший мінімального розміру частинок (а), бажаного для засобу для кондиціонування шлаку.

Відповідно до цього винаходу термін "пил печі для випалювання вапна" означає побічний продукт виробництва негашеного вапна, який містить, як правило, принаймні 50 мас. % частинок негашеного вапна, переважно 60 мас. % частинок негашеного вапна, більш переважно принаймні 70 мас. % відносно маси пилу печі для випалювання вапна. Пил печі для випалювання вапна може містити залишки карбонату кальцію від невипаленого вапняку та/або часткової рекарбонізації вапна й інші домішки з вапняку, особливо кремнезем. Як правило, в пилу печі для випалювання вапна може міститися невелика кількість гашеного вапна, наприклад менше 8 мас. % відносно маси пилу печі для випалювання вапна. Зазвичай пил печі для випалювання вапна має середній розмір частинок d_{50} менше 60 мкм, переважно менше 50 мкм, більш переважно менше 40 мкм.

Відкинута фракція містить великі кількості гашеного вапна та деякі додаткові елементи, що надходять із шлакового матеріалу. Ця відкинута фракція піддається валоризації для застосування в спіканні. Затримана висушена (груба) фракція містить в основному частинки шлакового матеріалу, що мають бажаний діапазон розміру частинок (а-б), і незначну кількість гашеного вапна, переважно нижчу 1 %. Затриману фракцію змішують із композицією, що містить масову частку Al₂O₃ принаймні 80 мас. % і має той же бажаний діапазон розміру частинок (а-б), щоб отримати, як готовий продукт, засіб для кондиціонування шлаку, що має бажаний діапазон розміру частинок (а-б) і цільове співвідношення еквівалентних мас CaO/Al₂O₃.

Типові значення розміру частинок (а) становлять від 0,5 мм до 5 мм, переважно від 1 мм до 4 мм, і можуть становити, наприклад, 1 мм, 2 мм або навіть 3 мм.

Максимальний розмір частинок негашеного вапна повинен вибиратися незалежно від розміру відсікання сита, але повинен відповідати умові, що максимальний розмір частинок негашеного вапна має бути меншим або дорівнювати розміру відсікання сита.

Типові значення розміру частинок (б) складають від 10 мм до 25 мм, переважно від 12 мм до 20 мм, і можуть становити, наприклад, 12 мм, 14 мм або навіть 15 мм.

У варіанті здійснення винаходу перший етап просіювання перед додаванням негашеного вапна можна пропустити, але в цьому випадку для сушіння шлакового матеріалу потрібно використовувати більше негашеного вапна, що означає додаткові витрати на сушіння частинок шлаку, і це вапно після зазначеного сушіння потрапить у відходи.

Інші варіанти здійснення способу згідно з цим винаходом зазначені у формулі винаходу, що додається.

Цей винахід також стосується засобу для кондиціонування шлаку, зокрема процесу десульфуризації сталі, наприклад при ківшовому виготовленні сталі, що включає фази алюмінату кальцію і має співвідношення еквівалентних мас $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ від 0,55 до 1,5, переважно від 0,55 до 1, більш переважно від 0,55 до 0,7, причому вказаний засіб для кондиціонування шлаку має вміст заліза, вимірний XRF і виражений в еквіваленті Fe_2O_3 , принаймні 2 мас. %, переважно принаймні 3 мас. % і не більше 20 мас. % відносно маси засобу для кондиціонування шлаку, і вміст алюмінію, виражений в еквіваленті Al_2O_3 принаймні 30 мас. %, більш переважно принаймні 40 мас. %.

У переважному варіанті здійснення засіб для кондиціонування шлаку містить кількість феритів кальцію, виміряну методом XRD, принаймні 1 мас. %, більш переважно принаймні 2 мас. %, більш переважно принаймні 5 мас. % відносно маси засобу для кондиціонування шлаку.

Згідно з цим винаходом вказаний засіб для кондиціонування шлаку має розподіл частинок за розміром, що знаходиться між мінімальним значенням і максимальним значенням, причому вказане мінімальне значення становить принаймні 1 мм.

Згідно з варіантом цього винаходу вказаний засіб для кондиціонування шлаку має розподіл частинок за розміром, що знаходиться між мінімальним значенням і максимальним значенням, причому вказане максимальне значення становить максимум 20 мм.

Інші варіанти засобу для кондиціонування шлаку згідно з цим винаходом зазначені у формулі винаходу, що додається.

Цей винахід також стосується використання засобу для кондиціонування шлаку згідно з цим винаходом, наприклад отриманого способом згідно з цим винаходом у процесі десульфуризації сталі.

Переважно засіб для кондиціонування шлаку згідно з цим винаходом застосовують у кількості від 2 до 16 кг, переважно від 2,5 до 12 кг, більш переважно від 3 до 10 кг, навіть більш переважно менше 8 кг і більш конкретно менше 6 кг засобу для кондиціонування шлаку / тонну сталі, переважно в поєднанні з елементарним алюмінієм у кількості менше 100 г/т сталі, переважно менше 80 г/т, більш переважно менше 70 г/т, більш переважно менше 60 г/т сталі, більш конкретно менше 50 г/т і навіть більш переважно менше 40 г/т сталі, і кількість негашеного вапна становить менше 12 кг/т сталі, переважно менше 10 кг/т сталі й навіть більш переважно менше 8 кг/т сталі.

Інше використання засобу для кондиціонування шлаку зазначене у формулі винаходу, що додається.

Інші характеристики та переваги цього винаходу будуть отримані з наведеного нижче необмежувального опису й посилання на креслення та приклади.

Детальний опис винаходу

Приклади

Приклад способу виробництва засобу для кондиціонування шлаку згідно з цим винаходом описаний в цьому документі.

Подрібнюють 25,2 тонни шлаку, отриманого в результаті вторинного процесу виготовлення сталі, зокрема шлак, отриманий після процесу розкислення сталі алюмінієм, з отриманням частинок шлаку менше 14 мм. Після етапу подрібнення може бути проведено перше просіювання для видалення великих частинок, які не вдалося подрібнити до розміру менше 14 мм, і ці частинки можуть повторно вводиться у подрібнювач, що використовується для подальшого подрібнення в іншій виробничій партії. Відділяють 4 т подрібнених частинок шлаку. Потім виконують другий етап просіювання 21,2 т подрібнених частинок шлакового матеріалу для видалення фракції подрібнених шлакових частинок розміром менше 3 мм. Відділяють 5,2 т подрібнених частинок шлаку розміром менше 3 мм і піддають їх валоризації для отримання засобу для кондиціонування шлаку в застосуваннях із виготовлення сталі (прохідна фракція).

Елементарний склад фракції (затриманої фракції) шлакового матеріалу, що має розмір частинок в діапазоні від 3 до 14 мм, визначають методом XRF на зразках, висушених при 105 °С. Ця фракція містить 24,6 мас. % алюмінію, вираженого в еквіваленті Al_2O_3 , 41 мас. % кальцію, вираженого в еквіваленті CaO , 16 мас. % заліза, вираженого в еквіваленті Fe_2O_3 , 5,5 мас. % магнію, вираженого в еквіваленті MgO , 3 мас. % марганцю, вираженого в еквіваленті Mn_2O_3 , 7,1 мас. % кремнію, вираженого в еквіваленті SiO_2 , та інші домішки.

Ця фракція має втрати при висушуванні (ВПВ) при 105 °С 1,84 %, що відповідає вологості фракції, і втрати при прожарюванні (ВПП) при 900 °С 3,3 мас. %, що може відповідати втраті гідроксидів і/або карбонатів у фазах, присутніх у фракції. Аналіз XRD показує різні фази сполук, включаючи алюмінати кальцію та ферити кальцію.

Потім 16 т фракції шлакових частинок розміром від 3 до 14 мм сушать змішуванням з 1,6 т негашеного вапна з високою реакційною здатністю, що має розмір частинок менше 1 мм, питому поверхню BET, яка перевищує 0,8 м²/г, і реакційну здатність t_{60} з водою менше 1 хвилини. Отриману таким чином шихту частинок шлаку та гашеного вапна просівають для

5 видалення прохідної частки частинок розміром менше 3 мм. Відділяють приблизно 1,8 т частинок розміром до 3 мм. Цю останню фракцію відділених частинок валоризують для використання в сільському господарстві, для спікання та шлакових кондиціонувань для виготовлення сталі.

10 Елементарний склад затриманої фракції розміром 3 мм (15,8 тонн) шихти шлакових частинок з негашеним вапном, що має розмір частинок в діапазоні від 3 до 14 мм, визначали методом XRF на зразках, висушених при 105 °С. Ця фракція містить 20,7 мас. % алюмінію, вираженого в еквіваленті Al₂O₃, 46,1 мас. % кальцію, вираженого в еквівалентні CaO, 15,6 мас. % заліза, вираженого в еквіваленті Fe₂O₃, 6,4 мас. % магнію, вираженого в еквіваленті MgO, 2,7 мас. % марганцю, вираженого в еквіваленті Mn₂O₃, 6,4 мас. % кремнію, вираженого в еквіваленті SiO₂, та інші домішки. Ця фракція має втрати при висушуванні (ВПВ) при 105 °С

15 нижчі рівня виявлення, що означає, що фракція добре висушена, і втрати при прожарюванні (ВПП) при 900 °С 4,58 мас. %, що може відповідати втратам гідроксидів та/або карбонатів у фазах, присутніх у фракції або в доданому негашеному вапні. Такі ж аналізи проводять для фракції шихти шлакових частинок, змішаної з негашеним

20 вапном, що має розмір частинок менше 3 мм. Зразок цієї фракції містить 7,5 мас. % алюмінію, вираженого в еквіваленті Al₂O₃, 70,4 мас. % кальцію, вираженого в еквіваленті CaO, 6,9 мас. % заліза, вираженого в еквіваленті Fe₂O₃, 6,2 мас. % магнію, вираженого в еквіваленті MgO, 0,9 мас. % марганцю, вираженого в Mn₂O₃, 6,4 мас. % кремнію, вираженого в еквіваленті SiO₂, та інші домішки. Ця фракція має втрати при висушуванні (ВПВ) при 105 °С 0,07 % і втрати при

25 прожарюванні (ВПП) при 900 °С 24 мас. %, що відповідає втраті молекул води з гашеного вапна. Ці вимірювання показують, що волога була добре вилучена.

Потім 15,8 т фракції шихти шлакових частинок з негашеним вапном, що має розмір частинок в діапазоні від 3 до 14 мм, змішують з 6,8 т композиції глинозему, попередньо просіяної до того ж діапазону розміру частинок від 3 до 14 мм, щоб отримати засіб для кондиціонування шлаку згідно з винаходом. Аналіз XRF композиції глинозему показує, що вона містить 86 мас. % алюмінію, вираженого в еквіваленті Al₂O₃, 5,3 мас. % магнію, вираженого в еквіваленті MgO, 5,5 мас. % кремнію, вираженого в еквіваленті SiO₂, 2 мас. % цирконію, вираженого в еквіваленті ZrO₂, та інші домішки.

30 Кінцевий елементний склад засобу для кондиціонування шлаку визнають аналізом XRF, і він містить 42,9 мас. % алюмінію, вираженого в еквіваленті Al₂O₃, 28,9 мас. % кальцію, вираженого в еквіваленті CaO, 12,8 мас. % заліза, вираженого в еквіваленті Fe₂O₃, 4,1 мас. % магнію, вираженого в еквіваленті MgO, 2,2 мас. % марганцю, вираженого в еквіваленті Mn₂O₃, 7,2 мас. % кремнію, вираженого в еквіваленті SiO₂, та інші домішки. Співвідношення еквівалентних мас CaO/Al₂O₃ становить 0,67. Аналіз XRD все ще показує різні фази сполук, включаючи

40 алюмінати кальцію та ферити кальцію, у менших кількостях, ніж у шлаковому матеріалі, через ефект розбавлення композицією глинозему. У процесі десульфуризації сталі застосовують засіб для кондиціонування шлаку, отриманий відповідно до способу згідно з цим винаходом, у кількості від 3 до 5 кг/т сталі в поєднанні з елементарним алюмінієм у кількості 60 г/т сталі й визначеною кількістю негашеного вапна, наприклад 10 кг/т сталі. Цей процес десульфуризації сталі порівнюють із типовим процесом, у

45 якому по суті чистий алюмінат кальцію зі співвідношенням еквівалентних мас CaO/Al₂O₃ рівним 0,5 використовується в кількості 5 кг/т сталі в поєднанні з елементарним алюмінієм у кількості 40 г/т сталі й визначеною кількістю негашеного вапна 10 кг/т сталі. Обидва процеси демонструють однакову ефективність з точки зору десульфуризації.

50 Незважаючи на те, що процес десульфуризації сталі з використанням засобу для кондиціонування шлаку, отриманого згідно з винаходом, вимагає дещо більше елементарного алюмінію для відновлення заліза, додаткова ціна елементарного алюмінію компенсується економічно ефективною ціною засобу для кондиціонування шлаку порівняно з ціною по суті чистого алюмінату кальцію.

55 Додатковими перевагами способу виробництва засобу для кондиціонування шлаку згідно з цим винаходом є те, що шлаковий матеріал зі вторинного процесу виготовлення сталі, зокрема шлак, отриманий після процесу розкислення сталі алюмінієм, може бути повторно використаний. Крім того, деякі побічні продукти, отримані в цьому процесі, можуть піддаватися валоризації для використання в інших сферах. У способі відповідно до винаходу етап сушіння

60 шлакового матеріалу негашеним вапном з подальшим видаленням гашеного вапна передбачає

використання печі для сушіння шлакового матеріалу й, таким чином, зменшує експлуатаційні витрати та розмір виробничої установки.

Слід розуміти, що даний винахід не обмежується описаними варіантами здійснення, і що можливе застосування варіацій, що не виходять за межі обсягу формули винаходу, яка додається.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб виробництва засобу для кондиціонування шлаку для десульфуризації сталі, який включає етапи, на яких:
 - забезпечують шлаковий матеріал, отриманий у результаті вторинного процесу виготовлення сталі, зокрема шлаковий матеріал, отриманий після процесу розкислення сталі алюмінієм, причому вказаний шлаковий матеріал містить принаймні кальцій, алюміній, залізо, вологу та фазу алюмінату кальцію;
 - змішують вказаний шлаковий матеріал із частинками негашеного вапна, які мають попередньо заданий максимальний розмір частинок, і висушують вказаний шлаковий матеріал шляхом забезпечення принаймні частки частинок негашеного вапна, які реагують, принаймні частково, з вологою, яка міститься в шлаковому матеріалі, з отриманням першої шихти, яка містить шлаковий матеріал, гашене вапно й, необов'язково, негашене вапно, що не прореагувало,
 - просіюють вказану першу шихту з використанням розміру відсікання сита, який перевищує або дорівнює вказаному попередньо визначеному максимальному розміру частинок вказаного негашеного вапна, щоб видалити прохідну фракцію вказаної першої шихти із затриманої висушеної фракції вказаної першої шихти, причому вказана прохідна фракція має максимальний розмір частинок, менший за вказаний розмір відсікання сита, і містить більшу частину вказаного гашеного вапна; і
 - змішують вказану затриману висушену фракцію з композицією, яка має масову частку Al_2O_3 принаймні 80 мас. % відносно маси композиції, і збирають засіб для кондиціонування шлаку, який має співвідношення еквівалентних мас CaO/Al_2O_3 , яке становить від 0,55 до 1,5.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що вказаний шлаковий матеріал, що містить принаймні кальцій, алюміній, залізо, вологу та фазу алюмінату кальцію, містить: певну кількість кальцію, виміряну методом рентгенівської флуоресценції (XRF), виражену в еквіваленті CaO , що становить від 20 до 45 мас. % відносно маси шлакового матеріалу; певну кількість алюмінію, виміряну методом XRF, виражену в еквіваленті Al_2O_3 , що становить від 10 до 45 мас. % відносно маси шлакового матеріалу; і певну кількість заліза, виміряну методом XRF, виражену в еквіваленті Fe_2O_3 , що становить принаймні 2 мас. % відносно маси шлакового матеріалу, і причому принаймні частина вказаної кількості кальцію і принаймні частина вказаної кількості алюмінію присутні у вказаній фазі алюмінату кальцію.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що вказаний шлаковий матеріал містить до 20 мас. % заліза, вираженого в еквіваленті Fe_2O_3 відносно маси шлакового матеріалу.
4. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що вологість вказаного шлакового матеріалу відповідає вмісту води нижче 10 мас. %, переважно менше 5 мас. %, більш переважно менше 3 мас. %, відносно маси шлакового матеріалу.
5. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що вказані частинки негашеного вапна містять принаймні частинки з реакційною здатністю з водою t_{60} відповідно до EN 459-2:2010E, що є менше 2 хв.
6. Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що вказані частинки негашеного вапна містять принаймні частинки пилу печі для випалювання вапна.
7. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що вказані частинки негашеного вапна мають питому площу поверхні BET (визначену за методом Брюнера-Еммета-Теллера), що перевищує $0,8 \text{ м}^2/\text{г}$, визначену методом манометричного вимірювання адсорбції азоту після вакуумної дегазації при $190 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом принаймні 2 годин, обчислену багатоточковим методом BET, як описано в стандарті ISO 9277:2010 E.