



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 235 291**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift:
07.02.90

(51) Int. Cl. 5: **C 21 C 5/36**

(21) Anmeldenummer: **86900680.9**

(22) Anmeldetag: **22.08.85**

(66) Internationale Anmeldenummer:
PCT/SU 85/00072

(67) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 87/01136 (26.02.87 Gazette 87/05)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VANADIUMSCHLACKE.

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.09.87 Patentblatt 87/37

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.02.90 Patentblatt 90/06

(64) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(66) Entgegenhaltungen:
DE-A-2 509 650 DE-C-878 501 US-A-3 579 328
DE-A-2 810 458 FR-A-1 598 744
DE-A-3 006 287 SU-A-1 067 057

(72) (fortsetzung)

Erfinder: ARNAUTOV, Vasili Tikhonovich
ul. K. Marx, 93-35, Nizhny Tagil, 622023 (SU)
Erfinder: GUBAIDULLIN, Ilek Nasirovich
ul. Cheljuskintsev, 10-16 Permskaya obl.
Chusovoi, 618260 (SU)
Erfinder: GLAZOV, Alexandr Nikitovich
ul. Prosojuznaya, 98-10-44, Moscow, 117485 (SU)
Erfinder: SIDELKOVSKY, Ernst Yakovlevich
ul. Malyshova, 87-69, Sverdlovsk, 620073 (SU)
Erfinder: SKRIPCHENKO, Valery Viktorovich
ul. Bebelya, 164-70, Sverdlovsk, 620141 (SU)
Erfinder: RAKOVSKY, Felix Stefanovich
ul. Gagarina, 47-33, Sverdlovsk, 620078 (SU)
Erfinder: ZELENOV, Vyacheslav Nikolaevich
ul. Cheljuskintsev, 10-36 Permskaya obl.
Chusovoi, 618260 (SU)

(74) Vertreter: von Füner, Alexander, Dr.
Patentanwälte v. Füner, Ebbinghaus, Finck
Mariahilfplatz 2 & 3, D-8000 München 90 (DE)

(73) Patentinhaber: URALSKY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT CHERNYKH METALLOV
pr. Lenina, 101-2, Sverdlovsk, 620219 (SU)
Patentinhaber: NIZHNETAGILSKY METALLURGICHESKY KOMBINAT IMENI V.I Lenina, Nizhny Tagil, 622025 (SU)
Patentinhaber: CHUSOVSKOI METALLURGICHESKY ZAVOD, ul. Sverdlova, 4 Permskaya obl., Chusovoi, 618260 (SU)

(72) Erfinder: SMIRNOV, Leonid Andreevich, ul. Kraulya, 57-116, Sverdlovsk, 620109 (SU)
Erfinder: SCHEKALEV, Jury Stepanovich
ul. Sovetskaya, 7/3-1, Sverdlovsk, 620067 (SU)
Erfinder: FILIPPENKOV, Anatoly Anatollevich
ul. Pervomaiskaya, 1-6, Sverdlovsk, 620151 (SU)
Erfinder: DERYABIN, Jury Andreevich
ul. Sovetskaya, 7-5-86, Sverdlovsk, 620067 (SU)
Erfinder: KOKAREKO, Oleg Nikolaevich
pr. Lenina, 101-1-48, Sverdlovsk, 620062 (SU)
Erfinder: UDOVENKO, Viktor Grigorievich
pr. Stroitel, 10-97, Nizhny Tagil, 622034 (SU)
Erfinder: VASILENKO, Gennady Nikolaevich
pr. Stroitel, 2-28, Nizhny Tagil, 622034 (SU)
Erfinder: TRETYAKOV, Mikhail Andreevich
ul. Goroschnikova, 66-148, Nizhny Tagil, 622034 (SU)
Erfinder: CHERVYAKOV, Boris Dmitrievich
ul. Gazetnaya, 22-117, Nizhny Tagil, 622045 (SU)
Erfinder: KSELEV, Sergei Petrovich
ul. Goroschnikova, 66-124, Nizhny Tagil, 622034 (SU)
Erfinder: KOROGODSKY, Vitaly Grigorievich
ul. Goroschnikova, 64-96, Nizhny Tagil, 622034 (SU)
Erfinder: LITOVSKY, Vladimir Yakovlevich
ul. Lomonosova, 13-63, Nizhny Tagil, 622045 (SU)

EP 0 235 291 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingegangen, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von Vanadinschlacke durch Eingießen von Vanadinroheisen in einen Konverter, Zusetzen von Flußmittelkomponenten, Verblasen des genannten Roheisens mit gasförmigem Oxidationsmittel unter Erzeugung von Stahl und Vanadinschlacke.

Vanadinschlacke, die bei Oxidation vanadinhaltiger Roheisen in Konvertern oder in anderen Aggregaten entsteht, ist ein Ausgangsprodukt für die Herstellung von Vanadinpentoxid, das vorwiegend für die Gewinnung von Ferrovanadin und anderen an Vanadin reichen Legierungen eingesetzt wird.

In der letzten Zeit hat sich der Anteil der Vanadinschlacke bedeutend vergrößert, die unmittelbar für die Herstellung von mit Vanadin legierten Metallen, wie Gußeisen, Stahl und Legierungen, eingesetzt wird.

An die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Vanadinschlacke werden in Abhängigkeit von deren Zweckbestimmung besondere Anforderungen an die Schlacken gestellt, die für die Weiterverarbeitung zu Vanadinpentoxid angewandt werden, bei der für jede Komponente der Schlacke (abhängig von dem angenommenen Verarbeitungsschema) bestimmte optimale Konzentrationsbereiche bestehen.

In der UdSSR ist eine Technologie der Herstellung verschiedener Mischungen der Vanadinschlacke in Konvertern mit Unterwind und Sauerstoffblasen, mit Sauerstoffaufblasen und kombiniertem Gebläsewind entwickelt und industriell nutzbar gemacht worden (SU-A-316 727, SU-A-531 861, SU-A-589 258).

Die dabei erhaltene Schlacke enthält, in Masse-%:

20	Eisenoxid	41,6
	Titanoxid	7,4
	Siliciumoxid	16,4
	Vanadinoxid	15,8
25	Manganoxid	9,1
	Chromoxid	2,8
	Calciumoxid	1,5
	Metallphase	8 - 12
	Beimengungen (MgO, Al ₂ O ₃ , R ₂ O) Rest	

30 (N.P. Lyakishev und andere, Vanadin in der Schwarzmetallurgie, Verlag "Metallurgia", 1983, S. 36).

Diese Mischung ist jedoch unbrauchbar. Die Notwendigkeit ihrer Änderung wird unter anderem durch Erhöhung der Konzentration an Vandin-, Calcium-, Mangan- und anderen Oxiden hervorgerufen. Unter diesen Bedingungen ist es erforderlich, die Zusammensetzung der Vanadinschlacke zwecks Erreichung höherer Kennziffern der Ausbringung von Vanadin zu optimieren.

Ein pyrometallurgisches Verfahren zur Ausbringung des Vanadins aus den Titanomagnetiterzen, das die Vanadinschlackenbildung in Konvertern vorsieht, ist auch aus China bekannt (Sokolova K. N., Proizvodstvo i potreblenie vanadia za rubezhom, Bulletin des Instituts "Chermetinformatsia", 1981, Heft 10, (894), S. 3 - 15). Die Vandinschlacke, die, in Masse-%, 10 - 15 V₂O₅, 35 - 45 FeO, 8 - 13,5 TiO₂, 7,6 - 35,4 SiO₂, 2,7 - 5,7 MnO, 0,9 - 1,5 CaO enthält und aus Roheisensorten erhalten ist, die, in Masse-%, 4,5 C, 0,37 V, 0,2 Si, 0,21 Mn, 0,05 P, 0,05 S, 0,12 Ti aufweisen, ist jedoch äußerst arm an Vanadin, und ihre Weiterverarbeitung ist mit einem bedeutenden Verbrauch an Reagenzien verbunden.

Bekannt ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Vanadinschlacke durch Sauerstoffaufblasen in Rüttelpfannen von Roheisen, die, in Masse-%, 3,95 C, 1,10 V, 0,24 Si, 0,22 Ti, 0,22 Mn, 0,08 P, 0,087 S, 0,29 Cr, 0,04 Cu, 0,4 Ni aufweisen. Die erhaltene Vanadinschlacke enthält, in Masse-%:

50	Vanadinoxid	27,8
	Eisenoxid	22,4
	Calciumoxid	0,5
	Magnesiumoxid	0,3
	Siliciumoxid	17,3
	Aluminiumoxid	3,5
	Kohlenstoff	3,5
55	Beimengungen	Rest

(Journal of the Iron and Steel Inst., April, 1970, S. 340).

Auch diese Zusensetzung der Schlacke ist jedoch offensichtlich nicht ideal für die Gewinnung von Vanadinpentoxid; die Temperaturbedingungen bei seiner Herstellung (in einem Bereich von 1180 bis 1270°C) erlauben es nicht, ausreichend große (über 50 µm) Spinellidkörner in der Schlacke zu bekommen, die sich gut beim oxydierenden Rosten der Schlacke aufschließen.

Die Hauptkennziffer der Verfahren zum Frischen vanadinhaltiger Roheisen unter Entstehung von Vanadinschlacke ist der Grad der Ausbringung von Vanadin in die Schlacke, der sich aus der relativen Menge an Vanadin, das aus dem Roheisen in die Schlacke übergeführt ist, d.h. aus dem Grad der Verschlackung von Vanadin, und der relativen Menge an Vanadin zusammensetzt, das mit der Schlacke gewonnen wird, während

die letztere sich vom Metall abscheidet. Der Verschlackungsgrad von Vanadin, wie es die langjährige Praxis zeigt, wird vorwiegend durch die Temperatur von Metall am Ende der Vanadinausbringung bestimmt und beträgt 93,4 bis 93,5 %. Ein erster Wert des Verschlackungsgrades von Vanadin bezieht sich auf den Prozeß, der aus Südafrika bekannt wurde (s. Journal of the Iron and Steel Inst., April 1970, S. 340), bei dem die Endtemperatur vom Metall höchstens 1300°C (genauer 1270°C) ausmacht, und ein zweiter Wert betrifft das Frischen, das in Konvertern mit Sauerstoffblasen in der UdSSR realisiert wurde, wo die Metalltemperatur am Ende des Vanadinausbringung 1370°C erreicht (s. Smirnov L.A. "Metallurgicheskaya pererabotka titanomagnetovykh rud"; Sverdlovsk, Verlag des Instituts "UralNII-chermet", Band Nr.18, S. 58 - 76).

Eine weitere Steigerung der Roheisentemperatur beispielsweise auf 1400 - 1420°C, führt unter denselben Bedingungen der Prozeßführung zur Verminderung der Verschlackung von Vanadin, da die "restliche" Konzentration an Vanadin im Endmetall schon auf 0,06 bis 0,08 % (durchschnittlich auf 0,07 %) erhöht wird und der Verschlackungsgrad auf 85 % sinkt, das heißt 15 % im Roheisen enthaltenes Vanadin verlorengeht.

So entsteht das Problem der Erhöhung der Temperatur am Ende der Ausbringung von Vanadin, die ohne Abnahme der Verschlackung von Vanadin erreicht werden muß. Die Lösung dieses Problems ermöglichte es, die Möglichkeiten des Frischens von Roheisen zu verbessern und die Qualität der entstehenden Schlacke zu erhöhen. Die andere Ursache der Verluste an Vanadin bei der Herstellung von Vanadinschlacke entsteht bei der Abscheidung der Vanadinschlacke vom Metall am Ende des Windfrischens von Roheisen in einem Konverter. Diese Verluste hängen unter denselben übrigen Bedingungen von der Zusammensetzung ab und erreichen bestenfalls 5 % in der UdSSR und 8,6 % in Südafrika (Verweise auf die Quellen sind dieselben).

Somit betragen die Gesamtverluste bei dem in der UdSSR eingesetzten Schema, das die Herstellung von Vanadinschlacke in einem Konverter vorsieht, in der besten Variante 12,5 %, in Südafrika machen sie 16 % aus.

Zur Herabsetzung der Vanadinverluste bei der Abscheidung der Vanadinschlacke vom Metall wird vorgeschlagen, diese im Konverter von vorheriger Schmelzung für die nächste Schmelzung zurückzubehalten (Zeitschrift "Stal", Nr. 7, 1976, Moskau, Smirnov L.A. und andere "Povyshenie effektivnosti peredela vanadysoderzhashchikh chugunov", S. 597 - 601). Auch dieses Verfahren beseitigt jedoch nicht die Vanadinverluste bei Steigerung der Temperatur vom Metall an Ende der Ausbringung von Vanadin auf 1400°C und darüber.

Der Erfolg liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Vanadinschlacke bei der Oxydation vanadinhaltigen Roheisens zu entwickeln, bei dem es möglich ist, die Ausbringung von Vanadin aus Roheisen zu steigern und die Güte der Vanadinschlacke zu erhöhen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß eine Vanadinschlacke erzeugt wird, die mineralogische Bestandteile wie Spinellid, Glas, Pyroxene und Olivine enthält, die Vanadin-, Silicium-, Mangan-, Titan-, Eisen-, Chrom- und Calciumoxide sowie Granalien metallischen Eisens mit in diesem aufgelöstem Kohlenstoff aufweisen, und die, erfindungsgemäß, dadurch gekennzeichnet ist, daß als Vanadinoheisen Roheisen der folgenden Zusammensetzung, in Masse-%, verwendet wird:

Vanadin	0,35 - 0,90	Chrom	0,03 - 0,42
Kohlenstoff	3,80 - 4,80	Phosphor	0,02 - 0,10
Silicium	0,05 - 0,35	Kupfer	0,04 - 0,32
Mangan	0,12 - 0,35	Nickel	0,04 - 0,32
Titan	0,07 - 0,38	Kobalt	0,001 - 0,12
		Eisen	Rest

und das Verblasen von Roheisen mit einem Oxidationsmittel bei einer Durchsatzmenge von 1,5 bis 3,0 m³/t min, umgerechnet auf Sauerstoff, bei einer Temperatur von 1180 bis 1300°C am Anfang des Verblasens und bei 1400 - 1650°C am Ende des Verblasens und bei einer spezifischen Fläche des Badspiegels von 0,13 - 0,30 m²/t durchgeführt wird,

wobei die hergestellte Vanadinschlacke folgende chemische Zusammensetzung, in Masse-%, aufweist:

Vanadinoxid	16 - 30
Siliciumoxid	10 - 24
Manganoxid	6 - 14
Chromoxid	1 - 12
Titanoxid	6 - 14
Calciumoxid	0,3 - 30
Metalleisen	2 - 20
gegebenenfalls Alkalimetallocioxid	1,5 - 9,0
gegebenenfalls Kohlenstoff	0,1 - 2,0
Eisenoxid	Rest

und die folgende mineralogische Zusammensetzung, in Masse-%, hat:

Spinellid	40 - 70
Glas	2 - 10
Pyroxene und Olivine	Rest

wobei die Körner von Spinellid eine regelmäßige geometrische Form und eine Größe von 25 bis 80 µm aufweisen.

Nach einer besonderen Ausführungsform hat die hergestellte Vanadinschlacke folgende chemische Zusammensetzung in Masse-%:

5	Vanadinoxid	18 - 30
	Siliciumoxid	11 - 23
	Manganoxid	6 - 12
	Chromoxid	6 - 12
10	Titanoxid	6 - 12
	Calciumoxid	0,5 - 5,0
	Alkalimetallaloxid	1,5 - 9,0
	Kohlenstoff	0,1 - 2,0
15	Metalleisen	2,0 - 8,0
	Eisenoxid	Rest

Nach einer weiteren besonderen Ausführungsform wird auf das Roheisen vor dessen Verblasen mit Oxidationsmittel ein schlackenbildendes Gemisch der folgenden Zusammensetzung, in Masse-%, aufgegeben:

20	schwere vanadinhaltige Kohlenwasserstoffe	0,5 - 6,0
	Magnetfraktion der Vanadinschlacke	5,0 - 20,0
	Walzzunder	Rest

Es ist weiterhin bevorzugt, in das Roheisen vor dessen Verblasen bezogen auf die Roheisenmasse Stahlschrott in einer Menge von 1 bis 4 % und nach 15 bis 25 der Zeit des Verblasens Zunder in einer Menge von 4,5 bis 6,0 % einzuführen.

Schließlich ist es auch bevorzugt, daß die Basizität der Vanadinschlacke beim Verblasen in einem Bereich von 1,0 bis 1,4 durch Einführung von 60 bis 70 % calciumhaltigen Zusätzen aufrechterhalten wird.

Die erfindungsgemäße Lösung weist folgende Vorteile im Vergleich zu den bekannten auf:

- 30 - eine höhere chemische Beständigkeit gegen die Erhöhung der Temperatur der Ausbringung von Vanadin, die das Erzielen eines hohen Grades der Verschlackung von Vanadin bei $t \geq 1400^{\circ}\text{C}$ ermöglicht;
- optimale Heterogenität der Schlackenschmelze, die Verluste an Vanadin bei der Abscheidung der Schlacke von dem Metall von höchstens 5 % ermöglicht;
- 35 - sie ermöglicht Vanadinverluste bei der Vorbereitung der Schlacke für das Rösten (Zerkleinerung, Separation) von höchstens 5 %;
- ein hoher Grad der Ausbringung von Vanadin aus der Schlacke nach dessen oxidierendem Rösten unter Zusatz bei Wasser- und (oder) Säureextrahierung von "Abbrand" im Herstellungsprozeß von Vanadinpentoxid;
- eine effektive Legierung von Metall - Gußeisen, Stahl, Legierungen - durch Vanadin.

40 Ein Vorteil der bevorzugten Mischung der Vanadinschlacke nach Anspruch 2 besteht darin, daß eine Vereinigung der Oxide von Alkalimetallen und des Kohlenstoffs zur Verbesserung der Mikrostruktur von Schlacke führt. Dabei vergrößert sich die durchschnittliche Größe des Spinellidkorns, das die hauptsächliche vanadinhaltige Phase der Vanadinschlacke ist. Ein anderer Effekt der gemeinsamen Wirkung dieser Komponenten ist der Erhalt einer porigen Mikrostruktur von Spinellid. Der letztere Umstand ist sehr wesentlich, da dabei infolge der Vergrößerung der Reaktionsfläche die Zerstörung eines Spinellidkorns bei den Oxidations-Reduktions-Reaktionen erleichtert wird und die Entstehung einer neuen Phase nicht nur an der Peripherie eines Spinellidkorns, sondern auch im Porenraum erfolgt, was letzten Endes die Intensivierung und die Zunahme der Vollständigkeit der Ausbringung von Vandin zu einem Fertigprodukt bedingt.

45 Zur Erhöhung der Qualität der erhaltenen Schlacke, zur Verminderung des Verbrauchs an flüssigem Roheisen sowie zur Steigerung der Ausbringung von Vanadin in die Schlacke und der Ausbeute an Metall am Ende des Herstellungsprozesses ist es empfehlenswert, wie in Anspruch 3 erläutert vorzugehen.

50 Dieses Verfahren gestattet es, in die Schlacke zusätzlich Vanadin einzuführen.

Außerdem ist es zweckmäßig, zur weiteren Verminderung des Verbrauchs an flüssigem Roheisen, zur Erhöhung der Konzentration von Vanadinoxid in der Schlacke und zur Verbesserung von deren Mikrostruktur wie in Anspruch 4 beschrieben zu arbeiten.

55 Zur Beibehaltung einer Basizität der Vanadinschlacke von 1,0 bis 1,4, die vorwiegend für das Legieren mit Vanadin (direkt von der Schlacke aus) von Gußeisen, Stählen und Legierungen verwendet wird, werden vor dem Roheisenverblasen 60 bis 70 % calciumhaltige Flüßmittel eingeführt.

60 Zur Verminderung des Gehaltes an Eisenoxiden in der Vanadinschlacke nach dem Verblasen von Roheisen mit Sauerstoff wird das Zwischenprodukt bzw. der Stahl mit einem inertem Gas durchgeblasen.

Vanadinschlacke der obengenannten Zusammensetzung wird aus Vanadinroheisen durch dessen Oxidation mit gasförmigen Oxidationsmitteln hergestellt. Es wurde festgestellt, daß die genannte Zusammensetzung der Schlacke durch die chemische Zusammensetzung von Roheisen bestimmt wird, das, erfindungsgemäß, wie oben erwähnt, folgende Zusammensetzung, in Masse-%, aufweist:

65

	Vanadin	0,35 - 0,90	Chrom	0,03 - 0,42
	Kohlenstoff	3,80 - 4,80	Phosphor	0,02 - 0,10
	Silicium	0,05 - 0,35	Kupfer	0,04 - 0,32
5	Mangan	0,12 - 0,35	Nickel	0,04 - 0,32
	Titan	0,07 - 0,38	Kobalt	0,001 - 0,12
			Eisen	Rest

Roheisen solcher Zusammensetzung wird in konventionellen Hochöfen erschmolzen, die meistenteils einen geringen Nutzraum (unter 1000 m³) haben, unter Bezugnahme auf jeweils bekannte Besonderheiten des Durchschmelzens von Titanomagnetiten, die durch Bildung von Titanoxicarbonitriden im Ofenherd hervorgerufen werden.

10 Eine Veränderung der Menge der Bestandteile von Roheisen, die die genannten Grenzen auch nur für einen davon überschreitet, führt zu unerwünschten Folgen.

15 Eine Verringerung der Konzentration von Vanadin im Roheisen unter 0,35 % mindert selbst bei den unteren Grenzen der übrigen Komponenten die Konzentration von Vanadinoxid in der Schlacke unter 16 %, was deren Weiterverarbeitung zu Vanadinpentoxid erschwert. Eine Vergrößerung der Konzentration von Vanadin im Roheisen auf über 0,90 % ist jedoch unerwünscht, weil bei dieser Konzentration von Vanadin die entstehende Vanadinschlacke über 30 % Vanadinoxid enthält und dabei sowohl die Vollständigkeit der Verschlackung von Vanadin als auch die Vollständigkeit der Abscheidung der Vanadinschlacke vom Metall (infohl von Verdickung) sich vermindern, was zur Erhöhung der Vanadinverluste führt.

20 Die Rolle von in Roheisen aufgelöstem Silicium und Mangan in der vorgeschlagenen Menge besteht darin, daß sie bei der Oxidation samt den Eisenoxiden eine dünnflüssige Silikatkomponeute bilden, die für die Bildung und das Wachsen der spinellhaltigen Phase notwendig ist. Dabei ist eine Konzentration von Silicium in Roheisen über 0,35 deshalb unerwünscht, weil bei der Konzentration von Silicium in Roheisen von über 0,35 die Konzentration von Vanadinoxiden unter das erforderliche Niveau von 16 sinkt.

25 Ähnliche Ursachen beschränken auch den zulässigen Bereich der Konzentrationen von Mangan in Roheisen.

Im Roheisen enthaltenes Chrom und Titan gehen vollständig im genannten Bereich der Konzentrationen in das komplexe Spinellid über, indem sie es chemisch beständiger und hochschmelzender machen. Die Erhöhung der chemischen Beständigkeit komplexen Spinellids trägt, ihrerseits, zu vollständigerer Oxidation von Vanadin in Schlacke und zur Verminderung der Verluste bei der Abscheidung der Schlacke vom Metall bei, was die Ausbringung von Vanadin erhöht.

30 Die Wirkung von in Roheisen aufgelöstem Kupfer, Nickel und Kobalt, die die Aktivität von Kohlenstoff steigern, besteht darin, daß sie die Erhöhung des Anteils von Sauerstoff bewirken, der für die Oxidation von Eisen und anderer schlackenbildender Komponenten, darunter auch von Vanadin, verbraucht wird, und somit indirekt auch zur Erhöhung der Intensität und Vollständigkeit der Oxidation von Vanadin sowie dessen Ausbringung aus Roheisen in die Schlacke beitragen.

35 Das Vanadinroheisen der obengenannten Zusammensetzung wird erfindungsgemäß in einen Konverter eingesossen und mit einem gasförmigen Oxidationsmittel durchblasen (oxidiert), z. B. mit Sauerstoff bei einer Durchsatzmenge von 1,5 bis 3,0 m³/t · min, bei einer Temperatur von Roheisen am Anfang des Verblasens von 1180 bis 1300°C und am Ende des Verblasens von 1400 bis 1650°C, und bei einer spezifischen Fläche des Badspiegels von 0,13 bis 0,30 m²/t.

40 Diese Parametergrößen des Verfahrens gewährleisten ein vollständiges und intensives Einröhren eisenhaltiger Zusätze (Kühlstoffe) und/oder Flußmittelzusätze ins Bad zwecks Intensivierung der Vanadinoxidation und Erhalt einer Vanadinschlacke der erforderlichen chemischen, mineralogischen und granulometrischen Zusammensetzungen, die eine notwendige Sorptionsfähigkeit in Bezug auf Vanadinoxide bewirken: eine Beseitigung von "Totzonen" in den unteren und wandnahen Metallschichten; das normale "Einkochen" von Schlacke, das die Verminderung der Konzentration in dieser von Metalleinschlüssen und freien Eisenoxiden sowie die Vergrößerung des Maßes des Spindellidkernes unter Bildung optimaler Silikathaut an dessen Umfang verursacht. Diese Vorteile erhöhen bedeutend die Wirksamkeit der Weiterverarbeitung der Schlacke zu Vanadinpentoxid. Es sei betont, daß die erfindungsgemäße Parameterhöhe es ermöglicht, einen Gehaltunterschied an Vanadin zu vermeiden, der von der Badtiefe abhängig ist, was auch zum Übergehen von Vanadin in die Schlacke beiträgt.

45 Dabei ist zu betonen, daß die Hauptrolle bei der Sicherung der genannten Effekte die Verbindung der spezifischen Fläche des Badspiegels mit der Intensität der Oxidationsmittelzufuhr spielt. Das Überschreiten auch nur von einem der Parameter bezüglich der genannten Grenzen führt zu unerwünschten Folgeerscheinungen. So bewirkt Beispiel die Verminderung der spezifischen Fläche des Badspiegels auf unter 0,13 m²/t eine beträchtliche Senkung des Grades der Verschlackung von Vanadin, besonders bei t > 1330°C, und der Qualität der entstehenden Schlacke (Vergrößerung von Metalleinschlüssen und freien Eisenoxiden, Verminderung der Korngröße von Spindellid). Eine Vergrößerung derselben auf über 0,30 m²/t aber wirkt sich auch negativ auf die betreffenden Kennziffern aus und führt zu lokalen Abweichungen von dem erforderlichen Gehalt sowohl der Schlacke wie auch des Metalls.

50 Die Anfangstemperatur von Roheisen ist ebenfalls von großer Bedeutung für die Erreichung der gestellten Aufgabe. Eine Senkung der Temperatur auf unter 1180°C ruft eine unerwünschte beträchtliche Verschlechterung der Güte der Schlacke (Vergrößerung von metallenen Einschlüssen und Eisenoxiden, Verminderung des Maßes des Spindellidkernes) hervor. Eine Temperatursteigerung auf über 1300°C führt zu einer bedeutenden Intensitätszunahme des Ausbrennens von Kohlenstoff unmittelbar am Anfang des Verblasens, was die Oxidation von Vanadin verlangsamt und dessen Verschlackungsgrad herabsetzt.

Wichtig ist, daß das erfindungsgemäße Verfahren einen äußerst hohen Verschlackungsgrad von Vanadin (über 90 %) bei Temperaturen (1400 - 1650°C), die bedeutend höher als bei den bekannten Verfahren sind, sichert, in denen die Temperatur bei einem solchen Verschlackungsgrad von Vanadin in der Regel 1350°C nicht übersteigt. Dabei erfolgt die Verminderung des Verschlackungsgrades von Vanadin auf unter 90 % nur bei t > 1480°C, aber dieser stabilisiert sich auf dem Niveau 85 - 90 % bei t = 1480 - 1600°C, indem er im weiteren von neuem auf dieselben Werte (90 % und darüber) bei t > 1600°C ansteigt, wo die "restliche" Konzentration von Vanadin im Metall bei C < 0,25 % bis auf 0,01 % sinken kann.

Der Temperaturanstieg des Metalls am Ende der Ausbringung von Vanadin ermöglicht es im Vergleich zu den bekannten Verfahren, nicht nur die Zusammensetzung der entstehenden Schlacke zu verbessern und die Ausbringung von Vanadin bei höheren Endtemperaturen der Vanadinausbringung zu steigern, sondern auch wesentlich (auf 25 bis 30 t/min) die Durchsatzleistung bei der Stahlerzeugung zu erhöhen.

Höchst zweckmäßig ist bei der Durchführung des Verfahrens die Verwendung eines schlackenbildenden Gemisches, das die Abfälle von vanadinhaltigen Erdölsorten die Masut, Magnetfraktion von Vanadinschlacke und Walzzunder enthält und die Zusammensetzung wie oben erwähnt aufweist.

Das Wesen dieses Zusetzens besteht nicht nur in der offensichtlichen Vergrößerung der Vanadinmenge in der Schlacke infolge des Überganges aus Kohlenwasserstoffen und der Magnetfraktion der Vanadinschlacke - des Nebenproduktes deren Vorbereitung oxidierenden Rösten bei Erzeugung von Vanadinpentoxid, sondern auch darin, daß schwere Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Masut, das in das Erfindungsgemäße Gemisch eingeführt ist, Teilchen gut schüttbarer Materialien - von Zunder und Magnetfraktion der Vanadinschlacke - bindet, indem es zum Erhalt einer homogenen Masse beiträgt, deren Teilchen aneinander anhaften, was ihre Austragung beim Verblasen praktisch beseitigt und den effektiven Einsatz gewährleistet. Außerdem entwickeln die im Gemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe, indem sie mit Gebäsesauerstoff sich umsetzen, eine zusätzliche Wärmemenge, indem sie die Metalltemperatur erhöhen und das Durchschmelzen sowie die Wechselwirkung des geschmolzenen Gemisches mit dem Metall beschleunigen. Dabei wird es möglich, den Verbrauch an Eisenerzstoffen, zum Beispiel an Zunder, zu vergrößern und den Grad des Überganges von Vanadin aus Roheisen in handelsübliche Schlacke zu erhöhen.

Zur Erhöhung dieser Kennziffern trägt auch die ins Gemisch eingeführte Magnetfraktion der Vanadinschlacke bei, die bei der Vorbereitung (mechanisches Zerkleinern, Mahlen und Magnetscheidung) der Vanadinschlacke zum oxidierenden Rosten bei Erzeugung von Pentoxid entsteht. Sie stellt metallische Granalien von 0,1 bis 20 mm Größe dar, auf deren Oberfläche sich schwer trennbare "festgebrannte" Teilchen von Vanadinschlacke befinden. Abhängig von der Größe des Granulats beträgt der Verschlackungsgrad der Granalien 20 bis 50 %. Die homogene chemische Zusammensetzung der Magnetfraktion der Vanadinschlacke ist, in Masse-%, wie folgt: 50 bis 80 Femetal; 2 bis 6 V₂O₅; 1 bis 3 MnO; 2 bis 8 SiO₂; 1 bis 3 TiO₂; 5 bis 20 Fe (in Oxiden); 0,03 bis 0,05 P; 0,02 bis 0,03 S; 0,1 bis 2,0 C.

Die Verwendung der genannten Magnetfraktion schafft auch folgende Vorteile. Infolge einer größeren Dichte (als beim Zunder) trägt sie zu intensiverem Einröhren schlackenbildenden Gemisches ins Metall bei dessen Verblasen bei.

Das Überschreiten der Grenzen des Gehaltes vom Gemisch an Hauptbestandteilen führt zu unerwünschten Folgen. Beim Gehalt an Kohlenwasserstoffen unter 0,5 % zeigt sich ein geringer "Benetzungseffekt" und bei der Konzentration derselben über 6 % erfolgt eine merkliche Überhitzung der Schlacke, was sich negativ zum Beispiel auf die Standfestigkeit der Auskleidung der Konverter auswirkt.

Die Menge an Magnetfraktion in Vanadinschlacke im Gemisch wird durch die Zeit der Auflösung derselben begrenzt. Bei einem Gehalt von über 20 % bleibt sie in der entstehenden Schlacke zurück, wodurch sich ihre Qualität verschlechtert. Bei einem Gehalt von unter 5 % ist ihre Anwesenheit im Gemisch fast unzweckmäßig.

Zu einer weiteren Erhöhung der Schlackenqualität, insbesondere zur Abnahme ihrer Makro- und Mikroinhomogenität sowie zur Erhöhung der Konzentration von Vanadinoxiden und Herabsetzung des Verbrauchs an flüssigem Roheisen, wird vorgeschlagen, zusammen mit dem Eisenerzstoff, beispielsweise Zunder, einen Stahlschrott in einer Menge von 1 bis 4 % zuzugeben, der vor dem Eingießen des Roheisens zugesetzt wird. Dabei wird vor der nächsten Zunderzugabe, die nach Ablauf von 15 - 25 % der Zeit des Verblasens erfolgt eine saure dünne Schlacke gemacht, die den zugesetzten Zunder gut verschlackt und dessen Entzug verhindert sowie den Mechanismus der Auflösung von Zunder ändert, die vorwiegend durch dessen vorherige Lösung in Silikatvanadinschlacke erfolgt, was insgesamt zur Verminderung der Intensität des Metallversprühens und Gerauschen von Metalltropfen in die Schlacke führt und die Menge von Metalleinschlüssen vermindert.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens mindert sich aber wesentlich die Makro- und Mikroinhomogenität der Schlacke, was äußerst wichtig für deren weitere Anwendung für die Erzeugung von Vanadinpentoxid ist.

Variante I

In einen Konverter wird Vanadinoheisen der folgenden Zusammensetzung, in Masse-%, eingegossen: 4,2 - 4,4 C; 0,10 - 0,20 Si; 0,40 - 0,60 V; 0,10 - 0,20 Ti; 0,10 - 0,20 Mn; 0,05 - 0,15 Cr; 0,03 - 0,06 P; 0,02 - 0,043 S; 0,08 - 0,12 Cu; 0,08 - 0,12 Ni; 0,001 - 0,12 Co. Die Menge des eingegossenen Roheisens soll dabei das Erhalten einer spezifischen Fläche des Badspiegels in einem Bereich von 0,15 bis 0,25 m²/t gewährleisten.

Die Temperatur des Roheisens nach dem Eingießen in den Konverter beträgt 1270 bis 1280°C. Für das Schlackenmachen wird ein schlackenbildendes Gemisch, enthaltend, in Masse-%:

	schwere vanadinhaltige Kohlenwasserstoffe	3,0 - 5,0
5	Magnetfraktion der Vanadinschlacke	15 - 20
	Walzzunder	Rest

in einer Menge von 40 bis 90 kg/t flüssiges Roheisen verwendet. Nach dem Aufgeben des Gemisches auf die Roheisenoberfläche beginnt man mit dem Sauerstoffblasen, wobei Sauerstoff mit einer Durchsatzmenge von 1,8 bis 2,2 m³/t · min zugeführt wird. Nach 7 bis 10 Minuten langem Blasen mit Sauerstoff, der von oben durch eine wassergekühlte Winddüse zugeführt wird, wird das Verblasen eingestellt, und das Metall enthält bei einer Temperatur von 1420 bis 1420°C, in Masse-%: 2,4 - 2,8 C; Si - Spuren; Ti - Spuren; 0,02 - 0,04 V; 0,03 - 0,06 P; 0,02 - 0,04 S; 0,08 - 0,12 Cu; 0,04 - 0,12 Ni; 0,001 - 0,11 Co.

Das erhaltene Metall - Zwischenprodukt - wird in eine Pfanne durch die Ablaßöffnung abgegossen, und die Vanadinschlacke wird im Konverter zurückgelassen.

Dann wiederholt sich der Zyklus, und nach Beendigung des Sauerstoffaufblasens werden das Metall mit der Schlacke mit Argon oder anderem Inertgas von oben oder von unten während 1,0 - 2,0 Minuten durchgeblasen. Das Metall enthält nach Beendigung dieses Schmelzens, in Masse-%: 2,0 - 2,4 C; 0,030 - 0,04 V; 0,02 - 0,06 P; 0,02 - 0,035 S und besitzt eine Temperatur von 1420 bis 1450°C.

Die nach dem Abgießen des Metalls entstehende Vanadinschlacke, die von zwei Schmelzungen gespeichert ist, enthält, in Masse-%:

	Vanadinoxid	22 - 26
25	Siliziumoxid	14 - 18
	Manganoxid	8 - 10
	Chromoxid	1 - 3
	Titanoxid	6 - 10
	Eisengranulat	6 - 10
30	Calciumoxid	0,3 - 3,0
	Eisenoxid	Rest

und weist dabei die folgende mineralogische Zusammensetzung, in Masse-%, auf:

	Spinellid	55 - 65
35	Glas	5 - 7
	Pyroxene und Olivine	Rest

Die Körner vom Vanadinspinellid kristallisieren in Form regelmäßiger geometrischer Körper, ihre Größe beträgt 30 bis 60 µm.

40

Variante II

In demselben Konverter wird Roheisen derselben Zusammensetzung wie in der Variante I beschrieben mit Sauerstoff verblasen. Die Ausgangsparameter waren die gleichen, mit Ausnahme dessen, daß vor dem Eingießen von Roheisen in den Konverter Stahlschrott in einer Menge von 40 bis 50 kg/t Roheisen und nach 20 % (4 - 5 min) der Zeit des Verblasens Zunder, in einer Menge von 50 bis 60 kg/t eingesetzt wurde. Nach 20 - 25 min des Sauerstoffblasens, bei den der Sauerstoff mit einer Durchsatzmenge von 2,2 - 2,8 m³/t · min von oben durch eine Winddüse zugeführt wird, wird das Verblasen eingestellt, und das Metall, das eine Temperatur von 1600 bis 1650°C aufweist, enthält, in Masse-%: 0,05 - 0,25 C; 0,01 - 0,03 V; 0,03 - 0,06 P; 0,02 - 0,03 S.

Das erzeugte Metall wird nach dem Abgießen mit schlackenbildenden Gemischen behandelt und vergossen oder zur Stahlerzeugung in einem SM-Ofen anstatt des Roheisens verwendet.

Die nach dieser Variante hergestellte Schlacke enthält, in Masse-%:

	Vanadinoxid	24 - 28
55	Siliziumoxid	14 - 18
	Manganoxid	8 - 12
	Titanoxid	6 - 9
	Magnesiumoxid	3 - 6
60	Eisengranalien	2 - 5
	Ca, Cr-oxide	4 - 8
	Eisenoxid	Rest

und weist dabei die folgende mineralogische Zusammensetzung auf, in Masse-%:

65

Spinellid	65 - 70
Glas	2 - 4
Pyroxene und Olivine	Rest

5 wobei die Körner von Vanadinspinellid, die eine regelmäßige geometrische Form aufweisen, eine Größe von 40 bis 80 µm haben.

Vanadinschlacken die nach den Genannten Varianten hergestellt werden, werden mit Erfolg zu Vanadinpentoxid weiterverarbeitet, wobei sie hohe Kennziffern für die Ausbringung von Vanadin zu Fertigprodukten sichern, während die bekannten Vanadinschlacken bedeutend schwieriger zu verarbeiten sind.

10 Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung werden nachstehend konkrete Beispiele angeführt, die die Herstellung von Vanadinschlacke verschiedener Zusammensetzungen illustrieren.

Beispiel 1

15 In einen Konverter wurden 84 t Roheisen eingegossen, das, in Masse-%, enthält: 3,8 C; 0,35 Si; 0,35 V; 0,07 Ti; 0,12 Mn; 0,03 Cr; 0,02 P; 0,04 Ni; 0,001 Co. Die Roheisentemperatur betrug nach dem Eingießen in den Konverter 1300°C.

Dann wurde in den Konverter in einer Menge von 40 kg/t schlackenbildendes Gemisch (Kühlmittel) eingebracht, das, in Masse-%, aufweist: schwere Kohlenwasserstoffe - 6 (2,4 kg/t), Magnetfraktion der Vanadinschlacke - 20(8 kg/t) Zunder - 74 (29,6 kg/t).

Die Durchsatzmenge des von oben aufzublasenden Sauerstoffs betrug 3 m³/t · min, und die spezifische Fläche des Spiegels flüssigen Metalls machte 0,3 m³/t aus.

Nach Beendigung des Verblasens war die Metalltemperatur gleich 1460°C, und der Gehalt desselben an den Bestandteilen betrug, in Masse-%: 2,6 C; Si - Spuren; 0,012 V; Ti - Spuren; 0,01 Mn; Cr - Spuren; 0,02 P; 0,04 Cu; 0,04 Ni; 0,001 Co.

Das erzeugte Metall wurde in eine Pfanne abgegossen, und die Schlacke wurde völlig im Konverter zurückgelassen. Danach wurde in den Konverter Roheisen derselben Zusammensetzung und in derselben Menge eingegossen. Der Verbrauch an Kühlmittel und Sauerstoff blieb derselbe.

Nach der Beendigung des Verblasens enthielt das Metall, in Masse-%: 2,5 C; 0,018 V; Si - Spuren; Ti - Spuren; 0,01 Mn; Cr - Spuren; 0,02 P; 0,0 % Cu; 0,04 Ni; 0,001 Co und hatte eine Temperatur von 1450°C.

Die gebildete Schlacke, die von zwei Schmelzungen gespeichert worden war, enthielt, in Masse-%: Vanadinoxid - 16; Siliciumoxid - 24; Manganoxid - 6; Chromoxid - 1; Titanoxid - 6; Calciumoxid - 0,3; Granalien von metallischem Eisen - 8; Eisenoxid - Rest.

Deren mineralogische Zusammensetzung war wie folgt, in Masse-%: Spinellid - 40; Glas - 2; Pyroxene und Olivine - 58. Die Korngröße des Vanadinspinellids betrug vorwiegend 25 bis 35 µm, wobei die Körner eine regelmäßige geometrische Form hatten.

Der Verschlackungsgrad von Vanadin betrug 95 %.

Der Abscheidungsgrad der Vanadinschlacke vom Metall betrug 95 %. Die Ausbringung von Vanadin aus dem Roheisen in die Schlacke beträgt 90,2 %.

40

Beispiel 2

45 In einen Konverter wurden 200 t Vanadinroheisen eingegossen, das enthält, in Masse-%: 4,2 C; 0,21 Si; 0,46 V; 0,18 Ti; 0,22 Mn; 0,08 Cr; 0,06 P; 0,14 Cu; 0,16 Ni; 0,06 Co. Die Temperatur des Roheisens betrug 1280°C.

Dann wurde in den Konverter schlackenbildendes Gemisch in einer Menge von 50 kg/t, enthaltend, in Masse-%, schwere Kohlenwasserstoffe - 0,5 (0,25 kg/t), Magnetfraktion der Vanadinschlacke - 5,0 (2,5 kt), Walzzunder - 94,5 (47,25 kg/t), eingesetzt.

50 Die Durchsatzmenge des von oben zugeführten Sauerstoffes beträgt 2 m³/t · min, und die spezifische Fläche des Spiegels flüssigen Metalls ist gleich 0,13 m³/t.

Nach der Beendigung des Verblasens beträgt die Metalltemperatur 1400°C und der Gehalt an Vanadin und Kohlenstoff - 0,028 bzw. 2,8 %.

55 Das hergestellte Metall wurde in eine Pfanne abgegossen und die Schlacke für das nächste Schmelzen ganz im Konverter zurückgelassen.

Bei einer anderen Schmelzung, die mit denselben Ausgangs-Parametern durchgeführt wurde, wurde Metall mit einer Temperatur von 1410°C und einem Gehalt an Vanadin und Kohlenstoff von 0,026 bzw. 2,7 % erhalten.

Die erzeugte Schlacke, gespeichert von zwei Schmelzungen, enthält, in Masse-%: Vanadinoxid - 20,4; Siliciumoxid - 14,2; Manganoxid - 10,4; Cromoxid - 2,4; Titanoxid - 8,6; Calciumoxid - 1,5; Granalien von metallischem Eisen 10,2; Eisenoxid - Rest.

60 Ihre mineralogische Zusammensetzung ist wie folgt, in Masse-%: Spinellid - 55; Glas - 5; Olivine und Pyroxene - 40. Die Korngröße von Vanadinspinellid - 30 bis 40 µm. Die Körner sind gut kristallisiert und haben eine regelmäßige geometrische Form.

Der Verschlackungsgrad von Vanadin beträgt 94,3 %.

65 Der Abscheidungsgrad der Vanadinschlacke von dem Metall beträgt 93 %. Somit beträgt die Ausbringung von Vanadin aus dem Roheisen in die Schlacke 87,5 %.

Beispiel 3

In einen Konverter wurden 22 t Vanadinroheisen eingegossen, das enthält, in Masse-%: 4,8 C; 0,90 V; 0,05 Si; 0,15 Mn; 0,18 Ti; 0,42 Cr; 0,10 P; 0,32 Cu; 0,32 Ni; 0,12 Co die Temperatur des Roheisens nach dem Eingießen in den Konverter betrug 1180°C. Vor dem Eingießen von Roheisen wurde in den Konverter vanadinhaltiges Agglomerat in einer Menge von 106 kg/t eingesetzt. Die spezifische Fläche des Badspiegels betrug 0,24 m²/t. Die Durchsatzmenge des durch Düsen "Rohr in Rohr" von unten zugeführten Sauerstoffes betrug 2,5 m³/t · min. Der Verbrauch an Naturgas für den Düsenschutz betrug 10 % des Sauerstoffverbrauches im Laufe des ganzen Verblasens. Nach Beendigung des Verblasens betragen die Metalltemperatur 1420°C und der Gehalt des Metalls an Vanadin und Kohlenstoff, in Masse-%, 0,05 bzw. 2,8.

Das erhaltene Metall wurde abgegossen, und die Schlacke wurde teilweise im Konverter für das nächste Schmelzen zurückgelassen.

Bei anderem Schmelzen, das der denselben Ausgangsparametern geführt worden war, wurde Metall mit einer Temperatur von 1430°C und demselben Gehalt an Vanadin und Kohlenstoff erhalten.

Die gebildete Schlacke, gespeichert von den beiden Schmelzungen (von der einen nur teilweise), enthielt, in Masse-%: Vanadinoxid - 30; Siliciumoxid - 10; Manganoxid - 0,4; Titanoxid - 7,4; Chromoxid - 12; Calciumoxid - 2,1; Granalien von Metalleisen - 6,2; Alkalimetallocid - 9,0; Kohlenstoff - 0,1; Eisenoxid - Rest.

Sie hatte die folgende mineralogische Zusammensetzung, in Masse-%: Spinellid - 70; Glas - 10; Pyroxene und Olivine - 20. Die Körner von Vanadinspinellid hatten vorwiegend eine Größe von 30 bis 50 µm und eine regelmäßige geometrische Form.

Der Verschlackungsgrad von Vanadin betrug 95 %. Der Grad der Abscheidung der Schlacke von Metall machte 97 % aus. Die Ausbringung aus dem Roheisen in die Schlacke betrug also 92 %.

Beispiel 4

In einen Konverter wurden 22 t Vanadineisen eingegossen, das die folgende Zusammensetzung, in Masse-%, hatte: 4,4 C; 0,52 V; 0,08 Si; 0,27 Mn; 0,32 Ti; 0,42 Cr; 0,06 P; 0,07 Cu; 0,21 Ni; 0,06 Co, die Temperatur des Roheisens betrug 1240°C.

Vor dem Eingießen vom Roheisen wurde in den Konverter vanadinhaltiges Agglomerat in einer Menge von 92 kg/t eingesetzt. Die spezifische Fläche des Badspiegels war gleich 0,24 m²/t. Die Durchsatzmenge der von unten zugeführten Luft (umgerechnet auf Sauerstoff) betrug 3 m³/t · min.

Nach der Beendigung des Verblasens betrug die Temperatur vom Metall 1410°C, und dessen Gehalt an Vanadin und Kohlenstoff betrug, in Masse-%, 0,03 bzw. 2,6.

Das hergestellte Metall wurde abgegossen, und die Schlacke wurde völlig im Konverter für das nächste Schmelzen zurückgelassen.

Bei zwei nachfolgenden Schmelzungen, die unter Speicherung von Schlacke bei denselben Parametern durchgeführt wurden, liegt der Gehalt an Vanadin und Kohlenstoff im Metall auf einem Niveau von 0,03 bzw. 2,6 %.

Die Vanadinschlacke, gespeichert von drei Schmelzungen, enthielt, in Masse-%: Vanadinoxid - 16,6; Siliciumoxid - 12; Manganoxid - 10; Chromoxid - 12; Titanoxid - 14; Alkalimetallocide - 1,5; Calciumoxid - 0,8; Kohlenstoff - 2,0; Granalien von Metalleisen - 20; Eisenoxid - Rest.

Ihre mineralogische Zusammensetzung war die folgende, in Masse-%: Spinellid - 70; Glas - 8; Olivine und Pyroxene - 22. Die Körner von Spinellid wiesen eine Größe von 25 bis 45 µm und regelmäßige geometrische Form auf. Der Verschlackungsgrad von Vanadin betrug 93,4 %. Die Ausbringung von Vanadin in die Schlacke - 89,5 %.

Beispiel 5

In einen Konverter wurden 162 t Vanadinroheisen eingegossen, das enthält, in Masse-%: 0,52 V; 4,4 C; 0,14 Si; 0,18 Mn; 0,18 Ti; 0,03 Cr; 0,04 P; 0,12 Cu; 0,18 Ni; 0,005 Co. Die Temperatur des Roheisens im Konverter betrug 1280°C.

Auf die Oberfläche vom Roheisen wurde schlackenbildendes Gemisch der folgenden Zusammensetzung, in Masse-%, aufgegeben: schwere Kohlenwasserstoffe - 4,2; Magnetfraktion der Vanadinschlacke - 15; Zunder - Rest. Der Verbrauch an Gemisch betrug 62 kg/t. Die Durchsatzmenge von Sauerstoff, der auf die Oberfläche vom Metall von oben durch eine wassergekühlte Düse aufgeblasen wurde, betrug 1,5 m³/t. Die spezifische Fläche des Badspiegels machte 0,18 m²/t aus.

Nach der Beendigung des Verblasens hatte das Metall eine Temperatur von 1470°C, und der Gehalt Vanadin und Kohlenstoff im Metall machte nach Beendigung des Vanadinausbringens 0,03 bzw. 2,2 % aus.

Das Metall wurde abgegossen, und die Schlacke wurde völlig im Konverter zurückgelassen, danach wurde der Zyklus von neuem mit den selben Anfangsparametern wiederholt. Die Metalltemperatur betrug bei dem zweiten Schmelzen 1480°C unter demselben Gehalt an Vanadin. Der Kohlenstoffgehalt wurde auf 2,1 % herabgesetzt.

Die nach dem zweiten Schmelzen gesammelte schlacke enthielt, in Masse-%: Vanadinoxid - 25,6; Siliciumoxid - 14,1; Manganoxid - 8,4; Titanoxid - 8,5; Chromoxid - 1,4; Calciumoxid - 3,0; Alkalimetallocid - 2,1; Koh-

Ienstoff 0,5; Granalien von Metalleisen - 8,4; Eisenoxid - Rest.

Die mineralogische Zusammensetzung der hergestellten Schlacke ist wie folgt, in Masse-%: Spinellid - 60; Glas - 4; Pyroxene und Olivine - 36. Die Körner von Spinellid hatten eine Größe von 40 bis 60 μm . Sie bilden Kristalle in Form regelmäßiger geometrischer Körper.

5

Beispiel 6

In einen Konverter wurden 162 t Roheisen derselben Zusammensetzung wie im Beispiel 5 eingegossen. Die Temperatur des Roheisens betrug 1275°C. Vorher wurde in den Konverter 6,5 t (4 %) Stahlschrott eingeführt.

Die Durchsatzmenge des von oben aufgeblasenen Sauerstoffs betrug $2,5 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{min}$, und die spezifische Fläche des Badspiegels war gleich $0,18 \text{ m}^2/\text{t}$.

Nach 6 Minuten (25 % der Zeit des Verblasens) wurde auf die Oberfläche vom Metall 7,2 t (4,5 %) Zunder aufgegeben, und das Verblasen wurde mit derselben Intensität fortgesetzt.

Am Ende des Verblasens enthielt das Metall 0,12 % C und 0,01 % V bei einer Temperatur von 1650°C. Der Verschlackungsgrad belief sich bei dieser Variante auf 98 %. Die Schlacke enthielt, in Masse-%: Vanadinoxid - 28,4; Siliciumoxid - 18,1; Manganoxid - 8,2; Titanoxid - 10,8; Chromoxid - 2,3; Calciumoxid - 1,4; Granalien von Metalleisen - 3,2; Eisenoxid - Rest. Die mineralogische Zusammensetzung der Schlacke blieb dieselbe, das Korn von Spinellid mit äußerst regelmäßigen, deutlich ausgeprägten Flächen stieg auf 80 μm -Größe an. Nach dem teilweisen Zurücklassen von Schlacke und der wiederholten Operation mit denselben Parametern blieb der Gehalt der Schlacke bei der nachfolgenden Schmelzung praktisch gleich dem ersten.

Beispiel 7

In einen Konverter wurden 162 t Roheisen derselben Zusammensetzung wie in Beispielen 5 und 6 eingegossen. Die Roheisentemperatur betrug 1275°C. Vorher wurde in den Konverter ein Zusatz aus 1,6 t (1 %) Stahlschrott eingeführt.

Die Durchsatzmenge des von oben zugeführten Sauerstoffs betrug $2,5 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{min}$, und die spezifische Fläche des Badspiegels war gleich $0,20 \text{ m}^2/\text{t}$.

Nach 3 Minuten (15 % der Zeit des Verblasens) wurde 9,6 t Zunder (6 %) zugesetzt, und das Verblasen wurde fortgesetzt.

Nach Beendigung des Verblasens enthielt das Metall 0,62 % C und 0,04 % V bei einer Temperatur von 1580°C. Der Verschlackungsgrad von Vanadin betrug 92,4 %. Die Schlacke enthielt, in Masse-%: Vanadinoxid 27,8; Siliciumoxid 17,4; Manganoxid 8,0; Titanoxid 9,2; Chromoxid 3,1; Calciumoxid 1,6; Granalien von Metalleisen 3,6; Eisenoxid - Rest.

Die mineralogische Zusammensetzung der Schlacke blieb dieselbe, die Größe vom Spinellidkorn einer regelmäßigen Form betrug 60 - 80 μm .

Nach zwei Zyklen der Schlackenspeicherung veränderten sich die Kennziffern für die Qualität von Schlacke nicht.

40

Beispiel 8

In einen Konverter wurden 160 t Vanadinoheisen vorheriger Zusammensetzung und mit derselben Temperatur wie in Beispiel 7 eingegossen. Vorher wurden 20 t Stahlschrott und 1,4 t (60 % der Gesamtmenge für eine Schmelzung) Kalk, der für die Schmelzung verbraucht wird, eingesetzt. Das Verblasen wurde mit einer Durchsatzmenge von $3,0 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{min}$ und bei einer spezifischen Fläche des Badspiegels von $0,20 \text{ m}^2/\text{t}$ durchgeführt. Nach Beendigung des Verblasens bei $t = 1620^\circ\text{C}$ enthält das Metall 0,28 % C, 0,04 V und 0,026 % P. Die Schlacke enthält, in Masse-%: 20,2 Vanadinoxid; 18,1 Calciumoxid; 17,9 Siliciumoxid; Granalien von Metalleisen - 2,0; Ti, Cr, Fe-oxide - Rest. Die Basizität von Schlacke - 1,0. Der Verschlackungsgrad von Vanadin - 92,5 %. Schlacke wird teilweise für das nächste Schmelzen zurückgelassen.

Beispiel 9

Bei denselben Parametern wie in den Beispielen 7 und 8 beschrieben wird die Herstellung von Vanadinschlacke mit einer Basizität von 1,4 gesichert, indem man zusammen mit Schrott noch 1,6 t Kalk (70 % des Gesamtverbrauchs pro Schmelzung) zusetzt. Man erhält eine Schlacke, die, in Masse-%, enthält: 18,2 Vanadinoxid; 30 Calciumoxid; 15 Siliciumoxid; 10 Manganoxid; 2,1 Chromoxid; 9,6 Titanoxid; 2,0 Granalien von Metalleisen; Rest - Eisenoxid. Der Verschlackungsgrad von Vanadin beträgt am Ende des Vorganges und bei einer Temperatur von 1600°C - 92,5 %.

Beispiel 10

In einen Konverter wurden 20 t Roheisen der Zusammensetzung wie im Beispiel 7 mit Sauerstoff von oben bei einer

Durchsatzmenge von $1 \text{ m}^3/\text{t min}$ und von unten ($2 \text{ m}^3/\text{t min}$) durch Düsen "Rohr in Rohr" bei einer spezifischen Fläche des Badspiegels $0,3 \text{ m}^2/\text{t}$ verblasen. Vor dem Eingießen von Roheisen wurde in den Konverter Schrott (10 % der Roheisenmasse) und Kalkstein (65 % der Gesamtmenge für eine Schmelzung) eingesetzt.

Nach Beendigung des Verblasens betrug die Basizität der Schlacke 1,2 unter folgendem Verhältnis der Komponenten in der Schlacke, in Masse-%: 30 Calciumoxid; 25 Siliciumoxid; 17,4 Vanadinoxid; 18,4 Mn, Cr- und Ti-oxide; 2,0 Granalien von Eisen; Eisenoxid - Rest.

Das Metall weist eine Temperatur von 1620°C auf und enthält 0,44 % C, 0,04 % V, 0,028 % P.

Beispiel 11

In einen Konverter wurden 20 t Roheisen derselben Zusammensetzung und Temperatur wie im Beispiel 7 angeführt eingegossen. Das Verblasen erfolgte mit einer Durchsatzmenge von $3 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{min}$ bei spezifischer Fläche des Badspiegels von $0,3 \text{ m}^2/\text{t}$.

Beim Erreichen von 0,3 % C bei $t = 1600^\circ\text{C}$ im Metall wurde das Verblasen beendet und danach wurde das Metall mit Argonbodenwind mit einer Durchsatzmenge von $0,2 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{min}$ innerhalb von 2 min durchgeblasen. Der Vanadingehalt im Metall betrug nach Beendigung des Verblasens mit Sauerstoff 0,04 %, nach dem Verblasen des Metalls mit Argon bei C = 0,25 % stieg der Vanadingehalt im Metall auf 0,05 % an.

Die Vanadinschlacke betrug vor dem Verblasen mit Argon, in Masse-%: 24,8 Vanadinoxid; 14,2 Siliciumoxid; 3,6 Granalien von Eisen; 6,2 Calciumoxid; 24,2 Eisenoxid; den Rest bilden Mn, Cr, Ti-oxide.

Nach dem Verblasen mit Argon enthielt die Schlacke, in Masse-%: 26,8 Vanadinoxid; 14,1 Siliciumoxid; 3,8 Granalien von Eisen; 6,4 Calciumoxid; 18,6 Eisenoxid; Mn, Cr, Ti-oxide - Rest. Der Verschlackungsgrad von Vanadin betrug 89,5 %.

Die vorliegende Erfindung kann in der Schwarzmetallurgie bei der Verarbeitung von Titanomagnetiterzen auf metallurgischem Wege unter Ausbringen von Eisen und Vanadin verwendet werden.

Das bei diesem Schema der Verarbeitung von Titanomagnetiten erzeugte vanadinhaltige Hochofeneisen wird oxidierendem Verblasen in Konvertern unter Herstellung von Vanadinschlacke der erforderlichen chemischen, mineralogischen und granulometrischen Zusammensetzungen unterworfen. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es dabei, die Qualität der Vanadinschlacke zu verbessern, die nicht nur zur Herstellung von Vanadinpentoxid sondern auch als Legierungskomponente zum direkten Legieren von Gußeisen, Stahl und Legierungen mit Vanadin verwendbar ist.

Das Verfahren ist einfach in Apparaturgestaltung und kann mit Erfolg in bestehenden Konverterhallen eingesetzt werden, die vanadinhaltige Roheisen verarbeiten.

Dessen Anwendung sowie die Verwendung von Schlacken der vorgeschlagenen Zusammensetzungen bringen eine beträchtliche Ersparnis von Reaktionspartnern.

35

Patentansprüche

40 1. Verfahren zur Herstellung von Vanadinschlacke durch Eingießen von Vanadinoheisen in einen Konverter, Zusetzen von Flußmittelkomponenten, Verblasen des genannten Roheisens mit gasförmigem Oxidationsmittel unter Erzeugung von Stahl und Vanadinschlacke, dadurch gekennzeichnet, daß als Vanadinoheisen Roheisen der folgenden Zusammensetzung, in Masse-%, verwendet wird:

Vanadin	0,35 - 0,90	Chrom	0,03 - 0,42
Kohlenstoff	3,80 - 4,80	Phosphor	0,02 - 0,10
Silicium	0,05 - 0,35	Kupfer	0,04 - 0,32
Mangan	0,12 - 0,35	Nickel	0,04 - 0,32
Titan	0,07 - 0,38	Kobalt	0,001 - 0,12
		Eisen	Rest

50 und das Verblasen von Roheisen mit einem Oxidationsmittel bei einer Durchsatzmenge von $1,5$ bis $3,0 \text{ m}^3/\text{t min}$, umgerechnet auf Sauerstoff, bei einer Temperatur von 1180 bis 1300°C am Anfang des Verblasens und bei 1400 - 1650°C am Ende des Verblasens und bei einer spezifischen Fläche des Badspiegels von $0,13$ - $0,30 \text{ m}^2/\text{t}$ durchgeführt wird, wobei die hergestellte Vanadinschlacke folgende chemische Zusammensetzung, in Masse-%, aufweist:

Vanadinoxid	16 - 30
Siliciumoxid	10 - 24
Manganoxid	6 - 14
Chromoxid	1 - 12
Titanoxid	6 - 14
Calciumoxid	0,3 - 30
Metalleisen	2 - 20
gegebenenfalls Alkalimetallocid	1,5 - 9,0
gegebenenfalls Kohlenstoff	0,1 - 2,0
Eisenoxid	Rest

und die folgende mineralogische Zusammensetzung, in Masse-%, hat:

5	Spinellid	40 - 70
	Glas	2 - 10
	Pyroxene und Olivine	Rest

wobei die Körner von Spinellid eine regelmäßige geometrische Form und eine Größe von 25 bis 80 µm aufweisen.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die hergestellte Vanadinschlacke folgende chemische Zusammensetzung, in Masse-%, hat:

15	Vanadinoxid	18 - 30
	Siliciumoxid	11 - 23
	Manganoxid	6 - 12
	Chromoxid	6 - 12
	Titanoxid	6 - 12
	Calciumoxid	0,5 - 5,0
	Alkalimetalloxid	1,5 - 9,0
	Kohlenstoff	0,1 - 2,0
20	Metalleisen	2,0 - 8,0
	Eisenoxid	Rest

25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf das Roheisen vor dessen Verblasen mit Oxidationsmittel ein schlackenbildendes Gemisch der folgenden Zusammensetzung, in Masse-%, aufgegeben wird:

schwere vanadinhaltige Kohlenwasserstoffe	0,5 - 6,0
Magnetfraktion der Vanadinschlacke	5,0 - 20,0
Walzzunder	Rest

30 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in das Roheisen vor dessen Verblasen bezogen auf die Roheisenmasse Stahlschrott in einer Menge von 1 bis 4 % und nach 15 bis 25 % der Zeit des Verblasens Zunder in einer Menge von 4,5 bis 6,0 % eingeführt wird.

35 5. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Basizität der Vanadinschlacke beim Verblasen in einem Bereich von 1,0 bis 1,4 durch Einführung von 60 bis 70 % calciumhaltigen Zusätzen aufrechterhalten wird.

Claims

40 1. A process for the production of vanadium slag by pouring vanadium pig-iron into a converter, adding flux components, bessemerizing the said pig-iron with a gaseous oxidizing agent to produce steel and vanadium slag, characterized in that pig-iron of the following composition in mass % is used as vanadium pig-iron:

45	vanadium	0.35 - 0.90	chromium	0.03 - 0.42
	carbon	3.80 - 4.80	phosphorus	0.02 - 0.10
	silicon	0.05 - 0.35	copper	0.04 - 0.32
	manganese	0.12 - 0.35	nickel	0.04 - 0.32
	titanium	0.07 - 0.38	cobalt	0.001 - 0.12
			iron	remainder

50 and the bessemerization of pig-iron with an oxidizing agent is performed with a throughput quantity of from 15 to 30 m³/t min, calculated on oxygen, at a temperature of from 1180 to 1300°C at the beginning of bessemerization and at from 1400 to 1650°C at the end of bessemerization and with a specific area of the bath level of from 0.13 to 0.30 m²/t, the vanadium slag produced having the following chemical composition in mass %:

55	vanadium oxide	16 - 30
	silicon oxide	10 - 24
	manganese oxide	6 - 14
	chromium oxide	1 - 12
60	titanium oxide	6 - 14
	calcium oxide	0.3 - 30
	metallic iron	2 - 20
	where appropriate alkali metal oxide	1.5 - 9,0
	where appropriate carbon	0.1 - 2,0
65	iron oxide	remainder

and having the following mineral composition in mass %:

5	spinel	40 - 70
	glass	2 - 10
	pyroxenes and olivines	remainder

the grains of spinel having a regular geometrical shape and a size of 25 to 80 µm.

10 2. A process according to Claim 1, the vanadium slag produced having the following chemical composition in mass %:

15	vanadium oxide	18 - 30
	silicon oxide	11 - 23
	manganese oxide	6 - 12
	chromium oxide	6 - 12
	titanium oxide	6 - 12
	calcium oxide	0.5 - 5.0
	alkali metal oxide	1.5 - 9.0
	carbon	0.1 - 2.0
20	metallic iron	2.0 - 8.0
	iron oxide	remainder

3. A process according to Claim 1, characterized in that a slag-forming mixture having the following composition in mass %:

25	heavy vanadium-containing hydrocarbons	0.5 - 6.0
	magnetic fraction of the vanadium slag	5.0 - 20.0
	roll scale	remainder

30 is added to the pig-iron before its bessemerization with oxidation agent.

35 4. A process according to Claim 1, characterized in that steel scrap in a quantity of from 1 to 4 % is introduced into the pig-iron relative to the mass of the pig-iron before the bessemerization thereof and iron scale in a quantity of from 4.5 to 6.0 % is introduced after 15 to 25 minutes of the period of bessemerization.

40 5. A process according to Claim 1, characterized in that during bessemerization the basicity of the vanadium slag is maintained in a range of 1.0 to 1.4 by the introduction of from 60 to 70 % of calcium-containing additives.

40 Revendications

1. Procédé pour la fabrication de laitier de vanadium par déversement de fonte brute de vanadium dans un convertisseur, ajoutage de composants de fondant, soufflage de ladite fonte brute par un agent d'oxydation gazeux, tout en produisant de l'acier et du laitier de vanadium, caractérisé en ce que l'on utilise comme fonte brute de vanadium de la fonte brute ayant la composition suivante en pourcentage de masse:

45	vanadium	0,35 - 0,90	chrome	0,03 - 0,42
	carbone	3,80 - 4,80	phosphore	0,02 - 0,10
	silicium	0,05 - 0,35	cuivre	0,04 - 0,32
50	manganèse	0,12 - 0,35	nickel	0,04 - 0,32
	titane	0,07 - 0,38	cobalt	0,001 - 0,12
			fer	reste

55 et que le soufflage de la fonte brute par un agent d'oxydation est accompli à une quantité d'allure ou un débit de 1,5 à 3,0 m³/t min, converti à l'égard de l'oxygène, à une température de 1180 à 1300°C au début du soufflage et à 1400 - 1655°C à la fin du soufflage et avec une surface spécifique du niveau de bain de 0,13 - 0,30 m²/t, le laitier de vanadium fabriqué ayant la composition chimique suivante, en pourcentage de masse:

60	oxyde de vanadium	16 - 30
	oxyde de silicium	10 - 24
	oxyde de manganèse	6 - 14
	oxyde de chrome	1 - 12
	oxyde de titane	6 - 14
	oxyde de calcium	0,3 - 30
65	fer métallique	2 - 20

le cas échéant oxyde de métal alcalin	1,5 - 9,0
le cas échéant carbone	0,1 - 2,0
oxyde de fer	reste

5 et la composition minéralogique suivante, en pourcentage de masse:

spinelle	40 - 70
verre	2 - 10
pyroxène et olivine	reste

10 les grains du spinelle ayant une forme géométrique régulière et une taille de 25 à 80 µm.

2. Procédé selon la revendication 1, le laitier de vanadium fabriqué ayant la composition chimique suivante, en pourcentage de masse;

oxyde de vanadium	18 - 30
oxyde de silicium	11 - 23
oxyde de manganèse	6 - 12
oxyde de chrome	6 - 12
oxyde de titane	6 - 12
oxyde de calcium	0,5 - 5,0
oxyde de métal alcalin	1,5 - 9,0
carbone	0,1 - 2,0
fer métallique	2,0 - 8,0
oxyde de fer	reste

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que sur la fonte brute, avant le soufflage de celui-ci par l'agent d'oxydation, est ajouté un mélange de formation de laitier ayant la composition suivante, en pourcentage de masse:

hydrocarbure lourde, contenant du vanadium	0,5 - 0,6
fraction magnétique de laitier de vanadium	5,0 - 20,0
pailles de laminage	reste

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute à la fonte brute avant le soufflage de celui-ci et par rapport à la masse de fonte brute, du rebut d'acier en une quantité de 1 à 4 % et, après 15 à 20 % du temps du soufflage des pailles en une quantité de 4,5 à 6,0 %.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la basicité du laitier de vanadium lors du soufflage est maintenue à des valeurs comprises entre 1,0 à 1,4 par introduction d'additions contenant de 60 à 70 % de calcium.

40

45

50

55

60

65