

УДК 621.747.45

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ФЛЮСОВ В КОНВЕРТЕРНОМ ЦЕХЕ ПАО «МК «АЗОВСТАЛЬ»¹

Е. С. Попов¹, М. П. Орличенко¹, А. Б. Лятин², А. В. Сущенко³, А. П. Возчиков⁴, Т. В. Борисова⁴, К. Н. Демидов⁴, А. Н. Филатов⁴

¹ ПАО «МК «Азовсталь» (г. Мариуполь, Украина),

² Металлургический дивизион ООО «Метинвест холдинг» (г. Донецк, Украина), ³ ГВУЗ «Приазовский государственный университет (г. Мариуполь, Украина),

⁴ ООО «Русское горно-химическое общество» (г. Москва, Россия)

Рассмотрены особенности использования магнезиальных флюсов при выплавке конвертерной стали на металлургических предприятиях Украины и стран СНГ. Приведены результаты усовершенствования технологии применения этих флюсов (в том числе «Флюмаг») в сложившихся шихтовых и производственных условиях конвертерного цеха ПАО «МК «Азовсталь», позволившие уменьшить затраты на магнезиальные материалы для обслуживания футеровки конвертера.

Ключевые слова: футеровка конвертера, защитный шлаковый гарнисаж, высокомагнезиальный шлак, магнезиальные флюсы, технология применения, оптимальный режим присадок, флюс «Флюмаг»

О сновная цель применения магнезиальных флюсов (МФ) в конвертерной плавке — повышение стойкости футеровки конвертеров в результате увеличения содержания MgO в шлаке. Увеличение (MgO) более 6% обеспечивает снижение скорости износа футеровки конвертера при продувке плавки вследствие уменьшения разности концентраций MgO в периклазоуглеродистых огнеупорах и в шлаке, а также повышения термостойкости защитного шлакового гарнисажа в результате его насыщения тугоплавкими соединениями магнезиовюстита (MgO · FeO) и магнезиоферрита (MgO · Fe₂O₃) с температурами плавления соответственно 1830 и 1730 °C [1].

В ККЦ МК «Азовсталь» при нанесении защитного шлакового гарнисажа на футеровку конвертера раздувкой на нее высокомагнезиального шлака струями азота присадку МФ обычно осуществляют: до и в процессе кислородной продувки плавки; непосредственно перед и в процессе раздувки шлака азотом, для чего применяют кислородную фурму, как и на большинстве зарубежных предприятий. В качестве магнезиальных материалов до 2011 г. использовали ожелезненные доломитизированные флюсы типа ОДФ, ОДФ-К; в последние годы в основном применяют высокомагнезиальные флюсы DALSLAG P-71/P-70, PN-FL65-AZST-CN и др. Изыскиваются альтернативные более эффективные и менее дорогие флюсы.

Согласно данным зарубежных и отечественных исследований, для обеспечения высокой стойкости магнезиальной футеровки конвертера шлак в ходе всей плавки должен находиться в области насыщения MgO или к ней приближаться [2-4], для достижения высокой стойкости защитного шлакового гарнисажа (MgO) должно быть на уровне $8-10\,\%$, а по отдельным работам даже $10-12\,\%$ и более (LTD Steel Indiana Harbor, США; BAO Steel, Китай и др.).

На большинстве зарубежных предприятий (Японии, США, Европы) доля металлолома в шихте конвертеров не превышает 22%, избыток теплового потенциала плавки частично компенсируется повышенным расходом МФ с целью дополнительного увеличения стойкости футеровки конвертеров. Кроме того, в большинстве конвертерных цехов передовых металлургических стран используется предварительно десиликанизированный чугун с содержанием не более 0,40-0,45% Si. При этом количество образующегося шлака, а следовательно, и необходимая для достижения заданного содержания (MgO) масса МФ примерно вдвое меньше. С учетом наличия у них более дешевых магнезиальных материалов (обожженного и сырого доломита, доломитизированной извести и др.) такая технология экономически

В условиях же «холодных» шихтовок (при работе в режиме «передува») плавок, особенно при использовании дорогих МФ, важно определить экономически оптимальные содержания (MgO), количества МФ, длительности кампании футеровки конвертеров, так как затраты на ее обслуживание могут существенно превышать затраты на более частую перефутеровку и связанные с этим частичные потери производства стали, а дополнительный охлаждающий эффект от присадки флюсов приводит к увеличению угара металла в шлак и «в дым», к перерасходу металлошихты.

Кроме того, гетерогенные основные шлаки с (MgO) от 8 до 14 %, хорошо защищающие футеровку конвертера от интенсивного разрушения, приводят к значительным проблемам в технологическом процессе. Так, повышение концентрации (MgO) по ходу конвертерной плавки более 8 % сопровождается в большинстве случаев гетерогенизацией шлака и существенным ухудшением десульфурации и дефосфорации металла в конвертере [5 — 8]. Из-за высокой вязкости шлака и его «сворачивания» значительно

¹ В работе принимали участие А. В. Трусов, Н. А. Вожол, А. С. Кучерявенко, А. С. Гриценко, С. В. Хачай.

усиливается вынос мелких капель металла, происходит интенсивное заметалливание кислородной фурмы, горловины конвертера и нижней ступени области кислородного горения (ОКГ), снижается выход годного металла, а также ухудшаются процессы ассимиляции извести и $M\Phi$, уменьшается степень их усвоения шлаком.

Прямой перенос зарубежного опыта работы конвертеров на высокомагнезиальных шлаках в отечественные цехи, в том числе МК «Азовсталь», не рационален. Наблюдения за ходом плавок при разных режимах присадок МgО-содержащих материалов в конвертер показали, что при их расходе более 3,5 - 4 т на плавку управление дутьевым режимом заметно усложняется, дестабилизируется динамика фаз в агрегате, повышается вероятность выбросов шлакометаллической эмульсии из конвертера, особенно при физически и химически холодном чугуне, а также при увеличенной доле легковесного лома и скрапа в металлозавалке. В начальный период продувки высокомагнезиальный шлак имеет повышенную вязкость и плохую газопроницаемость. Выделяющиеся из ванны, в том числе при реагировании кусков угля со шлаком и струями дутья, газы вспенивают и вспучивают шлак, и он непрерывно переливается через горловину агрегата. При этом бесполезно теряется большое количество МФ и угля, которые еще не растворялись и находятся в верхних слоях шлака, интенсифицируется зарастание горловины конвертеров. В период активного обезуглероживания расплава высокомагнезиальный шлак быстро «свертывается» (становится гетерогенным), усиливаются вынос мелких капель металла из зоны продувки и заметалливание оборудования (ствола фурмы, горловины конвертера и нижней части ОКГ).

Для рационального ведения конвертерного процесса целесообразно поддерживать минимальную вязкость шлака при повышенной концентрации (MgO). Оптимальное (с технологической точки зрения) содержание MgO в конечном конвертерном шлаке зависит от многих факторов: химического состава чугуна, сортамента выплавляемой стали, температурного и дутьевого режимов плавки и т. д. Для условий ККЦ МК «Азовсталь» оно находится на уровне $5-6\,\%$. В этом случае MgO является разжижителем шлака; улучшаются процессы шлакообразования, дефосфорации металла в конвертере. При дальнейшем увеличении концентрации (MgO), особенно более $8\,\%$, вязкость шлака существенно увеличивается.

С целью рационального использования магнезиальных флюсов и обеспечения равномерного уровня защиты футеровки конвертера от агрессивного химического воздействия шлака (эрозийного износа) в разных шихтовых и производственных условий плавок, а также для улучшения рафинирования металла в конвертере была разработана и внедрена дифференцированная технология использования МФ, включающая оптимизацию:

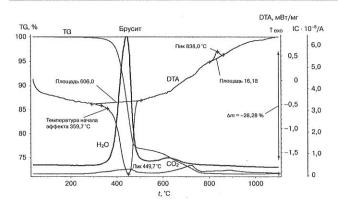
величины массовой доли (MgO) после продувки в зависимости от прогнозируемой (по параметрам шихтовки) массовой доли (FeO):

(нижний предел — для обеспечения стойкости футеровки при 3000 плавок, верхний — более 4000 плавок);

расходов МФ на плавку и на операцию раздувки шлака азотом, а также частоты проведения последней в зависимости от периода кампании футеровки конвертеров. При этом требуемые расходы флюсов и других шлакообразующих материалов определяются с использованием разработанного программного комплекса «Автоматизированное рабочее место машиниста-дистрибутора», работающего в режиме «Советчик».

Наиболее рационально присаживать флюсы, содержащие MgO, взамен части извести в самом начале продувки или до ее начала (в том числе для загущения шлака предыдущей плавки). В этом случае MgO способствует растворению СаО в шлаке, поскольку препятствует образованию двухкальциевого силиката вокруг частиц СаО, что особенно важно при холодных шихтовках плавок. Кроме того, ранний ввод МgO необходим для насыщения первичного шлака магнезией, что важно для уменьшения износа футеровки. Более стабильный дутьевой и шлаковый режимы плавки при присадке не менее 50 % МФ на дно конвертера или на лом (в зависимости от состояния футеровки) с первой порцией извести. Такой режим отдачи предпочтителен и при повышенной влажности МФ, так как влага из них удаляется еще до начала продувки плавки. При этом более рационально присаживать магнезиальные материалы на лом: при присадке их на дно конвертера в условиях повышенной доли лома в шихте значительное количество чугуна может «намораживаться» на кусках лома в нижней части ванны и блокировать указанные материалы. В результате они начинают интенсивно работать только через 5 – 8 мин продувки после проплавления лома в нижней части конвертерной ванны. Это существенно снижает эффективность использования МФ для защиты футеровки конвертера (практически отсутствует ее защита в начальный период продувки плавки с наиболее агрессивным шлаком). Остальную массу МФ целесообразно присаживать с известью порционно после устойчивого зажигания плавки и отдачи угля (до пятой минуты продувки).

Для наведения шлакового гарнисажа на футеровке конвертера после окончания продувки плавки необходимо быстро повышать вязкость шлака, снижая его температуру, окисленность и вводя дополнительное количество MgO [9, 10]. При получении после продувки плавки чрезмерно жидких шлаков их загущают для получения после раздувки сплошного, равномерно распределенного по всей поверхности футеровки шлакового гарнисажа. Консистенцию шлака регулируют в зависимости от положения наиболее изношенных



Термо-дериватограмма флюса «Флюмаг»

мест по высоте футеровки агрегата. Вязкость и консистенция шлака, а также содержание (MgO) корректируются присаживанием сырого доломита, специальных (быстрораспадающихся) магнезиальных флюсов и угля (при необходимости снижения окисленности или для дополнительного вспенивания шлака). С целью более рационального использования МФ и азота высокого давления, а также обеспечения более равномерного и стойкого шлакового гарнисажа на футеровке конвертера перед раздувкой азотом отливают от 25 до 50 % шлака в зависимости от его состояния и общего количества.

В настоящее время в ККЦ МК «Азовсталь» проводят исследования по применению в конвертерной плавке недорогого высокомагнезиального флюса «Флюмаг», поставляемого ООО «Русское горно-химическое общество». Назначение флюса — формирование магнийсодержащего шлака в начале продувки плавки с целью увеличения стойкости шлакового гарнисажа на футеровке конвертера, нанесенного при раздуве шлака азотом.

Ниже приведены технические требования к высокомагнезиальным флюсам (ВМФ) и «Флюмаг» (в скобках — состав на МК «Азовсталь»):

Флюс	ВМФ	«Флюмаг»
Массовая доля, %:		_
MgO	≥ 50	\geq 55 (58 – 62)
SiO_2	≤ 6	$\leq 6 \ (\leq 3)$
S	$\leq 0,1$	$\leq 0.03 \ (\leq 0.001)$
P	$\leq 0,05$	$\leq 0.03 \ (\leq 0.001)$
Влажность	≤ 3	$\leq 3 \ (\leq 0,7)$
Фракционный состав, %:		
< 10 mm	≤ 10	$\leq 10 \ (\leq 10)$
> 40 mm	≤ 10	$\leq 10 \ (\leq 10)$

Основной минеральной составляющей флюса «Флюмаг» является природный гидрооксид магния $Mg(OH)_2$ — брусит, дегидратация которого, согласно термографическим исследованиям, идет в пределах 350-450 °C (рисунок). Для сравнения: процессы декарбонизации сырого доломита, магнезита (Ca-, $MgCO_3$) и магнезиальных флюсов на основе магнези-

та идут при более высоких (500-800 °C) температурах [11]. Известно, что агрессивность шлака в процессе продувки металла кислородом по отношению к футеровке более высокая в начале продувки уменьшается в ходе обезуглероживания расплава и вновь повышается к концу продувки вследствие увеличения растворимости MgO в железистом шлаке.

Расчет предела растворимости оксида магния $(MgO)_p$ в шлаке, формируемом по ходу продувки плавки, показывает максимальное значение в начальный период продувки 11,5 % в шлаке с основностью B=1,6 ед., содержащем 30 5 (FeO $_{\rm обш}$), которое затем снижается в середине плавки до 5,2 % и значительно повышается к концу продувки до 9,1 % при повышении температуры и (FeO $_{\rm обш}$) в шлаке основностью B=2,5 ед.:

$ au_{\text{продувки}}$, %	24	36	65	88	100
$t_{\rm Me}$, °C	1260	1325	1420	1500	1617
B, ед.	1,6	1,9	2,2	2,4	2,5
(FeO _{общ}), %	30	18	13	16	20,5
(MgO) _{M.6} *1, %	6,6	5,7	5,8	5,2	4,9
$m_{\text{шл}}$, т	19,4	26,8	27,1	31,2	25,0
$(MgO)_{p.\Pi.H}^{*2}, \%$	11,5	8,1	5,2	5,5	9,1
$\Delta { m MgO}^{*3}$, T	1,0	0,7	0,2	0,1	1,5

 $({\rm MgO})_{\rm м.6}^{*1}$ и $({\rm MgO})_{\rm р.n.}^{*2}$ — содержания оксида магния в шлаке соответственно расчетам материального баланса и предела насыщения; $\Delta {\rm MgO}^{*3}$ — недостаток массы оксида магния для насыщения.

Учитывая, что формирование высокомагнезиального конечного шлака требует большого расхода высокомагнезиальных флюсов, рекомендуется для защиты футеровки формировать стойкий шлаковый гарнисаж. Известно, что основные конечные шлаки, содержащие менее 8 % MgO, при введении доломита или извести для загущения шлака в процессе раздува азотом, не обеспечивают формирования износоустойчивого гарнисажа. Они на 90 % находятся в области насыщения CaO и характеризуются высоким содержанием низкотемпературных фаз — ферритов кальция CaO · Fe₂O₃ и 2CaO · Fe₂O₃ с температурами плавления 1215 и 1440 °C соответственно. В результате формируемый гарнисажный слой обладает низкой эрозионной устойчивостью и практически не защищает футеровку.

Применение высокомагнезиального флюса «Флюмаг» позволяют сформировать стойкое гарнисажное покрытие на футеровке конвертера, состоящее из высокотемпературных фаз периклаза, магнезиоферрита и магнезиовюстита, температура плавления которых более 1750 °С, с одновременным снижением легкоплавких ферритнокальциевых фаз в конечном шлаке. Присадка быстрорастворимого высокомагнезиального флюса «Флюмаг» в завалку конвертера позволяет уже на первых минутах плавки за счет взаимодействия флюса с заливаемым чугуном и доменным (миксерным) шлаком образовать высокомагнезиальный шлак

и снизить агрессивное воздействие на футеровку конвертера кислого железистого шлака.

В июне 2013 г. были проведены первичные испытания высокомагнезиального флюса «Флюмаг» на 49 опытных плавках в период текущей стойкости футеровки конвертера 3400 — 3500 плавок. Флюс «Флюмаг» (содержащий ~ 61,5 % MgO) присаживали порционно на шлак в процессе нанесения шлакового гарнисажа на футеровку и в завалку на дно конвертера или на лом. Осредненные показатели опытных/сравнительных (с применением более дорогого высокомагнезиального флюса, содержащего 65 % MgO) плавок:

Плавки с долей металлолома, %	25 и более	Менее 25
Число плавок	37/192	12/40
Температура чугуна, °С	1273/1287	1271/1291
Содержание в чугуне, %:		
Si	0,64/0,60	0,64/0,61
Mn	0,22/0,17	0,23/0,19
Доля металлолома, %	26,5/26,4	21,0/22,2
Расход азота, м ³	6352/6016	5947/5825
Продолжительность раздува, мин	4,7/4,6	4,7/4,5
Внесено добавочными материалами на плавку, т:		
MgO	1,3/1,7	1,2/1,9
CaO	12,3/12,7	14,9/15,9
Температура металла в конце продувки, °С	1617/1606	1644/1625
[С] на повалке, %	0,04/0,04	0,06/0,06
Степень дефосфорации, %	89,2/88,9	85,9/87,5
Содержание в шлаке, %:		
MgO	5,1/4,8	5,0/4,8
FeO	20,5/19,3	17,0/17,2
$(CaO + MgO)/(SiO_2 + P_2O_5)$	2,5/2,6	2,6/2,8

Применение флюса «Флюмаг» обеспечило формирование конечного шлака с ~ 5 % MgO, что соответствовало уровню сравнительных плавок и способствовало повышению стойкости гарнисажа на футеровке. Технологические показатели опытных плавок соответствовали требуемому уровню выплавки стали. Было установлено, что присадка «Флюмаг» в завалку не приводит к повышению на первых минутах продувки плавки содержания водорода в отходящих газах (величина его соответствует уровню сравнительных плавок).

На опытных плавках отрабатывался режим присадки флюса «Флюмаг», кокса и сырого доломита в процессе нанесения шлакового гарнисажа с визуальной оценкой раздува шлака азотом и состояния гарнисажного покрытия после нанесения шлакового гарнисажа. Отмечено равномерное ошлакование поверхности футеровки без стекания и отслаивания шлакового покрытия при совместном применении «Флюмаг» и угля. Дополнительное применение сырого доломита необходимо в случае оставления всей массы конечно-

го шлака при высокой его окисленности и жидкоподвижности. На ряде опытных плавок в рекомендуемом режиме отмечено частичное сохранение гарнисажа на футеровке после продувки плавки. Состав конечного шлака, %, до (числитель) и после (знаменатель) нанесения шлакового гарнисажа с присадками флюса «Флюмаг» и 0,24 т угля:

CaO	MgO	FeO
30,54/30,99	5,58/6,54	25,1/25,0
SiO ₂	P ₂ O ₅	Основность
15,35/16,45	1,09/1,13	2,20/2,13

Прирост (MgO) составил ~ 1 % при введении MgO из «Флюмаг» 0,34 т. При оставлении после слива металла не менее 20-т шлака на раздув расчетный прирост содержания MgO составляет ~ 1,7 %. В процессе раздува масса шлака неоднородна, на стенки наносится более вязкая загущенная часть с повышенным содержанием MgO, к концу раздува на дне остается жидкая составляющая шлака. Соответственно в пробе шлака, отобранной после раздува, прирост MgO меньше расчетного.

В августе 2013 г. с использованием флюса «Флюмаг» общей массой 1000 т проведено 187 опытных плавок. «Флюмаг» присаживали в завалку с проведением опытных плавок по двум вариантам: с совместным применением МФ «Флюмаг» и используемого в цехе более дорогого МФ, содержащего 66-70 % MgO (числитель); только с присадкой флюса «Флюмаг» (знаменатель):

Доля металлолома в шихте, %	22,9/22,2
Температура чугуна, °С	1300/1302
Содержание Si в чугуне, %	0,56/0,56
Масса MgO, внесенного флюсами и сырым доломитом, т	1,6/1,2
Температура металла в конце продувки, °С	1617/1617
Содержание в металле, %:	
C	0,046/0,060
P	0,008/0,008
Содержание в шлаке, %:	
MgO	5,0/4,7
FeO	17,7/16,2
$(CaO + MgO)/(SiO_2 + P_2O_5)$	2,6/2,8

Отмечаются положительные результаты при обоих вариантах работы. Сравнение показателей опытных и базовых плавок показало, что при практически равной массе внесенного MgO магнезиальными материалами — 1,49 и 1,43 т соответственно, содержание (MgO) на опытных плавках составило 5 % против показателя сравнительных плавок 4,7 % (MgO). В целом при использовании 1000 т флюса «Флюмаг» затраты на производство стали значительно снизились.



(19) **UA**

(51) MITK C21C 5/36 (2006.01) C21C 5/44 (2006.01)

(21) Номер заявки: a 2014 00099 (72) Винахідники: Лігус Микола Миколайович, (22) Дата подання заявки: 08.01.2014 ŲA, Орліченко Михайло (24) Дата, з якої є чинними 12.01.2015 Павлович, UA, права на винахід: Костиря Ігор Миколайович, (41) Дата публікації відомостей 25.07.2014. Кучерявенко Олександр про заявку та номер Бюл.№ 14 Сергійович, UA, бюлетеня: Ордін Владімір Гєоргієвіч, (46) Дата публікації відомостей 12.01.2015, про видачу латенту та Лятін Андрєй Борісовіч, RU, Бюл. № 1 номер бюлетеня: Дємідов Константін Ніколаєвіч, RU. Возчіков Андрей Петровіч. Борісова Татьяна Вікторовна, RU, Носенко Владімір Ігорєвіч, Філатов Алєксандр Ніколаєвіч, RU

(73) Власник:

ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ **ТОВАРИСТВО** "МЕТАЛУРГІЙНИЙ КОМБІНАТ "АЗОВСТАЛЬ", вул. Лепорського, 1, м. Маріуполь, Донецька обл., 87500, UA

(54) Назва винаходу:

СПОСІБ ВИПЛАВКИ СТАЛІ В КОНВЕРТЕРІ

(57) Формула винаходу:

1. Спосіб виплавки сталі в конвертері, що включає залишення в конвертері шлаку після зливу металу, подання азоту на шлак, нанесення на футерівку конвертера шлакового гарнісажу, завалку лому і присадку магнезійного флюсу, що містить оксиди магнію, кальцію, кремнію і заліза, який відрізняється тим, що до конвертера присаджують магнезійний флюс, який додатково містить оксид водню і має наступний хімічний склад, мас. %:

оксид кальцію

0,5-6,00,5-7,0

оксид кремнію оксид заліза

оксид водню

0,1-1,5 25.0-40.0

оксид магнію

решта

і складається з мінералогічних фаз бруситу, серпентину і оливину.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що магнезійний флюс присаджують в конвертер в період нанесення шлакового гарнісажу на футерівку в процесі подання азоту на шлак у кількості 0,5-10,0 кг/т рідкої сталі при

(11) 107540

вмісті кисню в металі 300-2000 р.р.т. з одночасним введенням в конвертер вуглевмісних матеріалів у кількості 0,1-5,0 кг/т рідкої сталі.

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, який **відрізняється** тим, що магнезійний флюс додатково присаджують в конвертер до або після завалки металевого лому у кількості 1,0-15,0 кг/т рідкої сталі.



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ **УКРАЇНИ**

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107540** (13) **C2**

(51) MПK **C21C 5/36** (2006.01) C21C 5/44 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:

a 2014 00099

(22) Дата подання заявки: 08.01.2014

(24) Дата, з якої є чинними 12.01.2015

права на винахід:

(41) Публікація відомостей 25.07.2014, Бюл.№ 14 про заявку:

(46) Публікація відомостей 12.01.2015, Бюл.№ 1 про видачу патенту:

(72)Винахідник(и):

Лігус Микола Миколайович (UA), Орліченко Михайло Павлович (UA), Костиря Ігор Миколайович (UA). Кучерявенко Олександр Сергійович (UA), Ордін Владімір Гєоргієвіч (RU), Лятін Андрей Борісовіч (RU), Демідов Константін Ніколаєвіч (RU), Возчіков Андрей Петровіч (RU), Борісова Татьяна Вікторовна (RU), Носенко Владімір Ігорєвіч (RU), Філатов Алєксандр Ніколаєвіч (RU)

(73) Власник(и): ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "МЕТАЛУРГІЙНИЙ КОМБІНАТ "АЗОВСТАЛЬ", вул. Лепорського, 1, м. Маріуполь, Донецька обл., 87500 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2374327 C2, 27.11.2009 RU 2278168 C1, 20.06.2006 SU 990737 A1, 23.01.1983 JP 1161222 A, 05.03.1999 CN 103388043 A, 13.11.2013

(54) СПОСІБ ВИПЛАВКИ СТАЛІ В КОНВЕРТЕРІ

(57) Реферат:

Винахід належить до металургії, зокрема до виплавки сталі в кисневих конвертерах. Відповідно до винаходу до конвертера присаджують магнезійний флюс, який містить оксид водню і має наступний хімічний склад, мас. %: оксид кальцію - 0,5-6,0, оксид кремнію - 0,5-7,0, оксид заліза -0,1-1,5, оксид водню - 25,0-40,0, оксид магнію - решта і складається з мінералогічних фаз бруситу, серпентину і оливину. Технічний результат: збільшення стійкості гарнісажного покриття футерування конвертера, тепловмісту конвертерної плавки.

Винахід належить до металургії, зокрема до виплавки сталі в кисневих конвертерах.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

55

60

Відомий спосіб виплавки сталі з присадкою в конвертер як шлакоутворюючого матеріалу озалізненого вапняно-магнезійного флюсу, що містить оксид магнію 26-35 %, оксид кальцію 46-60 %, оксид заліза 5-15 %, оксид кремнію 0,5-7,0 % і оксид алюмінію 0,3-7,0 % [1]. Істотним недоліком використання озалізненого вапняно-магнезійного флюсу є низьке насичення шлакового розплаву оксидами магнію в період продування плавки та досить висока витрата цього флюсу, що вимагає значних витрат тепла. Окрім цього, високий вміст в озалізненому вапняно-магнезійному флюсі оксидів кальцію, призводить під впливом вологи атмосфери в процесі транспортування і зберігання до утворення значної кількості сполук Са(ОН)₂, що сприяє підвищеному вмісту водню у відхідних газах у процесі продування, що може призвести до утворення вибухонебезпечної суміші.

Відомий спосіб виплавки сталі в кисневому конвертері [2], що включає введення в період плавки флюсу, виготовленого методом брикетування спечених в обертовій печі дрібнодисперсних матеріалів, що містять оксиди магнію, заліза, кальцію, кремнію і алюмінію, з використанням для зв'язування органічних і/або мінеральних сполук з додаванням вуглевмісних матеріалів. Флюс вводиться в конвертер у процесі продування металу киснем, на шлак, що залишився після зливу металу з конвертера і перед і/або після завалки металобрухту. Недоліком вказаного способу є сумісний вміст у складі отриманих брикетів оксидів заліза і вуглецю, що значно уповільнює розчинення цього флюсу, оскільки при присадці такого флюсу на плавку відбувається взаємодія вуглецю та оксидів заліза з протіканням ендотермічної реакції з поглинанням тепла, зі збільшенням часу розчинення флюсу. Окрім цього, цей флюс при тривалому транспортуванні і зберіганні руйнується під дією атмосфери з утворенням значної кількості пилу та дріб'язку, який в процесі присадки в конвертер в період нанесення гарнісажу на футерування під дією азотного струменя високого тиску виноситься в газовідвідний тракт і не приймає участі в процесі підвищення оксидів магнію в шлаку, що роздувається.

Найбільш близьким за технічною суттю й отримуваним результатам до пропонованого способу є спосіб виплавки сталі в конвертері з присадкою в конвертер флюсу, який містить, мас. %: оксид магнію 40-95; оксид кальцію 0,5-45; оксид кремнію 1,0-20; оксид алюмінію 0,1-30,0; оксид заліза - решта [3]. Флюс виробляється шляхом спільного випалення в обертовій печі сирого магнезиту і залізовмісних матеріалів. Температура матеріалів у зоні випалення досягає приблизно 1500 °C з отриманням флюсу, який містить спечений периклаз, просочений оксидами заліза. У конвертер флюс може вводитися на шлак, що залишився після зливу металу в процесі нанесення гарнісажного покриття на футерування, в період завалки в конвертер металобрухту і в процесі кисневого продування металу.

Недоліком відомого способу виплавки сталі є отримання гарнісажного покриття низької стійкості в період роздування шлаку, а також швидке розчинення цього покриття в початковий період продування металу киснем при присадці флюсу в процесі завалки металобрухту, що спричиняє за собою низьку стійкість футерування конвертера. Пояснюється недолік відомого способу повільним розчиненням флюсу в шлаковому розплаві конвертерної ванни. Швидкість його розчинення в шлаку складає в середньому 1.05 г/хв. що не дозволяє отримати необхідний вміст оксидів магнію в шлаку для досягнення межі насиченості шлаку цим оксидом, як у період роздування шлаку, тривалість якого складає не більше 5 хв., так і в шлаках початкового періоду продування металу киснем (перші 6-8 хв. продування киснем) при присадці флюсу під час завалки металу. Повільне розчинення в шлаковому розплаві спеченого флюсу обумовлене структурою, сформованою в процесі його виробництва. Спечений периклаз, просочений оксидами заліза, утворює в структурі флюсу тугоплавкі фази озалізненого периклазу. У той же час при температурах 1200-1500 °C магнезіоферит, прискорює зростання зерен периклазу, що сприяє ще більшому спіканню флюсу. Враховуючи цю обставину, для розриву хімічних зв'язків і розчинення флюсу необхідно витратити значну кількість теплової енергії близько 800-850 Дж/г на його прогрівання в шарі металобрухту і подальше розчинення в шлаку початкового періоду продування металу, що призводить до зниження швидкості розчинення флюсу і зменшення тепловмісту конвертерної плавки. Розрахунками встановлено, що охолоджувальний ефект 1 т флюсу для 130-160 т конвертерів складає 16 °C, для 350-400 т - 7 °C.

У запропонованому способі поставлена задача збільшити стійкість гарнісажного покриття футерування конвертера за період продування металу киснем, підвищити вміст в гарнісажному покритті футерування оксидів магнію до рівня або вище за межу насиченості шлаку цим оксидом, і збільшити тепловміст конвертерної плавки.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що у відомому способі виплавки сталі в конвертері, що включає залишення в конвертері шлаку після зливу металу, подання азоту на шлак, нанесення на футерівку конвертера шлакового гарнісажу, завалку лому і присадку

магнезійного флюсу, що містить оксиди магнію, кальцію, кремнію і заліза, відповідно до винаходу, до конвертеру присаджують магнезійний флюс, який додатково містить оксид водню і має наступний хімічний склад, мас. %: оксид кальцію - 0,5-6,0; оксид кремнію - 0,5-7,0; оксид заліза - 0,1-1,5; оксид водню - 25,0-40,0; оксид магнію - решта, і складається з мінералогічних фаз бруситу, серпентину і олівіну. Магнезійний флюс можуть присаджувати в конвертер в період нанесення шлакового гарнісажу на футерівку в процесі подання азоту на шлак у кількості 0,5-10,0 кг/т рідкої сталі при вмісті кисню в металі 300-2000 р.р.т. з одночасним введенням в конвертер вуглевмісних матеріалів у кількості 0,1-5,0 кг/т рідкої сталі. Також можливе додаткова присадка магнезійний флюс в конвертер до або після завалки металевого лому у кількості 1,0-15,0 кг/т рідкої сталі.

Виготовлення флюсу відбувається методом збагачення бруситового концентрату гідрооксидом магнію з використанням рентгено-радіометричного просвічування гідратної форми магнезіальновмісної руди з метою зниження домішок мінералів кальциту, серпентину і олівіну, з подальшим розсіванням по хімічному і фракційному складу отриманого концентрату. Флюс є концентратом фракцією 10-30 мм, збагачений гідрооксидом магнію.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

При введенні в конвертер флюсу в період нанесення гарнісажного покриття, внаслідок нижчої температури дегідратації $Mg(OH)_2$ в порівнянні з температурою шлаку (1500-1700 °C) розкладання флюсу відбувається з високою швидкістю в шлаковому розплаві. У результаті шлаковий розплав швидко насичується оксидами магнію, утворюючи в шлаку фази периклазу, які реагуючи з оксидами заліза шлаку, утворюють тугоплавкі фази магнезіофериту і магнезовюститу, що мають температуру плавлення відповідно до 1730 °C і 1830 °C. Наявність у складі флюсу серпентину і олівіну, дозволяє, завдяки оксидам кремнію, що містяться в них, утворювати з оксидами кальцію двох і трикальцієві силікати (ларніт і аліт), що мають високу температуру плавлення: 2130 °C і 2070 °C відповідно.

Утворені в шлаковому розплаві тугоплавкі сполуки при нанесенні шлаку азотом на футерування конвертера дозволяють отримати на ній міцне шлакостійке гарнісажне покриття.

При присадці в конвертер на металевий лом флюсу дегідратації гідрооксиду магнію не відбувається через низьку температуру лому (<300 °C). Дегідратація відбувається тільки після заливки чавуну, що має температуру 1200-1400 °C з високою швидкістю розкладання і низьким охолоджувальним ефектом, близько 570-590 Дж/г. Оксид магнію, що утворюється, переходить у шлак, що знаходиться на поверхні чавуну. Перед початком продування металу киснем шлаковий розплав, який формується в результаті присадки в завалку вапна або інших флюсуючих компонентів насичується оксидами магнію залежно від кількості, що вводиться на лом магнезійного флюсу.

Найбільше розчинення нанесеного гарнісажного покриття на футерування відбувається в перші хвилини продування металу киснем за рахунок наведення агресивного високозалізистого шлаку. Взаємодія флюсу з доменним (міксерним) шлаком, що заливається з чавуном, призводить до утворення високомагнезійного шлаку, який в початковий період продування знижує активність оксидів заліза і, тим самим, знижує агресивний вплив на гарнісажне покриття оксидів заліза шлаку в перші хвилини продування, що призводить до збільшення тривалості гарнісажного покриття футерування впродовж усього продування металу киснем.

Суть способу полягає в отриманні в шлаковому гарнісажному покритті тугоплавких мінералогічних фаз, що забезпечують зносостійкий гарнісаж на футеруванні конвертера і збільшення тривалості його збереження в процесі продування металу киснем з меншими порівняно з прототипом енергетичними витратами.

Основу магнезійного флюсу складає мінералогічна фаза брусит, яка є гідрооксидом магнію $Mg(OH)_2$, вміст якого у флюсі складає 70-80 %, решта серпентин $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ і олівін (Mg, Fe) SiO_4 . Є незначна кількість карбіду кальцію $CaCO_3$. Оксид водню, що міститься у флюсі, є структурною складовою флюсу, впливає на зниження температури розкладання гідрооксиду магнію, наприклад, порівняно з магнезитом $MgCO_3$, температура розкладання якого складає 700-800 °C. При нагріванні флюсу в інтервалі температур 300-450 °C в структурі флюсу відбувається дегідратація оксиду магнію за формулою $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$ з утворенням ультрадисперсного периклазу (MgO), що переходить в шлаковий розплав. При температурі 500-600 °C серпентин переходить в оливін з виділенням води і кремнезему. Пари H_2O , що утворюються, виводяться в атмосферу.

Якщо вміст оксиду водню у флюсі складатиме величину менше 25 %, то збільшується тривалість розкладання флюсу і знижується швидкість його розчинення в шлаку. При вмісті у флюсі оксиду водню більше 40 %, водень, що утворюється при розкладанні оксиду водню може призвести до утворення вибухонебезпечної суміші при виплавці сталі в конвертерах з частковим допалюванням відхідних газів.

При вмісті у флюсі менше 0,5 % оксидів кальцію, 0,5 % оксидів кремнію і 0,1 % оксидів заліза знижується кількість формованих флюсом тугоплавких фаз: лариту, аліту і магнезіофериту, відповідно, знижується ефективність флюсу по формуванню міцного зносостійкого гарнісажного покриття. Якщо вміст оксидів кальцію складе величину більше 6,0 %, оксидів кремнію більше 7,0 % і оксидів заліза більше 1,5 %, то підвищиться тугоплавкість високомагнезійного флюсу зі зниженням швидкості його розчинення в шлаковому розплаві.

Кількість магнезійного флюсу, що вводиться в конвертер, залежить від значення міри насиченості шлакового розплаву оксидами магнію, яка змінюється в різні періоди плавки і залежить від складу шлаку і температури. Якщо це значення перевищує фактичний вміст оксидів магнію в шлаку, то бракуюча кількість оксидів магнію надходить з гарнісажного покриття або з футерування. У результаті стійкість гарнісажу або вогнетривів знижується. У разі значного перевищення фактичного вмісту оксидів магнію в шлаку міри насиченості шлаку оксидами магнію, то шлак стає густим і гетерогенним, незважаючи на збільшення стійкості гарнісажу і вогнетривів.

Згідно із запропонованим способом мінімальна кількість магнезійного флюсу, що вводиться в конвертер на шлак, що запишився після зливу металу в період нанесення шлакового гарнісажу, складає 0,5 кг/т рідкої сталі. При меншій кількості флюсу, що вводиться, фактичний вміст MgO в шлаку не досягає значення міри насиченості шлаку цим оксидом, у результаті знижується міцність гарнісажного покриття. Якщо кількість флюсу, що вводиться, складе величину більше 10,0 кг/т рідкої сталі, то шлаковий розплав загущується і, тим самим, зменшиться адгезія шлаку до футерування, що призведе надалі до швидкого "змиву" гарнісажу в період продування металу киснем.

При присадці в конвертер магнезійного флюсу в період завалки лому в кількості менше 1,0 кг/т рідкої сталі фактичний вміст MgO в шлаку початкового періоду продування складе меншу величину по відношенню до міри насиченості шлаку, що призведе до зниження стійкості гарнісажу. При кількості флюсу, що вводиться, більше 15 кг/т рідкої сталі отримувані шлаки на початку продування стають густими, внаслідок чого знизиться дефосфорація металу.

Тривалість хімічного визначення вмісту в шлаку оксидів заліза не дозволяє орієнтуватися на цей показник впродовж плавки. Враховуючи, що вміст оксидів заліза залежить від вмісту кисню в металі після закінчення продування металу, необхідна кількість вуглевмісних матеріалів (кокс, вугілля, їх відходи і т.п.), що вводяться в конвертер для зниження окиснення шлаку при нанесенні на футерування гарнісажного шлакового покриття, розраховується виходячи із значень вмісту кисню в металі.

Якщо вміст кисню в металі складає величину менше 300 ррт, то кількість вуглевмісних матеріалів, що вводяться в конвертер, складає мінімальну розрахункову величину, менше 0,1 кг/т рідкої сталі. При вмісті кисню в металі більше 2000 ррт розрахункова кількість присаджуваного вуглевмісного матеріалу складе більше 5,0 кг/т сталі. В обох випадках, вміст оксидів заліза в шлаку значно знижується, що призводить до підвищеної в'язкості шлакового розплаву, погіршуючи адгезію шлаку до футерування.

Використання при виплавці сталі в кисневих конвертерах в період нанесення шлакового гарнісажу на футерування конвертера, а також у період завалки лому магнезійного флюсу, що містить гідрооксид магнію у вигляді бруситу і серпентину, оксид водню в яких дозволяє при низьких температурах дегідратації підвищити швидкість розчинення флюсу в шлаковому розплаві з отриманням в шлаках тугоплавких сполук, що впливають на підвищення міцності гарнісажного покриття і збільшення його стійкості в процесі продування металу киснем, визначає неочевидність заявлюваного способу виплавки сталі в конвертері.

Зіставлення заявлюваного способу виплавки сталі із способом, обраним за найближчий аналог, показує, що заявлюваний спосіб виплавки сталі в конвертері, при якому витрата флюсу в період роздування шлаку азотом визначається залежно від окислення металу після закінчення продування киснем і витрати вуглевмісних матеріалів, що дозволяють знизити вміст оксидів заліза в шлаку, а в період завалки лому визначається значенням міри насиченості оксидами магнію первинних шлаків на початковій стадії продування металу киснем відповідає критерію "новизна".

Аналіз патентів і науково-технічної інформації не виявив використання нових істотних ознак, що використовуються в припустимому рішенні за їх функціональним призначенням. Таким чином, пропонований винахід відповідає критерію "винахідницький рівень".

Спосіб здійснюється таким чином.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Після закінчення продування металу відбирають пробу для визначення вмісту вуглецю і кисню в металі, заміряють температуру металу, зливають з конвертера метал в сталерозливний ківш, а шлак залишають в конвертері. Опускають в конвертер фурму і на шлак подають азот з

тиском 8-15 атм. На шлак присаджують навіски флюсу і вуглевмісного матеріалу. Шлак, що роздувається, утворює на футеруванні конвертера шлаковий гарнісаж. Після закінчення нанесення шлакового гарнісажу залишки шлаку зливають в шлакову чашу. Потім у конвертер вводять розрахункову кількість флюсу і завалюють металобрухт. Після закінчення завалки лому в конвертер присаджують навіски вапна і флюсу, заливають чавун, опускають фурму для подання кисню і починають продування металу.

Конкретний приклад здійснення способу.

10

15

20

30

35

40

45

55

60

Варіант 1. У конвертері місткістю 400 т після зливу металу попередньої плавки, вміст кисню в якому склав 950 р.р.т, проводили роздування шлаку азотом з тиском 12 атм. На першій хвилині подання азоту присадили флюс у кількості 4,0 кг/т рідкої сталі і коксик у кількості 2,3 кг/т рідкої сталі. Флюс містив, %: MgO - 62,8; Cao - 2,3; SiO₂ - 3,6; Fe₂O₃ - 0,3; H₂O - 31,0. Тривалість нанесення шлакового гарнісажу на футерування методом роздування азотом склала 4,5 хв. Після закінчення роздування шлаку азотом і нанесення гарнісажу на футерування відібрали пробу рідкого шлаку, що залишився, у якій вміст оксидів магнію і заліза відповідно склав 14,3 % і 18,8 %. Залишки шлаку злили в чашу. Конвертер повернули для завалки лому і заливки чавуну. Перед завалкою лому присадили флюс у кількості 2,9 кг/т рідкої сталі. Після завалки лому вагою 100 т присадили вапно в кількості 17,0 кг/т рідкої сталі і флюс у кількості 4,3 кг/т рідкої сталі. Залили чавун у кількості 300 т, складом, %: Si - 0,64; Mn - 0,22; P - 0,065; S - 0,020 при температурі 1273 °C. Тривалість продування металу киснем склала 18 хв. Після закінчення продування температура металу склала 1645 °C, вміст вуглецю в металі 0,047 %.

Варіант 2. У конвертері місткістю 400 т після зливу металу, вміст у якому склав 1020 р.р.т., проводили роздування шлаку азотом з тиском 12 атм. На першій хвилині подання азоту присадили флюс у кількості 4,2 кг/т рідкої сталі і коксик у кількості 2,4 кг/т рідкої сталі. Тривалість нанесення шлакового гарнісажу на футерування методом роздування азотом склала 4,0 хв. Після закінчення роздування шлаку і нанесення гарнісажу на футерування відібрали пробу рідкого шлаку, що залишився, вміст у якій оксидів магнію і заліза склав 13,9 % і 19,1 %. Після зливу залишків шлаку в конвертер завалили лом, вапно і залили чавун. Здійснили продування металу киснем впродовж 18,5 хв. Після закінчення продування температура металу склала 1650 °С, вміст вуглецю в металі 0,046 %.

Варіант 3. У конвертер місткістю 400 т завалили лом у кількості 100 т. Перед завалкою лому в конвертер присадили флюс у кількості 3,0 кг/т рідкої сталі. Після завалки лому в конвертер присадили вапно у кількості 17,2 кг/т рідкої сталі і флюс у кількості 4,8 кг/т рідкої сталі. Залили чавун вмістом, %: Si - 0,62; Mn - 0,2; P - 0,059; S - 0,019, при температурі 1270 °C. Тривалість продування металу киснем склала 18 хв. Після закінчення продування температура металу склала 1640 °C, вміст вуглецю в металі 0,045 %.

Технологічні результати плавок, проведених пропонованим (Варіанти 1, 2, 3) і відомим способом, представлені в таблиці. З таблиці видно, що при рівності витрат флюсів 4.0 (Варіант 1) і 4,2 кг/т (Варіант 2) при заявлюваному способі в період нанесення гарнісажу вміст в шлаку оксидів заліза виявився менше на 2,4 % (Варіант 1) і на 3,3 % (Варіант 2). При рівному вмісті вуглецю в металі після закінчення продування, температура металу при пропонованому способі виявилася на 12 °C вище, ніж при відомому способі. Після продування плавки пропонованими способами (Варіант 1 і 2) на футеруванні конвертера гарнісажне покриття збереглося, і заміряна сканером середня товщина склала 55 мм (Варіант 1) і 36 мм (Варіант 2), тоді як при відомому способі гарнісажного покриття на футеруванні не виявлено. Порівняння технологічних показників відомого способу з пропонованим показало, що використання заявлюваного способу виплавки сталі (Варіант 3), при якому флюс сідає в конвертер до і після завалки лому вміст в кінцевих шлаках оксиду заліза знизився на 3,5 %, а оксиду магнію збільшився на 2,7 % порівняно з відомим способом, причому фактичний вміст оксидів магнію в шлаку в заявлюваних способах усіх варіантів вище, а у відомому способі нижче насиченості шлаку цим оксидом. При рівному вмісті вуглецю в металі температура металу після закінчення продування киснем при заявлюваному способі була вища на 7 °C порівняно з відомим способом. Товщина гарнісажного покриття після продування плавки склала 43 мм при заявлюваному способі.

Таким чином, приведені дані показують, що здійснення виплавки сталі пропонованим способом дозволило вирішити завдання з підвищення стійкості шлакового гарнісажного покриття футерування конвертера за період продування металу киснем, підвищити вміст оксидів магнію в шлаку вище за межу насиченості шлаку цим оксидом і збільшити тепловміст конвертерної плавки.

Джерела інформації:

- 1. Патент РФ № 2164952 від 10.04.2001 р. на винахід "Спосіб виплавки сталі в конвертері".
- 2. Патент РФ № 2288958 від 14.06.2005 р. на винахід "Спосіб виплавки сталі в конвертері".

3. Патент РФ № 2327743 від 03.08.2006 р. на винахід "Слосіб виплавки сталі в конвертері".

Таблиця

Отримані результати плавок, проведені в конвертері пропонованим способом і способом-найближчим аналогом

		Варіанти здійснення способу			
Nº 3/n	Показники	Відомий	Пропонований		
			Варіант 1	Варіант 2	Варіант 3
1.	Витрати матеріалів у період нанесення гарнісажного покриття на футерування, кг/т рідкої сталі:				
١. ا	Флюс за винаходом	-	4,0	4,2	-
	Флюс (найближчий аналог)	4,0	-	-	-
	Коксик	-	2,6	2,4	-
	Витрати матеріалів у період завалки лому, кг/т рідкої сталі:				
2.	Вапно	17,0	17,0	16,7	17,2
	Флюс за винаходом	-	7,2	-	7,8
	Флюс (найближчий аналог)	7,1	-	-	-
3.	Вміст кисню в зливаному металі, p.p.m.	1000	950	1020	970
4.	Температура металу після закінчення продування, °С	1633	1645	1650	1640
5.	Вміст вуглецю в металі після закінчення продування, %	0,045	0,047	0,046	0,045
6.	Вміст у шлаку після нанесення гарнісажу, %: (FeO)	21,2	18,8	19,1	18,7
0.	(MgO) факт	10,6	14,3	13,9	14,1
	(MgO) факт	11,4	11,7	11,5	11,6
7.	Середнє значення товщини гарнісажного покриття, мм	•	55	36	43

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

10

15

1. Спосіб виплавки сталі в конвертері, що включає залишення в конвертері шлаку після зливу металу, подання азоту на шлак, нанесення на футерівку конвертера шлакового гарнісажу, завалку лому і присадку магнезійного флюсу, що містить оксиди магнію, кальцію, кремнію і заліза, який відрізняється тим, що до конвертера присаджують магнезійний флюс, який додатково містить оксид водню і має наступний хімічний склад, мас. %:

 оксид кальцію
 0,5-6,0

 оксид кремнію
 0,5-7,0

 оксид заліза
 0,1-1,5

 оксид водню
 25,0-40,0

 оксид магнію
 решта

і складається з мінералогічних фаз бруситу, серпентину і оливину.

- 2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що магнезійний флюс присаджують в конвертер в період нанесення шлакового гарнісажу на футерівку в процесі подання азоту на шлак у кількості 0,5-10,0 кг/т рідкої сталі при вмісті кисню в металі 300-2000 р.р.т. з одночасним введенням в конвертер вуглевмісних матеріалів у кількості 0,1-5,0 кг/т рідкої сталі.
- 3. Спосіб за п. 1 або п. 2, який **відрізняється** тим, що магнезійний флюс додатково присаджують в конвертер до або після завалки металевого лому у кількості 1,0-15,0 кг/т рідкої сталі.

Комп'ютерна	верстка	M.	Шамоніна

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601