

Odfosforenje v elektroobložni peči

N. Smajič^{*1}, B. Arh^{*1} in J. Arh^{*2}

UDK: 669.046.545.2:669.187.2
ASM/SLA: D11n, EGj42, D5d

Pri 47 šaržah smo raziskovali vpliv 22 parametrov na obseg in kinetiko odfosforenja v elektroobložni peči. Pri 14 šaržah smo dodajali samo apno oz. apno in apnenec, pri 22 smo dodajali poleg apna še uvoženo rudo, pri 11 šaržah pa smo namesto uvožene rude dodajali odpadno škajo. Najboljši rezultati so bili doseženi z dodajanjem škaje. Rezultati so bili analizirani z metodami statistične analize. S takomenovano koračno regresijsko analizo smo ugotovili, da sta za dobro odfosforenje v naših pogojih pomembni le dve spremenljivki, in sicer vsebnost CaO in vsebnost FeO v žilindri. Porazdelitev fosforja med žilindro in jeklom je opredeljena z regresijsko enačbo:

$$\log \frac{(\% P)}{(\% P)} = -6,78 + 3,49 \log (\% CaO) + 2,10 \log (\% FeO)$$

Koeficient multikorelacije $r = 0,923$.

Ugotovili smo optimalne tehnološke pogoje za zanesljivo, učinkovito in hitro odfosforenje v elektroobložni peči v delovnih pogojih železarne Jesenice.

UVOD

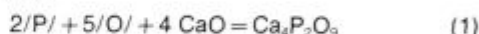
Problem fosforja v jeklu je bil uspešno razrešen leta 1878, ko je Sidney Thomas pokazal, da je z uporabo bazične žilindre in obloge možno doseči tolikšno porazdelitev fosforja med žilindro in jeklom, ki zagotavlja zadosti nizko končno vsebnost fosforja v jeklu tudi takrat, ko je izhodna vsebnost (v grodlju) zelo velika. Literatura (1—27), ki se ukvarja s problemom odfosforenja, obravnava praviloma konvertorsko proizvodnjo jekla, kar je tudi razumljivo. Kljub pomembnemu zvišanju produktivnosti elektrojeklarn z uvedbo UHP peči in ponovčne metalurgije je produktivnost sodobnih konvertorskih jeklarn nesporno večja. Dodajmo k temu še dejstvo, da se stalno izboljšuje kvaliteta konvertorskega jekla, in sicer zaradi napredka na področju dezoksidacije, obdelave s kalcijem in litja pod zaščito argona. Tako danes v sodobnih konvertorskih jeklarnah izdelujejo tudi najbolj kvalitetna jekla, ki jih je do nedavnega bilo možno izdelati le v elektropeči. Problemu odfosforenja v elektroobložni peči se v zadnjem času posveča več pozornosti, delno zaradi zahtev po čistejšem jeklu oz. znižanju dopustne vsebnosti fosforja, delno pa zaradi močnega pritiska k povečanju produktivnosti elektrojeklarn, posebno za UHP peči. Posebno kritično je stanje pri nerjavnih jeklih,

pri katerih je odfosforenje praktično nemogoče. Zaradi tega vsebnost fosforja v nerjavnih jeklih stalno narašča. Fosfor je v naših nerjavnih jeklih sedaj že na zgornji dopustni meji, kar zahteva nujne in učinkovite ukrepe za ustavitve nadaljnje akumulacije fosforja in njegovo postopno znižanje v naših nerjavnih jeklih.

V pomirjenih jeklih lahko dosežemo zadosti nizek fosfor z dvožilindrnim postopkom ob ustrezni porabi apna, apnenca, jedavca in uvožene rude ali z uporabo sintetičnih žilinder, kot je npr. Dephosphex. Vendar je to zvezano s padcem produktivnosti, manjšim izkoristkom Fe iz vložka in večjimi stroški in je posebno neracionalno v primeru UHP peči, kjer je nujno potrebno zagotoviti dobro in hitro odfosforenje že v fazi taljenja. Le tako bo UHP peč maksimalno izkoriščena, ker bi metalurško operacijo odfosforenja izvajali med taljenjem, torej brez negativnega učinka na produktivnost. Vse ostale metalurške operacije pa morajo potekati v agregatih ponovčne metalurgije, kot so ponovčna peč, VAD, VOD, TN, ipd. Pri nepomirjenih jeklih lahko tudi odfosforenje prenesemo v ponovco, saj je znano (25—27), da je v ponovci možno znižati vsebnost fosforja v nepomirjenem jeklu od 0,035 % do 0,010 % P z oksidacijsko žilindro. V slovenskih železarnah pa še nimamo izkušnje ne na področju učinkovitega odfosforenja v elektropeči ne na taljenjem niti na področju odfosforenja nepomirjenih jekel v ponovci. Zaradi tega je potrebno v slovenskih železarnah posvetiti večjo pozornost problemom odfosforenja ter poiskati optimalne rešitve ob upoštevanju naših specifičnih razmer.

Izhodišče in delovna hipoteza

S stališča metalurške termodinamike in teorije metalurških procesov odfosforenje ne predstavlja posebnega problema. Fosfor, raztopljen v staljenem železu ali jeklu, ima namreč razmeroma visoko afiniteto do kisika. Fosfor torej oksidira v fosfor pentoksid (P_2O_5), katerega aktivnost začne naraščati, dokler ne doseže tolikšne vrednosti, da se oksidacija fosforja ustavi. Če pa dodamo apno, s katerim reagira fosfor pentoksid v $3 CaO \cdot P_2O_5$ oz. v $4 CaO \cdot P_2O_5$, aktivnost P_2O_5 v žilindri pade in se oksidacija fosforja lahko nadaljuje. Proces lahko opišemo z naslednjo enačbo:



$$\Delta G^\circ = -348950 + 146,10 T \quad (1 a)$$

Če upoštevamo, da je nosilec kisika FeO, tj. če upoštevamo reakcijo $(FeO) = Fe + /O/$,

$$(2)$$

lahko opišemo proces prenosa fosforja iz taline v žilindro z reakcijo:



$$\Delta G^\circ = -204450 + 83,55 T \quad (3 a)$$

*1 Nijaz Smajič, dr. mag. dipl. ing. met.

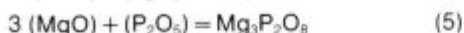
Bojan Arh, dipl. ing. met., Metalurški inštitut, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

*2 Joža Arh, dipl. ing. met., Železarna Jesenice, 64270 Jesenice

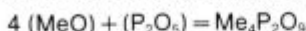
** — Originalno publicirano: ŽZB 23, 1989, 3

*** — Rokopis prejet 1989-05-05

Fosfor pentoksid lahko reagira pod določenimi pogoji tudi z MgO, MnO in celo FeO. Pri tem lahko potekajo naslednje reakcije odfosforenja:



Nastopajo lahko tudi analogne reakcije:



Pri tem je treba poudariti, da je afiniteta CaO do P_2O_5 tolikšna, da pri zadostni vsebnosti CaO v žlindri — po nekaterih izračunih (5) že pri 24 % CaO — MgO nima več nobenega vpliva na odfosforenje. Seveda to še bolj velja za MnO in FeO.

V novejšem času (1, 2, 3, 5) ionska teorija žlindre precej uspešno pojasnjuje potek odfosforenja. Po tej teoriji je žlindra zmes kationov in anionov. Baze CaO, MgO, MnO in FeO disociirajo v katione Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} in kisikove anione O^{2-} , ki s kislimi oksidi dajejo kompleksne kisikove anione, npr.



V bazičnih žlindrah imamo prebitek kisikovih anionov, tim. proste kisikove anione, ki so merilo bazičnosti žlindre. Izhajajoč iz ionske teorije je izpeljal izraz G. W. Healy (5):

$$\log \frac{(\% \text{ P})}{\% \text{ P}} = \frac{22350}{T} - 24,0 + 7 \log \% \text{ CaO} + 2,5 \log \% \text{ FeO} \quad (8)$$

Porazdelitev fosforja med žlindro in Fe talino je torej možno izračunati z enačbo (8), če poznamo temperaturo ter vsebnosti CaO in FeO v žlindri. Analiziral je več kot 100 industrijskih šarž, izdelanih v 80-tonski martinovski, 30-tonskem LD konvertorju in 230-tonskem konvertorju ter ugotovil zelo dobro korelacijo med enačbo (8) in dejanskimi rezultati.

Sedanje stanje teoretskih osnov odfosforenja, ki smo jih podali v zelo skrajšani obliki, nam je rabilo za izhodišče. Kot izhodišče v ožjem pomenu besede, tj. za delovno hipotezo, smo sprejeli, da je za dobro, tj. hitro in učinkovito odfosforenje, že med talenjem v elektropeči potrebno čim hitreje ustvariti zadostno količino žlindre primerne bazičnosti. To pomeni, da moramo čimprej založiti potrebno količino apna. Ker je topnost apna v žlindri, ki vsebuje le malo FeO, močno omejena, in ker FeO nastane šele med pihanjem kisika, med talenjem nimamo pogojev, ki so potrebni za dobro odfosforenje, ne glede na količino dodanega apna. Kosi apna namreč plavajo po površini žlindre in se le počasi raztapljajo, tako kot narašča vsebnost FeO v žlindri. Če pa ob apno dodamo tudi FeO v obliki škaje, se bo dodano apno hitreje raztapljalo, kar pomeni, da lahko že med talenjem dobimo veliko količino (dodatek apna in škaje) bazične žlindre z visoko vsebnostjo FeO še pred začetkom pihanja kisika. V tem primeru lahko pričakujemo dobro odfosforenje že med talenjem.

Potrebno je torej zagotoviti naslednje ugodne pogoje:

- veliko bazičnost žlindre,
- visok oksidacijski potencial žlindre,
- čim nižjo temperaturo,
- nizko tališče žlindre, kar lahko dosežemo z dodatkom Fe rude ali škaje, boksita, jedavca, itd.,
- dobro tekočo žlindro — po potrebi dodatek CaF_2 ,

— mehko žgano, tj. dobro reaktivno apno primerne granulacije,

- nizko vsebnost Si, Mn in C v vložku,
- čim hitrejšo tvorbo žlindre, tj. raztapljanja apna,
- zadostno količino žlindre,
- preprečimo redukcijo fosforja iz žlindre nazaj v talino, tj. pravočasno odlitje ali sprotno iztekanje prve žlindre, kar je posebno pomembno pri visoki vsebnosti Si, Mn in C v vložku.

NAČRT DELA

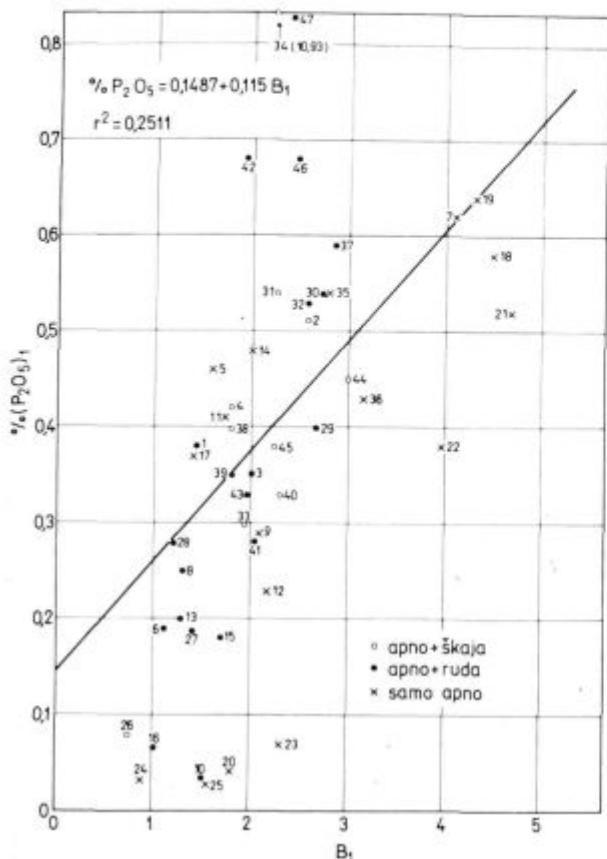
Delovni načrt je predvideval izdelavo približno 50 šarž, in sicer na tri različne načine. Približno tretjino šarž smo izdelali brez sprememb vsakdanjega načina dela, tj. z običajnim dodatkom apna oziroma apna in apnenca. Pri drugi tretjini smo dodali še posebno čisto, tj. uvoženo rudo, kar je običajna praksa pri izdelavi jekel z nizkim fosforjem, npr. pod 0,015 % P oz. v primerih, ko je vsebnost fosforja ob raztalitvi zaradi nečistega vložka posebno visoka. Preostalo, tj. tretjo tretjino smo sklenili izdelati tako, da bi poleg apna dodali še odpadno škajo, in sicer že med zalaganjem, tj. vsaj v predzadnjo košaro. Celotno odfosforenje smo razdelili na primarno, ki poteka med talenjem, ter sekundarno, ki poteka od raztalitve do konca oksidacije. Kot merilo uspešnosti primarnega odfosforenja smo uporabili koeficient porazdelitve fosforja med žlindro in jeklom ob raztalitvi. Za merilo sekundarnega odfosforenja smo uporabili stopnjo odfosforenja, ki smo jo opredelili kot procentni delež fosforja, ki smo ga odpravili iz taline v žlindro med oksidacijo, kar smo lahko izračunali za vsako šaržo iz razlike vsebnosti fosforja v jeklu ob raztalitvi ter po oksidaciji. Opazovali smo 22 spremenljivk pri vsaki šarži. Pregled in definicija vseh opazovanih spremenljivk je prikazan v tabeli 1.

Tabela 1: Opazovane spremenljivke

X_1	— koeficijent porazdelitve fosforja med žlindro in talino ob raztalitvi
X_2	— bazičnost žlindre ob raztalitvi (CaO/SiO_2), tj. brez MgO;
X_3	— vsebnost CaO v žlindri ob raztalitvi;
X_4	— vsebnost FeO v žlindri ob raztalitvi;
X_5	— čas med zalaganjem apna oz. apna in škaje in raztalitvijo;
X_6	— vsebnost MgO v žlindri ob raztalitvi;
X_7	— vsebnost SiO_2 v žlindri ob raztalitvi;
X_8	— vsebnost P_2O_5 v žlindri ob raztalitvi;
X_9	— vsebnost fosforja v jeklu ob raztalitvi (analiza A_1);
X_{10}	— vsebnost fosforja v jeklu po oksidaciji;
X_{11}	— povprečna bazičnost žlindre (srednja vrednost vseh vzorcev ene šarže);
X_{12}	— stopnja odfosforenja, izražena kot procentni delež fosforja v jeklu ob raztalitvi, ki je bil odpravljen iz jekla v žlindro med oksidacijo;
X_{13}	— vsebnost ogljika v jeklu ob raztalitvi;
X_{14}	— vsebnost silicija v jeklu ob raztalitvi;
X_{15}	— vsebnost mangana v jeklu ob raztalitvi;
X_{16}	— specifični dodatek CaO v % od kovinskega vložka;
X_{17}	— specifični dodatek apnenca v % od kovinskega vložka;
X_{18}	— skupaj CaO v % od kovinskega vložka;
X_{19}	— specifični dodatek rude v % od kovinskega vložka;
X_{20}	— specifični dodatek škaje v % od kovinskega vložka;
X_{21}	— teža kovinskega vložka v tonah;
X_{22}	— teža šarže v tonah.

REZULTATI

Na sliki 1 vidimo odvisnost med vsebnostjo P_2O_5 v žlindri ob raztalitvi in bazičnostjo žlindre B1 v času odvzema vzorca za analizo A1. Pri tem smo bazičnost opredelili kot razmerje med vsoto CaO in MgO proti SiO_2 . Vse poskusne šarže smo primerno označili, tako da lahko takoj razberemo, ali je bilo dodano samo apno



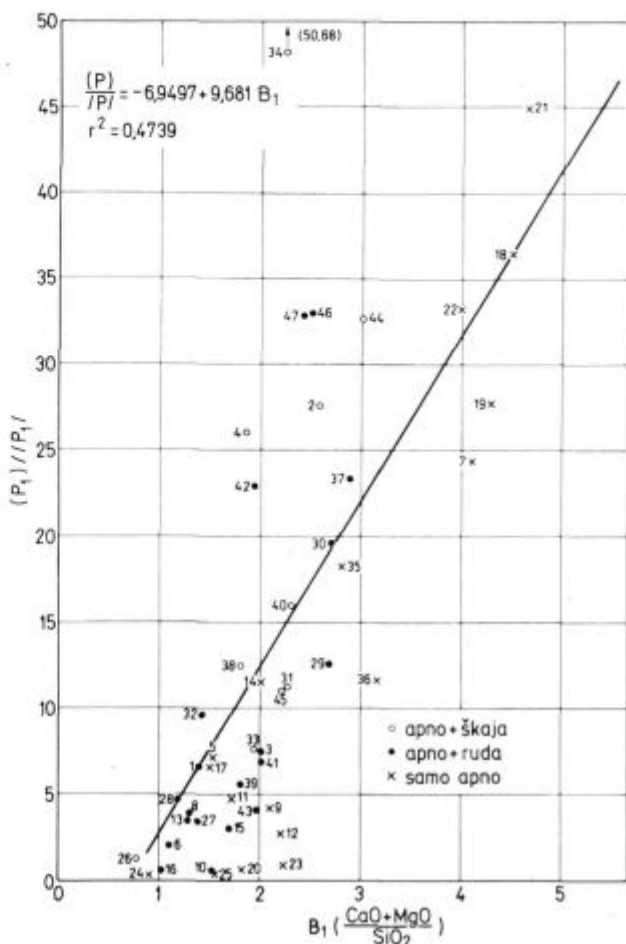
Slika 1

Vsebnost P₂O₅ v žlindri ob raztalitvi v odvisnosti od bazičnosti žlindre.

Fig. 1

P₂O₅ content in the slag after melting, depending on the slag basicity

oz. apno in škaja ali apno in ruda. Tako označbo smo dodatno opremili še z rednim številom poskusne šarže od 1 do 47. Na **sliki 1** je vrisana regresijska premica in podana regresijska enačba. Vidimo, da je koeficient determinacije r^2 razmeroma nizek (0,2511). Vsebnost P₂O₅ sicer narašča z bazičnostjo B₁, vendar je razpis rezultatov okoli statistično izračunane srednje vrednosti, ki jo ponazarja premica, velik in je posledica dejstva, da na vsebnost fosforja v žlindri vplivajo poleg bazičnosti še drugi številni dejavniki. Boljše merilo za primarno odfosforenjenje, tj. za odfosforenjenje med taljenjem, je koeficient porazdelitve fosforja med žlindro in jeklom ob raztalitvi, ki ga vidimo v odvisnosti od bazičnosti na **sliki 2**. Vidimo, da je korelacija dosti boljša, saj je koeficient determinacije r^2 0,4739. V poskusih, da bi izboljšali korelacijo med bazičnostjo in koeficientom porazdelitve fosforja, smo preizkusili različne druge izraze za bazičnost. Najboljše rezultate smo dosegli, ko smo bazičnost opredelili s preprostim razmerjem med CaO in SiO₂, kot vidimo na **sliki 3**. Koeficient determinacije je sedaj večji, tj. 0,5342 v primerjavi z 0,4739. Rezultat je zelo zanimiv tako s teoretičnega kot s praktičnega stališča. S teoretičnega stališča to pomeni, da MgO ne sodeluje v reakcijah odfosforenjenja, vsaj v delovnih pogojih, kot jih imamo v železarni Jesenice. Za prakso to pomeni, da se je treba izogibati uporabi dolomitiziranega apnenca. MgO nam torej ne prispeva k boljšemu odfosforenjenju. Bistveno je, da bi v primeru nadomestitve MgO s CaO v žlindri ostala količina dodatka apna oz. apnenca in žlindre enaka, imeli pa bi višji koefi-



Slika 2

Koeficient porazdelitve fosforja med žlindro in jeklom ob raztalitvi v odvisnosti od bazičnosti žlindre.

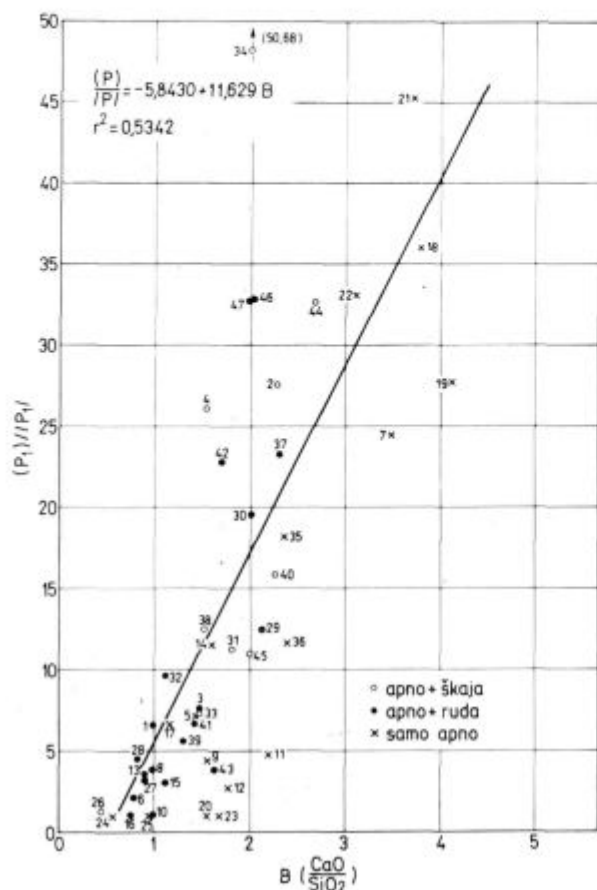
Fig. 2

Phosphorus distribution coefficient between the slag and the melt after melting, depending on the slag basicity

cient porazdelitve fosforja in s tem torej nižji fosfor v jeklu. To je povsem jasno, če primerjamo **sliki 2** in **3**. Upoštevajoč povprečne vsebnosti CaO (32,57 %), MgO (9,52 %) in SiO₂ (20,93 %) ter enačbo regresijske premice na **sl. 3**, lahko izračunamo, da bi se z nadomestitvijo MgO s CaO povečala povprečna vrednost koeficienta porazdelitve fosforja od 13,66 na 16,5.

S statistično analizo smo ugotovili srednjo vrednost in standardni odklon za vseh 22 opazovanih parametrov, kar navajamo v **tabeli 2**. Vrednosti, ki so navedene v oklepaju, se nanašajo na jeklaro 1, v kateri je bilo izdelanih 42 od skupno 47 šarž, tj. 5 šarž je bilo izdelanih v novi jeklarni.

Statistično regresijsko analizo smo uporabili, da bi določili, kateri izmed 22 opazovanih parametrov ima t. im. statistično pomemben vpliv na primarno odfosforenjenje, tj. na koeficient porazdelitve fosforja med žlindro in jeklom ob raztalitvi. V ta namen smo uporabili programski paket ISA. Povzetek regresijske analize vidimo v **tabeli 3**, ki prinaša tudi ustrezno regresijsko enačbo, v kateri je odvisna spremenljivka, tj. porazdelitev fosforja med žlindro in jeklom ob raztalitvi, označena z y, medtem ko je neodvisna spremenljivka x. Sprejeli smo, da imajo pomemben vpliv le tiste spremenljivke oz. tehnološki parametri, pri katerih smo dobili koeficient determinacije večji kot oz. vsaj 0,05.



Slika 3

Koeficient porazdelitve fosforja med žlindro in jeklom ob raztalitvi v odvisnosti od korigirane bazičnosti — brez MgO.

Fig. 3

Phosphorus distribution coefficient between the slag and the melt, depending on the corrected basicity — without MgO

Tabela 2: Osnovni statistični podatki

Spremenljivka	Sr. vrednost	Stand. odklon	Št. šarž
1 Porazdelitev $\frac{[P]}{[P]}$	13,66 (11,3)	12,85 (11,26)	47 (42)
2 Bazičnost	1,74 (1,52)	0,84 (0,55)	47 (42)
3 (CaO) %	32,57 (31,6)	8,24 (7,76)	47 (42)
4 (FeO) %	16,61 (15,69)	7,22 (6,22)	47 (42)
5 Čas taljenja min.	93,1 (100,7)	46,97 (44,1)	47 (42)
6 (MgO) %	9,52 (9,60)	2,83 (2,65)	47 (42)
7 (SiO ₂) %	20,93 (22,1)	5,14 (4,06)	47 (42)
8 (P ₂ O ₅) %	0,38 (0,36)	0,21 (0,21)	47 (42)
9 /P/ % ob raztalitvi	0,02 (0,02)	0,01 (0,01)	47 (42)
10 /P/ % po oksidaciji	0,01 (0,01)	0,01 (0,01)	47 (42)
11 Sred. bazičnost	2,73 (2,54)	0,86 (0,58)	47 (42)
12 Stopnja odosf.	35,03	30,09	47
13 /C/ % vzorec A 1	0,58	0,26	47
14 /Si/ % vzorec A 1	0,05	0,04	47
15 /Mn/ % vzorec A 1	0,24	0,11	47
16 Dodatek CaO %	2,34	0,66	47
17 Dodatek apnen. %	2,12	0,91	47
18 Skupaj CaO %	2,96	0,95	47
19 Dodatek rude %	0,94	0,38	22
20 Dodatek škaje %	2,80	0,51	11
21 Teža vložka v tonah	74,6	5,71	47
22 Teža šarže v tonah	73,32	6,30	47

Opomba: Podatki v oklepaju se nanašajo na šarže, izdelane v jeklarni 1.

Tabela 3: Rezultati regresijske analize

Spremenljivka x	Regresijska enačba	Koef. determinacije
Bazičnost (CaO/SiO ₂)	$y = -5,84 + 11,63 x$	0,53
Bazičnost (CaO + MgO)/SiO ₂	$y = -6,95 + 9,68 x$	0,47
% CaO v žlindri	$y = -10,97 + 0,78 x$	0,23
% FeO v žlindri	$y = 2,87 + 0,72 x$	0,16
Čas taljenja	$y = 9,04 + 0,062 x$	0,05
% MgO v žlindri	$y = 36,63 - 2,32 x$	0,24
% SiO ₂ v žlindri	$y = 56,31 - 2,01 x$	0,61

Rezultati so zelo zanimivi. Najprej lahko ugotovimo, da je korelacija med porazdelitvijo fosforja in bazičnosti dosti boljše, če pri izračunu bazičnosti ne upoštevamo MgO. Dodati moramo ugotovitev, da je korelacija med porazdelitvijo fosforja in MgO negativna. Kaže, da MgO ne sodeluje v reakciji odosforenja, temveč jo celo moti. Koeficient determinacije je 0,24, pomembnost enačbe pa 99 %, kar pomeni, da tega rezultata ni mogoče zanemariti. Glede na rezultate v tabeli 3 smo nato poiskali multikorelacijsko odvisnost med porazdelitvijo fosforja in bazičnostjo CaO/SiO₂, % FeO, % MgO in časom taljenja. Kot rezultat tako zastavljene multikorelacijske analize smo dobili enačbo:

$$\frac{(P)}{[P]} = -22,57 + 11,40 \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} +$$

$$0,56 \% \text{ FeO} + 0,101 t - 0,22 \% \text{ MgO} \quad (9)$$

Skupni koeficient determinacije r^2 narašča z vključitvijo posameznih spremenljivk v enačbo (9): 0,5342 → 0,6057 → 0,7489 in končno 0,7501. Skupni koeficient multikorelacije je 0,8661. Korelacija med odosforenjem in MgO je tudi tukaj negativna. Če pa iz enačbe izpustimo MgO, se koeficient determinacije poslabša, tj. pade le za 0,0012, zato ga lahko uporavičeno izpustimo. Če iz obdelave izključimo 5 šarž, izdelanih v jeklarni 2, dobimo enačbo:

$$\frac{(p)}{[P]} = -23,26 + 11,87 \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$$

$$+ 0,65 \% \text{ FeO} + 0,095 t - 0,30 \% \text{ MgO} \quad (10)$$

Skupni koeficient multikorelacije je 0,8509 in je praktično enak, kot v primeru obdelave vseh 47 šarž (0,8661). Tudi sedaj je korelacijski koeficient za MgO negativen. Korelacijski koeficienti so v enačbi (10), ki velja za jeklarno 1, višji za bazičnost, % FeO in % MgO ter nekoliko manjši za čas taljenja. To pomeni, da bazičnost in % FeO bolj vplivata na porazdelitev fosforja v stari jeklarni. Predvsem je bazičnost v jeklarni 1 ozko grlo in je torej v povprečju nezadostna. Najlaže torej izboljšamo odosforenje v stari jeklarni s povečanjem bazičnosti in % FeO, tj. z dodatkom škaje.

S stališča ionske teorije žlindre bi morali imeti močno korelacijo med logaritmom porazdelitve fosforja ter logaritmi koncentracij CaO in FeO, kot je to z enačbo (8) ugotovil Healey (5). Zaradi tega smo se odločili, da poiščemo tudi to multikorelacijsko odvisnost. Za razliko od Healeya smo v obdelavo namesto recipročne vrednosti temperature, ki nam jo ni uspelo redno meriti, vključili čas taljenja. Dobili smo regresijsko enačbo (11), ki velja za vseh 47 šarž in (12), ki velja le za 42 šarž, izdelanih v stari jeklarni.

$$\log \frac{(P)}{[P]} = -6,54 + 3,26 \log \% \text{ CaO}$$

$$+ 2,03 \log \% \text{ FeO} + 0,002 t \quad (11)$$

$$\log \frac{(P)}{P'} = -6,78 + 3,49 \log \% \text{ CaO} + 2,10 \log \% \text{ FeO} \quad (12)$$

Koeficient determinacije narašča z vključitvijo posameznih spremenljivk v enačbi (11): 0,3562→0,8587→0,8846. Končni koeficient multikorelacije je 0,9407 in je presenetljivo visok v primerjavi z 0,8661, kar smo dobili za enačbo (9), ki je s stališča molekularne teorije žlindre »bolj pravilna«. Lahko zaključimo, da so dobljeni rezultati v prid ionske teorije.

V enačbi (12) koeficient determinacije narašča z vključitvijo posameznih spremenljivk: 0,3279→0,8510. Končni koeficient multikorelacije je 0,9225 in je nekoliko manjši kot prej za vseh 47 šarž, vendar imamo zato le vpliv CaO in FeO. Vpliv časa taljenja prispeva namreč k skupnemu koeficientu determinacije manj kot 2 % in ga zato nismo upoštevali. Vsi korelacijski koeficienti v (11) in (12) so realni in pozitivni, tj. koeficient porazdelitve fosforja med žlindro in jeklom narašča z rastočo vsebnostjo CaO in FeO v žlindri ob raztalitvi ter z daljšim časom taljenja v enačbi (11).

Primerjava srednjih vrednosti koeficientov porazdelitve fosforja med žlindro in jeklom ob raztalitvi, končne vsebnosti fosforja in izkoristka Fe iz vložka za različne načine dela je prikazana v tabeli 4.

Tabela 4: Primerjava rezultatov za različne načine dela

Dodano:	Samo apno	Apno in ruda	Apno in škaja
Koeficient $\frac{(P)}{P'}$	4,83	11,42	19,54
Končni P %	0,0229	0,0102	0,0085
Izkoristek Fe %	98,23	98,35	99,26

ZAKLJUČKI

Opazovali smo 22 parametrov za vsako izmed 47 šarž, od tega je bilo 5 šarž izdelanih v jeklarni 2. Pri 11 šaržah smo poleg apna dodajali še škajo, pri 22 smo poleg apna dodali še rudo, medtem ko je pri 14 šaržah bilo dodano samo apno. Na osnovi podrobne analize dobljenih rezultatov smo prišli do naslednjih pomembnejših ugotovitev:

1) Najboljše rezultate smo dosegli z dodatkom škaje v vložek, kot vidimo iz tabele 4, in sicer:

— koeficient porazdelitve fosforja med žlindro in jeklom ob raztalitvi je bil največji (19,54);

— končna vsebnost fosforja je bila najmanjša (85 ppm P) in

— izkoristek Fe iz vložka je bil največji (99,26 %).

2) Od vseh 22 opazovanih parametrov na koeficient porazdelitve fosforja med žlindro in jeklom ob raztalitvi,

tj. na hitro in učinkovito odfosforenje med taljenjem najbolj vplivata % CaO in % FeO v žlindri.

3) Nedvomno smo ugotovili, da MgO pri običajni vsebnosti CaO ne sodeluje v reakcijah odfosforenja. Za prakso to pomeni, da se je treba izogibati uporabi dolomitiranega apnenca.

4) Z dodatkom lastne odpadne škaje v vložek v količini 2—4 % od teže vložka lahko dosežemo zelo dobro odfosforenje že med taljenjem, nadomestimo razmeroma drago uvoženo rudo in povečamo proizvodnjo za 8 do 10 kg jekla na tono.

LITERATURA

1. E. T. Turkdogan in J. Pearson, Journal of the Iron and Steel Institute, vol. 173, Part 3, March 1953.
2. J. B. Bookey, F. D. Richardson in A. J. E. Welch, ibid., vol. 171, Part 4, August 1952.
3. H. Flood in K. Grjotheim, ibid., vol. 171, Part 1, May 1952.
4. H. Kneuppel, F. Oeters in H. Grus, Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 30, 1959, 253—265.
5. G. W. Healey, Journal of the Iron and Steel Institute, 208, 1970, 664—668.
6. W. A. Fischer in H. vom Ende, Stahl und Eisen, 72, 1952, 1938—1408.
7. H. Kneuppel in F. Oeters, Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 26, 1961, 12.
8. H. Kneuppel in F. Oeters, Stahl und Eisen, 81, 1961, 1437.
9. G. Troemel in W. Oelsen, Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 26, 1955, 497—506.
10. G. Troemel in H. W. Fritze, Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 30, 1959, 461—472.
11. G. Troemel in H. W. Fritze, Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 28, 1957, 489—495.
12. G. Troemel, W. Fix in H. W. Fritze, Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 32, 1961, 353—359.
13. G. Troemel in W. Fix, Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 32, 1961, 209—212.
14. E. T. Turkdogan in P. M. Bills, Journal of the Iron and Steel Institute, 186, 1957, 329—339.
15. E. T. Turkdogan in P. M. Bills, Journal of the Iron and Steel Institute, 188, 1958, 143—153.
16. K. Schwerdtfeger in J. H. Engell, Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 34, 1963, 101.
17. H. Trenkler in R. Rinesch, Stahl und Eisen, 76, 1958, 883.
18. K. Behrens et al., Stahl und Eisen, 85, 1965, 908.
19. H. Nashiwa et al., Ironmaking and Steelmaking, 1, 1981.
20. T. Nozaki et al., Transactions of ISIJ, 23, 6, 1983.
21. T. Usui et al., Transactions of ISIJ, 23, 3, 1983.
22. Y. Itoh et al., 98th ISIJ Meeting, October 1979.
23. R. Nagabayashi et al., Transactions of ISIJ, 26, 1986.
24. H. Watanabe in K. Umezawa, ibid.
25. F. D. Richardson in J. H. E. Jeffes, Ironmaking and Steelmaking, 5, 1980.
26. K. Brotzmann, Secondary Steelmaking, Proceedings 27—31, 1978, London.
27. W. Resh in D. Nolle, Proc. 2nd Internat. Iron and Steel Congress, Duesseldorf, 1974, vol. 2, 1—17.

ZUSAMMENFASSUNG

47 Versuchsschmelzen erzeugt auf drei unterschiedliche Weisen sind auf 22 technologische Parameter untersucht worden. Bei 14 Schmelzen ist zur Entphosphorung nur Kalk bzw. Kalk und Kalkstein zugegeben worden, bei 22 Schmelzen ist neben Kalk noch Erz zugegeben worden, wobei bei 11 Schmelzen neben Kalk noch Walzzunder zugegeben worden ist. Es ist festgestellt worden, dass von allen untersuchten Parametern die Entphosphorung CaO und FeO Gehalt in der Schlacke am stärksten beeinflussen. Die besten Ergebnisse sind durch Zusatz von Walzzunder im Einsatz erzielt worden und zwar:

- der Verteilungskoeffizient für Phosphor zwischen Schlacke und Stahlbad beim Einschmelzen war am grössten (19,54);
- der Phosphorendgehalt war umkleinsten (85 ppm) und
- das Ausbringen von Fe aus dem Einsatz war am grössten (99,26 %)

Der Verteilungskoeffizient für Phosphor zwischen Schlacke und Stahl ist gegeben durch die Regressionsgleichung.

$$\log \frac{(P)}{[P]} = -6,78 + 3,49 \log \% \text{ CaO} + 2,10 \log \% \text{ FeO}$$

Der Koeffizient der Multikorelation beträgt 0,9225. MgO wirkt in den Entphosphorungsreaktionen bei üblichen CaO Gehalt in der Schlacke nicht mit.

Mit dem Zusatz von Walzzunder in der Menge von 2—4 % des Einsatzgewichtes wird eine gute Entphosphorung schon während der Einschmelzung erreicht der Verhältnismässig teure Einfuhrerz wird dadurch ersetzt und das Ausbringen um 8 bis 10 kg Stahl pro Tonne vergrössert.

SUMMARY

22 technological parameters in 47 batches made in three different ways were checked. In 14 batches only lime or lime and limestone were added for dephosphorisation, in 22 batches also ore was added next to the lime, and in 11 batches scale was added next to lime. It was found that among all the checked parameters the content of CaO and FeO in the slag have the greatest influence on the dephosphorisation. The best results were achieved with the addition of scale into the charge, i. e.:

- distribution coefficient of phosphorus between the slag and the steel after melting was the highest (19.54),
- final phosphorus content was the lowest (85 ppm), and
- Fe yield from burden was the highest (99.26 %).

Distribution coefficient of phosphorus between the slag and the melt is given by the regression equation:

$$\log \frac{(P)}{[P]} = -6.78 + 3.49 \log \% \text{ CaO} + 2.10 \log \% \text{ FeO}$$

Coefficient of multicorrelation is 0.9225. MgO does not cooperate in the dephosphorisation reactions at usual CaO contents in the slag.

Addition of scale into the charge in the amount of 2 to 4 % of the burden mass enables a very good dephosphorisation already during melting, it substitutes a relatively expensive imported ore, and the steel output is increased for 8 to 10 kg per ton.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучали поведение 22-ух технологических параметров изготовленных тремя разными способами 47-и переплавов. При 14-и переплавов мы с целью дефосфоризации додали только известь отн. известняк; при 22-двух переплавов мы кроме извести додали ещё руду, между тем при 11-ти переплавов мы кроме извести додали отбросной шлак. Оказалось, что при всех наблюдаемых параметров на дефосфоризацию больше всего влияют CaO и MgO в шлаке.

Самые лучшие результаты мы получили при добавки шлага в загрузку причём мы определили следующее:

- коэффициент распределения фосфора между шлаком и сталью при расплаве был самый высокий и составлял 19,54,
- конечное содержание фосфора была самая низкая (85 ppm P) и

— использование из загрузки был самый большой (99,26).

Коэффициент распределения фосфора между шлаком и сталью приведен с регрессивным уравнением:

$$\log \frac{(P)}{[P]} = -6,78 + 3,49 \log \% \text{ CaO} + 2,10 \log \% \text{ FeO}$$

Коэффициент мултикорелляции составляет 0,925. MgO не присутствует в реакциях дефосфоризации при нормальном содержании CaO в шлаке.

При додатки одходного шлага в загрузку в количестве 2—4 % от веса загрузки мы можем легко получить дефосфоризацию также в течении расплавки, при замене сравнительно дорогой ввозной руды и увеличим производство стали на 8 до 10 кг на тонну.