



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

O 235 291
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

veröffentlicht nach Art. 158 Abs. 3 EPÜ

(21) Anmeldenummer: 86900680.9

(51) Int. Cl.¹: **C 21 C 5/36**

(22) Anmelddatag: 22.08.85

Daten der zugrundeliegenden internationalen Anmeldung:

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

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 87/01136 (26.02.87 87/5)

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

(84) Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT

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

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 Anatolievich, 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. Stroitelei, 10-97, Nizhny Tagil, 622034 (SU)
Erfinder: VASILENKO, Gennady Nikolaevich, pr. Stroitelei, 2-28, Nizhny Tagil, 622034 (SU)
Erfinder: TRETYAKOV, Mikhail Andreevich, ul.

(72) Goroschnikova, 66-148, Nizhny Tagil, 622034 (SU)
Erfinder: CHERVYAKOV, Boris Dmitrievich, ul. Gazetnaya, 22-117, Nizhny Tagil, 622045 (SU)
Erfinder: KISELEV, 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)
Erfinder: ARNAUTOV, Vasily Tikhonovich, ul. Marx, 93-35, Nizhny Tagil, 622023 (SU)
Erfinder: GUBAIDULLIN, Irik Nasirovich, ul. Cheljuskintsev, 10-16 Permskaya obl., Chusovoi, 618260 (SU)
Erfinder: GLAZOV, Alexandr Nikitovich, ul. Profsojuznaya, 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: Luyken, Richard, Dipl.-Phys., Tal 27, D-8000 München 2 (DE)

(54) VANADIUMSCHLAMM UND DESSEN HERSTELLUNG.

(57) Die Vanadinschlacke enthält als Komponenten, in Massen-%: Vanadinoxid 16–30, Siliziumoxid 10–24, Manganoxid 6–14, Cromoxid 1–12, Titanoxid 6–14, Kalziumoxid 0,3–30,0, Metalleisen 2–20, Eisenoxid Rest, und weist folgende mineralogische Zusammensetzung, in Masse-%, auf:

Spinnelid	40–70
Glas	2–10
Pyroxene und Olivine	Rest

Die Körner von Spinnelid weisen eine regelmäßige geometrische Form und eine Größe von 25 bis 80 µm auf. Die Vanadinschlacke der genannten Zusammensetzung wird aus Vanadinoheisen hergestellt, das, in Masse-%, enthält: Vanadin 0,35–0,90; Kohlenstoff 3,8–4,8; Silizium 0,05–0,35; Mangan 0,12–0,35; Titan 0,07–0,38; Chrom 0,03–0,42; Phosphor 0,02–0,10; Kupfer 0,04–0,32; Nickel 0,04–0,32; Kobalt 0,001–0,12; Eisen – Rest. Das genannte Roheisen wird mit gasförmigem Oxydationsmittel beispielsweise Sauerstoff, bei einer Durchsatzmenge von 1,5 bis 3,0 m³/t · min, bei einer Temperatur von Roheisen von 1180 bis 1300 °C am Anfang des Verblasens und bei 1400–1650 °C am Ende des Verblasens und bei spezifischer Fläche des Badspiegels von 0,13–0,30 m²/t durchgeblasen.

EP O 235 291 A1

VANADINSCHLACKE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

Gebiet der Technik

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet "Metallurgie", insbesondere betrifft sie Zusammensetzungen von Vanadinschlacken und Verfahren zu deren Herstellung in Konvertern mit Unter-, Oberwind oder mit kombiniertem Gebläsewind bei Oxydation von Vanadinroheisen.

Vanadinschlacke, die bei Oxydation vanadinhaltiger Roheisen in Konvertern oder in anderen Aggregaten entsteht, ist ein Ausgangsgut 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 gestellt. Dabei werden besonders strenge 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.

Stand der Technik

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 (SU, A, 316727, C21 C 5/28, 1960; SU, A, 531861, C21 C 7/00, 1974; SU, A, 589258, C21 C 5/28, 1973).

Die dabei erzeugte Schlacke enthält, in Masse-%:

Eisenoxid	41,6
Titanoxid	7,4
Siliziumoxid	16,4
Vanadinoxid	15,8
Manganoxid	9,1
Chromoxid	2,8

- 2 -

Kalziumoxid	1,5
-------------	-----

Metallphase	8-12
-------------	------

Beimengungen (MgO , Al_2O_3 , R_2O)	Rest.
---	-------

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

Diese Mischung ist jedoch unvollständig. Die Notwendigkeit ihrer Änderung ist unter anderem durch eventuelle Erhöhung der Konzentration an Vanadin-, Kalzium-, Mangan- und anderen Oxyden hervorgerufen. Unter diesen Bedingungen ist es erforderlich, die Zusammensetzung der Vanadinschlacke zwecks Erreichung höherer Kennziffern der Ausbringung des Vanadins zu optimieren.

Ein pyrometallurgisches Verfahren zur Ausbringung des Vanadins aus den Titanomagnetiterzen, das die Vanadinschlackenbildung in Konvertern vorsieht, ist auch in China realisiert (Sokolova K.N. Preizvodstvo i potreblenie vanadia za rubezhom. Bulletin des Institutes "Chermetinformatsia", 1981, Heft 10, (894), S.3-15). Die Vanadinschlacke, die, in Masse-%, 10-15 V_2O_5 ; 35-45 FeO; 8-13,5 20 TiO_2 ; 7,6-35,4 SiO_2 ; 2,7-5,7 MnO; 0,9-1,5 CaO enthält und aus Roheisen verhalten 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 Reaktionsteilnehmern verbunden.

Bekannt ist 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 Man; 0,08 P; 0,087 S; 0,29 Cr; 0,04 Cu; 0,4 Ni aufweisen. Die erhaltene Vanadinschlacke enthält, in Masse-%:

Vanadinoxid	27,8
-------------	------

Eisenoxid	22,4
-----------	------

Kalziumoxid	0,5
-------------	-----

Magnesiumoxid	0,3
---------------	-----

Siliziumoxid	17,3
--------------	------

Aluminimumoxid	3,5
----------------	-----

Kohlenstoff	3,5
-------------	-----

Beimengungen	Rest
--------------	------

- 3 -

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

Auch diese Zusammensetzung der Schlacke ist jedoch offensichtlich nicht ideal für die Gewinnung von Vanadipentoxid; die Temperaturbedingungen 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 in Südafrika realisiert 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 Konservtoren mit Sauerstoffblasen in der UdSSR realisiert wurde, wo die Metalltemperatur am Ende des Vanadinausbringung 1370 °C erreicht (s. Smirnov L.A. "Metallurgischeskaya perebotka titanomagnetitovykh rud"; Swerdlowsk, 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 Va-

- 4 -

nadin 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 bestens 5 % in der UdSSR und 8,6 % in Südafrika (Verweise auf die Quellen sind dieselben).

Auf solche Weise 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 vanadysoderzhaschikh chugunov", S.597-601). Auch dieses Verfahren beseitigt jedoch nicht die Vanadinverluste bei Steigerung der Temperatur vom Metall am Ende der Ausbringung von Vanadin auf 1400°C und darüber.

Offenbarung der Erfindung

Der Erfindung 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 Spinelid, Glas, Pyroxene und Olivine enthält, die Vanadin-, Silizium-, Mangan-, Titan-, Eisen-, Crom-,

- 5 -

Kalziumoxide und Granalien metallischen Eisens mit in diesem aufgelöstem Kohlenstoff aufweisen, und die, erfundungsgemäß, sich dadurch kennzeichnet, daß sie die folgende chemische Zusammensetzung, in Masse-%:

5	Vanadinoxid	16-30
	Siliziumoxid	10-24
	Manganoxid	6-14
	Cromoxid	1-12
	Kalziumoxid	0,3-30
10	Titanoxid	6-14
	metallisches Eisen	2-20
	Eisenoxid	Rest

und die folgende mineralogische Zusammensetzung, in Masse-%:

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

aufweist, wobei die Körner des Spinellids eine regelmäßige Form und Größe von 25 bis 80 μm haben.

20 Die erfundungsgemäße Mischung von Vanadinschlacke weist folgende Vorteile im Vergleich zu den bekannten auf:

- eine höhere chemische Beständigkeit gegen die Erhöhung der Temperatur der Ausbringung von Vanadin, die das Erzielen eines hohen Grades der Verschlackung von Vanadin 25 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;
- 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 oxydierendem Rösten unter Zusatz bei Wasser- und (oder Säureextrahierung von "Abbrand") im Prozeß der Herstellung von Vanadinpentoxid;
- eine effektive Legierung von Metall - Gußeisen, Stahl, Legierungen - durch Vanadin.

- 6 -

Eine Variante der erfindungsgemäßen Mischung der Schlacke ist die Schlacke, die als Bestandteile Alkalimetalloxide und Kohlenstoff enthält und die folgende chemische Zusammensetzung, in Masse-%, aufweist:

5	Vanadinoxid	18-30
	Siliziumoxid	11-23
	Manganoxid	6-12
	Cromoxid	6-12
	Titanoxid	6-12
10	Kalziumoxid	0,5-5
	Oxid eines Alkalimetalls	1,5-9
	Kohlenstoff	0,1-2
	Granalien metallenen Fe	2-8
	Eisenoxid	Rest

15 Ein Vorteil dieser Mischung der Vanadinschlacke 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 Spinellidkornes, was die hauptsächliche vanadinhaltige Phase der Vanadinschlacke ist. Ein anderer Effekt der vereinbarten Wirkung dieser Komponenten ist die Erhaltung einer porigen Mikrostruktur von Spinellid. Der letztere Umstand ist sehr wesentlich, da dabei infolge der Vergrößerung der Reaktionsfläche die Zerstörung eines 20 Spinellidkornes bei den Oxydations-Reduktions-Reaktionen erleichtert wird und die Entstehung einer neuen Phase nicht nur an der Peripherie eines Spinellidkornes sondern auch im Porenumfang erfolgt, was letzten Endes die Intensifikation und Zunahme der Vollständigkeit der Ausbringung eines 25 Spinellidkornes bei den Oxydations-Reduktions-Reaktionen erleichtert wird und die Entstehung einer neuen Phase nicht nur an der Peripherie eines Spinellidkornes sondern auch im Porenumfang erfolgt, was letzten Endes die Intensifikation und Zunahme der Vollständigkeit der Ausbringung eines 30 Vanadin zu einem Fertigprodukt verursacht.

Die erfindungsgemäße Vanadinschlacke wird nach einem Verfahren hergestellt, das das ~~eingießen~~ in einen Konverter von Vanadinschlacke, Zusetzen eisenhaltiger und (oder) Flußmittelkomponenten, Verblasen des Roheisens mit gasförmigem Oxydationsmittel unter Gewinnung von Zwischenprodukt bzw. Stahl und Schlacke vorsieht und sich, erfindungsgemäß, dadurch kennzeichnet, daß man als vanadinhaltiges

- 7 -

Ausgangsroheisen Roheisen der folgenden Zusammensetzung, in Masse-%:

Vanadin	0,35-0,90	Crom	0,03-0,42
Kohlenstoff	3,8-4,80	Phosphor	0,02-0,10
Silizium	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 durch-

verwendet und dessen Verblasen mit einem Oxydationsmittel
10 führt, wobei die Durchsatzmenge 1,5 bis 3,0 m³/t·min (um-
gerechnet auf Sauerstoff) beträgt ; das Verblasen be-
ginnt bei einer Temperatur von Roheisen von 1180 bis 1300 °C
und endet bei 1400-1650 °C; die spezifische Fläche des
Badspiegels beträgt 0,13 bis 0,3 m²/t.

15 Zur Erhöhung der Qualität der erhaltenen Schlacke, Ver-
minderung des Verbrauchs an flüssigem Roheisen sowie zur
Steigerung der Ausbringung von Vanadin in die Schlacke und
Ausbeute an Metall am Ende des Herstellungsprozesses ist
es empfehlenswert, vor dem Verblasen auf die Oberfläche
20 von Roheisen schlackenbildendes Gemisch aufzugeben, das die
folgende Zusammensetzung, in Masse-%, aufweist:

Schwere vanadinhaltige	
Kohlenwasserstoffe	0,5-6,0
magnetische Fraktion	
der Vanadinschlacke	5-20
Walzzunder	Rest

Dieses Verfahren gestattet es, Vanadin in die Schlak-
ke zusätzlich einzuführen.

Außerdem ist es zweckmäßig, zur weiteren Verminderung
20 des Verbrauchs an flüssigem Roheisen, Erhöhung der Konzen-
tration von Vanadinoxid in der Schlacke und zur Verbesserung
von deren Mikrostruktur vor dem Verblasen in den Konverter
Stahlschrott in einer Menge von 1 bis 10 % der Roheisenmas-
se und nach Ablauf von 15 bis 25 % der Zeit des Verbla-
sens Zunder in einer Menge von 4 bis 10 % einzuführen.

Zur Beibehaltung einer Basizität der Vanadinschlacke
von 1,0 bis 1,4, die vorwiegend für das Legieren mit Va-
nadin (direkt von der Schlacke aus) von Gußeisen, Stählen

und Legierungen verwendet wird, werden vor dem Roheisenverblasen 60-70 % kalziumhaltige Flußmittel eingeführt.

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

Die genannten und andere Vorteile der Erfindung werden anhand eingehender Beschreibung des Verfahrens näher erläutert.

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

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

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 (im Ofenherd) von Titanoxykarbonitriden hervorgerufen werden.

Eine Veränderung der Menge der Bestandteile von Roheisen, die die genannten Grenzen selbst für einen von diesen überschreitet, führt zu unerwünschten Folgen.

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

- 9 -

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 (infolge von Verdickung) sich vermindern, was zur Erhöhung der Vanadinverluste führt.

Die Rolle von in Roheisen aufgelöstem Silizium und Mangan in der vorgeschlagenen Menge besteht darin, daß sie bei der Oxydation samt den Eisenoxiden eine dünnflüssige Silikatkomponente bilden, die für die Formierung und das Wachsen ^{der} spinellhaltigen Phase notwendig ist. Dabei ist eine Konzentration von Silizium in Roheisen über 0,35 % dadurch unerwünscht, daß bei der Konzentration von Silizium in Roheisen ^{von} über 0,35 % die Konzentration von Vanadinoxiden ^{von} unter das erforderliche Niveau ^{zu} 16 % sinkt.

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 Oxydation von Vanadin in Schlacke und zur Verminderung der Verluste bei, was die Ausbringung von Vanadin höher macht.

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

Das Vanadinroheisen der obengenannten Zusammensetzung wird erfindungsgemäß in einen Konverter eingegossen und mit einem gasförmigen Oxydationsmittel durchgeblasen (oxydiert),

- 10 -

beispielsweise 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, bei einer spezifischen Fläche des Badspiegels von 0,13 bis 0,30 m²/t.

Diese Parametergrößen des Verfahrens gewährleisten eine vollständige und intensive Einführung eisenhaltiger Zusätze (Kühlstoffe) und/oder Flußmittelzusätze, ins Bad zwecks Intensivierung der Vanadinoxidation und ~~Erhaltung~~ 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 Spindellidkornes unter Bildung ~~an jessen Umfang~~ optimaler Silikathaut verursacht. Diese Vorteile erhöhen bedeutend die Wirksamkeit einer Weiterverarbeitung von 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. Dabei ist zu betonen, daß die Hauptrolle bei Sicherung der genannten Effekte die Verbindung der spezifischen Fläche des Badspiegels mit der Intensität der Oxydationsmittelzufuhr spielt. Das Überschreiten selbst von einem der Parameter der genannten Grenzen führt zu unerwünschten Folgeerscheinungen. So bewirkt zum Beispiel die Verminderung spezifischer 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 Spinellid). Eine Vergrößerung derselben auf über 0,30 m²/t aber wirkt sich auch negativ auf die betreffenden

- 11 -

Kennziffern aus und führt zu lokalen Abweichungen von dem erforderlichen Gehalt sowohl der Schlacke wie auch des Metalls.

- 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 Spinellidkornes) hervor. Eine Temperatursteigerung ^{auf} über 1300 °C führt zu einer bedeutenden Intensitätszunahme des Ausbrennens von Kohlenstoff unmittelbar am Anfang des Verblasens, was die Oxydation 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, wo die Temperatur bei solchem 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 wie Masut, Magnetfraktion von Vanadinschlacke und Walzzunder ent-

- 12 -

hält 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 zum oxydierenden Rosten 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 zur Erhaltung 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 Gebläsesauerstoff 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 für oxydierendes 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 gleichmäßiggemachte chemische Zusammensetzung der Magnetfraktion der Vanadinschlacke ist, in Masse-%, wie folgt: 50 bis 80 Fe_{metall}; 2 bis 6 V₂O₅; 1 bis 3 MnO; 2 bis 8 SiO₂; 1 bis 3 TiO₂; 5 bis 20 Fe (in Oxyden); 0,03 bis 0,05 P; 0,02 bis 0,03 S; 0,1 bis 2,0 C.

Die Verwendung der genannten Magnetfraktion schafft

- 13 -

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

5 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 10 der Schlacke, was sich negativ zum Beispiel auf die Standfestigkeit der Auskleidung vom Konverter auswirkt.

15 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 20 Schlacke zurück, wodurch sich ihre Qualität verschlechtert. Bei einem Gehalt von unter 5 % ist ihre Anwesenheit im Gemisch fast unzweckmäßig.

25 Zu einer weiteren Erhöhung der Schlackenqualität, insbesondere zur Abnahme ^{von} deren 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 30 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 Geraten von Metalltropfen in die Schlacke führt und die Menge von Metalleinschlüssen vermindert.

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

- 14 -

Bevorzugte Ausführungsvarianten der Erfindung

- I. In einen Konverter wird Vanadinroheisen 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; 0,10-⁰₂₀ Mn;
 5 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 Flä-
 che des Badspiegels in einem Bereich von 0,15 bis 0,25 m²/t
 gewährleisten.
- 10 Die Temperatur von Roheisen nach dem Eingießen in
 den Konverter beträgt 1270 bis 1280 °C. Für das Schlacken-
 machen wird ein schlackenbildendes Gemisch, enthaltend,
 in Masse-%:
- | | | |
|----|------------------------|---------|
| 15 | schwere vanadinhaltige | |
| | Kohlenwasserstoffe | 3,0-5,0 |
| | Magnetfraktion der | |
| | Vanadinschlacke | 15-20 |
| | Walzzunder | Rest |
- in einer Menge von 40 bis 90 kg/t flüssiges Roheisen ver-
 20 wendet. Nach dem Aufgeben des Gemisches auf die Roheisen-
 oberfläche 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 Wind-
 25 düse zugeführt wird, wird das Verblasen eingestellt, und
 das Metall enthält bei einer Temperatur von 1420 bis 1470°C,
 in Masse-%: 2,4-2,8 C; Si - Spuren; Ti - Spuren; 0,02-
 0,04 V; 0,05-0,06 P; 0,02-0,04 S; 0,08-0,12 Cu; 0,08-
 0,12 Ni; 0,001-0,11 Co.
- 30 Das erhaltene Metall - Zwischenprodukt - wird in eine
 Pfanne durch die Ablauöffnung abgegossen, und die Vanadinschlacke wird im Konverter zurückgelassen.
- Dann wiederholt sich der Zyklus, und nach Beendigung
 35 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;
 0,03-0,04 V; 0,02-0,06 P; 0,02-0,035 S und besitzt eine

- 15 -

Temperatur von 1420 bis 1450 °C.

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

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

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

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

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

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 dem der Sauerstoff mit einer Durchsatzmenge von 2,2-2,8 $\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{min}$ 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.

- 16 -

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

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

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

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

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.

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

Beispiel 1

30 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 Roheisen-temperatur betrug nach dem Eingießen in den Konverter 1300 °C.

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

- 17 -

Zunder - 74 (29,6 kg/t).

Die Durchsatzmenge des von oben aufzublasenden Sauerstoffs betrug $3 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{min}$, und die spezifische Fläche des Spiegels flüssigen Metalls machte $0,3 \text{ m}^2/\text{t}$ 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; Siliziumoxid - 24; Manganoxid - 6; Chromoxid - 1; Titanoxid - 6; Kalziumoxid - 0,3; Granalien von metallenem 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 $35 \mu\text{m}$, 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 %.

Beispiel 2

In einen Konverter wurden 200 t Vanadinroheisen eingeschmolzen, 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 .

- 18 -

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 kg/t), Walzzunder - 5 - 94,5 (47,25 kg/t), eingesetzt.

Die Durchsatzmenge des von oben zugeführten Sauerstoffes beträgt $2 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{min}$, und die spezifische Fläche des Spiegels flüssigen Metalls ist gleich $0,13 \text{ m}^2/\text{t}$.

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

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

15 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.

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

25 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 %.

50 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 abgegossen, 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

- 19 -

in den Konverter vanadinhaltiges Agglomerat in einer Menge von 106 kg/t eingesetzt. Die spezifische Fläche des Badspiegels betrug $0,24 \text{ m}^2/\text{t}$. Die Durchsatzmenge des durch Düsen "Rohr in Rohr" von unten zugeführten Sauerstoffes 5 betrug $2,5 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{min}$. Der Verbrauch an Naturgas für den Düenschutz 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.

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

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

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

25 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.

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

Beispiel 4

35 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

- 20 -

vanadinhaltiges Agglomerat in einer Menge von 92 kg/t eingesetzt. Die spezifische Fläche des Badspiegels war gleich $0,24 \text{ m}^2/\text{t}$. Die Durchsatzmenge der von unten zugeführten Luft (umgerechnet auf Sauerstoff) betrug $3 \text{ m}^3/\text{t}\cdot\text{min}$.

5 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.

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

15 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 %.

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

25 Ihre mineralogische Zusammensetzung war die folgende, in Masse-%: Spinelid - 70; Glas - 8; Olivine und Pyroxene - 22. Die Körner von Spinelid wiesen eine Größe von 25 bis $45 \mu\text{m}$ und regelmäßige geometrische Form auf. Der Verschlackungsgrad von Vanadin betrug 93,2 %. Die Ausbringung von Vanadin in die Schlacke - 89,5 %.

Beispiel 5

30 In einen Konverter wurden 162 t Vanadinroheisen abgegossen, 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 $1,5 \text{ m}^3/\text{t}$. Die spezifische Fläche des Badspiegels machte $0,18 \text{ m}^2/\text{t}$ aus.

- 21 -

Nach der Beendigung des Verblasens hatte das Metall eine Temperatur von 1470 °C, und der Gehalt an Vanadin und Kohlenstoff im Metall machte nach Beendigung des Vanadin-ausbringens 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 der zweiten Schmelzung 1480 °C unter demselben Gehalt an Vanadin. Der Kohlenstoffgehalt wurde auf 2,1 % herabgesetzt.

Die nach zwei Schmelzungen gesammelte Schlacke enthielt, in Masse-%: Vanadinoxid - 25,6; Siliziumoxid - 14,1; Manganoxid - 8,4; Titanoxid - 8,5; Chromoxid - 1,4; Kalziumoxid - 3,0; Alkalimetallocid - 2,1; Kohlenstoff 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.

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 Sauerstoffes 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; Siliziumoxid-18,1; Manganoxid-8,2; Titanoxid-10,8; Cromoxid-2,3; Kalziumoxid-1,4; Granalien von Metalleisen - 3,2; Eisen-

- 22 -

oxid - 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 5 Schlacke und der wiederholt Operation mit denselben Parametern blieb der Gehalt der Schlacke bei der nachfolgenden Schmelzung praktisch gleich dem ersteren.

Beispiel 7

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

Die Durchsatzmenge des von oben zugeführten Sauerstoffes betrug 2,5 $\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{min}$, und die spezifische Fläche des Badspiegels war gleich 0,20 m^2/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 20 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; Siliziumoxid 17,4; Manganoxid 8,0; Titanoxid 9,2; Chromoxid 3,1; Kalziumoxid 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 30 sich die Kennziffern für die Qualität von Schlacke nicht.

Beispiel 8

In einen Konverter wurden 160 t Vanadinroheisen vorheriger Zusammensetzung und mit derselben Temperatur wie im 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 $\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{min}$

- 25 -

und bei einer spezifischen Fläche des Badspiegels von $0,20 \text{ m}^3/\text{t}$ 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 Kalziumoxid; 17,9 Siliziumoxid; 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 die nächste Schmelzung 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 Kalziumoxid; 15 Siliziumoxid; 10 Manganoxid; 2,1 Cromoxid; 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 einem 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 $0,3 \text{ m}^3/\text{t}$ 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 Kalziumoxid; 25 Siliziumoxid; 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 Zu-

- 24 -

sammensetzung und Temperatur wie im Beispiel 1 angeführt eingegossen. Das Verblasen wurde mit einer Durchsatzmenge von $3 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{min}$ bei spezifischer Fläche des Badspiegels von $0,3 \text{ m}^2/\text{t}$ durchgeführt.

5 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 $0,2 \text{ m}^2/\text{t} \cdot \text{min}$ innerhalb von 2 min durchgeblasen. Der Vanadingehalt im Metall betrug nach Beendigung des Verblasens mit Sauerstoff 10 0,04 %, nach dem Verblasen des Metalls mit Argon bei $C=0,25\%$ stieg der Vanadingehalt im Metall auf 0,05 % an.

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

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

Gewerbliche Verwertbarkeit

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

30 Das bei diesem Schema der Verarbeitung von Titanomagnetiten erzeugte vanadinhaltige Hochofeneisen wird oxydierendem 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.

35 Das Verfahren ist einfach in Apparaturgestaltung und kann mit Erfolg in bestehenden Konverterhallen eingesetzt

- 25 -

werden, die vanadinhaltige Roheisen verarbeiten.

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

- 26 -

PATENTANSPRÜCHE

1. Vanadinschlacke, die mineralogische Komponenten wie Spinellid, Glas, Pyroxene und Olivine aufweist, welche Vanadin-, Silizium-, Mangan-, Crom-, Titan-, Eisen-, Kalziumoxide und Granalien von Metalleisen mit in diesem aufgelösten Kohlenstoff, dadurch ^{enthalten} gekennzeichnet, daß sie folgende chemische Zusammensetzung, in Masse-%, aufweist:

	Vanadinoxid	16-30
10	Siliziumoxid	10-24
	Manganoxid	6-14
	Chromoxid	1-12
	Titanoxid	6-14
	Kalziumoxid	0,3-30
15	Metalleisen	2-20
	Eisenoxid	Rest

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

	Spinellid	40-70
20	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.

2. Vanadinschlacke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende chemische Zusammensetzung, in Masse-%, hat:

	Vanadinoxid	18-30
	Siliziumoxid	11-23
	Manganoxid	6-12
30	Chromoxid	6-12
	Titanoxid	6-12
	Kalziumoxid	0,5 -5,0
	Alkalimetalloxid	1,5-9,0
	Kohlenstoff	0,1 -2,0
35	Metalleisen	2,0 -8,0
	Eisenoxid	Rest.

3. Verfahren zur Herstellung von Vanadinschlacke nach Anspruch 1, das vorsieht: Eingießen von Vanadinschlacke in

- 27 -

einen Konverter, Zusetzen von Flußmittelkomponenten, Verblasen des genannten Roheisens mit gasförmigem Oxydationsmittel unter Erzeugung von Zwischenprodukt bzw. Stahl und Vanadinschlacke, dadurch *gekennzeichnet*, daß als Vanadinroheisen Roheisen der folgenden Zusammensetzung, 5 in Masse-%, verwendet wird:

	Vanadin	0,35-0,90	Chrom	0,03-0,42
	Kohlenstoff	3,80-4,80	Phosphor	0,02-0,10
	Silizium	0,05-0,35	Kupfer	0,04-0,32
10	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 Oxydationsmittel 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 spezifischer Fläche des Badspiegels 0,13-0,30 m²/t durchgeführt wird.

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

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

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch *gekennzeichnet*, daß in das Roheisen vor dessen Verblasen Stahlschrott in einer Menge von 1 bis 4 % der Roheisenmasse und nach 15 bis 25 % der Zeit des Verblasens Zunder in einer Menge von 4,5 bis 6,0 % eingeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch *gekennzeichnet*, daß die Basizität der Vanadinschlacke beim Verblasen in einem Bereich von 1,0 bis 1,4 durch Einführung von 60 bis 70 % kalziumhaltigen Zusätzen aufrechterhalten wird.

0235291

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/SU 85/00072

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

IPC⁴ : C 21 C 5/36

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
IPC ⁴ :	C 21 C 5/28, 5/36

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. 13
A	US, A, 3579328, (Christiania Spigerverk), 18 May 1971	1, 2
A	DE, C, 878501, (Hüttenwerke Phoenix Aktiengesellschaft), 16 April 1953	1-3
A	SU, A1, 1067057, (Nizhnetagilsky metallurgichesky kombinat et al.), 15 January 1984	3, 4

* Special categories of cited documents: 10

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
12 February 1986 (12.02.86)	15 May 1986 (15.05.86)
International Searching Authority ISA/SU	Signature of Authorized Officer