

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 577**

51 Int. Cl.:

**C21C 1/02** (2006.01)

**C21C 7/064** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2016 PCT/EP2016/050289**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16110574**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2016 E 16700195 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 3242958**

54 Título: **Procedimiento para la desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado**

30 Prioridad:

**09.01.2015 EP 15150704**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.12.2018**

73 Titular/es:

**S.A. LHOIST RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT  
(100.0%)**

**Rue Charles Dubois 28  
1342 Ottignies-Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**NISPEL, MICHAEL;  
CRINIÈRE, GUILLAUME;  
PERRIN, ERIC;  
CHOPIN, THIERRY y  
NOLDIN, JOSÉ**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 694 577 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado

La presente invención se refiere a un procedimiento para la desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado que comprende las etapas de

- 5 - cargar un recipiente con metal caliente y opcionalmente chatarra.
- cargar dicho recipiente con una primera composición de cal
- soplar oxígeno dentro de dicho recipiente
- formar escoria con dicha primera composición de cal cargada en dicho recipiente
- desfosforación del metal caliente para formar un metal refinado reducido en componentes de fósforo, y
- 10 - descargar dicho metal refinado reducido en componentes de fósforo.

En la naturaleza, los metales se encuentran en estados impuros llamados minerales, a menudo oxidados y mezclados con silicatos de otros metales. Para extraer el metal de los minerales, existen diferentes procedimientos,

- 15 La presente invención se refiere simplemente al procedimiento de conversión, después del procedimiento de fundición durante el cual el mineral se expone a altas temperaturas para formar metal caliente. Durante la fundición, una parte de las impurezas contenidas en el mineral se separan ya del metal fundido.

- 20 Para producir metal refinado, se usan EAF (Hornos de arco eléctrico) o EOF (Hornos de optimización de energía) o convertidores tales como convertidores BOF (Hornos básicos de oxígeno) o AOD (Descarburación con oxígeno y argón) en los que se sopla oxígeno gaseoso para quemar carbono, silicio y fósforo. Hoy en día, la forma más común de retirar el compuesto de fósforo del metal caliente reside en el uso de convertidores, más particularmente convertidores de hornos básicos de oxígeno (BOF) de varios tipos, tales como los convertidores de soplado superior, soplado por el fondo o soplado combinado.

El metal caliente también se puede desfosforar en un cucharón después del procedimiento de desfosforación mediante la adición de oxígeno en el metal.

- 25 Hoy en día, en muchos procedimientos de refinado, se introduce en el convertidor una composición de cal que contiene óxidos, tal como cal viva y/o cal dolomítica y material de chatarra, para controlar la cinética y la química de la reacción de formación de escoria, ayudando por ello a la retirada de impurezas y protegiendo el revestimiento refractario del horno del desgaste excesivo.

La composición de cal se carga en el recipiente en forma de guijarros o incluso en estado de polvo. La cal viva y/o cal dolomítica están flotando en el baño de metal caliente formando por ello una interfase.

- 30 Durante el refinado, el metal fundido obtenido de la fundición se alimenta al recipiente (convertidor o cuchara con paredes refractarias) en el que también se puede cargar material de chatarra.

El metal fundido de la fundición comprende un contenido de carbono inicial de típicamente 40-45 kg/tonelada de metal fundido y un contenido de fósforo inicial de 0,7-1,2 kg/tonelada de metal fundido.

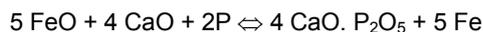
- 35 La composición de cal se carga y flota sobre el baño de metal fundido. El oxígeno se sopla durante un período de tiempo predeterminado, para, como se dijo anteriormente, quemar carbono, fósforo y silicio. Durante el soplado, la composición de cal se sumerge en el baño de metal fundido y se disuelve/funde ligeramente en la interfase del metal fundido y la composición de cal todavía flotando.

- 40 La escoria es la capa de óxidos que flotan sobre el baño y son el resultado de la formación de SiO<sub>2</sub> debido a la oxidación del silicio, la formación de otros óxidos (MnO y FeO) durante el soplado, la adición de composición de cal para neutralizar la acción del SiO<sub>2</sub> sobre el revestimiento refractario y para licuar y active la escoria, y el MgO que proviene del desgaste del revestimiento refractario.

De hecho, durante la conversión, se produce una reacción de metal/gas en la que se quema carbono para formar CO y CO<sub>2</sub> gaseoso. Al final de la duración predeterminada del soplado, el contenido de carbono se reduce a alrededor de 0,5 kg/tonelada de metal fundido, lo que significa alrededor de 500 ppm.

- 45 En la interfase de metal fundido y composición de cal flotante, se produce una reacción de metal/escoria para desfosforar el metal fundido. Al final de la reacción entre la escoria y el metal, el contenido de fósforo es de alrededor de o inferior a 0,1 kg/tonelada de metal fundido, es decir, alrededor de o por debajo de 100 ppm.

Si el metal es hierro, la reacción química es la siguiente:



El FeO (óxido de hierro) se origina en el metal caliente, mientras que el CaO se añade al convertidor y el fósforo se origina en el metal caliente. Esta reacción es exotérmica y el objetivo es desplazar el equilibrio hacia el lado derecho. Esto se puede hacer reduciendo la temperatura, fluidificando la escoria tanto como sea posible, homogeneizando el baño de metal (realizado soplando argón y/o nitrógeno desde el fondo en la mayoría de los casos), manteniendo el índice de basicidad CaO/SiO<sub>2</sub> entre 3 y 6 (relación en peso de óxido de calcio a sílice que es ácida), manteniendo el nivel de magnesita por debajo del 9% en la escoria y creando cantidades suficientes de escoria.

La magnesita está típicamente presente en la escoria y se origina del desgaste del revestimiento refractario, que se puede reducir con la adición controlada de cal dolomítica. Sin embargo, para favorecer la cinética de la reacción en la escoria, el nivel de magnesita se debe mantener por debajo del 9%.

Como se puede entender, refinar el metal caliente no es tan fácil y su optimización se debe realizar para conseguir una cantidad de metal líquido dada al actuar sobre el balance de masa del metal, un análisis químico dado al actuar sobre el balance de masa de oxígeno (reacción de oxidación) y una temperatura dada al final del soplado (actuando sobre el balance térmico).

La complejidad de mejorar la desfosforación durante el refinado de metal caliente se crea, entre otras cosas, debido al respeto simultáneo de los tres balances.

Tal procedimiento para la desfosforación durante el refinado se conoce en la técnica del documento "Process for dephosphorization of steel in Linz Donawitz converter (BOFconverter) by pellet addition" (IN01412MU2006 A).

Esta patente se centra en la mejora de la desfosforación en el procedimiento de convertidor enfriando la escoria en la segunda mitad del procedimiento.

Sin embargo, desgraciadamente, el procedimiento descrito requiere una etapa adicional en el procedimiento para cargar pellets en el convertidor después de que se carguen los aditivos minerales y el refrigerante estándar. Por lo tanto, esto aumenta la duración del procedimiento, que no es una solución aceptable para la industria de refinado, dado que cada segundo en tal procedimiento de refinado es muy costoso.

Además, el documento US4356032 describe un procedimiento para desfosforación en el que se usa una mezcla de CaCO<sub>3</sub> y CaO como agentes de desfosforación.

Otro procedimiento para la retirada de fósforo se conoce del documento Slag-Making Methods And Materials, US patent 3,771,999. Esta patente se centra en la mejora de la desfosforación en el procedimiento de convertidor mediante el uso de productos de briquetas basadas en cal que tienen 0,5 - 15% de CaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl y/o NaF<sub>2</sub>.

Desgraciadamente, durante tal procedimiento como ocurre con el uso de la cal en guijarros, la composición de cal típicamente en forma de cal en forma de briquetas o de guijarros genera una pérdida de hasta el 20% de la cal quemada debido a la generación de finos durante el transporte a la factoría de acero y debido a la manipulación y transporte dentro de la factoría de acero.

La presente invención tiene que resolver por lo menos una parte de estos inconvenientes proporcionando un procedimiento que permite reducir drásticamente la pérdida de cal, que por último está creando costes adicionales para la industria de refinado, en la que la competencia es fuerte y todos y cada uno de los segundos así como todos y cada uno de los dólares o euros se ahorrarán para mantenerse competitivo.

Para resolver este problema, se proporciona según la presente invención, un procedimiento para refinar un metal fundido como se mencionó al principio, caracterizado por el hecho de que dicha primera composición de cal comprende por lo menos un primer compuesto de calcio-magnesio que se ajusta a la fórmula  $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{MgCO}_3 \cdot x\text{CaO} \cdot y\text{MgO} \cdot u\text{l}$ , en la que l representa impurezas, siendo cada uno de a, b y u fracciones en masa  $\geq 0$  y  $\leq 50\%$ , siendo x e y cada uno fracciones en masa  $\geq 0$  y  $\leq 100\%$ , con  $x + y \geq 50\%$  en peso, basado en el peso total de dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio, estando dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio en forma de partículas, teniendo dicha primera composición de cal un contenido acumulado de calcio y magnesio en forma de óxidos igual o mayor de 20% en peso basado en el peso total de la primera composición de cal, y estando en forma de compactos, estando formado cada compacto con partículas compactadas y conformadas de compuestos de calcio-magnesio, teniendo dichos compactos un índice de ensayo de fragmentación de menos de 20%, preferentemente menos de 15% y más preferentemente menos de 10% y por el hecho de que dicha etapa de desfosforación del metal caliente conduce a un metal refinado reducido en el componente de fósforo hasta el punto de que el metal refinado reducido en fósforo muestra un contenido de fósforo inferior al 0,02% en peso basado en el peso total del metal refinado reducido en fósforo.

Ventajosamente, dicho metal refinado muestra un contenido de fósforo menor de 0,015% en peso, preferentemente menor de 0,012% en peso, en particular menor de 0,010% en peso basado en el peso total del metal refinado reducido en fósforo.

Según la presente invención, la etapa de carga de metal caliente, opcionalmente con chatarra, se realiza antes, durante o después de la etapa de carga de dicha primera composición de cal.

5 Como se puede ver, la presente invención proporciona un procedimiento en el que la cantidad de fósforo reducido del metal fundido se incrementa sin añadir mayor complejidad en el procedimiento del estado de la técnica, es decir, sin aumentar la duración del procedimiento o la necesidad de transformación física de la planta del refinador al tiempo que se reduce la pérdida de cal mediante el uso de la primera composición de cal compactada en un 50% debido a la mejora de las propiedades de fragmentación.

10 La sustitución de las piedras de cal/cal dolomítica de grado convertidor por finos de compuestos de calcio y magnesio conformados que se mezclan homogéneamente antes de la conformación aumenta la desfosforación en el procedimiento de refinado, sin la necesidad de cambiar el procedimiento de fabricación de acero existente mediante etapas adicionales como la adición de materiales en el soplado o después del soplado, la prolongación del tiempo de soplado o el tiempo posterior de agitación, ni aumentando la cantidad de CaO usada por tonelada de acero ni para sobreoxidar el acero ni disminuir la temperatura de extracción ni cambiar el programa o las características de soplado.

15 Además, la sustitución mencionada anteriormente está aumentando la duración del contacto entre la composición de cal y la escoria, favoreciendo por ello la reacción de desfosforación del metal fundido, dado que las partículas de compuesto de calcio-magnesio compactado tienen un mayor período de tiempo de disolución/fusión permitiendo que la cal no disuelta disponible retrase la cinética de fusión proporcionando a la escoria una nueva composición de cal "sin reaccionar" y enfríe más la escoria para mejorar la reacción de desfosforación al final del procedimiento sin la necesidad de alimentar ningún material adicional durante o después del soplado o cambiar cualquier otro parámetro de soplado.

20 Los contenidos de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , CaO y MgO en compuestos de calcio-magnesio se pueden determinar fácilmente con métodos convencionales. Por ejemplo, se pueden determinar por análisis de fluorescencia de rayos X, cuyo procedimiento se describe en la norma EN 15309, junto con una medida de la pérdida en el encendido y una medida del volumen de  $\text{CO}_2$  según la norma EN 459-2: 2010 E.

30 Los contenidos de calcio y magnesio en forma de óxidos en la composición también se pueden, en los casos más simples, determinar con el mismo método. En casos más complicados, tales como, por ejemplo, composiciones que contienen diversos aditivos minerales u orgánicos, una persona experta en la técnica podrá adaptar la batería de técnicas de caracterización que se aplicarán para determinar estos contenidos de calcio y magnesio en forma de óxidos. Como ejemplo y de forma no exhaustiva, es posible recurrir al análisis termogravimétrico (TGA) y/o al análisis termodiferencial (TDA), opcionalmente realizado en una atmósfera inerte, o como alternativa además al análisis de difracción de rayos X (XRD) asociado a un análisis semicuantitativo del tipo Rietvelt.

35 Ventajosamente, dicha primera composición de cal comprende un segundo compuesto escogido en el grupo que consiste en  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , aluminato de calcio, ferrita de calcio tal como  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  o  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , hierro metálico,  $\text{CaF}_2$ , C, uno o varios óxidos, tales como un óxido basado en aluminio, un óxido basado en hierro, un óxido basado en manganeso y su mezcla.

En una realización particular, dicho segundo compuesto se deriva total o parcialmente de los polvos que contienen FeO que provienen del procedimiento de fabricación de acero.

40 La adición de fundentes como óxidos de hierro, óxidos de manganeso, carbono,  $\text{CaF}_2$ , óxido de boro durante el procedimiento de refinado a la composición de cal se ha demostrado en el estado de la técnica que mejora la calidad del procedimiento de refinado como para la desfosforación de metal fundido. Sin embargo, la adición de dichos fundentes crea típicamente complejidad adicional al procedimiento de refinado.

45 Según la presente invención, se ha hecho posible formar una primera composición de cal compactada que contiene compuesto de calcio-magnesio y tales fundentes para mejorar adicionalmente el procedimiento de desfosforación durante el refinado del metal fundido.

50 Durante los primeros minutos del procedimiento de refinado, no hay suficiente escoria disponible en el recipiente de reacción para iniciar de manera eficiente la reacción de desfosforación en el procedimiento del estado de la técnica. El uso de la primera composición de cal compactada dopada con fundentes, que se demostró que se fundían más rápido que la cal en guijarros, ayuda a formar una escoria líquida más pronto en el inicio del procedimiento, en comparación con dicho procedimiento del estado de la técnica, debido a una mezcla homogénea y conformación de una mezcla homogeneizada que permite fijar adicionalmente el procedimiento de formación de escoria y minimizar la formación de componentes de escoria de alto punto de fusión, tales como los silicatos de calcio que usualmente se forman durante el procedimiento del estado de la técnica mencionado anteriormente.

55 En una realización preferida del procedimiento según la presente invención, dicha etapa de carga de dicho recipiente con la primera composición de cal se realiza simultánea o separadamente a una etapa de carga de dicho recipiente con una segunda composición de cal.

En una realización preferida del procedimiento según la presente invención, dicha segunda composición de cal comprende por lo menos un compuesto escogido entre el compuesto i), el compuesto ii) y/o el compuesto iii),

en la que el compuesto i) es un compuesto de calcio-magnesio en la forma de piedras de cal, por lo tanto, típicamente que proviene de la calcinación de piedra caliza natural y típicamente tiene un contenido acumulativo de calcio y magnesio en forma de óxidos igual o mayor de 70%, preferentemente igual o mayor de 80%, más preferentemente igual o mayor de 90%, en particular igual o mayor de 95% en peso basado en el peso total de dicho compuesto de calcio-magnesio,

en la que el compuesto ii) es un compuesto de calcio-magnesio que se ajusta a la fórmula  $a\text{CaCO}_3.b\text{MgCO}_3.x\text{CaO}.y\text{MgO}.u\text{l}$ , en la que l representa impurezas, siendo cada uno de a, b y u fracciones en masa  $\geq 0$  y  $\leq 50\%$ , siendo x e y cada uno fracciones en masa  $\geq 0$  y  $\leq 100\%$ , con  $x + y \geq 50\%$  en peso, basado en el peso total de dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio, estando dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio en forma de partículas, teniendo dicha segunda composición de cal un contenido acumulativo de calcio y magnesio en forma de óxidos igual o mayor de 20% en peso basado en el peso total de la segunda composición de cal, y estando en forma de compactos, estando formado cada compacto con partículas compactadas y conformadas de compuestos de calcio-magnesio, teniendo dichos compactos un índice de ensayo de fragmentación de menos del 10%, y

en la que el compuesto iii) es un primer compuesto de calcio-magnesio que se ajusta a la fórmula  $a\text{CaCO}_3.b\text{MgCO}_3.x\text{CaO}.y\text{MgO}.u\text{l}$ , en la que l representa impurezas, siendo cada uno de a, b y u fracciones en masa  $\geq 0$  y  $\leq 50\%$ , siendo x e y cada uno fracciones en masa  $\geq 0$  y  $\leq 100\%$ , con  $x + y \geq 50\%$  en peso, basado en el peso total de dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio, estando dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio en forma de partículas, y un segundo compuesto escogido en el grupo que consiste en  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , aluminato de calcio, ferrita de calcio tal como  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  o  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , hierro metálico,  $\text{CaF}_2$ , C, uno o varios óxidos, tal como un óxido basado en aluminio, un óxido basado en hierro, un óxido basado en manganeso y su mezcla, teniendo dicha segunda composición de cal un contenido acumulativo de calcio y magnesio en forma de óxidos igual o mayor de 20% en peso basado en el peso total de la segunda composición de cal, y estando en forma de compactos, estando formado cada compacto con partículas compactadas y conformadas de compuestos de calcio-magnesio, teniendo dichos compactos un índice de ensayo de fragmentación de menos de 20%, preferentemente menos de 15%, más preferentemente menos de 10%.

En una realización particular, dicho segundo compuesto se deriva total o parcialmente de polvos que contienen FeO que provienen del procedimiento de fabricación de acero.

Al usar una mezcla de la primera composición de cal compactada y la segunda composición de cal que tiene dos o más diferentes composiciones químicas, tamaños o formas, es posible controlar la cinética de fusión de la cal del convertidor de manera que haya una escoria optimizada disponible durante todo el procedimiento sin la necesidad de añadir cal u otros minerales durante el procedimiento.

En una realización particular, la primera composición de cal compactada (primera y/o segunda composición de cal) usada en el procedimiento según la presente invención puede comprender un segundo compuesto escogido en el grupo que consiste en  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , hierro metálico,  $\text{CaF}_2$ , C, uno o varios óxidos, tales como un óxido basado en aluminio, un óxido basado en hierro, un óxido basado en manganeso y su mezcla, en particular con un contenido comprendido en el intervalo de 1 a 20% en peso, preferentemente de 1 a 15% en peso, en particular de 1 a 10% en peso, basado en el peso total de la composición de cal.

En una segunda realización particular, la segunda composición de cal compactada (primera y/o segunda composición de cal) usada en el procedimiento según la presente invención puede comprender un segundo compuesto escogido en el grupo que consiste en  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , hierro metálico,  $\text{CaF}_2$ , C, uno o varios óxidos, tales como un óxido basado en aluminio, un óxido basado en hierro, un óxido basado en manganeso y su mezcla, en particular con un contenido comprendido en el intervalo de 1 a 20% en peso, preferentemente de 1 a 15% en peso, en particular de 1 a 10% en peso, basado en el peso total de la composición de cal.

La composición de cal compactada también puede ser una mezcla de dicha primera composición de cal compactada y de dicha segunda composición de cal (en forma de compactos o no).

En otra realización particular, la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención puede comprender un segundo compuesto escogido en el grupo que consiste en aluminato de calcio, ferritas de calcio, tales como  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  o  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  y su mezcla, en particular con un contenido comprendido en el intervalo de 1 a 40% en peso, preferentemente de 1 a 30% en peso, en particular de 1 a 20% en peso basado en el peso total de la composición de cal.

Por composición o compactos de cal compactada, se entiende finos o mezclas de finos (con un tamaño típicamente por debajo de 7 mm) que se compactan o comprimen. Estos compactos generalmente aparecen en forma de comprimidos o briquetas.

Por comprimido, en el sentido de la presente invención se entiende objetos conformados con una tecnología para

compactar o comprimir finos debido a la acción combinada de dos punzones (uno en la posición superior, el otro en la posición inferior) sobre dichos finos colocados en una cavidad. Por lo tanto, el término de comprimido agrupa la totalidad de los objetos conformados que pertenecen a la familia de los comprimidos, pastillas o como alternativa además comprimidos por compresión, y en general objetos con diversas formas tridimensionales tales como formas cilíndricas, octogonales, cúbicas o rectangulares, por ejemplo. Dicha tecnología generalmente usa prensas rotativas o prensas hidráulicas.

Por briqueta, en el sentido de la presente invención se entiende objetos conformados con una tecnología para compactar o comprimir finos resultantes de la acción combinada de dos rodillos tangenciales (generalmente cilindros provistos de cavidades que forman moldes que corresponden sustancialmente a la forma y dimensiones deseadas para la briqueta) sobre dichos finos cuyo suministro se fuerza mediante un tornillo sin fin. El término briqueta, por lo tanto, agrupa la totalidad de los objetos conformados que pertenecen a la familia de briquetas, bolas, barras de jabón o como alternativa además plaquetas. Dicha tecnología generalmente usa prensas con rodillos tangenciales.

Por el término índice de ensayo de fragmentación, en el sentido de la presente invención, se entiende el porcentaje en masa de los finos de menos de 10 mm generados después de 4 caídas desde dos metros con inicialmente 0,5 kg de producto con un tamaño de más de 10 mm. Estas 4 caídas se consiguen usando un tubo con una longitud de 2 m y un diámetro de 40 cm con un fondo retirable (receptáculo). La base del receptáculo es una placa de polipropileno con un grosor de 3 mm. El receptáculo descansa sobre un suelo de hormigón.

La composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de comprimidos o briquetas se distinguirá con relación a la cal en guijarros de la calcinación de rocas de piedra caliza o dolomita, considerando la estructura interna. Mediante una observación a simple vista, con un microscopio óptico o si no con un microscopio electrónico de barrido (SEM), las partículas constitutivas del producto compacto de la invención se pueden mostrar fácilmente diferentes de los productos de cal en guijarros de calcinación que tienen una superficie homogénea en la que las partículas constitutivas son indiscernibles.

Además, la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de comprimidos o briquetas se distinguirá de los productos en forma de briquetas y similares conocidos hasta ahora, considerando también la estructura interna. La composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención está libre de defectos macroscópicos o macrodefectos, que tienen una influencia negativa en la resistencia a la caída, tales como hendiduras o grietas, a diferencia de los productos en forma de briquetas y similares, conocidos hoy en día, que contienen grietas de unos pocos cientos de micrómetros a unos pocos milímetros de longitud y de unos pocos micrómetros a unos pocos cientos de micrómetros de ancho que se pueden detectar fácilmente con una observación a simple vista, con un microscopio óptico o con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Según la presente invención, la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención aparece como un producto compacto altamente resistente a la caída y al envejecimiento en una atmósfera húmeda, lo que es particularmente importante para usos subsecuentes donde no se pueden aplicar finos. El procedimiento según la invención por lo tanto permite la utilización de partículas de compuesto de calcio-magnesio finas que tienen un  $d_{100}$  de igual o menor de 7 mm en aplicaciones de compuestos de calcio y magnesio, que estaban prohibidos hasta ahora.

Las impurezas en el compuesto de calcio-magnesio de la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención comprenden en particular todas aquellas que se encuentran en calizas naturales y dolomitas, tales como arcillas del tipo silico-aluminato, sílice, impurezas basadas en hierro o manganeso, ...

Por lo tanto, la composición según la invención también puede comprender carbonatos de calcio o magnesio tales como materiales no calcinados de la calcinación de calizas naturales o dolomitas, o como alternativa además productos adicionales de la recarbonación de compuestos de calcio-magnesio. Finalmente, también puede comprender hidróxidos de calcio o magnesio de la hidratación (apagado) de compuestos de calcio-magnesio.

En una alternativa de la composición según la invención, los compuestos de calcio-magnesio se derivan total o parcialmente del reciclaje de coproductos, especialmente escorias de convertidores de la industria del acero. Tales escorias tienen típicamente un contenido en masa de 40 a 70% de CaO y de 3 a 15% de MgO.

En una alternativa ventajosa, dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio de la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención tiene fracciones en masa de manera que  $x + y \geq 60\%$ , preferentemente  $\geq 75\%$ , preferentemente  $\geq 80\%$ , particularmente  $\geq 85\%$ , e incluso más preferentemente  $\geq 90\%$ , más particularmente  $\geq 93\%$ , o incluso  $\geq 95\%$  en peso, basado en el peso total de dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio.

En esta alternativa ventajosa, dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio de la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención es en su mayoría un compuesto basado en óxido de calcio y/o magnesio y, por lo tanto, es un compuesto activo de calcio-magnesio.

En una realización ventajosa particular, dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio de la composición de

cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención tiene fracciones en masa de manera que  $x \geq 60\%$ , preferentemente  $\geq 75\%$ , preferentemente  $\geq 80\%$ , particularmente  $\geq 85\%$ , e incluso más preferentemente  $\geq 90\%$ , más particularmente  $\geq 93\%$ , o incluso  $\geq 95\%$  en peso, basado en el peso total de dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio.

- 5 En esta realización ventajosa, dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio es en su mayoría un compuesto basado en óxido de calcio y, por lo tanto, es un compuesto de calcio activo.

En otra realización ventajosa, la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención tiene un contenido acumulativo de calcio y magnesio en forma de óxidos, igual o mayor de 40% en peso, ventajosamente  $\geq 60\%$  en peso, preferentemente  $\geq 80\%$  en peso, particularmente  $\geq 85\%$  en peso, en particular  $\geq 90\%$  en peso, preferentemente  $\geq 93\%$  en peso, o incluso igual a 95% en peso basado en la composición total.

10 En una realización ventajosa particular, la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención tiene un contenido acumulativo de calcio en forma de óxidos igual o mayor de 40% en peso, ventajosamente  $\geq 60\%$  en peso, preferentemente  $\geq 80\%$  en peso, particularmente  $\geq 85\%$ , en particular  $\geq 90\%$  en peso, preferentemente  $\geq 93\%$  en peso, o incluso igual a 95% en peso basado en la composición total.

15 Ventajosamente, dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de compactos tiene un índice de ensayo de fragmentación de menos del 8%. Más particularmente, según la presente invención, dichos compactos tienen un índice de ensayo de fragmentación de menos del 6%. Más ventajosamente, dichos compactos tienen un índice de ensayo de fragmentación de menos del 4%. E incluso más ventajosamente, dichos compactos tienen un índice de ensayo de fragmentación de menos del 3%.

20 Ventajosamente, la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención tiene una superficie específica medida por manometría con adsorción de nitrógeno después de la desgasificación al vacío a 190°C durante por lo menos 2 horas y calculada según el método BET multipunto como se describe en la norma ISO 9277:2010E de igual o más de 0,4 m<sup>2</sup>/g, preferentemente igual o mayor de 0,6 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente igual o mayor de 0,8 m<sup>2</sup>/g e incluso más preferentemente igual o mayor de 1,0 m<sup>2</sup>/g y en particular igual o mayor de 1,2 m<sup>2</sup>/g, que es mucho mayor que la de productos sinterizados que generalmente tienen una superficie específica igual o menor de 0,1 m<sup>2</sup>/g.

De este modo, la composición tiene una superficie específica relativamente alta en comparación con las briquetas sinterizadas anteriores, especialmente preservando las propiedades intrínsecas / características estructurales del compuesto de calcio-magnesio antes de su conformación.

30 Dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención también se caracteriza por el hecho de que su volumen total de poros (determinado por porosimetría con intrusión de mercurio según la Parte 1 de la norma ISO 15901-1.-2005E, que consiste en dividir la diferencia entre la densidad del esqueleto medida a 30000 psia, (207 Mpa), y la densidad aparente, medida a 0,51 psia (3,5 kPa), entre la densidad del esqueleto) es igual o mayor de 20%, preferentemente igual o mayor de 25% e incluso más preferentemente igual o mayor de 30%, que es mucho mayor que la de los productos sinterizados que generalmente tienen un volumen total de poros igual o menor del 10%.

35 Ventajosamente, la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención tiene un volumen de poros total relativamente alto en comparación con las briquetas sinterizadas anteriores, especialmente preservando las propiedades intrínsecas / características estructurales del compuesto de calcio-magnesio antes de la conformación.

40 Ventajosamente, dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención tiene una distribución de densidad homogénea dentro del compacto. El método de compactación permite la formación de compactos en los que la densidad es sustancialmente la misma en la dirección longitudinal y en la dirección transversal.

45 En otra realización, puede existir un bajo gradiente de densidad a lo largo de la dirección longitudinal.

La composición de cal compactada usada según la presente invención se ejemplifica en el documento WO2015 / 007661, incorporado aquí como referencia.

Según la presente invención, dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de compactos también tiene un índice de ensayo de fragmentación de menos del 20%, preferentemente menos del 10% después de un ensayo de envejecimiento acelerado de nivel 1 a 30°C a 75% de humedad relativa (es decir, 22,8 g/m<sup>3</sup> de humedad absoluta) durante 2 horas.

50 Por Ensayo de Envejecimiento Acelerado, en el sentido de la presente invención, se entiende el envejecimiento durante 2 horas en una cámara climática que comienza con 0,5 kg de producto con un tamaño igual o mayor de 10 mm colocado en forma de una monocapa en una cuadrícula colocada encima de un receptáculo, de modo que el contacto entre el producto y la atmósfera húmeda sea óptimo, es decir, cada uno de dichos compactos constitutivos

55

del producto está separado de los otros compactos por lo menos 1 cm. El aumento de la masa durante el envejecimiento cuantifica la absorción de agua y, por lo tanto, la hidratación de la composición.

5 El índice de ensayo de fragmentación medido después del envejecimiento se obtiene comenzando con la totalidad del producto, es decir, incluso si el ensayo de envejecimiento acelerado ha generado por sí mismo finos, se cuentan apropiadamente en el resultado final.

El ensayo de envejecimiento acelerado se puede llevar a cabo en diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa, y por lo tanto de humedad absoluta, para modular su intensidad. Se usaron cuatro niveles de intensidad que van de 1 (el ensayo menos severo) a 4 (el ensayo más severo):

- Nivel 1: 30°C y 75% de humedad relativa que conduce a una humedad absoluta de 22,8 g/m<sup>3</sup>;
- 10 - Nivel 2: 40°C y 50% de humedad relativa que conduce a una humedad absoluta de 25,6 g/m<sup>3</sup>;
- Nivel 3: 40°C y 60% de humedad relativa que conduce a una humedad absoluta de 30,7 g/m<sup>3</sup>;
- Nivel 4: 40°C y 70% de humedad relativa que conduce a una humedad absoluta de 35,8 g/m<sup>3</sup>.

15 Ventajosamente, dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de compactos tiene un índice de ensayo de fragmentación de menos del 20%, preferentemente menos del 10%, después de un ensayo de envejecimiento acelerado de nivel 2 a 40°C a 50% de humedad relativa (es decir, 25,6 g/m<sup>3</sup> de humedad absoluta) durante 2 horas.

20 Más ventajosamente, dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de compactos tiene un índice de ensayo de fragmentación de menos del 20%, preferentemente menos del 10%, después de un ensayo de envejecimiento acelerado de nivel 3 a 40°C a 60% de humedad relativa (es decir, 30,7 g/m<sup>3</sup> de humedad absoluta) durante 2 horas.

25 Aún más ventajosamente, dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de compactos tiene un índice de ensayo de fragmentación de menos del 20%, en particular menos del 10%, más particularmente, menos del 5% e incluso lo más particularmente menos del 3%, después de un ensayo de envejecimiento acelerado de Nivel 4 a 40°C a 70% de humedad relativa (es decir, 35,8 g/m<sup>3</sup> de humedad absoluta) durante 2 horas.

Según la presente invención, dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de compactos puede contener aditivos orgánicos tales como, por ejemplo, aglomerantes o como alternativa además lubricantes, pero también puede ser sin la presencia de estos aditivos orgánicos.

30 El porcentaje de carbono orgánico presente en la composición según la invención se puede calcular mediante una diferencia entre el porcentaje de carbono total y el porcentaje de carbono de origen mineral. El carbono total, por ejemplo, se mide mediante análisis C/S según la norma ASTM C25 (1999) y el carbono de origen mineral se determina, por ejemplo, mediante la dosificación del volumen de CO<sub>2</sub> según la norma EN 459-2: 2010 E.

35 En una realización particular de la composición según la invención, dicha composición de cal compactada se trata térmicamente a entre 700°C y 1.200°C durante un período de tiempo predeterminado comprendido entre 1 y 90 minutos, preferentemente igual o mayor de 5 minutos e igual o menor de 60 minutos, más particularmente igual o mayor de 10 minutos e igual o menor de 30 minutos.

40 En una realización particular de la composición según la invención, dichas partículas de la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención tienen un tamaño igual o menor de 7 mm, observable por microscopía óptica o microscopía electrónica de barrido y antes de la compactación tiene un tamaño de partícula d<sub>100</sub> igual o menor de 7 mm, en particular igual o menor de 5 mm, como se mide, por ejemplo, mediante tamizado.

La distribución del tamaño de grano de la cal en guijarros varía debido a las diferentes propiedades de la piedra caliza. Esta variación se elimina y se puede controlar para tener cinéticas de fusión definidas del producto debido a la conformación del producto.

45 Según la presente invención, la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención aparece, por lo tanto, en forma de compactos que se obtienen inicialmente a partir de composites finos de partículas de compuestos de calcio-magnesio que tienen un d<sub>100</sub> igual o menor de 7 mm y que finalmente son altamente resistentes a la caída y al envejecimiento en una atmósfera húmeda, lo que es particularmente importante para usos subsecuentes en los que los finos no se pueden aplicar. La composición según la invención, por lo tanto, permite, entre otras cosas, como se señaló anteriormente, la utilización de partículas finas de compuestos de calcio-magnesio que tienen un d<sub>100</sub> igual o menor de 7 mm, en aplicaciones de compuestos de calcio-magnesio que estaban prohibidas hasta ahora.

La notación d<sub>x</sub> representa un diámetro expresado en mm, con relación a las que el X% en masa de las partículas

medidas son iguales o menores.

En una realización ventajosa particular de la invención, dichas partículas de compuestos de calcio-magnesio de composición de cal compactada usadas en el procedimiento según la presente invención tienen un  $d_{90}$  antes de la compactación de igual o menos de 3 mm, en particular igual o menos de 2 mm.

- 5 Más particularmente, dichas partículas de compuestos de calcio-magnesio de la composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención antes de la compactación tienen un  $d_{50}$  igual o menor de 1 mm, en particular igual o menor de 500  $\mu\text{m}$ , y un  $d_{50}$  igual o mayor de 0,1  $\mu\text{m}$ , en particular igual o mayor de 0,5  $\mu\text{m}$ , en particular igual o mayor de 1  $\mu\text{m}$ .

- 10 Según otra realización ventajosa de la presente invención, dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de compactos son de una forma regular y homogénea, típica de productos de métodos para conformar finos por vía seca, por ejemplo, seleccionados del grupo de comprimidos o briquetas, y tienen un tamaño comprendido entre 10 y 100 mm, preferentemente igual o mayor de 15 mm, preferentemente igual o mayor de 20 mm, y preferentemente igual o menor de 70 mm, en particular igual o menor de 50 mm.

- 15 Por tamaño de los compactos se entiende el de aquellos que atraviesan un tamiz o criba, por ejemplo, con mallas cuadradas.

- 20 Más particularmente, en el sentido de la presente invención, dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de compactos tiene un peso medio por compacto de por lo menos 1 g, preferentemente de por lo menos 5 g, preferentemente de por lo menos 10 g y en particular de por lo menos 15 g.

En una realización preferida de la presente invención, dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de compactos tiene un peso medio por compacto de menos de 200 g, preferentemente igual o menos de 150 g, preferentemente igual o menos de 100 g y en particular igual o menos de 50 g.

- 25 Ventajosamente, dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de compactos tiene una densidad aparente (masa en volumen) comprendida entre 1,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  y 3  $\text{g}/\text{cm}^3$ , ventajosamente entre 1,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  y 2,8  $\text{g}/\text{cm}^3$  y preferentemente entre 1,7  $\text{g}/\text{cm}^3$  y 2,6  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

En una realización ventajosa de la invención, dicha composición de cal compactada usada en el procedimiento según la presente invención en forma de compactos incluye un orificio pasante.

- 30 En una realización preferida de la invención, el compacto aparece en forma de un comprimido.

La forma de estos productos compactos se distingue fácilmente de la de los compuestos de calcio-magnesio de grano grueso tradicionalmente obtenidos después de la calcinación de roca de piedra caliza o cal dolomítica.

Otras realizaciones del procedimiento según la presente invención se mencionan en las reivindicaciones adjuntas.

- 35 La presente invención también se refiere a un uso de la primera y/o la segunda composición de cal en la desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado.

Otras características y ventajas de la presente invención se derivarán de la siguiente descripción no limitante, y haciendo referencia a los dibujos y los ejemplos.

### Ejemplos.

#### Ejemplo comparativo 1

- 40 Se configuró un convertidor universal de 6 toneladas como BOF estándar con una tobera en el fondo y se usó una lanza de oxígeno enfriada con agua con una boquilla de oxígeno.

La boquilla se colocó a 160 cm por encima del nivel del baño de 0-50  $\text{Nm}^3$ , 150 cm por encima del nivel del baño de 51-100  $\text{Nm}^3$  y 140 cm por encima del nivel del baño de 101  $\text{Nm}^3$  hasta el final del soplado. El caudal era de 17,0  $\text{Nm}^3/\text{minuto}$  de oxígeno.

- 45 El caudal de la tobera del fondo se mantuvo constante a 433  $\text{Ndm}^3/\text{minuto}$  de nitrógeno.

- 50 El convertidor se cargó con 615 kg de material de chatarra (Análisis: 1,14% en peso de manganeso, 0,25% en peso de carbono, 0,26% en peso de silicio, 0,023% en peso de fósforo, 0,24% en peso de cobre, 0,17% en peso de níquel, 0,22% en peso de cromo, 97,5% en peso de hierro, 0,014% en peso de azufre, 0,04% en peso de titanio, 0,01% en peso de vanadio y 0,052% en peso de molibdeno con respecto al peso total del material de chatarra) y con 174 kg de cal en guijarros 10-50 mm (95% en peso de  $\text{CaO}$ , 1% en peso de  $\text{MgO}$ , 0,2% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,7% en

- 5 peso de SiO<sub>2</sub>, 0,3% en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2% en peso de SO<sub>3</sub>, 0,01% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con respecto al peso total de la cal en guijarros) y 4.970 kg de metal caliente (Análisis: 3,52% en peso de carbono, 0,024% en peso de azufre, 0,25% en peso de silicio, 0,53% en peso de manganeso y 0,078% en peso = 780 ppm de fósforo con respecto al peso total del metal caliente). Se soplaron 232 Nm<sup>3</sup> de oxígeno sobre esta mezcla en 14 minutos con agitación constante del fondo.
- El soplado de oxígeno se controló mediante análisis de gases de escape. El procedimiento de soplado se detuvo cuando el contenido de CO<sub>2</sub> del gas residual cayó por debajo de 4% en volumen comparado con el volumen total de gas residual.
- 10 Después de obtener la muestra de escoria y acero "después del soplado" en posición inclinada después del soplado final, el convertidor se elevó nuevamente para agitación posterior con 433 Ndm<sup>3</sup>/minuto de nitrógeno durante cinco minutos.
- El convertidor se inclinó de nuevo, se obtuvieron las muestras de escoria y acero "después de la agitación".
- El contenido de fósforo de la muestra de acero después de la agitación era de 0,020% en peso (200 ppm) con respecto al peso total de la muestra de acero a una temperatura del acero de 1.646°C.
- 15 Ejemplo comparativo 2
- El calor se procesó en las mismas condiciones de operación que en el ejemplo comparativo 1. El convertidor descrito anteriormente se cargó con 621 kg de chatarra con la misma composición química que en el ejemplo comparativo 1, 174 kg de cal en guijarros de 10-50 mm con la misma composición química que en el ejemplo comparativo 1 y 4.950 kg de metal caliente (Análisis: 3,70% en peso de carbono, 0,017% en peso de azufre, 0,37% en peso de silicio, 0,47% en peso de manganeso y 0,078% en peso de fósforo con respecto al peso total del metal caliente). Se soplaron 241 Nm<sup>3</sup> de oxígeno en el baño de metal en 14 minutos.
- 20 El caudal de oxígeno era de 17,0 Nm<sup>3</sup>/min y se usó el mismo programa de lanza que en el ejemplo comparativo 1.
- El soplado de oxígeno se controló mediante análisis de gases de escape. El procedimiento de soplado se detuvo cuando el contenido de CO<sub>2</sub> del gas residual cayó por debajo de 4% en volumen con respecto al volumen total de gas residual.
- 25 Después de obtener las muestras de escoria y acero "después del soplado" en posición inclinada después del soplado final, el convertidor se elevó nuevamente para agitación posterior con 433 Ndm<sup>3</sup>/minuto de nitrógeno durante cuatro minutos.
- El convertidor se inclinó de nuevo, se obtuvieron las muestras de escoria y acero "después de la agitación".
- 30 El contenido de fósforo de la muestra de acero después de la agitación era de 0,020% en peso con respecto al peso total de la muestra de acero (200 ppm) a una temperatura del acero de 1.646°C.
- Ejemplo 1
- El convertidor según el ejemplo comparativo 1 se cargó con 508 kg de material de chatarra (Análisis: 1,14% en peso de manganeso, 0,25% en peso de carbono, 0,26% en peso de silicio, 0,023% en peso de fósforo, 0,24% en peso de cobre, 0,17% en peso de níquel, 0,22% en peso de cromo, 97,5% en peso de hierro, 0,014% en peso de azufre, 0,04% en peso de titanio, 0,01% en peso de vanadio y 0,052% en peso de molibdeno con respecto al peso total del material de chatarra), y 174 kg de una primera composición de cal que comprende finas partículas de cal compactadas conjuntamente y que muestran un ensayo de fragmentación del 2,8%, presentando un diámetro de 21 mm y un grosor medio de 15 mm y que tienen la misma composición química que la cal en guijarros mencionada anteriormente y 4.900 kg de metal caliente (Análisis: 3,74% en peso de carbono, 0,015% en peso de azufre, 0,36% en peso de silicio, 0,32% en peso de manganeso y 0,075% en peso de fósforo con respecto al peso total del metal caliente).
- 35 Se soplaron 227 Nm<sup>3</sup> de oxígeno sobre esta mezcla en 14 minutos con agitación constante del fondo.
- El soplado de oxígeno era controlado mediante análisis de gases de escape. El procedimiento de soplado se detuvo cuando el contenido de CO<sub>2</sub> del gas residual cayó por debajo de 4% en volumen con respecto al volumen total de gas residual.
- 45 Después de obtener las muestras de escoria y acero "después del soplado" en posición inclinada después del final del soplado, el convertidor se elevó nuevamente para agitación posterior con 433 Ndm<sup>3</sup> de nitrógeno durante cinco minutos.
- 50 El convertidor se inclinó de nuevo, se obtuvieron las muestras de escoria y acero "después de la agitación".
- El contenido de fósforo de la muestra de acero después de la agitación era de 0,014% en peso en función del peso

## ES 2 694 577 T3

total de la muestra de acero (140 ppm) a una temperatura del acero de 1.662°C.

### Ejemplo 2

5 El convertidor descrito en las referencias se cargó con 700 kg de material de chatarra con la misma composición química que en el ejemplo comparativo 1, una mezcla de 58 kg de una primera composición de cal hecha de partículas de cal compactada con la misma composición que en el ejemplo 1 y 117 kg de cal en guijarros como en el ejemplo comparativo 1 y 4.950 kg de metal caliente (Análisis: 3,72% en peso de carbono, 0,015% de azufre, 0,28% de silicio, 0,38% de manganeso y 0,075% de fósforo en base del peso total del metal caliente). Se soplaron 255 Nm<sup>3</sup> de oxígeno en el baño de metal en 15 minutos.

El caudal de oxígeno era de 17,0 Nm<sup>3</sup>/min y se usó el mismo programa de lanza que en el ejemplo comparativo 1.

10 El soplado de oxígeno se controló mediante análisis de gases de escape. El procedimiento de soplado se detuvo cuando el contenido de CO<sub>2</sub> del gas residual cayó por debajo de 4% en volumen con respecto al volumen total de gas residual.

15 Después de obtener la muestra de escoria y acero "después del soplado" en posición inclinada después del final del soplado, el convertidor se elevó nuevamente para agitación posterior con 509 Ndm<sup>3</sup>/minuto de nitrógeno durante seis minutos.

El convertidor se inclinó de nuevo, se obtuvieron las muestras de escoria y acero "después de la agitación".

El contenido de fósforo de la muestra de acero después de la agitación era de 0,014% en peso basado en el peso total de la muestra de acero (140 ppm) a una temperatura del acero de 1.680°C.

20 La mezcla de 33% de composición de cal compactada como en el ejemplo 1 y 66% de cal en guijarros como en los ejemplos comparativos 1 y 2 muestra la misma mejora que en el ejemplo 1.

### Ejemplo 3

25 El convertidor descrito en las referencias se cargó con 700 kg de material de chatarra con la misma composición química que en el ejemplo comparativo 1, una mezcla de 87 kg de la primera composición de cal hecha de partículas compactas de cal fina como se menciona en el ejemplo 1 y 97 kg de una segunda composición de cal que comprende partículas de cal y óxido de hierro compactadas conjuntamente y tratadas térmicamente a 1.100°C, lo que lleva a una conversión del 80% de óxido de hierro en ferrita de calcio (principalmente en forma de Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y muestra un ensayo de fragmentación de 1,0% y que presenta un diámetro de 21 mm y un grosor de 15 mm respectivamente (85% en peso de CaO, 1% en peso de MgO, 0,2% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,7% en peso de SiO<sub>2</sub>, 10,5% en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2% en peso de SO<sub>3</sub>, 0,01% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> basado en el peso total de la segunda composición de cal) y 4.930 kg de metal caliente (Análisis: 3,70% en peso de carbono, 0,016% en peso de azufre, 0,23% en peso de silicio, 0,340% en peso de manganeso y 0,076% en peso de fósforo basado en el peso total del metal caliente). Se soplaron 250 Nm<sup>3</sup> de oxígeno sobre el baño de metal en 15 minutos.

El caudal de oxígeno era de 17,0 Nm<sup>3</sup>/min y se usó el mismo programa de lanza que se describe en las referencias.

35 El soplado de oxígeno se controló mediante análisis de gases de escape. El procedimiento de soplado se detuvo cuando el contenido de CO<sub>2</sub> del gas residual cayó por debajo de 4% en volumen con respecto al volumen total de gas residual.

Después de obtener las muestras de escoria y acero "después del soplado" en posición inclinada después del final del soplado, el convertidor se elevó nuevamente para agitación posterior con 519 Ndm<sup>3</sup>/min de nitrógeno durante cuatro minutos.

40 El convertidor se inclinó de nuevo, se obtuvieron las muestras de escoria y acero "después de la agitación".

El contenido de fósforo de la muestra de acero después de la agitación era de 0,014% en peso basado en el peso total de la muestra de acero (140 ppm) a una temperatura del acero de 1.672°C.

45 La mezcla de 50% de la primera composición de cal (sin fundentes) y de 50% de la segunda composición de cal dopada con óxido de hierro y tratada térmicamente muestra la misma mejora que en el ejemplo 1 y 2. La presencia de la segunda composición de cal dopada con hierro permite formar escoria antes en el procedimiento. El comportamiento del procedimiento mejoró de manera que el procedimiento era menos ruidoso y que durante el procedimiento se produjo menos fondo de cuchara en comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2.

### Ejemplo 4

50 El convertidor como en el ejemplo comparativo 1 se cargó con 573 kg de material de chatarra con la misma composición química que en el ejemplo comparativo 1, 202 kg de una primera composición de cal hecha de partículas de cal viva dopadas con óxido de manganeso y óxido de hierro compactadas conjuntamente y que

muestran un ensayo de fragmentación del 2,9% que presenta un diámetro de 21 mm y un grosor de 15 mm respectivamente (82% en peso de CaO, 1% en peso de MgO, 0,2% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,7% en peso de SiO<sub>2</sub>, 10,0% en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,0% en peso de MnO, 0,2% en peso de SO<sub>3</sub>, 0,01 % en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> basado en el peso total de la primera composición de cal) y 4.960 kg de metal caliente (Análisis: 3,60% en peso de carbono, 0,011% en peso de azufre, 0,46% en peso de silicio, 0,45% en peso de manganeso y 0,076% en peso de fósforo con respecto al peso total del metal caliente). Después de cuatro minutos de soplado, 20 kg de la primera composición de cal dopada con óxido de hierro y óxido de manganeso se añadieron al convertidor para compensar el alto contenido de silicio del metal caliente. Se soplaron 251 Nm<sup>3</sup> de oxígeno en el baño de metal en 15 minutos.

El caudal de oxígeno era de 17,0 Nm<sup>3</sup>/min y era el mismo programa de lanza que en el ejemplo comparativo 1.

10 El soplado de oxígeno se controló mediante análisis de gases de escape. El procedimiento de soplado se detuvo cuando el contenido de CO<sub>2</sub> del gas residual cayó por debajo de 4% en volumen con respecto al volumen total de gas residual.

15 Después de obtener las muestras de escoria y acero "después del soplado" en posición inclinada después del final del soplado, el convertidor se elevó nuevamente para la agitación posterior con 520 Ndm<sup>3</sup>/minuto de nitrógeno durante siete minutos.

El convertidor se inclinó de nuevo, se obtuvieron las muestras de escoria y acero "después de la agitación".

El contenido de fósforo de la muestra de acero después de la agitación era de 0,014% en peso basado en el peso total de la muestra de acero (140 ppm) a una temperatura del acero de 1.678°C.

20 El uso de la composición de cal dopada con Fe-Mn de partículas compactadas muestra la misma mejora que los ejemplos 1 a 3.

El comportamiento del procedimiento se mejoró de manera que el procedimiento era menos ruidoso y que durante el procedimiento se produjo menos fondo de cuchara en comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2.

#### Ejemplo 5

25 El convertidor como en el ejemplo comparativo 1 se cargó con 520 kg de material de chatarra con la misma composición química que en el ejemplo comparativo 1, 195 kg de la segunda composición de cal usada en el ejemplo 3 y 4.980 kg de metal caliente (Análisis: 3,74% en peso de carbono, 0,014% en peso de azufre, 0,38% en peso de silicio, 0,44% en peso de manganeso y 0,074% en peso de fósforo con respecto al peso total del metal caliente). Se soplaron 258 Nm<sup>3</sup> de oxígeno en el baño de metal en 15 minutos. El caudal de oxígeno era de 17,0 Nm<sup>3</sup>/min y se usó el mismo programa de lanza que se describe en la referencia.

30 El soplado de oxígeno se controló mediante análisis de gases de escape. El procedimiento de soplado se detuvo cuando el contenido de CO<sub>2</sub> del gas residual cayó por debajo de 4% en volumen con respecto al volumen total de gas residual.

35 Después de obtener las muestras de escoria y acero "después del soplado" en posición inclinada después del final del soplado, el convertidor se levantó de nuevo para agitación posterior con nitrógeno a 292 Ndm<sup>3</sup>/minuto durante siete minutos.

El convertidor se inclinó de nuevo, se obtuvieron las muestras de escoria y acero "después de la agitación".

El contenido de fósforo de la muestra de acero después de la agitación era de 0,015% en peso basado en el peso total de la muestra de acero (150 ppm) a 1.681°C de temperatura del acero.

40 El uso de partículas de cal compactada dopada con óxido de hierro y tratadas térmicamente en forma de una primera composición de cal compactada muestra la misma mejora que los ejemplos 1 a 4.

#### Ejemplo 6

45 El convertidor como en el ejemplo comparativo 1 se cargó de manera similar al ejemplo 5, excepto que esta vez la composición de cal que comprende una mezcla compactada de partículas de cal y óxido de hierro no se trató térmicamente y mostró un ensayo de fragmentación del 2,5%. Dicho enfoque ofrece un rendimiento similar al del ejemplo 4.

50 La persona experta en la materia entenderá que los resultados según la presente invención se han obtenido a escala piloto y no se pueden comparar con procedimientos industriales en los que ya se ha desarrollado una optimización particular. Lo que se puede deducir de esos ejemplos es que la composición compacta de cal usada en el procedimiento según la invención permite reducir el contenido final de fósforo en el acero de 200 ppm (referencias) a 150-140 ppm (ejemplos 1 a 6). En otras palabras, la presente invención permite una reducción del 30% del contenido final de fósforo en el acero, lo que es bastante sobresaliente.

Además, los resultados de los ejemplos 1 a 6 se han obtenido a temperaturas más altas (1.660-1.680°C) que las referencias (1.646°C). La persona experta en la materia sabe que es más difícil desfosforar a temperatura más alta. De este modo, para una misma temperatura del acero, la mejora en el procedimiento de desfosforación obtenida con los compactos de la invención, en comparación con la referencia de la cal en guijarros, sería incluso superior al 30%.  
5 Por lo tanto, los ejemplos según la presente se han realizado en el peor de los casos, pero sin embargo todavía ofrecen buenos resultados.

Se debe entender que la presente invención no está limitada a las realizaciones descritas y que se pueden aplicar variaciones sin salirse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

10 Por ejemplo, se puede contemplar, por supuesto, añadir los compactos según la presente invención a los productos convencionales que ya se usan en la fabricación de acero tales como briquetas sinterizadas.

Alternativamente, los compactos según la presente invención también se pueden usar en un denominado "procedimiento de dos escorias". Tal método consiste en aplicar un segundo procedimiento de desfosforación consecutivo al metal refinado para reducir más el contenido de fósforo. En este caso, se realizan etapas adicionales para retirar la escoria del metal refinado, seguido de una segunda carga de la primera composición de cal, antes de la descarga del metal refinado reducido en componentes de fósforo. Los compactos de la presente invención permiten reducir drásticamente el tiempo necesario para realizar tal tipo de procedimiento, debido a una formación de escoria optimizada.  
15

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto para la desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado que comprende las etapas de
- cargar un recipiente con metal caliente y opcionalmente chatarra.
- 5 - cargar dicho recipiente con una primera composición de cal
- soplar oxígeno dentro de dicho recipiente
  - formar escoria con dicha primera composición de cal cargada en dicho recipiente
  - desfosforación de metal caliente para formar un metal refinado reducido en componentes de fósforo, y
  - descargar dicho metal refinado reducido en componentes de fósforo.
- 10 caracterizado por el hecho de que dicha primera composición de cal comprende por lo menos un primer compuesto de calcio-magnesio que se ajusta a la fórmula  $a\text{CaCO}_3.b\text{MgCO}_3.x\text{CaO}.y\text{MgO}.u\text{l}$ , en la que l representa impurezas, siendo cada uno de a, b y u fracciones en masa  $\geq 0$  y  $\leq 50\%$ , siendo x e y cada uno fracciones en masa  $\geq 0$  y  $\leq 100\%$ , con  $x + y \geq 50\%$  en peso, basado en el peso total de dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio, estando dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio en forma de partículas, teniendo dicha primera
- 15 composición de cal un contenido acumulativo de calcio y magnesio en forma de óxidos igual o mayor de 20% en peso basado en el peso total de la primera composición de cal, y estando en forma de compactos, estando formado cada compacto con partículas compactadas y conformadas de compuestos de calcio-magnesio, teniendo dichos compactos un índice de ensayo de fragmentación de menos de 20%, preferentemente menos de 15% y más preferentemente menos del 10% y por el hecho de que dicha etapa de desfosforación del metal caliente conduce a
- 20 un metal refinado reducido en el componente de fósforo hasta el punto de que el metal refinado reducido en fósforo muestra un contenido de fósforo inferior al 0,02% en peso basado en el peso total del metal refinado reducido en fósforo.
2. El procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según la reivindicación 1, en el que dicha primera composición de cal comprende un segundo compuesto escogido en el
- 25 grupo que consiste en  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , aluminato de calcio, ferrita de calcio tal como  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  o  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , hierro metálico,  $\text{CaF}_2$ , C, uno o varios óxidos, tales como un óxido basado en aluminio, un óxido basado en hierro, un óxido basado en manganeso y su mezcla.
3. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que dicha etapa de carga de dicho recipiente con la primera composición
- 30 de cal se realiza simultánea o separadamente con una etapa de carga de dicho recipiente con una segunda composición de cal.
4. Un procedimiento de desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según la reivindicación 3, en la que dicha segunda composición de cal comprende por lo menos una composición escogida entre compuesto i), compuesto ii) y/o compuesto iii):
- 35 i) compuesto de calcio-magnesio en la forma de cal en guijarros, que tiene un contenido acumulativo de calcio y magnesio en forma de óxidos igual o mayor de 70%, preferentemente igual o mayor de 80%, más preferentemente igual o mayor de 90%, en particular igual o mayor de 95% en peso basado en el peso total de dicho compuesto de calcio-magnesio,
- 40 ii) compuesto de calcio-magnesio que se ajusta a la fórmula  $a\text{CaCO}_3.b\text{MgCO}_3.x\text{CaO}.y\text{MgO}.u\text{l}$ , en la que l representa impurezas, siendo cada uno de a, b y u fracciones en masa  $\geq 0$  y  $\leq 50\%$ , siendo x e y cada uno fracciones en masa  $\geq 0$  y  $\leq 100\%$ , con  $x + y \geq 50\%$  en peso, basado en el peso total de dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio, estando dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio en forma de partículas, teniendo dicha
- 45 segunda composición de cal un contenido acumulativo de calcio y magnesio en forma de óxidos igual o mayor de 20% en peso basado en el peso total de la segunda composición de cal, y estando en forma de compactos, estando formado cada compacto con partículas compactadas y conformadas de compuestos de calcio-magnesio, teniendo dichos compactos un índice de ensayo de fragmentación de menos del 10%, y
- iii) un primer compuesto de calcio-magnesio que se ajusta a la fórmula  $a\text{CaCO}_3.b\text{MgCO}_3.x\text{CaO}.y\text{MgO}.u\text{l}$ , en la que l representa impurezas, siendo cada uno de a, b y u fracciones en masa  $\geq 0$  y  $\leq 50\%$ , siendo x e y cada uno fracciones en masa  $\geq 0$  y  $\leq 100\%$ , con  $x + y \geq 50\%$  en peso, basado en el peso total de dicho por lo menos un
- 50 compuesto de calcio-magnesio, estando dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio en forma de partículas, y un segundo compuesto escogido en el grupo que consiste en  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , aluminato de calcio, ferrita de calcio tal como  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  o  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , hierro metálico,  $\text{CaF}_2$ , C, uno o varios óxidos, tal como un óxido basado en aluminio, un óxido basado en hierro, un óxido basado en manganeso y su mezcla, teniendo dicha segunda composición de cal un contenido acumulativo de calcio y magnesio en forma de óxidos igual o mayor de

20% en peso basado en el peso total de la segunda composición de cal, y estando en forma de compactos, estando formado cada compacto con partículas compactadas y conformadas de compuestos de calcio-magnesio, teniendo dichos compactos un índice de ensayo de fragmentación de menos de 20%, preferentemente menos de 15%, más preferentemente menos de 10%.

- 5 5. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho metal refinado reducido en fósforo muestra un contenido de fósforo menor de 0,015% en peso, preferentemente menor de 0,012% en peso, en particular menor de 0,012% en peso basado en el peso total del metal refinado reducido en fósforo.
- 10 6. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dichos compactos de la primera y segunda composición de cal en forma de compactos tiene un índice de ensayo de fragmentación de menos de 8%, preferentemente menos de 6%, y más preferentemente menos de 4%, en particular menos de 3%.
- 15 7. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la primera y/o segunda composición de cal compactada en la forma de compactos presenta un índice de ensayo de fragmentación de menos de 20% después de un ensayo de envejecimiento acelerado de nivel 1 a 30°C a 75% de humedad relativa (es decir, 22,8 g/m<sup>3</sup> de humedad absoluta) durante 2 h.
- 20 8. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la primera y/o segunda composición de cal compactada en forma de compactos presenta un índice de ensayo de fragmentación de menos de 20% en un ensayo de envejecimiento acelerado de nivel 2 a 40°C a 50% de humedad relativa (es decir, 25,6 g/m<sup>3</sup> de humedad absoluta) durante 2 h.
- 25 9. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la primera y segunda composición de cal compactada en la forma de compactos presenta un índice de ensayo de fragmentación de menos de 20% después de un ensayo de envejecimiento acelerado de nivel 3 a 40°C a 60% de humedad relativa (es decir, 30,7 g/m<sup>3</sup> de humedad absoluta) durante 2 h.
- 30 10. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la primera y segunda composición de cal compactada en la forma de compactos presenta un índice de ensayo de fragmentación de menos de 20%, preferentemente menos de 10%, en particular menos de 5%, más particularmente menos de 3%, después de un ensayo de envejecimiento acelerado de nivel 4 a 40°C a 70% de humedad relativa (es decir, 35,8 g/m<sup>3</sup> de humedad absoluta) durante 2 h.
- 35 11. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dichas partículas tienen un tamaño de igual o menos de 7 mm, observable por microscopía óptica o por microscopía electrónica de barrido y antes de la compactación que tienen un tamaño de partícula d<sub>100</sub> de igual o menos de 7 mm, en particular igual o menos de 5 mm.
- 40 12. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dichas partículas de dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio antes de la compactación tienen un d<sub>90</sub> de igual o menos de 3 mm.
- 45 13. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dichas partículas de dicho por lo menos un compuesto de calcio-magnesio antes de la compactación tienen un d<sub>50</sub> de igual o menos de 1 mm.
- 50 14. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dichos compactos son de una forma regular y homogénea, típica de productos de métodos para conformar finos vía una ruta seca, por ejemplo, seleccionados del grupo de pastillas, comprimidos, comprimidos por compresión, briquetas, plaquetas, bolas o formas de "barra de jabón" adicionales y tienen un tamaño comprendido entre 10 y 100 mm, preferentemente igual o mayor de 15 mm, preferentemente igual o mayor de 20 mm, y preferentemente igual o menor de 70 mm, preferentemente igual o menor de 50 mm.
- 55 15. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que dichos compactos tienen un peso medio por compacto de por lo menos 1 g, preferentemente de por lo menos 5 g, preferentemente de por lo menos 10 g, y en particular de por lo menos 15 g.
16. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que dichos compactos tienen un peso medio por compacto de igual o menos de 200 g, preferentemente igual o menos de 150 g, preferentemente igual o menos de 100 g, preferentemente igual o menos de 100 g, y en particular igual o menos de 50 g.

17. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que dichos compactos tienen una densidad aparente comprendida entre  $1,5 \text{ g/cm}^3$  y  $3 \text{ g/cm}^3$ , ventajosamente entre  $1,5 \text{ g/cm}^3$  y  $2,8 \text{ g/cm}^3$  y preferentemente entre  $1,7 \text{ g/cm}^3$  y  $2,6 \text{ g/cm}^3$ .
- 5 18. Un procedimiento para desfosforación de metal fundido durante un procedimiento de refinado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que dicho compacto incluye un orificio pasante.