

Förbättrad fosforering i LD-konverter genom tillsatser av kalksten

Daniel Söderström
2016

Civilingenjörsexamen
Industriell miljö- och processteknik

Luleå tekniska universitet
Institutionen för samhällsbyggnad och naturresurser

Förord

Detta examensarbete genomfördes som avslutande moment i min utbildning till Civilingenjör, Industriell Miljö- och Processteknik vid Luleå Tekniska Universitet. Examensarbetet utfördes vid SSAB i Luleå under perioden januari till juni 2016 och omfattade 30 högskolepoäng.

Tack riktas till min handledare från SSAB, Magnus Heintz, för sitt stöd och sin expertis. Även ett stort tack till Andreas Lennartsson som varit min handledare från LTU, han har varit ett stöd och ett bra bollplank. Förutom mina handledare vill jag också tacka alla de operatörer på LD-konvertrarna som varit ett stöd och till stor hjälp under försöksperioden, för att inte glömma alla trevliga arbetskamrater som jag fått lära känna.

Luleå: 2016-05-26

Daniel Söderström

Sammanfattning

Stålindustrin ställs kontinuerligt inför högre krav på dess produkter, vilket tillsammans med en ökad mängd råmaterial av lägre kvalitet är en annalkande utmaning för industrin. Ståltillverkare som SSAB i Luleå arbetar ständigt med att anpassa sig efter de allt hårdare kraven och försvårade förhållandena genom att förbättra slutprodukten och effektivisera tillverkningen för att sänka produktionskostnaderna. Genom att arbetet med detta ökar flexibiliteten för en anläggning att kunna ta in alltmer rena råmaterial. Detta arbete syftar till att förbättra fosforreningen vid SSABs anläggning i Luleå genom att tillsätta en andel kalksten vid början av konverteringen.

Ett antal referenscharger studerades genom stål och slaggprov för att fastställa referensnivå för jämförelse. Charging av kalksten skedde genom skrotrännan i nivåer från 2,5 kg/ton råjärn till 28 kg/ton råjärn. Dessa charger analyserades genom stålprov och slaggprov. Ett mindre antal referenscharger och försökscharger avbröts vid 30 % av konverteringen för att se eventuella tidiga effekter av kalkstenstillsatsen i järnprov och slaggprov.

Huvuddelen av resultaten analyserades genom multivariabelanalys med metoderna PCA och PLS. Två PCA modeller skapades över referenschargerna och försökschargerna var för sig. Referenscharger och försökscharger jämfördes tillsammans med hjälp av PLS modellering. En uppdelning av samma datamaterial skedde utifrån vilken skrotkvalité som användes.

Skillnad i medelvärde för de charger som avbröts vid 30 procent av konverteringen testades genom ett hypotestest. Testet visade att ingen effekt av kalkstenen på fosforrelaterade variabler kunde hittas. I jämförelse för medelvärden mellan två populationer.

Multivariabelanalyserna visade både positiva och negativa trender i fosforreningen vid användning av kalksten som slaggbildare. De bägge modellerna visade stigande och sjunkande trender på fosfor i produkten respektive.

Således drogs slutsatsen att effekter på fosforreningen har uppdagats, dock skedde ingen förbättring av fosforreningen på anläggningen. Däremot presenteras ett antal förslag på vidare försök med kalksten i konverterern.

Abstract

The steel industry is continuously facing higher demands on its products. This together with the increasing amount of lower quality raw material is a growing challenge for the industry. Steel manufacturers, such as SSAB in Luleå are continuously working to adapt to the higher demands and more challenging premises. This is done by continuously working to improve their processes in order to use the new and more difficult material to handle. This master thesis aims to improve the phosphorous refining capacity of the LD- converters at the SSAB steel plant in Luleå by adding limestone to the converters instead of lime as a slag former at the early stages of converting.

In this work a number of reference charges were examined by extracting steel and slag samples from the process. This was done in order to set a frame of reference to be used further into the work. Tests were conducted by adding limestone together with the scrap before adding the hot metal to the furnace. Also some charges were interrupted at 30 % through the process in order to extract slag and iron samples.

The main part of the results was analyzed using multivariate techniques such as PCA and PLS. Two PCA models were created for the reference and test charges respectively. The full dataset was examined using PLS and later parted into a model which only consisted of charges with a certain scrap quality.

The charges that were interrupted at 30 % through the process were analyzed by a statistical hypothesis test, in which it was concluded that no effect could be seen on the phosphorous related variables concerning mean values between references and tests.

The multivariable analysis concluded in models showing both increased and decreased phosphorous capacity of the converters when using limestone as slag former. Overall the models showed improvement in the phosphorous capacity apart from the endpoint phosphorous in the steel, which was positive in one model and negative in the other model.

It was concluded that there exists effects of using limestone on the phosphorous capacity of the converters. However there was found that no improvement on the endpoint of phosphorous in the steel had occurred. The report also suggests further test to be conducted using limestone as slag former.

Teckenförklaring

Reaktionsformler

För att beskriva olika ämnen i olika faser i reaktionsformlerna har olika parenteser och indexeringar använts. Dessa är:

- Raka parenteser, [x], betyder att ämne x är inlöst i metallfasen
- Runda parenteser, (x), indikerar att ämnet x befinner sig i slaggfasen
- X(g) innebär att ämne x befinner sig i gasfas
- X(l) innebär att ämnet är i flytande/smält fas
- X(s) betyder att ämnet x befinner sig i fast form.

Innehåll

1. Inledning.....	1
1.1 Bakgrund	1
1.2 Syfte och mål	1
1.3 Avgränsningar.....	1
2. SSAB Luleå	2
2.1 Processbeskrivning.....	2
2.1.1 Tillverkning av koks	2
2.1.2 Tillverkning av råjärn	2
2.1.3 Svavelrening	3
2.1.4 Konvertering.....	3
2.1.5 Skänkmetallurgi.....	5
2.1.6 Stränggjutning	6
3. Teori.....	7
3.1 Fosforrening	7
3.2 Slagg.....	7
3.2.1 Slaggbildningsförloppet.....	9
3.3 Fosforfördelning och -kapacitet	9
3.4 Kalcinering i konvertern	11
3.5 Studie av tidigare publikationer	12
3.6 Multivariabelanalys	13
3.6.1 Principalkomponentanalys (PCA)	13
3.6.2 Projection to Latent Structures by means of least squares (PLS)	15
4. Metod och utförande	16
4.1 Utrustning.....	16
4.2 Chargering	16
4.3 Provtagning	16
4.3.1 Analys av proven	17
4.4 Analys av resultaten	17
5. Resultat och diskussion	18
5.1 Referenscharger	19
5.1.1 PCA Referenscharger.....	19
5.2 Försökscharger	25
5.2.1 PCA Försökscharger.....	25

5.2.2 PLS alla charger.....	29
5.2.3 PLS uppdelat på skrotgrupp	37
5.3 Avbrutna charger.....	43
5.4 Provtagning och analys.....	44
5.5 Aspekter gällande ekonomi och miljö	44
6. Slutsatser	46
7. Rekommendationer.....	48
8. Litteraturlförteckning	49
9. Appendix.....	a

1. Inledning

I inledningsstycket hanteras bakgrund till detta projekt, mål och syfte. Även avgränsningar i detta examensarbete presenteras.

1.1 Bakgrund

Stålindustrin ställs kontinuerligt inför högre krav på dess produkter, vilket tillsammans med en ökad mängd råmaterial av lägre kvalitet är ett annalkande problem för industrin. Ståltillverkare som SSAB i Luleå arbetar ständigt med att anpassa sig efter de allt hårdare kraven och försvårade förhållandena genom att förbättra slutprodukten och effektivisera tillverkningen för att sänka produktionskostnaderna. Genom att ständigt arbeta med detta ökar flexibiliteten för en anläggning att kunna ta in alltmer orena råmaterial. Ett exempel på råmaterial som innehåller alltmer föroreningar i form av t.ex. fosfor (P) är metallurgiskt kol, som används vid framställning av det koks som krävs vid körning av en masugnsprocess. Även slaggbildare och malm innehåller det oönskade ämnet fosfor.

SSAB i Luleå vill därför undersöka möjligheterna till en förbättrad fosforrening. Fosforreningen sker främst i LD-processen under tillverkning av råstål och är starkt kopplat till slaggbildningsprocessen. Genom tillsats av kalksten i det inledande steget vid chargering, nämligen vid tillsats av kylskrot, ville SSAB undersöka effekten på fosforreningen.

Idag körs LD-processen vid SSAB i Luleå med en magnesiummättad slagg för att förhindra slitage på infodringen i ugnarna. Mängden slaggbildare som tillsätts beräknas med hjälp av mass- och värmebalanser med grund i råjärnet samt det konverterade stålets väntade egenskaper, som sammansättning och temperatur. Den mängd kalksten som är tänkt att tillsättas i dessa försök kommer inte överstiga den annars tillsatta kalkmängden.

Fosforkapaciteten i slaggen styrs av fler parametrar än tillsatt mängd slaggbildare. Dessa parametrar är hur slaggbildarna tillförs, läge på syrgaslansen i förhållande till stålbadet under konverteringen samt temperaturen under stora delar av blåsningsförloppet i konverterern.

1.2 Syfte och mål

Som en del i ett stort fosforprojekt som pågår på SSAB i Luleå syftar detta examensarbete till att undersöka en potentiell förbättring av fosforreningen i LD-processen genom tillsats av kalksten innan blåsningen påbörjas.

Målet är att detta arbete skall mynna ut i en förbättrad fosforkapacitet vid SSAB i Luleås två LD-konvertrar.

1.3 Avgränsningar

Insamlingen av underlaget begränsades till ett antal referenscharger samt ett antal försökscharger. Referenschargerna var charger som kördes i den dagliga produktionen och försökschargerna var de charger där kalksten tillsattes. Dessutom avbröts blåsningen vid ett mindre antal referens- och försökscharger för att ta ut slagg- och stålprov vid cirka 30 % av blåsningen. Dessa försök genomfördes i mindre antal.

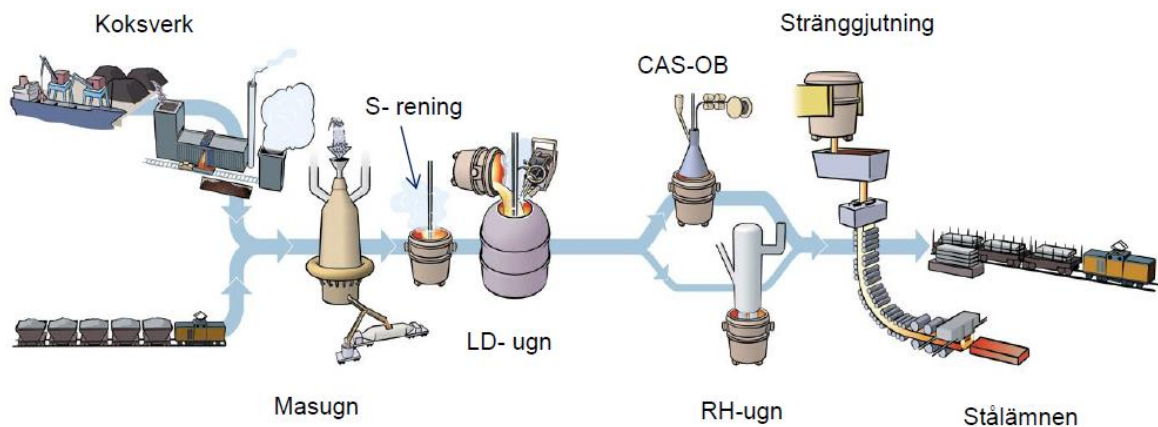
2. SSAB Luleå

Nedan följer en förenklad beskrivning av ståltillverkningsprocessen på SSAB Luleås anläggningar. Detta för att läsaren skall få en bredare bas att stå på för följande diskussioner. Dessutom presenteras även en kort verksamhetsbeskrivning för läsarens information.

SSAB bildades 1978 (SSAB, 2012) och är idag en global koncern med tillverkningsenheter i Sverige, Finland och USA. SSAB har cirka 16000 anställda i 50 länder och har en produktionskapacitet på 8,8 miljoner ton årligen (SSAB, 2016). På SSABs anläggning i Luleå arbetar cirka 1200 anställda med att förvalta en produktionskapacitet på 2,1 miljoner ton stålämnen (slabs) per år (SSAB, 2012).

2.1 Processbeskrivning

Eftersom detta examensarbete är riktat i sin helhet mot konvertrarna och råstålsframställningen kommer en beskrivning av LD-processen i djupare form än de andra delarna av kedjan ske. Figur 1 beskriver enkelt processen vid ståltillverkning på SSAB i Luleå.



Figur 1: Översikt av ståltillverkningsprocessen vid SSABs anläggning i Luleå (SSAB, 2012).

2.1.1 Tillverkning av koks

SSAB i Luleå köper in kol för tillverkning av koks från hela världen, bland annat från Australien och USA (SSAB, 2011). Väl framme på anläggningen i Luleå sorteras kolet i olika sorter där det lagras före inlastning i koksverket. På koksverket i Luleå finns möjligheter för precis blandning av kol för de recept på koks som är bestämt för att ge så bra koks som möjligt. Kokningsprocessen tar cirka 18 timmar och sker i höga smala ugnar genom torrdestillation i syrefri miljö vid cirka 1100 °C (SSAB, 2012). Kokset töms sedan ur ugnen och släcks snabbt med vatten för att förhindra spontan antändning. Efter släckning transporteras kokset på ett transportband upp till masugnsanläggningen. Som en biprodukt i kokningsprocessen erhålls koksgas, som motsvarar cirka 25 procent av det ursprungliga kolets massa. Denna gas har ett mycket högt energiinnehåll. Därför renas den och energiåtervinns inom SSABs egna verksamheter men också genom värme och energitillverkning för Luleå Kommun. Från kokningsprocessen erhålls även andra biprodukter som t.ex. svavel och stenkolstjära.

2.1.2 Tillverkning av råjärn

På SSABs anläggning i Luleå sker råjärnstillverkningen i en masugn där järnmalmspellets från LKAB, koks från det egna koksverket samt slaggbildare matas via toppen. Även återvunnet material från SSABs processer återförs i form av briketter. Från masugnsprocessen erhålls råjärn samt biprodukter i form av slagg och processgas. Processgasen renas och återanvänds i SSABs egna processer som

energikälla samt säljs som produkt till Luleå Energi. Masugnen är en motströmsreaktor där den oxidiska järnmalmen i form av pellets reduceras genom kontakt med reduktionsmedlet kol i form av pulveriserat kol och stycken av koks samt i gasform som kolmonoxid (CO). Även koldioxid (CO₂) kan bidra till reduktionen genom så kallad indirekt reduktion. När masugnen har nått en bestämd nivå av råjärn tappas denna på järnet tillsammans med den slagg som bildats. Dessa två komponenter skiljs åt i en ränna och råjärnet transporteras vidare. (SSAB, 2011)

2.1.3 Svavelrening

Vid svavelreningen skall råjärnet efter omhållning till skänk renas från svavel. Behandlingen sker genom injicering av kalciumkarbid i råjärnet, ibland också magnesium. Detta startar en reaktion med svavlet och bildar en slagg. Slaggen som har en lägre densitet än råjärnet flyter upp på järnets yta och avlägsnas med hjälp av ett skrapverk. (SSAB, 2011)

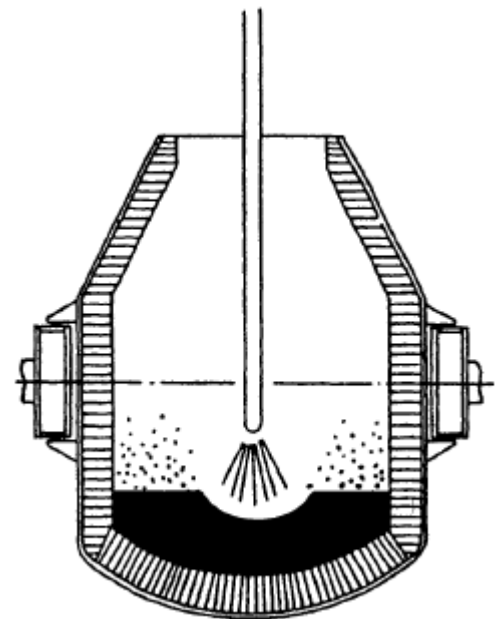
2.1.4 Konvertering

Med ordet konvertering menas den process som avlägsnar framförallt kol från råjärnet (färskning) och på så sätt "konverterar" det till stål. Detta sker genom tillsats av ren syrgas till järnbadet, där det reagerar med kol i järnet och bildar CO och CO₂. Men även andra ämnen i järnet oxideras under denna process. Dessa är t.ex. kisel som oxideras från Si till kiseldioxid (SiO₂), och bidrar till slaggens volym. Kolhalten sänks oftast från cirka 4,5 ner till cirka 0,05 %. (Jernkontoret, 2000a)

Vid konverteringen av råjärn till råstål vid SSAB, Luleå används en så kallad LD-konverter med möjlighet till bottenpolning. LD-konvertern har sitt ursprung från 1940 talet då de två österrikiska stålverken Linz och Donawits (LD) lyckades köra kolfärskningsprocessen med hjälp av ren syrgas genom att med hög hastighet blåsa det på stålbadet genom en vattenkyld lans med dysor i spetsen. Ugnarna som används vid ståltillverkning genom syrgas brukar gå under samlingsnamnet Basic Oxygen Furnace (BOF) och metoden brukar benämnas Basic Oxygen Steelmaking (BOS). (Jernkontoret, 2000a)

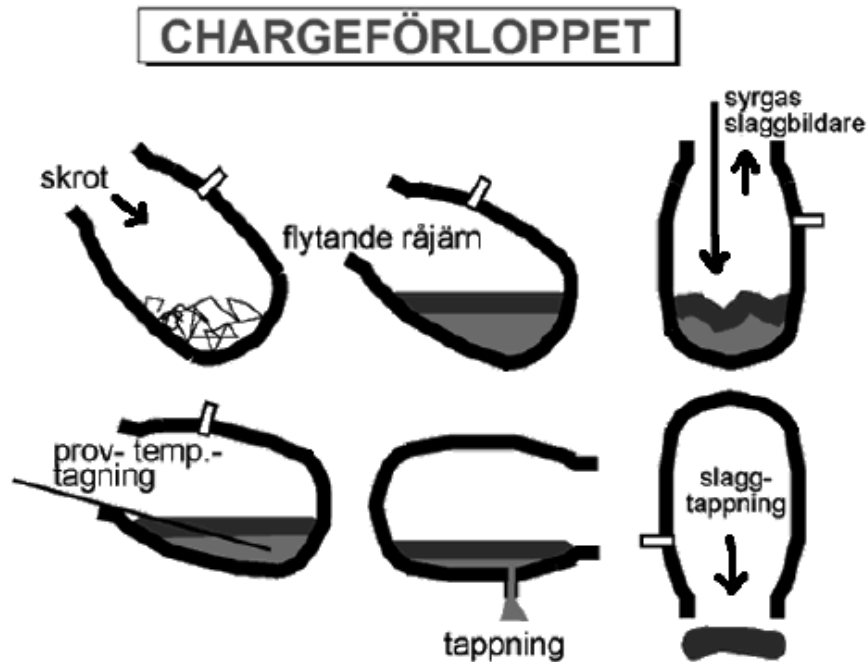
Ugnen består av ett reaktionskärl som huvuddel samt en syrgaslans. Utöver detta finns ett gasupptagningsystem och ett system för att tappa över det konverterade stålet till en stålskänk och en slaggskänk för att tömma ur den kvarvarande slaggen. Figur 2 visar en schematisk beskrivning av en LD-konverter med lans och reaktionskärl. (Jernkontoret, 2000b)

Processteget inleds med tillsats av kylskrot till skänken, vilket görs via en skrotränna som hanteras med en travers. Därefter chargerar råjärnet i ugnen. Detta sker genom överhållning från skänk till ugnen med hjälp av en travers. Syrgaslansen sänks ner mot badet och blåsningen startas. Under blåsningen varierar lanshöjden ovanför badnivån automatiskt av ett så kallat lansprogram. Lansprogrammet är optimerat för en så effektiv blåsning som möjligt, minska antalet urkok (när emulsionen av stål och slagg kokar över), bilda en slagg så snabbt som möjligt samt optimera analysen av gasen som bildas. Under blåsningen tillsätts slaggbildare av basisk karaktär, vanligast är kalk och dolomit. Om råjärnet innehåller en låg mängd kisel kan även kisel tillsättas för att förbättra värmebalansen samt öka slaggmängden. När blåsningen är klar höjs syrgaslansen till



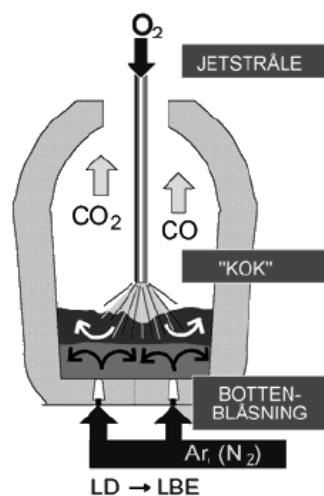
Figur 2: Schematisk bild av en LD-konverter, notera storleken i förhållande till stålbadet. (Jernkontoret b, 2000)

hemmaläge och stålet tappas i stålskänk, därefter tappas slaggen av i slaggsränkan. En ungefärlig tid för blåsningen ligger runt 15-20 minuter och en total rotationstid från påbörjan av ny chargering till nästa (så kallad tap to tap time) är omkring 45 minuter. Figur 3 visar en översiktsbild över chargeförloppet och dess olika steg. (Jernkontoret, 2000b) (SSAB, 2011)



Figur 3: Chargeförloppet steg för steg (Jernkontoret, 2000b).

På SSAB i Luleå används en LD-konverter med bottenpolning, se principiell skiss i Figur 4. Detta möjliggörs genom att i botten på konvertern mura in porös infodringskeramik. Genom dessa kan inert gas, som kvävgas eller argon injiceras. Denna gas bidrar till en förbättrad omrörning i slutet av konverteringen. Då kolfärsningen har avtagit leder bottenpolningen till högre utbyte av järn och förhållanden närmare jämvikt än om bara en toppblåst konverter skulle användas. (Jernkontoret, 2000b)



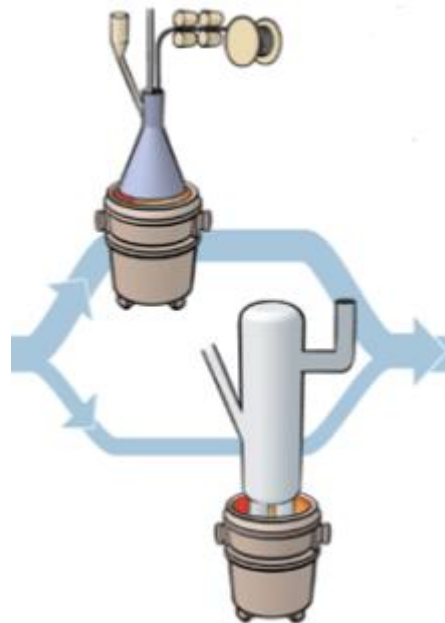
Figur 4: Principiell skiss av kombinerad blåsning via lans och bottenpolning. (Jernkontoret, 2000b)

2.1.5 Skänkmetsallurgi

Efter konverteringen av råjärn till råstål följer skänkmetsallurgin. På SSAB i Luleå finns två anläggningar för efterbehandling av stålet, CAS-OB stationen och RH behandling. CAS-OB står för "Composition Adjustment by Sealed Argon bubbling with Oxygen Bubbling". RH representerar "Rheinstahl-Hereus", vilka var de två firmor som tog fram processen.

CAS-OB

Som Figur 5 visar, består CAS-OB stationen av en anordning med en keramisk huv. Denna huv kan sänkas ner i stålbadet och har som uppgift att hålla slaggen borta från de legeringsämnen som tillsätts i detta steg. En öppning i slaggen skapas med hjälp av argonspolning via bottendysor. Huvens sänks sedan ner i öppningen. Tillsatser av legeringsämnen sker och möjligheter till kemisk uppvärmning av stålet finns. Omrörningen för homogenisering av stålet sker via bottenspolning. Genom att använda sig av huvens undviks kontakt mellan legeringar och slag, vilket leder till högre utbyte av legeringarna och bättre ekonomi. (SSAB, 2011) (Björkman, 2014b)



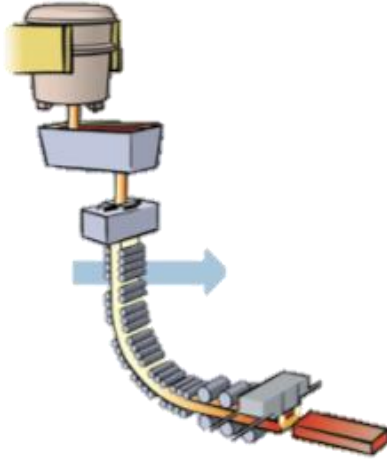
Figur 5: Visar CAS-OB stationen uppe till vänster och RH anläggningen nere till höger. (SSAB, 2012)

RH

RH anläggningen är till för att vakuumbehandla stålet. Som synes i Figur 5 har RH anläggningen två stycken "ben" och en stor klocka. Klockan evakueras på luft under bildning av vakuum och med hjälp av argon- eller kvävgasspolning i det ena benet cirkuleras stålet genom vakuum i klockan. Denna behandling ger möjlighet till att tillverka ett stål med mycket låg kolhalt genom att reagera det sista kolet med syre i stålet under bildning av CO. Dessutom hjälper vakuumet till att ta bort inlösta gaser, som kvävgas och vätgas ur stålet. (SSAB, 2011) (Björkman, 2014b)

2.1.6 Stränggjutning

Det sista steget innan slutlig produkt är gjutningen. På SSAB Luleå sker detta i en kontinuerlig stränggjutningsmaskin vilken illustreras i Figur 6. Det färdiglegerade stålet transporteras upp i skänken till en hållare. Väl i hållaren öppnas en lucka i botten av skänken, stålet tappas sedan genom ett rör ner i en så kallad gjutlåda. Gjutlådan finns till för att förse gjutmaskinen med ett jämt flöde av stål under skänkbyten. Efter gjutlådan flyter stålet ner i en så kallad kokill. Kokillen är vattenkyld och oscillerar, här stelnar det yttre lagret av stålet och bildar ett skal. Därefter leds ämnet ner mellan rullar och fortsätter att stelna. När banan har rätats ut och stålet har stelnat hela vägen igenom kapas ämnet upp i så kallade slabs som är färdiga för transport. (SSAB, 2011)



Figur 6: Bild på stränggjutningen. (SSAB, 2012)

3. Teori

För att skapa en grund för de kommande försöken måste teorin kring fosforrening av stål studeras noga. I följande avsnitt kommer teori från litteraturen att sammanställas och presenteras.

3.1 Fosforrening

Sedan länge är ett antal samband kända gällande fosforrening, dessa är presenterade flera gånger i litteraturen som att fosforkapaciteten är beroende av låg temperatur i slag- och stålbadet. Dessutom förbättras fosforreningen genom att använda en slag med hög basicitet (Persson, 2005) (Basu, 2007b) (Björkman, 2014b). Även hög halt av järnoxider i slaggen (%Fe₂O₃) har visat sig bidra till en förbättrad fosforrening (Urban, et al., 2015) (Basu, 2007b). Viktigt för en bra fosforrening är också en snabb slaggbildning i början av konverteringen och en hög syrepotential i konverterern (Basu, 2007b) (Swinerton, 2005) (Björkman, 2014b).

3.2 Slagg

Slagg är den biprodukt som bildas vid ståltillverkning. Slaggen består till huvuddelen av oxider från ämnen som oxiderats från metallbadet och de tillsatta slaggbildarna vid konvertering. En av egenskaperna som gör det möjligt att separera slaggen från metallen vid konvertering är densitetsskillnaden, slaggen har lägre densitet än stålet och flyter därför ovanpå stålet efter konverteringen, vilket gör att stål och slagg kan tappas selektivt. Även strukturen på de olika smältorna spelar in på separationen, slaggen består av en silikatsmälta med komplexa joner och stålet består av en metallsmälta av järnatomer. Slaggen har flera olika uppgifter:

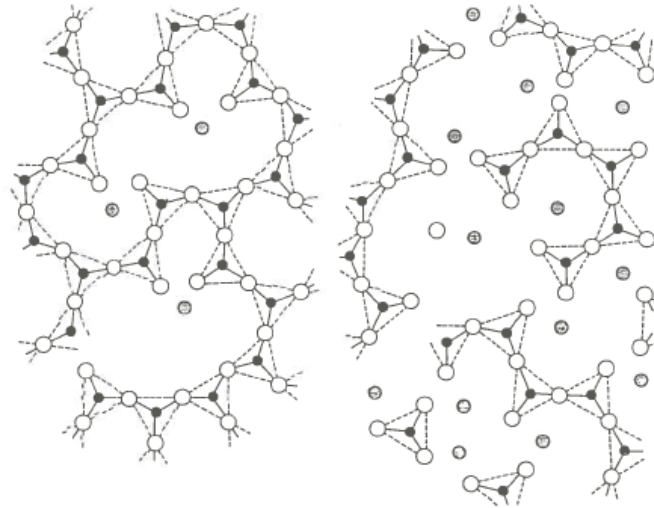
- Skydda metallsmältan från en oxiderande atmosfär för att inte metallen skall oxidera till slaggen.
- Orenheter i metallen som oxiderats samlas upp av slaggen som är den flytande formen av oxiderna.
- Ibland måste en del legeringar passera slaggen som har en flussande effekt på legeringarna och möjliggör upptag i stålet.
- I vissa fall kan till och med den elektriska resistansen i slaggen utnyttjas vid värmning med hjälp av elektricitet, detta sker till exempel i en del ugnar vid tillverkning av rostfritt stål från skrotåvara. (Andersson & Sjökvist, 2004)

När slagg diskuteras refereras det ofta till två olika teorier, molekylteorin och jonteorin.

I molekylteorin ses smältan som en blandning av molekyler som tillsammans kan bilda olika komplexa molekyler. Exempel på molekyler som kan ingå är CaO, SiO₂ och FeO. Dessa kan tillsammans bilda till exempel kalciumsilikat (CaO·SiO₂). Fosfor sägs då förekomma i slaggen i formen P₂O₅. (Deo & Boom, 1993)

I jonteorin behandlas smältan som en blandning av joner. De joner som anses förekomma är katjoner, anjoner samt komplexa anjoner. Exempel på dessa är Ca²⁺, O²⁻ och PO₄³⁻, respektive. En slag kan enligt denna teori bestå av till exempel en silikatsmälta. I silikatsmältan finns ett tredimensionellt nätverk av komplexa anjoner. Föreningar som kan ingå i strukturen är SiO₂, Si₂O₅²⁻, Si₂O₆⁴⁻ och så vidare. I närvaro av katjoner samt andra komplexa anjoner tenderar silikatstrukturen att avpolymeriseras. Detta sker genom att katjoner reagerar med bundet syre (O⁰) och bryter bindningen under formation av fria (O⁻) "svansar" som orienterar sig mot en katjon (Rehacková, et al., 2015). Med högre basicitet minskar

graden av polymerisering för slaggen. (Turkdogan, 1996) (Deo & Boom, 1993). Figur 7 visar en schematisk bild av avpolymeriseringen. Till vänster, en högt polymeriserad smälta och till höger, en mer avpolymeriserad. Notera de ämnen som lagt sig emellan bindingarna och brutit upp dem.



Figur 7: Schematisk beskrivning av en avpolymeriserande silikatsmälta beroende på tillsats av en metalloxid. (Turkdogan, 1996)

En basisk slagge kännetecknas av en hög aktivitet av (O^{2-}) joner i slaggen. En basisk oxid kännetecknas av sin förmåga att donera syre och en sur oxid är de oxider som tar upp syre. Enkelt kan basiciteten kvantifieras genom att undersöka följande kvot.

$$B_2 = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (1)$$

Vilket också är den basicitetsnotation som används på SSAB i Luleå, där $\%CaO$ benämner procenthalten CaO i slaggen och $\%SiO_2$ är motsvarande procenthalt SiO_2 . En högbasisk slagge har högre värde på kvoten och kännetecknas då av en högre aktivitet av (O^{2-}) i smältan. (Persson, 2005) (Swinnerton, 2005)

Anledningen till att fosforeringen kräver en högbasisk slagge kan läsas ur följande reaktionsformler:



och



Där bägge formlerna är beroende av halten inlöst syre i smältan för att jämvikten skall förskjutas åt höger och för att en fosforering skall ske. (Persson, 2005) (Swinnerton, 2005) I dessa reaktioner samt de övriga reaktionerna presenterade i rapporten har ämnen inom runda parenteser egenskaperna att de är lösta i slaggen medan de ämnen som är skrivna inom hakparenteser befinner sig i lösning i metallsmältan.

3.2.1 Slaggbildningsförloppet

Precis som det tidigare nämnts är slaggbildningsförloppet viktigt för fosforeringen. Blåsningförloppet kan sägas ske i tre steg och slaggen utvecklas därefter.

Det första steget, inledningssteget, sker under de första 4 till 5 minuterna. Här startas blåsningen och råjärnets mest lättoxiderade ämnen bildar en väldigt lättflytande slag. De första ämnena som oxideras är Fe, Si och Mn under bildning av framförallt FeO, SiO₂ och MnO respektive. FeO och MnO har flussande (sänker smältemperaturen) egenskaper för tillsatt kalk (CaO). Därför börjar även stora mängder av den tillsatta kalken att lösas in i slaggen.

Steg 2, kolfärskningssteget tar vid då det mesta av råjärnets kiselinnehåll oxiderats till slaggen och kolfärskningen börjar. Under denna period sjunker FeO halten i slaggen när kolet oxideras via reaktion med järnoxiderna. Den minskade mängden FeO i slaggen bidrar till en försämrad kalkinlösning i slaggen. Detta på grund av de dikalciumsilikater (2CaO·SiO₂) som bildar ett skal runt den reaktiva kalken och har mycket hög smältemperatur. FeO har flussande egenskaper för dikalciumsilikat som har smältemperaturer över den temperatur som råder i en konverter. I detta skede har det visats att fosforeringen stannar av och till viss del reverseras. Det beror på att under kolfärskningen sänks syreaktiviteten i slaggen och metallsmältan på grund av den kraftiga oxidationen av kol.

I steg 3 (avslutningen) avtar kolfärskningshastigheten på grund av låga kolhalter i metallbadet. I detta skede ökar halten FeO i slaggen som följd av reaktion med syrgasen. Upplösning av dikalciumsilikat och inlösning av kalk i slaggen börjar ta fart igen. Fosforeringen återupptas på grund av den igen ökade syrepotentialen och närvaron av FeO. Dock sker järnoxidation mycket snabbt och en förlängd blåsning i detta skede leder till järnförluster till slaggen. (Andersson & Sjökvist, 2004) (Turkdogan, 1996) (Persson, 2005)

3.3 Fosforfördelning och -kapacitet

För att kvantifiera fosforeringseffekten används ofta fosforfördelningen L_p , vilket är ett mått på fosforfördelningen mellan slag och metall och kan ses i Formel 4.

$$L_p = \frac{(\%P)}{[\%P]} \quad (4)$$

Där (%P) är fosforhalten i slaggen i vikts-% och [P] är fosforhalten i stålet i viktsprocent. En bättre fosforering ger ett högre värde på L_p och vice versa (Basu, et al., 2007a).

På SSAB i Luleå rapporteras fosforhalten i slaggen som procenthalt P₂O₅ i slaggen. För att kunna beräkna L_p måste därför halten av P₂O₅ räknas om till procenthalten fosfor (P). I Tabell 1 finns de värden som behövs för att beräkna fosforfördelningen.

Tabell 1: Molekylvikter relaterade till beräkning av L_p .

Ämne	Molekylvikt (g/mol)	Notation
Fosfor (P)	30,973	M _P
Syre (O)	15,999	M _O
Fosforpentaoxid (P ₂ O ₅)	141,941	M _{P2O5}

För att beräkna fosforfördelningen med en slag vars fosforhalt presenteras i oxidform kan Ekvation 4 skrivas om enligt

$$L_p = \frac{\left(\frac{2 \cdot M_P}{M_{P_2O_5}}\right) \cdot (\%P_2O_5)}{[\%P]} \quad (5)$$

Genom att ställa upp jämviktsuttrycket för reaktion 2 anges följande uttryck

$$K_p = \frac{a_{PO_4^{3-}}}{[a_P] \cdot [a_O]^{5/2} \cdot (a_{O^{2-}})^{3/2}} \quad (6)$$

där K_p är jämviktskonstanten för reaktionen, a_i är aktiviteten för de olika komponenterna i reaktionen. Aktiviteten bestäms i sin tur av en aktivitetsfaktor f_i enligt:

$$a_i = f_i \cdot \%i \quad (7)$$

där $\%i$ är viktsprocenten av komponent i , i systemet. Genom att använda Ekvation 6 kan följande form av fosforfördelningen härledas.

$$L_p = \frac{(\%P)}{[\%P]} = C_p \cdot [f_P] \cdot a_O^{5/2} \quad (8)$$

där C_p är fosforkapaciteten. C_p är ett mått på hur bra slaggen är på att binda fosfor från metallbadet. Ett högt värde på C_p visar att slaggen har en hög fosforreningsförmåga och ett lågt värde visar motsatsen. Den är strikt beroende av slaggfazens temperatur och sammansättning. Fosforkapaciteten kan uttryckas vidare som

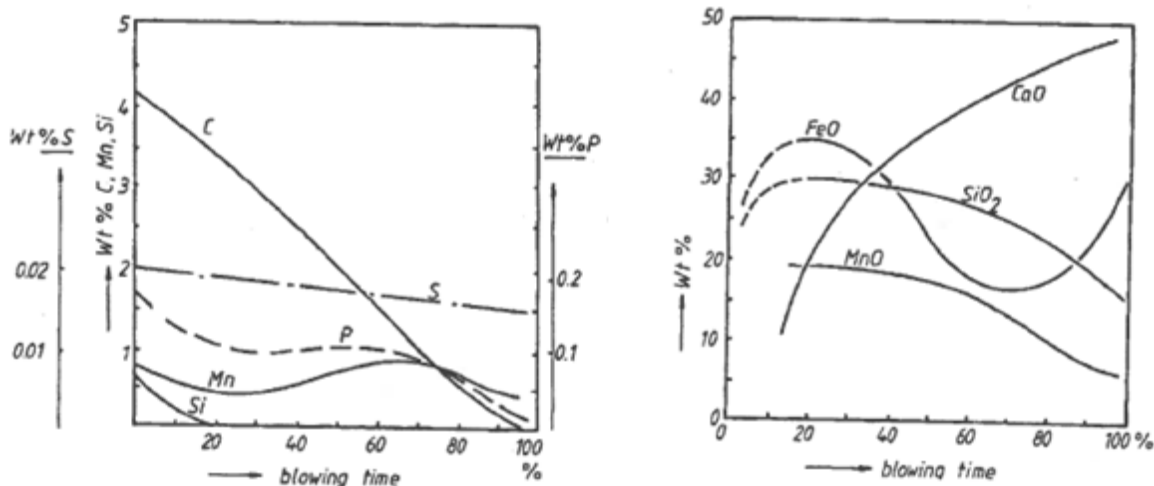
$$C_p = K_p' \cdot \frac{(a_{O^{2-}})^{3/2}}{(f_{PO_4^{3-}})} \quad (9)$$

där K_p' kan beskrivas enligt följande formel

$$K_p' = K_p \cdot \frac{M_P}{M_{PO_4^{3-}}} \quad (10)$$

vilket således beskriver K_p' som är en viktfraktion mellan fosfor och fosfatjonens molekylvikter. (Deo & Boom, 1993)

Fosfor återfinns i slaggen i form av en fast lösning i dikalciumsilikat. Problematiken med dikalciumsilikat beskrivet ovan är således inte entydigt. En mängd dikalciumsilikat är önskat i slaggen på grund av dess förmåga att lösa in upp till 2,6 procent fosfor. Viktigt är den snabba slaggbildningen och formationen av dikalciumsilikat som löser in fosfor i ett tidigt stadie av blåsningsen. Eftersom dikalciumsilikat har en mycket hög smältpunkt flyter de fosforladdade partiklarna upp i slaggen istället för att smälta. Senare under konverteringen då FeO halten i slaggen börjar stiga ökar upplösningen av dikalciumsilikat, detta medför en återgång av fosfor till stålet vid slutet av blåsningsen. Detta fenomen kallas för fosforpuckeln och kan ses i Figur 8, som återgången av slagg till metallbadet vid cirka 50 – 60 procent av blåstiden. Således önskas en snabb inlösning av kalk i slaggen, före bildningen av dikalciumsilikat. (Björkman, 2014b) (Shimauchi, et al., 2009) (Pahlevani, et al., 2010)



Figur 8: Analysförändring av metallbad (höger) och slagg (vänster) under blåsningsförloppet. (Björkman, 2014b)

3.4 Kalcinering i konvertern

Den brända kalken som används vid ståltillverkning som slaggbildare är en produkt av kalcineringsprocessen. Kalcinering benämns processen som driver av gaser från fasta material som i fallet när kalksten bränns till bränd kalk. Den reaktion som sker är en endoterm reaktion som sönderdelar kalksten till kalciumoxid och koldioxid enligt



och uttrycket för Gibbs fria energi för reaktionen kan uttryckas

$$\Delta G^0 = 169120 - 144,6 \cdot T \quad (12)$$

där T står för temperaturen i Kelvin (K). Om ekvation 6 löses för $\Delta G^0 = 0$ erhålls en temperatur på 896 °C. Denna temperatur är kalcineringstemperaturen för kalksten, dock körs kalcineringsprocessen vanligast i temperaturer på 1000 – 1200 °C. (Lu, 2013)

Den energi som går åt vid kalcinering av kalksten direkt i konvertern kan beskrivas enligt följande förfarande: Snabb upphettning av kalkstenen till konvertertemperatur samt kalcinering av kalkstenen som sönderfaller i bränd kalk och koldioxid. Den bildade kalken kan antas stiga i temperatur med badet och koldioxiden kan reagera med kol i järnet enligt



vilken är en endoterm reaktion, $\Delta H^0 = 172,4 \text{ kJ/mol}$ (Björkman, 2014a), vanligtvis känd som boudouardreaktionen. Dessutom kan koldioxiden lämna emulsionen med samma temperatur som slagg- och järnblandningen. Då kalcineringsreaktionen (11) är endoterm och viss energi tas upp av den bildade kalken vid blåsnigen, bidrar alltså kalkstenen till att sänka temperaturen i emulsionen.

Song, et al., 2011 genomförde beräkningar på kyleffekten av kalksten. Utan att ta hänsyn till Reaktion 13 och med antagandet att all bildad CO_2 från kalkstenen värms till samma temperatur som stålet beräknades det att kyleffekten för kalksten är 3220 kJ/kg.

Om det jämförs med värmen som krävs för torkning av kalk samt uppvärmning från rumstemperatur till konvertertemperatur, vilket enligt (Song, et al., 2011) är 1720 kJ/kg, krävs mer kyleffekt i konvertern vid användning av bränd kalk istället för kalksten. Således kan mindre kylskrot chargerats för att nå samma sluttemperatur på stålet vid användning av kalksten istället för bränd kalk.

3.5 Studie av tidigare publikationer

Feng, et al., 2013 har undersökt möjligheterna att enbart använda kalksten som slaggbildare i en BOF. De rapporterar flera fördelar med detta förfarande. De påstår att kalksten kan ersätta bränd kalk till fullo, vilket skall leda till en kraftig minskning i mängden kylskrot. Dessutom påstår gruppen att detta förfarande förbättrar slaggbildningen och höjer syreaktiviteten för slaggen. Vidare påstås att, på grund av den höga temperaturen i konvertern kommer kalcinering av kalkstenen ske mycket snabbare och under en explosionsartad utvidgning, vilket skall leda till extra reaktiv kalk och stor kontaktyta för snabb slaggbildning i början av konverteringen. I de resultat som gruppen rapporterar framgår det tydligt att vid vanligt förfarande når fosforfördelningen (Lp) ett värde på 62 medan med förfarandet med 40 % kalksten rapporterar de en fosforfördelningskvot på 90,3. Vidare låg slaggen som tillverkades under deras försök på en CaO/SiO₂ kvot mellan 3 och 4, kvoten som i detta arbete benämns basicitet. Järnhalten i slaggen rapporterades öka med ökad mängd tillsatt kalksten från 14,94 % totalt järn vid normal konvertering till 17,36 % totalt järn i slaggen med 80 % kalksten. Dessa försök genomfördes i konvertrar med storlekar på 40 till 60 ton.

Song, et al., 2011 har analyserat energi- och utsläppseffekterna av att använda kalksten istället för bränd kalk vid konvertering. De rapporterar att användning av 1 kg bränd kalk genererar 1 kg koldioxid med kalkugnsprocessen inräknad. Om kalcineringen istället skulle ske via konvertern skulle 0,044 kg koldioxid släppas ut per kg kalksten som tillsats. Författarna menar också att vid fullständig ersättning av bränd kalk med kalksten sker en minskning av koldioxidutsläpp från stålproduktion med 51,13 kg per ton, vilket skulle motsvara 2,13 % av det totala koldioxidutsläppet från produktionen av ett ton stål.

Det faktum att (Feng, et al., 2013) påstår att kalksten i konvertern skall forma en reaktiv kalk ifrågasattes av (Deng, et al., 2013). De utförde studier av kalcinering av CaCO₃ i slagg med temperaturer på 1600 °C i laboratorieskala. I deras experiment smältes en förproducerad syntetisk slagg tillsammans med kalkstenen. De diskuterar för att den höga temperaturens inverkan på kalcineringen inte leder till en explosionsartad reaktion. Detta sägs bero på att den begränsande faktorn är värmetransporten och inte masstransporten, detta skall leda till en låg reaktionshastighet. De skriver också att den nybrända kalken vid denna temperatur bildar en väldigt tät struktur, vilket medför en lägre reaktionsyta. Dock blev kalken mer porös närmare kärnan. Vidare menar de också att upplösningen av kalksten är långsammare än upplösningen av bränd kalk och skall därför inte snabba upp slaggbildningen. Vid denna studie användes en syntetisk slagg som endast bestod av CaO, Fe₂O₃ och SiO₂.

Lu, 2013 genomförde experiment med kalksten som slaggbildare istället för bränd kalk. Resultaten visade att ett råjärn/kylskrotsförhållande på 97 % kunde erhållas genom användning av kalksten till skillnad från 86 % som enligt studien var det vanliga förhållandet. Vidare sågs en ökning av fosforreningskapaciteten med 2,6 %, exakt hur de definierar fosforreningskapaciteten framgår inte av publikationen. Dessutom visade det sig att den genomsnittliga slaggbasiciteten på 19 charger med kalksten hade ett värde på 3,52 mot 3,28 vid förfarandet med bränd kalk. De fann också att järnhalten

i slaggen ökade med kalksten men att en mindre mängd total slagg skapades. Dessutom förlängdes blåsningstiden vid användning av kalksten.

3.6 Multivariabelanalys

Då det datamaterial som samlas in under detta arbete innehåller flertalet variabler som ständigt förändras kan en multivariabel analysmetod komma väl till användning. Med hjälp av multivariabelanalys kan mycket stora datasamlingar hanteras enkelt genom grafiska metoder som till exempel genom metoderna Principalkomponentanalys (PCA) (av engelskans *Principal Component Analysis*) och *Partial Least Squares by Projections to Latent Structures* (PLS).

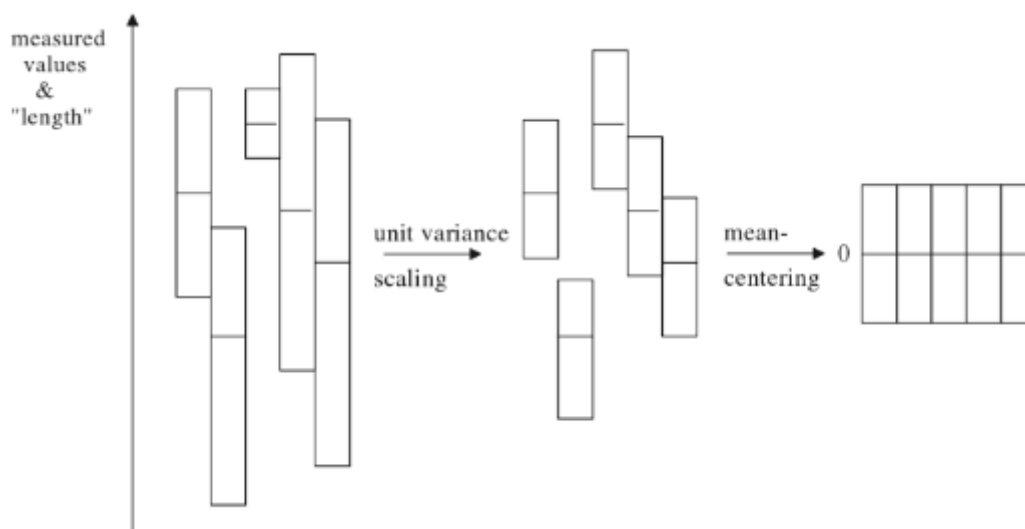
3.6.1 Principalkomponentanalys (PCA)

All information i detta stycke är hämtat ur *Multi- and Megavariate Data Analysis* av Eriksson, et al., 2006.

En bra metod för att få en överblick över en stor mängd data är PCA metoden. Den vanligaste användningen av PCA är för att projicera flerdimensionella data på enkla två- eller flerdimensionella plan för grafisk översikt. Om en datasamling kan beskrivas av n variabler med k observationer kan det ställas upp som en matris med $n \times k$ rader och kolumner. Rent konkret hittar PCA linjer, plan och hyperplan i det k -dimensionella rummet beskrivet av datasamlingen genom att minimera residualerna genom minstakvadratpassning.

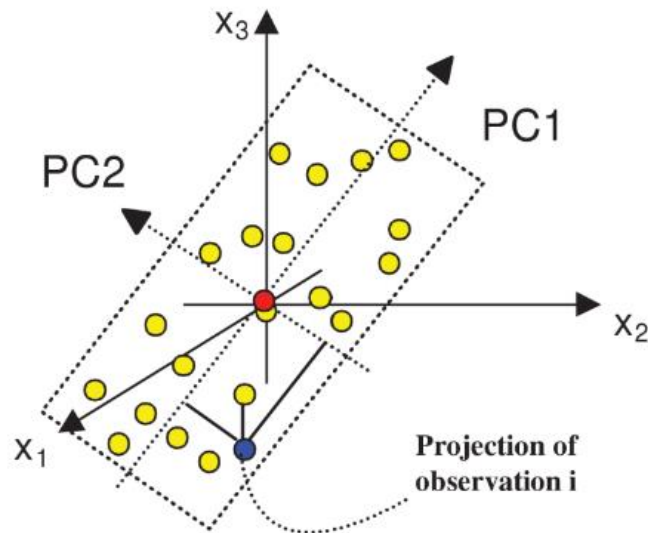
Före en PCA-analys kan datasamlingen förbehandlas. Detta sker vanligtvis genom normalisering av informationen. Den vanligaste metoden är att normalisera enligt *Unit Variance* (UV). Datan normaliseras med avseende på varje enskild variablers egen standardavvikelse. Detta medför att korta variabler dras ut och långa variabler dras ihop, sett ur ett vektorperspektiv där varje variabel (kolumn) ses som en vektor.

Nästa vanliga förbehandling är *Mean-Centering* eller medelvärdescentrering. Här centreras datan utefter medelvärdet för varje variabel genom att subtrahera medelvärdet från varje observation. Figur 9 visar schematiskt effekterna av *UV-scaling* och *mean-centering*.



Figur 9: Schematisk bild över UV-scaling och mean-centering. (Eriksson, et al., 2006)

Efter förbehandling av datan genom *UV-scaling* och medelvärdescentrering kan riktningarna i datasetet bestämmas genom att beräkna så kallade principalkomponenter. Detta görs genom minsta kvadratmetoden, då erhålls en linje som passerar datasetets medelvärde i den riktning som datasetet visar störst total varians på. Om datan projiceras på denna linje erhålls det så kallade *scores* som beskriver datat. Genom att beräkna en till principalkomponent som är ortogonal mot den första kan ett plan konstrueras, på vilket datan kan projiceras för grafisk analys. Denna projicering renderar en graf som kallas för *score plot*, ett förklarande exempel visas nedan i Figur 10.



Figur 10: De två första principiella komponenterna bildar en score plot när data projiceras på planet. (Eriksson, et al., 2006)

På en *score plot* syns varje rad (charge) med avseende på dess egenskaper. Grupperingar kan urskiljas och tillsammans med en *loadings plot* kan raderna karakteriseras efter speciella mönster i variablerna. Detta eftersom att *loadings* är en beskrivning av hur var enskild variabel påverkar de principiella komponenterna.

För att använda dessa figurer fullt ut måste de studeras tillsammans. De variabler som ligger nära varandra i en *loadings plot* är starkt korrelerade till varandra, om de ligger långt ifrån varandra är det inte lika starkt korrelerade. Om variablerna är placerade på varsin sida om origo när de är projicerade på en linje dragen från den undersökta variabeln kan det avgöras om de är positivt eller negativt korrelerade. Utöver information om variabler och observationer kan påverkan på modellen också följas. *Loadings* långt ifrån origo har högre inverkan på modellen än de nära origo. För *score plot* kan det sägas att de observationer som ligger nära en variabel i *loadings plot* är starkare i den variabeln och vice versa om den ligger långt ifrån.

En bra egenskap med PCA analyser är att uteliggare enkelt kan identifieras. Misstankar om dessa väcks tydligt när en *score plot* analyseras och kan vidare undersökas med hjälp av att rita upp *Distance to the Model in X space* eller *DmodX*. Denna typ av figur visar avståndet mellan observationerna och det aktuella modellplanet som i sin tur kan avgöra om observationen avviker för mycket för att på ett bra sätt bidra med information.

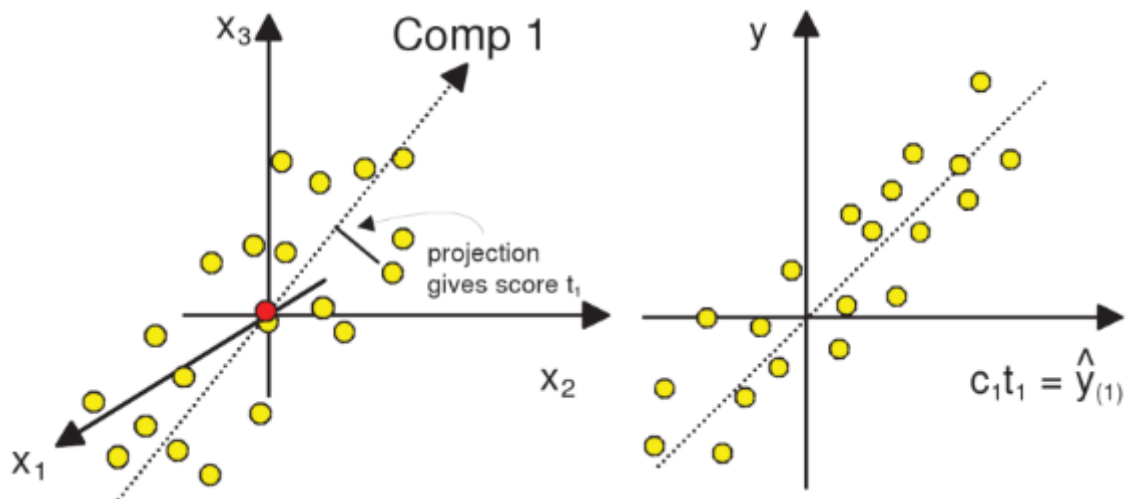
3.6.2 Projection to Latent Structures by means of least squares (PLS)

All information i detta stycke är hämtat ur *Multi- and Megavariate Data Analysis* av Eriksson, et al., 2006.

PLS modellering kan anses vara en förlängning av PCA modellering där två stycken datamatriser modelleras tillsammans. Dessa två matriser kan delas upp i X och Y där X representerar variabler och Y representerar responsvariabler. Huvudsyftet med att genomföra en PLS modellering är att se om en samling av variabler tillsammans kan prediktera responsvariablerna på ett bra sätt.

Vid PLS modellering förbehandlas datamaterialet vanligtvis. Detta kan ske på samma sätt som för en PCA analys genom *UV-scaling* och *mean centering*. Två matriser definieras, en som innehåller variabeldata och en som innehåller datan för responsvariabler.

På samma sätt som vid en PCA analys beräknas principalkomponenter (här kallade PLS-komponenter) i de riktningar som förklarar datan bäst. Skillnaden här är att komponenterna också skall förklara variationen i Y-matrisen på ett så bra sätt som möjligt. Ett exempel på detta kan ses i Figur 11, där Y-matrisen representeras av en enkel vektor. Som med PCA modelleringen visar den första komponenten en linje på vilken datan kan bli projicerad (till vänster i Figur 11). Den högra delen av bilden visar en plot av de modellerade Y-variablerna i relation till de observerade. Den lodräta axeln visar de observerade värdena medan den horisontella axeln visar de av modellen predikterade Y-värdena. De predikterade Y-värdena är ett resultat av multiplikation av X-variablernas *score* (t) och Y-variablernas *weight* (c). En bra modell karakteriseras således av en liten spridning av punkterna kring den prickade linjen i den högra delen av Figur 11.



Figur 11: Exemplifiering av en PLS modell med X-matris och Y-vektor som modelleras av en PLS-komponent.

4. Metod och utförande

Den metod som har utarbetats för experiment och provtagning vid detta examensarbete kommer att presenteras nedan.

4.1 Utrustning

Utrustningen som användes för dessa försök var produktionsanläggningen för råstål vid SSAB i Luleå. Två LD-konvertrar med en kapacitet på charger av storlekar av 130 ton råstål. Syrgasflödet via lanser var 340 m³/min som injicerades via en fyrahålsdysa. Försöken genomfördes i fullskala i samtliga charger.

4.2 Charging

Vid charging av kalksten användes befintligt system för att chargera skrot via skrotrännor. Kalkstenen lastades med traktor i skrotrännan som stod på en våg. Den tillsatta mängden kalksten registrerades i modellen som beräknade övriga tillsatsmaterial enligt redan befintlig rutin med hjälp av massbalanser. Via travers chargerades skrot tillsammans med kalksten i ugnen. Råjärn chargerades sedan enligt befintlig rutin för tillverkningen med hjälp av travers. Blåsningen startades sedan och fullföljdes efter operatörernas omdöme. Kalksten tillsattes i varierande mängder från 300 kg till 3300 kg vid försökschargerna och avsågs hålla en konstant nivå på 2000 kg för de charger som avbröts vid 30 procent dock skedde en spridning av tillsatser mellan 2000 kg och 3600 kg.

Vid referensinsamling skedde chargeringsförloppet och blåsningen som vanligt. Det enda som skilde sig från ordinarie körning var att slaggprov togs under tappning.

4.3 Provtagning

Råjärnsprov togs enligt befintlig rutin för varje charge vid svavelreningsstationen före transport av råjärnet till konvertrarna. Dessa prover går under namnen P0 eller P1. Vilket det är beror på om provet är taget före eller efter svavelreningen och refereras dagligen till som råjärnsprov.

Stålprov togs med hjälp av sublans och sublanssond enligt de gällande rutinerna. En sond fästes automatiskt på sublansen och sänktes ner i badet. Sonden samlade in ett prov som skickades till centrallaboratoriet för analys. Dessa prover benämns P06 eller i alldagligt tal förprover.

För slaggproven användes en mer manuell metod. Provtagningen skedde under tappning av stålet genom att vid tappningsläge på ugnen gå in med ett järnrör i slagglagret. En mängd slagg stelnade på röret som sedan kunde dras tillbaka, slaggen knackades loss och skickades på analys.

För ett mindre antal charger avbröts blåsningen för att ta deltidsprov av slagg och järn. Detta gjordes genom att avbryta blåsningen och tippa ugnen mot chargeringsidan. En lans med en sond som samlar in råjärnsprov sänktes ner i stålbadet, järnprovet togs till vara på och analyserades. Slaggprov togs under samma avbrott genom samma metod med ett rör som för vanliga charger. Dessa försök genomfördes för att identifiera eventuell skillnad i fosforreningen vid 30 % av konverteringen mellan kalkstenscharger och vanliga charger.

Totalt togs prover på 28 stycken referenscharger och 32 stycken försökscharger. Antalet bestämdes utifrån att insamlingen skulle ske under en lämplig tidsrymd för storleken av arbetet.

4.3.1 Analys av proven

Stål- och järnproverna analyserades med hjälp av optisk emissionsspektrometri med gnistexcitering (OES). Proverna som analyseras fräses och poleras före analysen. Instrumentet var av modell ARL 4460 OES kopplat till programvaran OXSAS.

Slaggproverna analyserades med våglängdsdispersiv röntgenfluorescens (XRF). Förbehandling av proverna var krossning och brickettering. Instrumentet som användes var en ARL 9900 med programvaran OXSAS.

Samtliga analyser för svavel och kol analyserades med hjälp av en LECO utrustning.

Analysresultaten lagrades sedan i SSAB's Databassystem för hämtning till Excelformat.

Järn-, stål- och slaggproven analyserades för deras kemiska sammansättning med avseende på de i Tabell 2 presenterade elementen. Genom sublanssonden som användes vid stålprovet (P06) erhöles temperatur på det färdigblåsta stålet samt syrehalt.

Tabell 2: Analyser på råjärn- stål- och slaggprover.

Prov	Råjärnsprov (P0 & P1)	Stålprov (P06)	Slaggprov
Ämnen	C, Si, Mn, P, V	C, Mn, P, O	CaO, SiO ₂ , MgO, MnO, P ₂ O ₅ , FeTot ¹ , V ₂ O ₅

4.4 Analys av resultaten

Analysen av rådata som insamlats för huvudförsöken gjordes i det statistiska modelleringsprogrammet SIMCA som är tillverkat av UMETRICS. SIMCA stödjer multivariabelanalys med metoderna *principal component analysis* (PCA) och *projection to latent structures by means of partial least squares* (PLS).

Analyserna genomfördes med avseende på de i teorin beskrivna variablerna som påverkar fosforrening och fosforfördelning i processen.

Referenschargerna modellerades separat från försökscharger i PCA-modeller. Varefter dessa dataset sammanslogs och analyserades genom PLS-modellering tillsammans.

För de charger där blåsningen avbröts genomfördes analysen genom t-test med avseende att avgöra om de två grupperna, referens och försök, kan antas skiljas från varandra utifrån medelvärdet på uppmätta analyser.

¹ Sammanlagda mängden av Fe i slaggen beräknade på analys av Fe, FeO, Fe₃O₄ och Fe₂O₃.

5. Resultat och diskussion

I detta avsnitt presenteras resultaten från analyserna av de prover som samlats in. Referens- och försökscharger presenteras var för sig.

De variabler som använts vid analyserna som följer redovisas i Tabell 3.

Tabell 3: Variabelbeskrivning för referenser och försök.

ChargeNr	Unikt namn för varje charge	O EOB	Syrehalt efter konvertering
C HM	Kolanalys i råjärn	CaO S	Kalkanalys i slaggen
Si HM	Kiselanalys i råjärn	SiO2 S	Kiselanalys i slaggen
Mn HM	Mangananalys i råjärn	MgO S	Magnesiumanalys i slaggen
P HM	Fosforanalys i råjärn	MnO S	Mangananalys i slaggen
V HM	Vanadinanalys i råjärn	P2O5 S	Fosforanalys i slaggen
Vikt HM	Vikt av råjärn	Bas	Basicitet för slaggen enligt Formel 1
Temp HM	Temperatur inkommande råjärn	FeTot S	Total järnanalys i slaggen
C EOB	Kolanalys efter konvertering	V2O5 S	Vanadinanalys i slaggen
Mn EOB	Mangananalys efter konvertering	SkrotMix	Identifikation skrotgrupp
P EOB	Fosforanalys efter konvertering	SkrotVikt	Mängd tillsatt kylskrot inklusive kalkstensmängd
V EOB	Vanadinanalys efter konvertering	Kalksten	Mängd tillsatt kalksten i skrotränna
Kalk Blås	Kalktillsatts under blåsning	Lp	Fosforfördelningen
Tot_Kalk	Total kalktillsatts under konvertering och efter blåsstopp.	Slagg	Mängd slagg beräknad från analyser
Tot_Dol	Dolomitkalktillsatts under blåsning och innan slaggprov	VtidS	Väntetid från råjärnchargering till blåsstart
Temp EOB	Temperatur efter konvertering		

Variabeln *VtidS* infördes för att se hur denna tid påverkar fosforfördelningen i försökschargerna. Tanken var att se om effekten av kalcineringen i ugnen påverkas av denna tid.

Vid produktion av stål på SSAB's anläggningar i Luleå finns sju stycken skrotmixar. Skrotmixarna karakteriseras efter dess analyser med avseende på järnhalt samt renlighet och vilka andra ämnen som finns närvarande. Det finns tre nivåer av renlighet samt skrot uppdelat i krom-, nickel-, och kopparinnehåll och en kvalitet med högt molybdeninnehåll enligt Tabell 4.

Tabell 4: Skrotmixarnas uppdelning.

Egenskap	Orent	Rent	Extra rent	Cr, Ni, Cu	Molybden
Skrotmix	2 & 5	3 & 8	9	6	4
Ny Skrotmix	2	3			

Eftersom att skrotgrupp 2 och 5 samt 3 och 8 har väldigt liknande analyser och egenskaper har dessa två grupper sammanslagits i datamaterialet. Skrotgrupp 2 och 5 benämns i materialet som grupp 2. Skrotgrupp 3 och 8 har benämnts 3.

5.1 Referenscharger

Enligt vad som beskrivits tidigare togs 28 referenscharger ut under normal drift. Inga åtgärder vidtogs för att erhålla stabila förhållanden utöver det som görs under driften. Det betydde att de charger som prover togs på varierade i råjärns kvalitet, stålkod och skrotblandning.

5.1.1 PCA Referenscharger

Genom att analysera referenschargernas beteende och jämföra dem med de teoretiska egenskaper och sambanden för fosforrening kan de kontrolleras för riktighet i senare jämförelse.

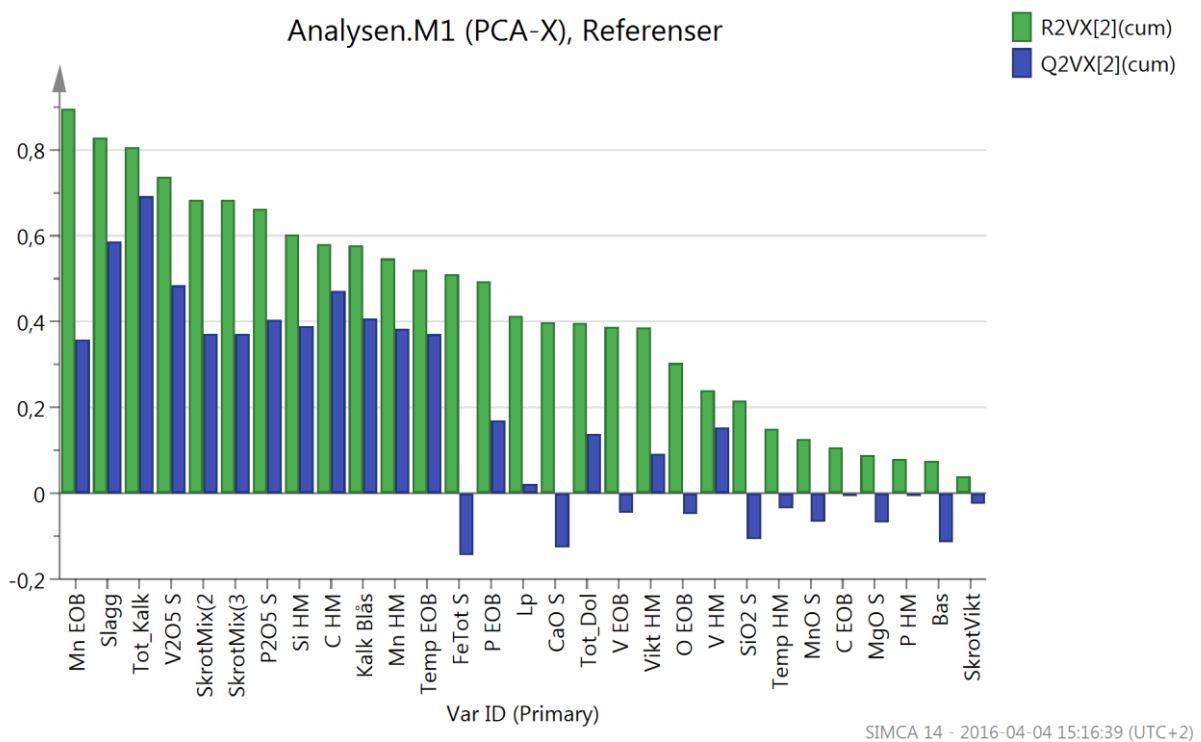
I Tabell 5 nedan visas statistik över referenschargerna. För varje variabel syns antal observationer, procent saknade data samt medelvärde och standardavvikelse tillsammans med skevhet för variabeln. Vad som kan utläsas ur tabellen är att nästan alla variabler är kompletta utan saknade värden ("missing values"), endast *O EOB*, *SkrotMIX* och *SkrotVikt* saknar ett värde vardera. Std. Dev % beskriver den procentuella standardavvikelsen sett från medelvärdet, Mean. Störst är den procentuella standardavvikelsen för *C EOB*, *O EOB* och *Si HM*. Intressant är att studera de fosforrelaterade variablerna. *P HM* visar på ett stabilt värde, *P EOB* likaså, medan *P2O5 S* har en högre standardavvikelse och tillika spridning. *SkrotMix(2)* och *SkrotMix(3)* är kvalitativa variabler.

Tabell 5: Statistik över variablerna för referenschargerna.

	N	% MisVal	Mean	Std. dev.	Std. dev. %	Skewness
C HM	28	0	4,58	0,16	3,5	0,27
Si HM	28	0	0,35	0,10	28,9	1,11
Mn HM	28	0	0,28	0,02	7,4	0,01
P HM	28	0	0,03	0,00	8,2	1,72
V HM	28	0	0,32	0,02	4,8	0,85
Vikt HM	28	0	116,78	3,24	2,8	-0,13
Temp HM	28	0	1367,86	30,39	2,2	-0,63
C EOB	28	0	0,04	0,03	61,0	2,82
Mn EOB	28	0	0,14	0,03	19,8	-1,07
P EOB	28	0	0,01	0,00	18,6	-0,25
V EOB	28	0	0,00	0,00	30,7	1,62
Kalk Blås	28	0	3920,00	580,57	14,8	-0,28
Tot_Kalk	28	0	4335,79	601,20	13,9	0,22
Tot_Dol	28	0	1694,61	464,67	27,4	1,30
Temp EOB	28	0	1682,75	24,00	1,4	-0,29
O EOB	27	3,571	0,06	0,02	42,1	1,54
CaO S	28	0	44,00	4,92	11,2	-0,33
SiO2 S	28	0	9,11	1,04	11,4	-0,17
MgO S	28	0	9,67	2,51	26,0	0,29
MnO S	28	0	4,33	0,34	8,0	0,44
P2O5 S	28	0	0,62	0,09	14,1	1,13
Bas	28	0	4,88	0,66	13,5	-0,50
FeTot S	28	0	17,69	3,57	20,2	0,12
V2O5 S	28	0	5,27	0,82	15,6	0,80
SkrotMix(2)	28	0	0,36	0,49	136,6	0,63
SkrotMix(3)	28	0	0,64	0,49	75,9	-0,63
SkrotVikt	28	0	21,96	1,42	6,5	-2,92
Lp	28	0	38,93	9,29	23,9	1,38
Slagg	28	0	9950,50	1114,96	11,2	0,16

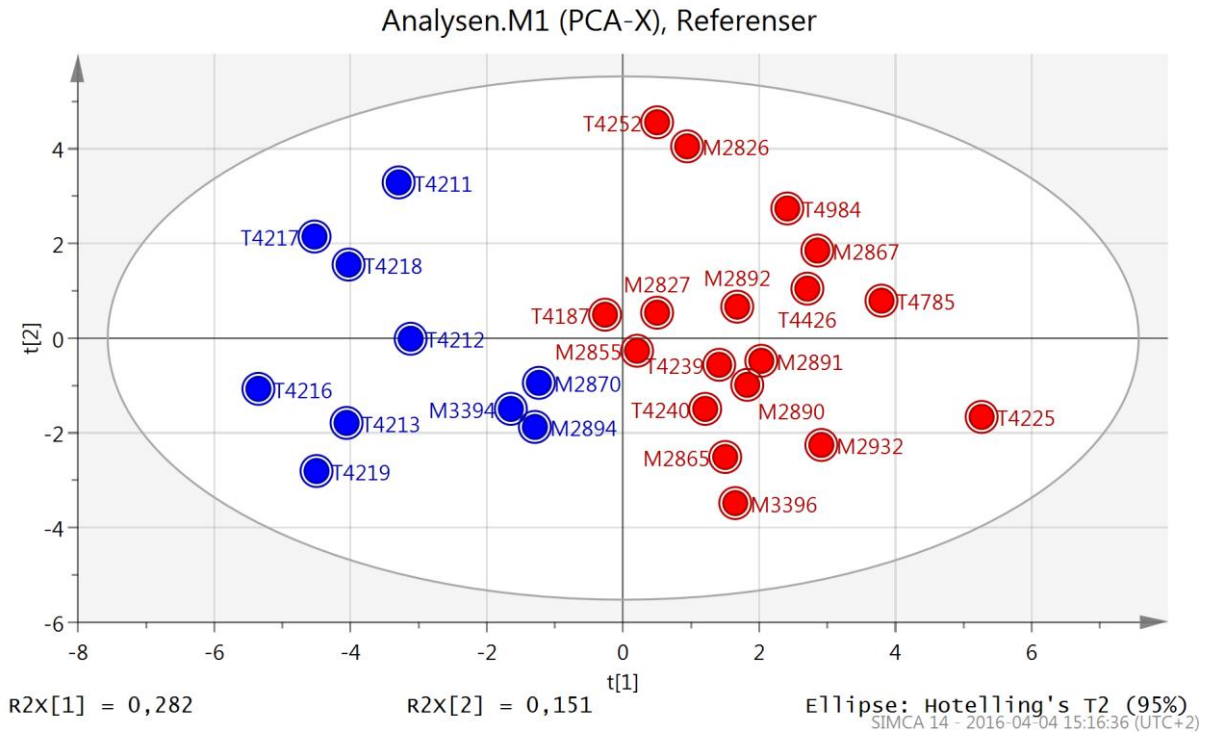
En PCA analys av data som insamlats utfördes. Som ett första steg beräknades två principalkomponenter för att få en överblick över datamaterialet, modellen benämns i SIMCA som M1.

För de modellerade referenschargerna med två principalkomponenter kan beskrivningsgraden för variablerna undersökas genom Figur 12. Om det kumulativa värdet för R2VX överstiger 0,5 kan variabelns variation anses vara bra beskriven av modellen. Variabler med lägre värde än 0,5 kan vara dåligt eller lågt korrelerade med resterande variabler, tillika kan det också påvisa att mycket av variationen i datasamlingen är brus. Värdet på Q2VX beskriver hur bra modellen kan prediktera en variabel utifrån andra data. Variabeln *P EOB* och de till vänster kan anses vara bra modellerade med två principiella komponenter.



Figur 12: X/Y Overview plot för referenschargerna modellerade med två principiella komponenter, M1.

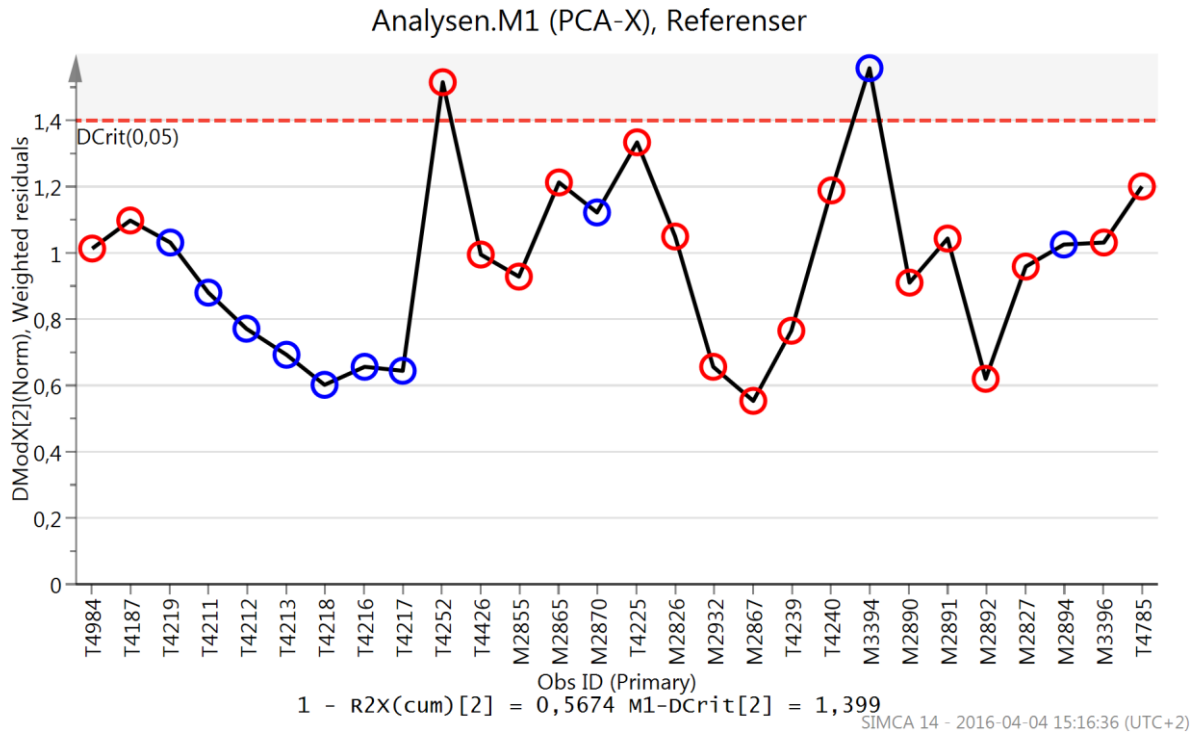
Figur 13 visar en score plot över de insamlade chargerna. Denna figur visar de olika chargernas förhållande till varandra i de två riktningarna som bestämts av komponenterna.



Figur 13: Score plot över referenschargerna, M1.

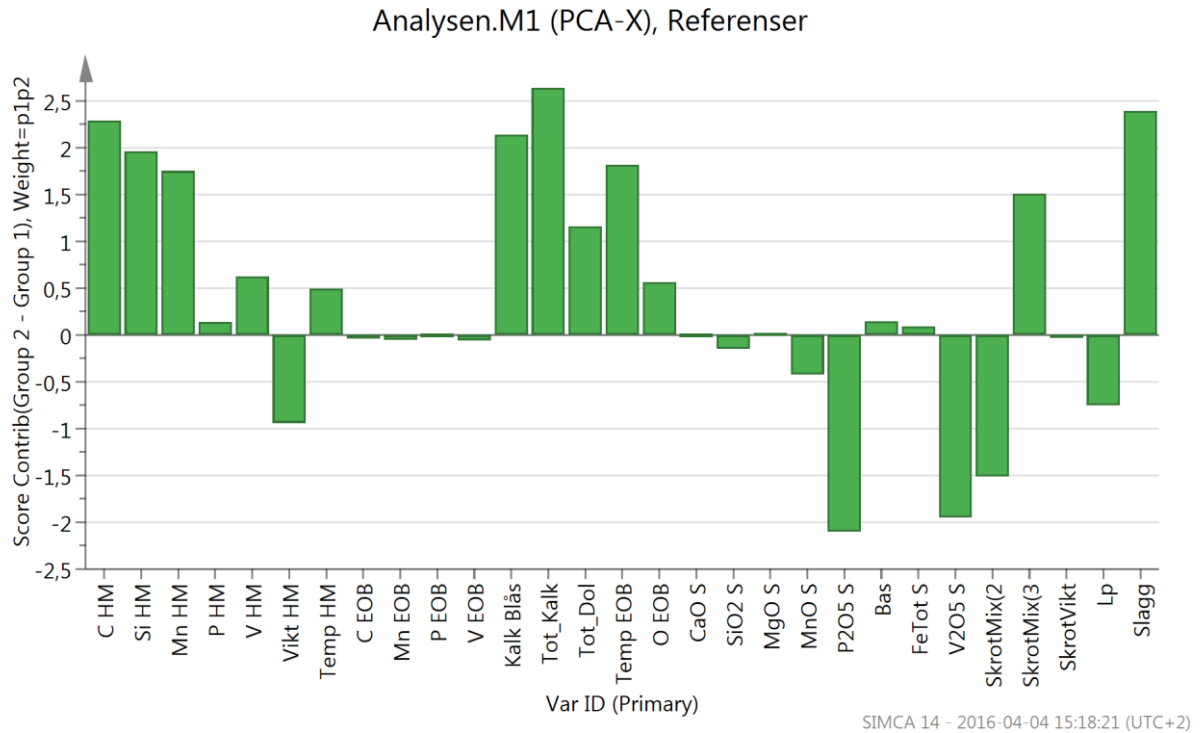
Vad som kan ses är två tydliga grupperingar, *Group 1* är i figuren markerad blå medan *Group 2* är markerad röd.

Figur 14 visar avståndet från observationerna till modellplanet, här syns att observation *M2848* och *M3394* ligger utanför DCrit gränsen. Dock återfinns dessa observationer ej utanför elipsen i Figur 13. Detta tyder på att dessa observationer endast kan anses vara svaga uteliggare. De visar större avstånd från modellen än övriga observationer.



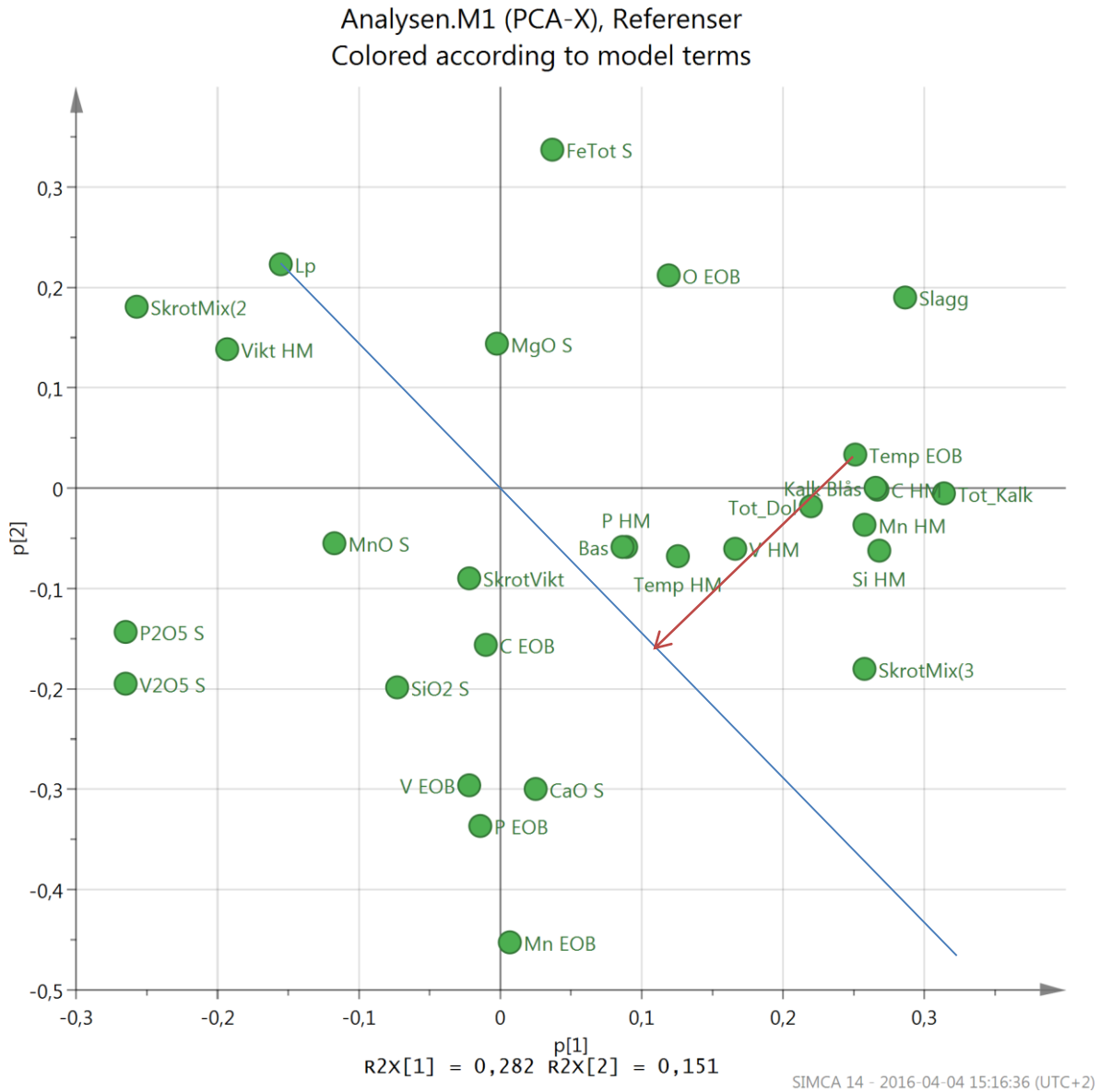
Figur 14: DModX plot för referensmodellen, M1.

I Figur 15 kan det tydligt ses att den stora skillnaden mellan grupperna ligger i de energi- och slaggrelaterade variablerna. Ty figuren visar att den röda gruppen (*Group 2*) har högre värden för variablerna *CHM*, *Si HM*, *Kalk Blås*, *Tot_Kalk*, *Tot_Dol*, *Temp EOB* och *Slagg* än de blå. Detta kan vara relaterat till vilken skrotmix som använts. *Skrotmix 2* tyder på att den stålqualität som tillverkats har lägre krav på sig gällande fosforreningen tillika temperatur efter konverteringen. Temperaturen efter konverteringen påverkar som beskrivet i teorin fosfordelningen. Därför är det väntat att de stålkaliteter som har högre analyskrav tillika högre temperaturkrav kan vara svårare att få till ur en fosforreningssynpunkt.



Figur 15: Jämförelse mellan grupperna identifierade i Figur 13, M1.

Figur 16 visar en loadings plot över referenschargerna. Som ett exempel för hur denna figur skall tolkas är tolkningsstreck för hur *Temp EOB* påverkar *Lp* utritade. Som beskrivet i teorin finns det ett antal samband gällande fosforrening. Som kan ses i loadings plotten är *Temp EOB* negativt korrelerad till *Lp* då projiceringen av *Temp EOB* på den blå linjen faller på motsatt sida av origo sett från *Lp*. Dessutom är *Temp EOB* positivt korrelerad till *P EOB*. Detta betyder att vid högre temperatur försämrans fosforreningen och vice versa vid låg temperatur. För *Fe Tot S* och *Lp* kan det ses att dessa variabler är positivt korrelerade, medan korrelationen mellan *Fe Tot S* och *P EOB* är negativ, alltså enligt teorin. Variabeln *Lp* visar sig också negativt korrelerad till *Bas*, detta motsäger dock teorin om att en högre basicitet ger bättre fosforrening. Dock befinner sig de två temperaturvariablerna nära *Bas* i loadings plotten, detta tyder på att med högre temperatur ökar basiciteten i slaggen och effekten av basicitetens höjning på fosforreningen må påverkas av temperaturen. Variabeln *Slagg* är intressant i dess korrelation till *P2O5 S*, där den visar sig starkt negativ. Detta kan härröra till det faktum att en stor mängd slagg späder ut innehållet av P_2O_5 i slaggen. Även här syns den starka korrelationen mellan de olika chargernas egenskaper med vilken skrotmix som använts, tillika temperaturkrav.



Figur 16: Loadings plot över referenscharger, M1.

Den PCA analys som utförts kan sägas styrka den teori som beskrivits i inledningen. Därför kan referensdatasamlingen användas som jämförelsegrund för försöken.

5.2 Försökscharger

Här analyseras försökschargerna skilt från referenschargerna.

5.2.1 PCA Försökscharger

Försökschargerna kommer få en behandling liknande referenschargerna för att identifiera eventuella grupperingar och mönster inom försöken.

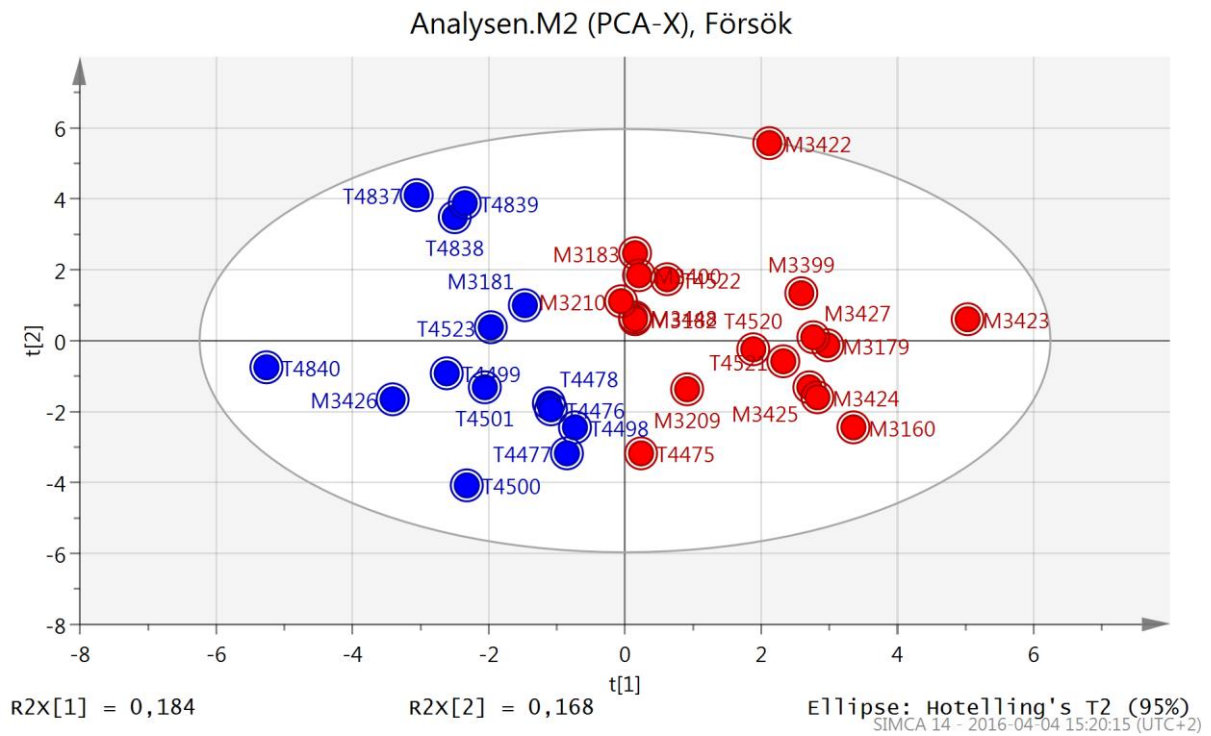
Tabell 6: Workset statistics för datasamlingen med försök som används för försöksmodellen.

	N	% MisVal	Mean	Std. dev.	Std. dev. %	Skewness
C HM	32	0	4,61	0,10	2,2	-0,35
Si HM	32	0	0,39	0,10	26,1	-0,06
Mn HM	32	0	0,30	0,02	5,6	0,67
P HM	32	0	0,04	0,00	5,9	0,37
V HM	32	0	0,34	0,01	4,2	0,56
Vikt HM	32	0	116,80	2,89	2,5	0,32
Temp HM	32	0	1357,81	22,56	1,7	0,20
C EOB	32	0	0,04	0,02	47,4	2,79
Mn EOB	32	0	0,15	0,03	20,8	0,44
P EOB	32	0	0,01	0,00	30,5	1,03
V EOB	32	0	0,00	0,00	38,7	0,58
Kalk Blås	32	0	3910,78	698,73	17,9	0,07
Tot_Kalk	32	0	4422,75	727,51	16,4	0,14
Tot_Dol	32	0	1897,44	451,64	23,8	0,69
Temp EOB	32	0	1695,61	17,63	1,0	0,02
O EOB	32	0	0,06	0,02	27,2	0,16
CaO S	32	0	47,48	5,10	10,7	-0,98
SiO2 S	32	0	8,97	1,11	12,3	1,03
MgO S	32	0	8,75	2,01	23,0	0,64
MnO S	32	0	3,92	0,47	12,1	0,49
P2O5 S	32	0	0,60	0,06	10,2	1,62
Bas	32	0	5,35	0,74	13,9	-0,15
FeTot S	32	0	16,92	3,50	20,7	0,41
V2O5 S	32	0	4,58	0,56	12,2	0,27
SkrotMix(2)	32	0	0,19	0,40	211,5	1,68
SkrotMix(3)	32	0	0,81	0,40	48,8	-1,68
SkrotVikt	32	0	22,91	1,71	7,5	0,50
Kalksten	32	0	1464,06	731,35	50,0	0,30
Lp	32	0	36,81	10,18	27,7	0,28
Slagg	32	0	11488,70	1205,89	10,5	0,32
VtidS	32	0	977,16	1062,11	108,7	2,11

Tabell 6 redovisar statistik över de insamlade försöken. Inga saknade data finns för försökschargerna, notera dock att två ytterligare variabler har tillkommit. *Kalksten* och *VtidS*. *Kalksten* står för mängden kalksten som tillsattes under försöken medan *VtidS* representerar väntetiden från det att skrotrännan (kalkstenen) chargerades till blåsstart.

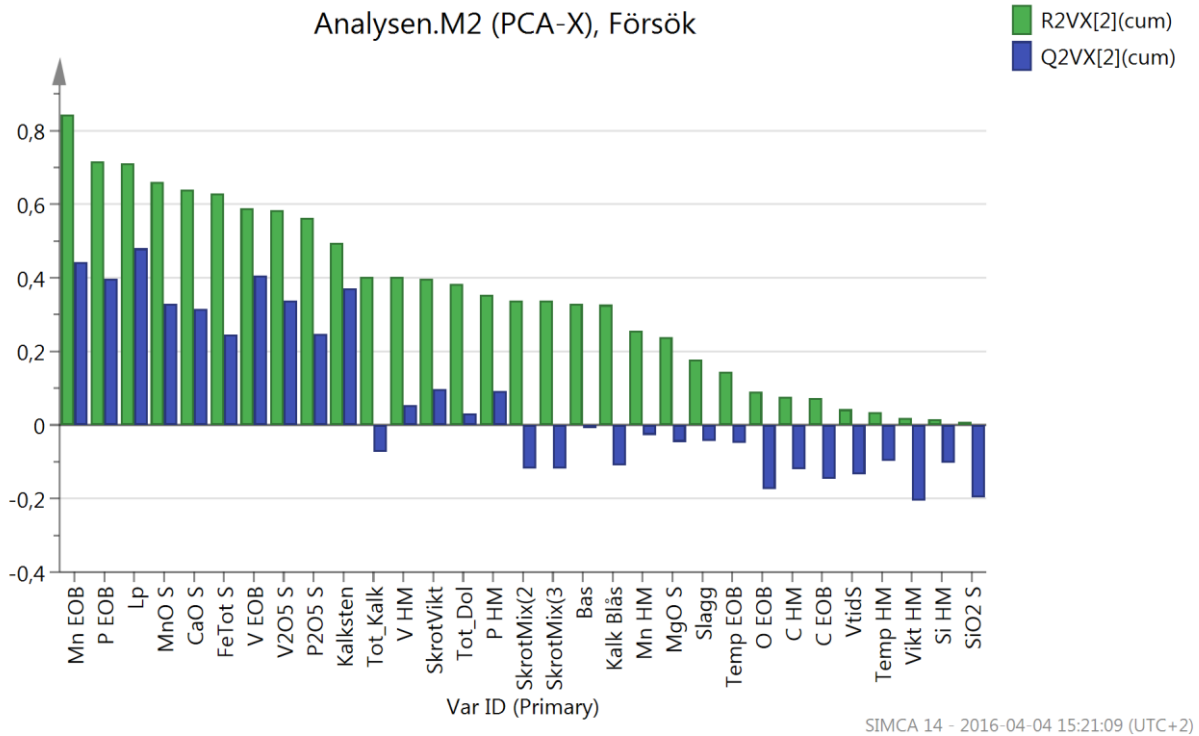
Först genomfördes en PCA analys av datan. De första två komponenterna beräknades och modellen benämns M2. En score plot togs fram enligt Figur 17. Här kan samma grupperingar som för referenserna

ses. *Group 1* är markerad som blå och *Group 2* är markerad röd. Endast en observation ligger på gränsen för att observeras som uteliggare, *M3422*.



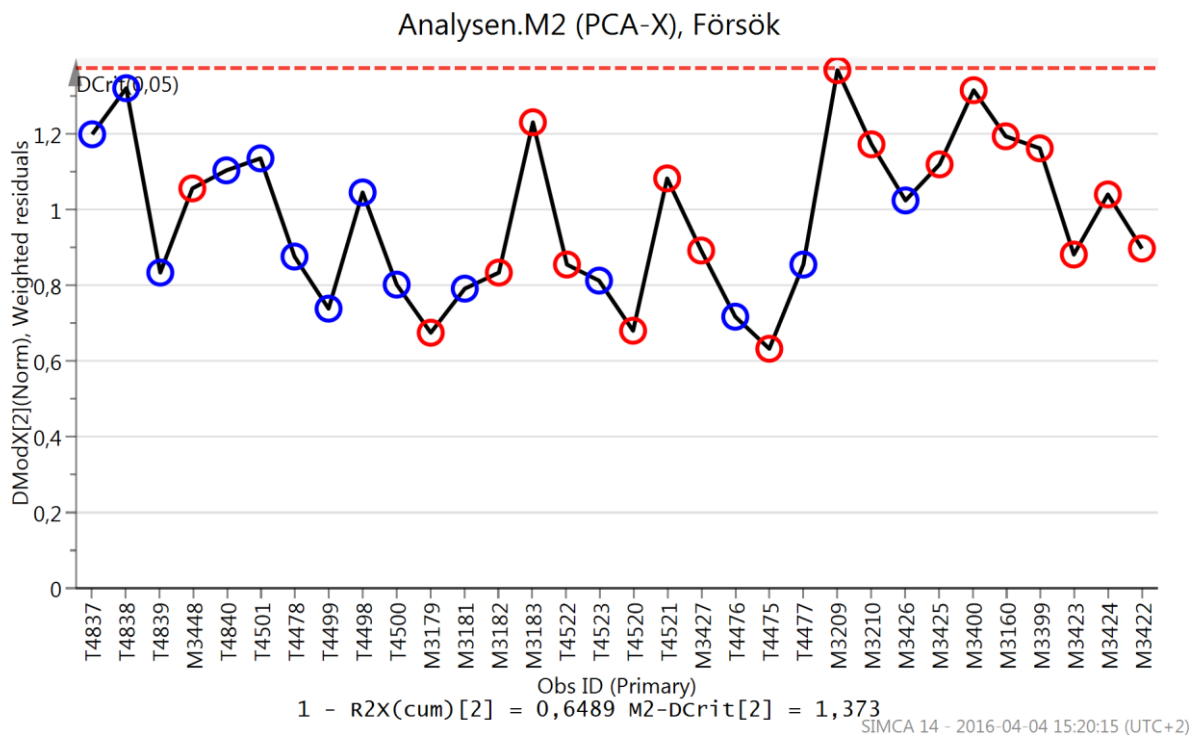
Figur 17: Score plot över försökschargerna, M2.

För de modellerade försökschargerna med två principalkomponenter kan beskrivningsgraden för variablerna undersökas genom Figur 18. Variabeln *Kalksten* och de till vänster kan anses vara bra modellerade med två principiella komponenter.



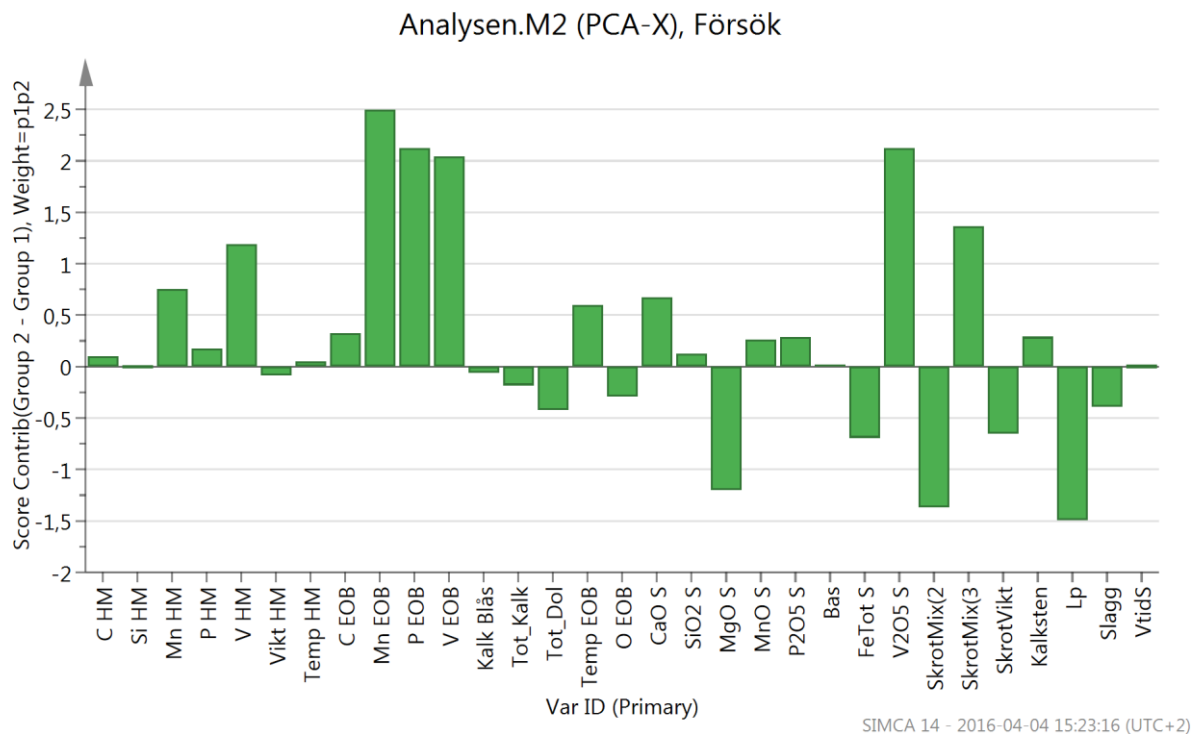
Figur 18: X/Y overview av PCA modellen med två komponenter för försökschargerna, M2.

I DModX plotten (Figur 19) kan någon uteliggare i datamaterialet inte observeras. Detta leder till att M3422 inte kan anses vara en uteliggare i datat.



Figur 19: DModX plot för försöksmodellen, M2.

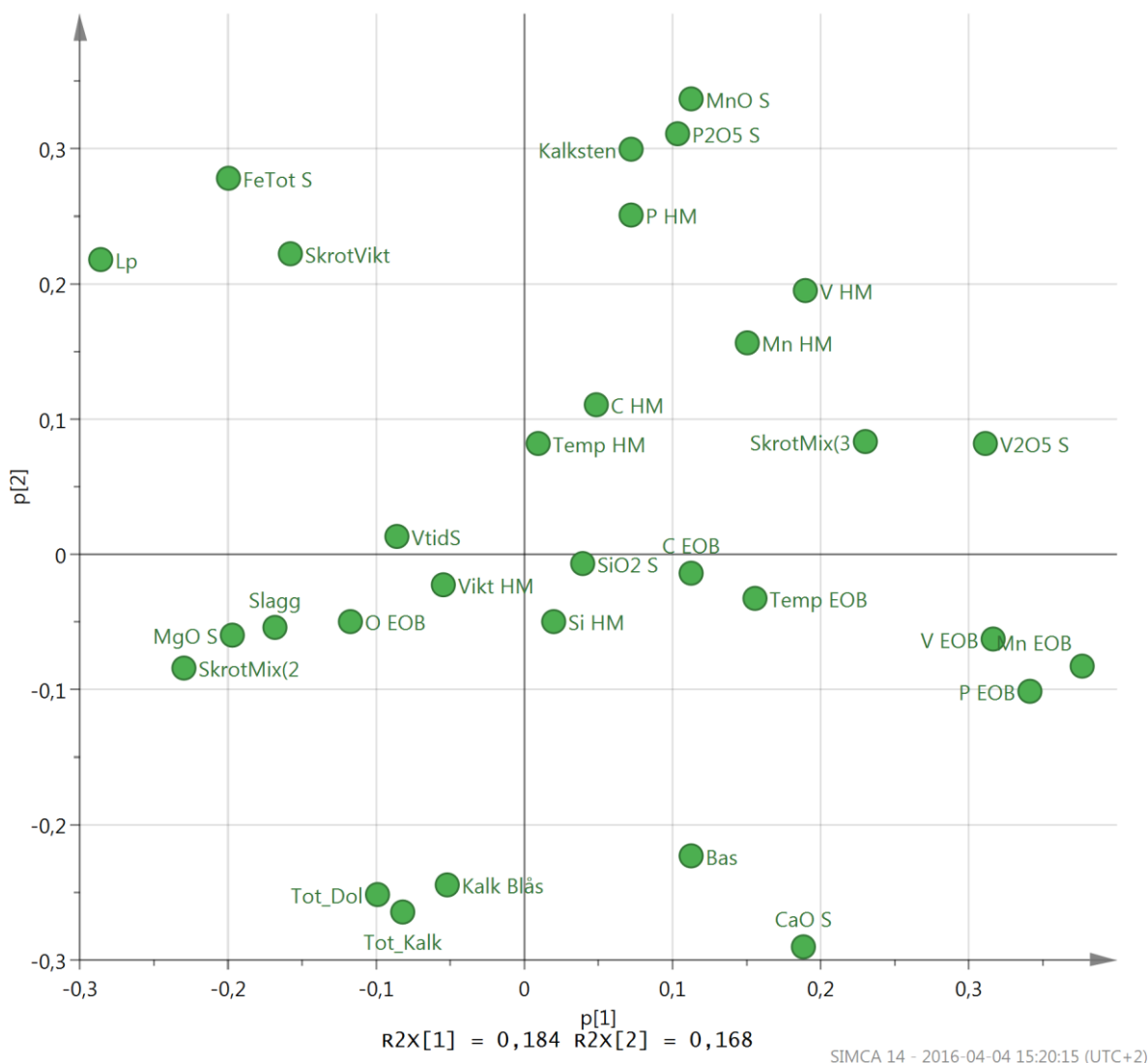
Figur 20 visar jämförelse mellan de två grupperingarna sedda i Figur 17. Här verkar *Group 2* karakteriseras av högre halter av mangan, fosfor och vanadin efter blåsning i stålet tillika sämre rening i stålet.



Figur 20: Jämförelse mellan grupperna identifierade i Figur 17, M2.

Genom jämförelse av Figur 21 mot teorin kan det konstateras att de fosforreningsrelaterade variablerna *Lp*, *P2O5 S* och *P EOB* påverkas av *Temp EOB* enligt litteraturen. *Bas* påverkar *Lp* som väntat dock påverkas *P EOB* och *P2O5 S* tvärtemot teorin enligt modellen. *Kalksten* visar sig starkt korrelerad till *P2O5 S* och svagt positivt korrelerad till *Lp*, tillika svagt positivt korrelerad till *P EOB*. Tilläggas kan också att *SkrotMix* variablerna ligger väl skiljt ifrån varandra på loadings plotten. Den nya variabeln *VTidS* ligger väldigt nära origo i loadings plotten och verkar därför inte ha någon större inverkan på fosforreningen, dock visar den sig negativt korrelerad till *P EOB* och positivt korrelerad till *Lp*.

Analysen.M2 (PCA-X), Försök
Colored according to model terms



Figur 21: Loadings plot för försökschargerna, M2.

Med de två PCA modellerna skapade ovan för de två olika dataseten har en uppfattning om hur mönstret och korrelationerna i datan ser ut kunna skapats. Dock påvisade modellerna låga förklaringsgrader för variationerna i datat.

5.2.2 PLS alla charger

För att kunna skapa en mer rättvis modell över datan och för att jämföra referens- och försökscharger tillsammans skapades en PLS modell (M3). Referenschargerna har fått värde noll på variabeln *Kalksten*. Då de intressanta variablerna utifrån ett fosforreningsperspektiv är *P2O5 S*, *PEOB* och *Lp* sattes dessa därför som responsvariabler i PLS modelleringen. För att skilja på referens och försök har den identifierande kolumnen *ChargeNr* fått ytterligare en identifikator. Referenscharger benämns numera R och försökscharger F före charginumret.

I Tabell 7 redovisas klassisk statistik för samtliga variabler i det sammansatta datasettet.

Tabell 7: Workset statistics för datasamlingen med både referens- och försökscharger.

	N	% MisVal	Mean	Std. dev.	Std. dev. %	Skewness
C HM	60	0	4,59	0,13	2,9	-0,02
Si HM	60	0	0,37	0,10	27,7	0,44
Mn HM	60	0	0,29	0,02	7,2	-0,07
P HM	60	0	0,03	0,00	9,3	0,21
V HM	60	0	0,33	0,02	5,2	0,30
Vikt HM	60	0	116,79	3,03	2,6	0,07
Temp HM	60	0	1362,50	26,75	2,0	-0,18
C EOB	60	0	0,04	0,02	54,1	2,85
Mn EOB	60	0	0,14	0,03	20,1	-0,20
P EOB	60	0	0,01	0,00	26,0	1,06
V EOB	60	0	0,00	0,00	35,0	0,89
Kalk Blås	60	0	3915,08	640,93	16,4	-0,05
Tot_Kalk	60	0	4382,17	667,39	15,2	0,20
Tot_Dol	60	0	1802,78	465,19	25,8	0,87
Temp EOB	60	0	1689,61	21,65	1,3	-0,42
O EOB	59	1,667	0,06	0,02	34,2	1,06
CaO S	60	0	45,85	5,27	11,5	-0,54
SiO2 S	60	0	9,04	1,07	11,8	0,50
MgO S	60	0	9,18	2,29	24,9	0,52
MnO S	60	0	4,11	0,46	11,3	0,02
P2O5 S	60	0	0,61	0,08	12,3	1,41
Bas	60	0	5,13	0,74	14,4	-0,13
FeTot S	60	0	17,28	3,53	20,4	0,26
V2O5 S	60	0	4,90	0,77	15,7	0,90
SkrotMix(2)	60	0	0,27	0,45	167,2	1,08
SkrotMix(3)	60	0	0,73	0,45	60,8	-1,08
SkrotVikt	60	0	22,47	1,64	7,3	-0,39
Kalksten	60	0	780,83	907,51	116,2	0,80
Lp	60	0	37,80	9,75	25,8	0,66
Slagg	60	0	10770,90	1389,89	12,9	0,21

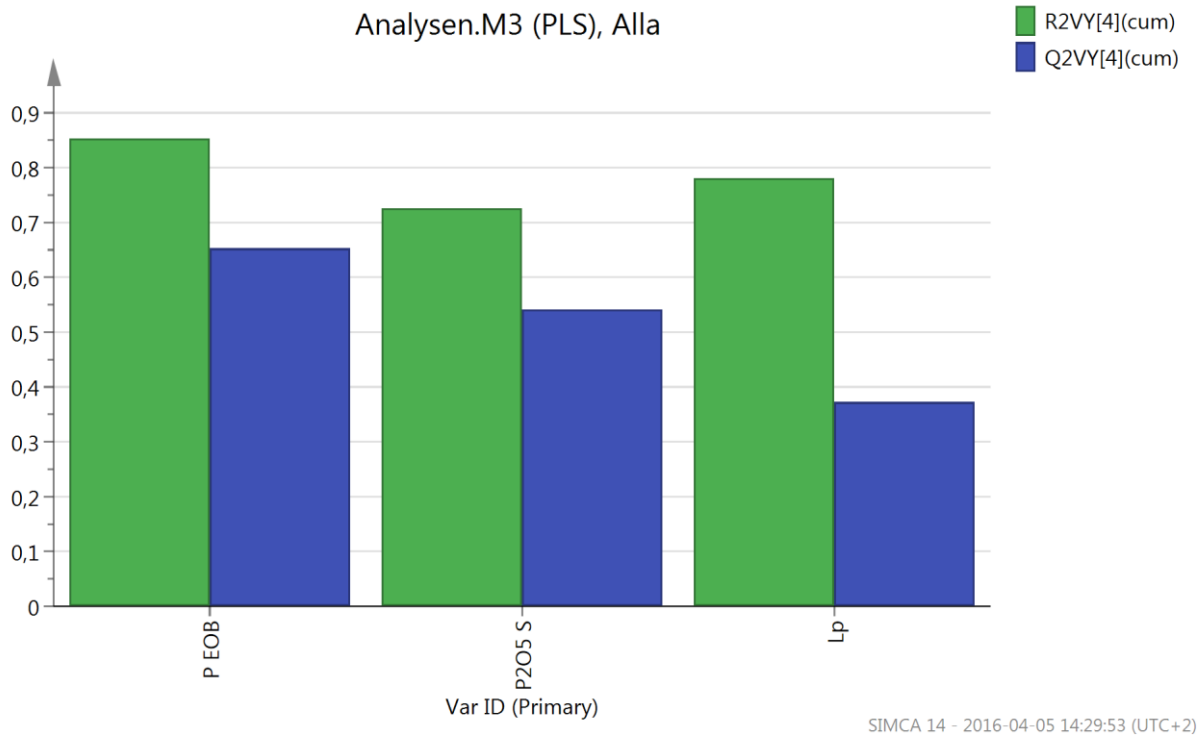
När en modell anpassades till samtliga charger erhöles fyra stycken PLS-komponenter, modellen går under benämningen M3. Beskrivningsgraden av dessa komponenter redovisas i

Tabell 8, där det tydligt kan ses att den kumulativa förklaringsgraden för variationen i X-led (R2X(cum)) når 0,492 och i Y-led (R2Y(cum)) 0,787. Prediktionsgraden för modellen som skapats (Q2(cum)) når 0,532.

Tabell 8: Modellsammanfattning M3: PLS för alla charger.

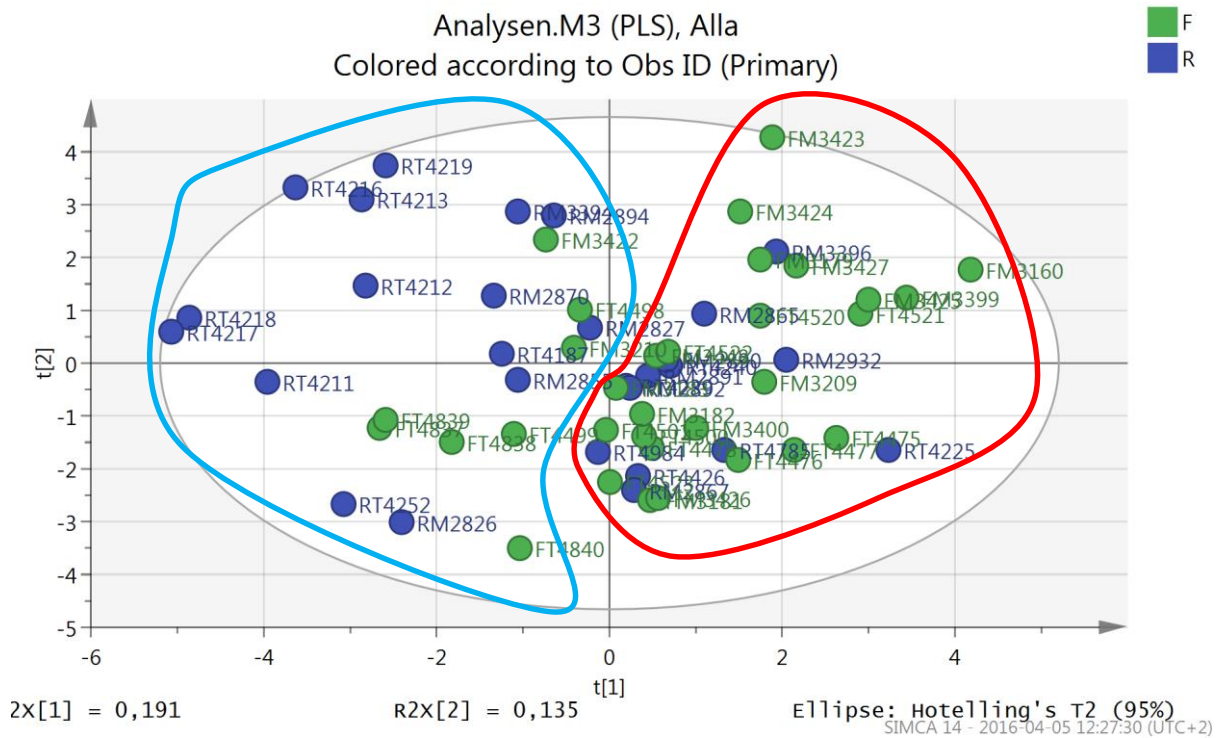
Component	R2X	R2X(cum)	R2Y	R2Y(cum)	Q2	Q2(cum)
0	Cent.					
1	0,19	0,19	0,29	0,29	0,11	0,11
2	0,14	0,33	0,32	0,60	0,38	0,45
3	0,07	0,40	0,15	0,75	0,11	0,51
4	0,10	0,49	0,04	0,79	0,05	0,53

För information om hur väl de tre responsvariablerna har förklarats av modellen kan Figur 22 studeras. Här kan det ses att alla variabler har en förklaringsgrad över 0,7 samt prediktionsförmåga som ser bra ut för P EOB och P2O5.



Figur 22: X/Y overview för PLS modellen med samtliga data, M3.

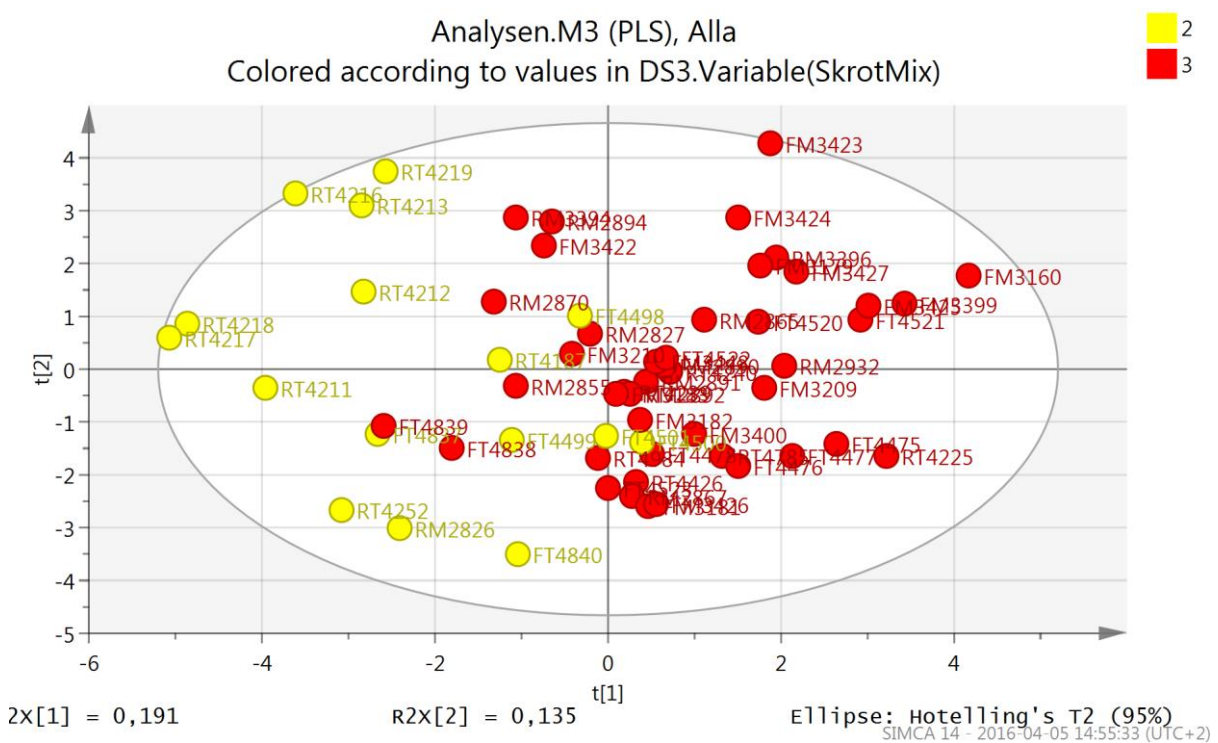
För PLS modellen följer nedan i Figur 23, score plot för datasetet med alla data.



Figur 23: Score plot för PLS modellen med samtliga charger, färgade efter referens respektive försök, M3.

I Figur 23 är observationerna färgade efter referens respektive försök. Grupperingarna kvarstår enligt liknande förfaranden som för de två skilda PCA analyserna för referens- respektive försökschargerna. Figuren visar grupp 1 inringad med en blå form medan grupp två markeras av en röd. Via okulär inspektion kan det ses att de blå referenschargerna dominerar grupp 1 medan grupp 2 kan anses mer homogen i blandningen.

Figur 24 nedan visar samma score plot som Figur 23 dock färgkodad efter vilken typ av skrot som använts vid blåsningen. Här kan det ses att *SkrotMix(2)* är förskjuten i sin population till vänster medan *SkrotMix(3)* ligger till höger med viss överlappning av de bägge grupperna i mitten. Detta bör härröra till sambandet mellan skrotmix och stålkod. En stålkod som har lägre krav på sig gällande renhet behandlas med ett renare skrot samt når oftast inte samma temperatur som de med högre krav.

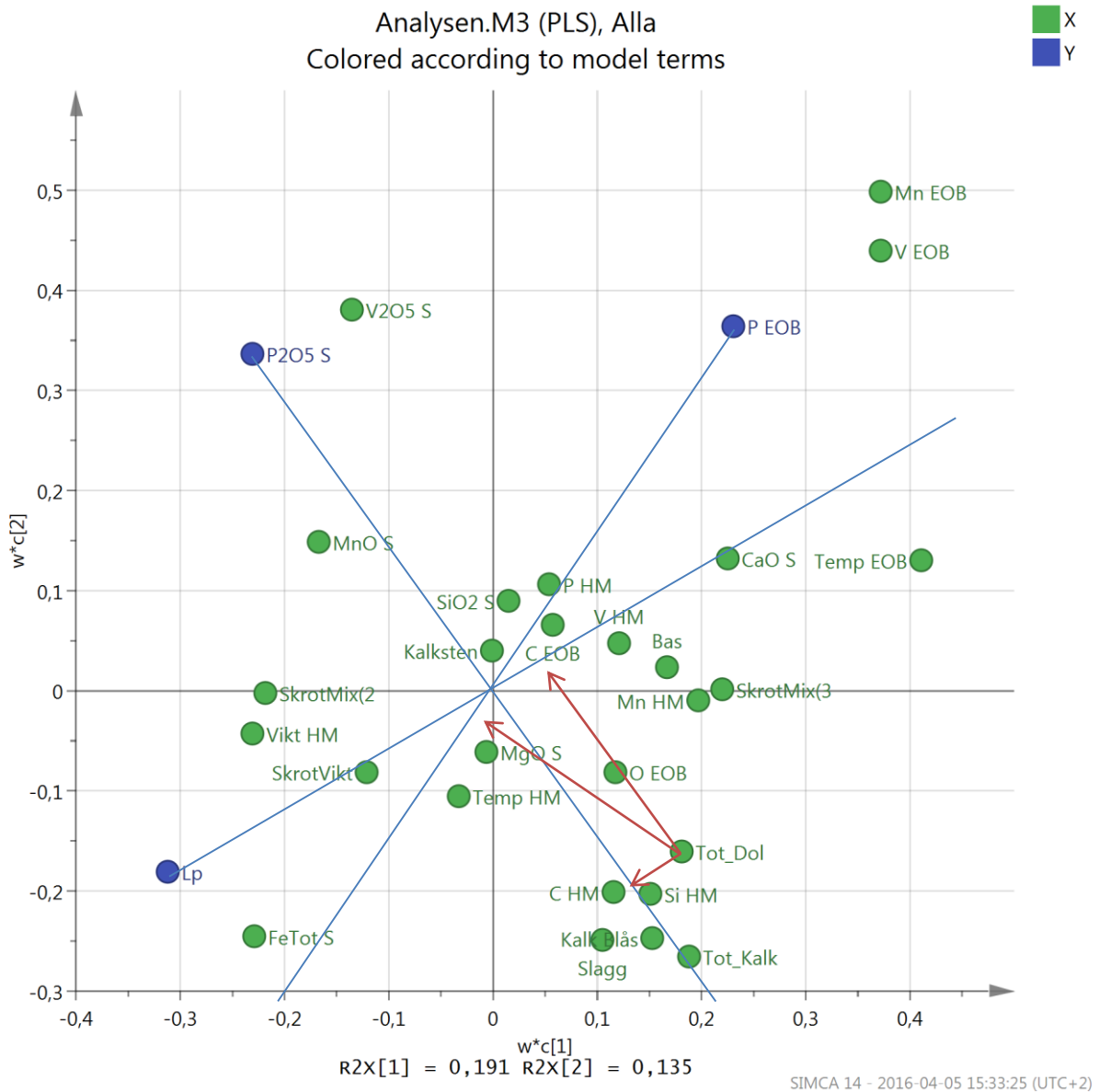


Figur 24: Score plot för PLS modellen med samtliga charger, färgade efter skrotgrupp, M3.

Figur 25 visar en loadings plot. För att tolka variablernas förhållande till varandra och responsvariablerna används de blå linjerna genom att projicera variablerna på dem. En variabel som landar nära responsvariabeln på långt avstånd från origo är positivt korrelerad till variabeln och har stark inverkan på modellen. En variabel på motsatta sidan origo är starkt negativt korrelerad till den undersökta responsvariabeln. Ett exempel är inritat i Figur 25 som visar inverkan av *Tot_Dol* på responserna *Lp* och *P2O5 S*. När *Tot_Dol* projiceras på linjen från *Lp* landar den nära origo på motsatt sida. Detta betyder att den är negativt korrelerad men med mycket svag inverkan på responsen *Lp*. Om responsvariabeln *P2O5 S* istället undersöks visar sig *Tot_Dol* starkt negativt korrelerad då den hamnar på motsatta sida och på långt avstånd från origo.

I Figur 25 finns även linjer dragna genom origo och samtliga responsvariabler för att underlätta tolkningen. Det som kan ses är dels hur de tre responsvariablerna påverkas av varandra genom deras position i figuren. För att börja med responsvariablerna är *P EOB* och *P2O5 S* positivt korrelerade till varandra, dock väldigt svagt med tanke på det långa avståndet mellan dem. För *P EOB* och *Lp* är

korrelationen negativ över linje från *P2O5 S* genom origo. *P2O5 S* och *Lp* är positivt korrelerade då de ligger på samma sida av linjen mellan *P EOB* dock svagt enligt avståndet mellan dem.

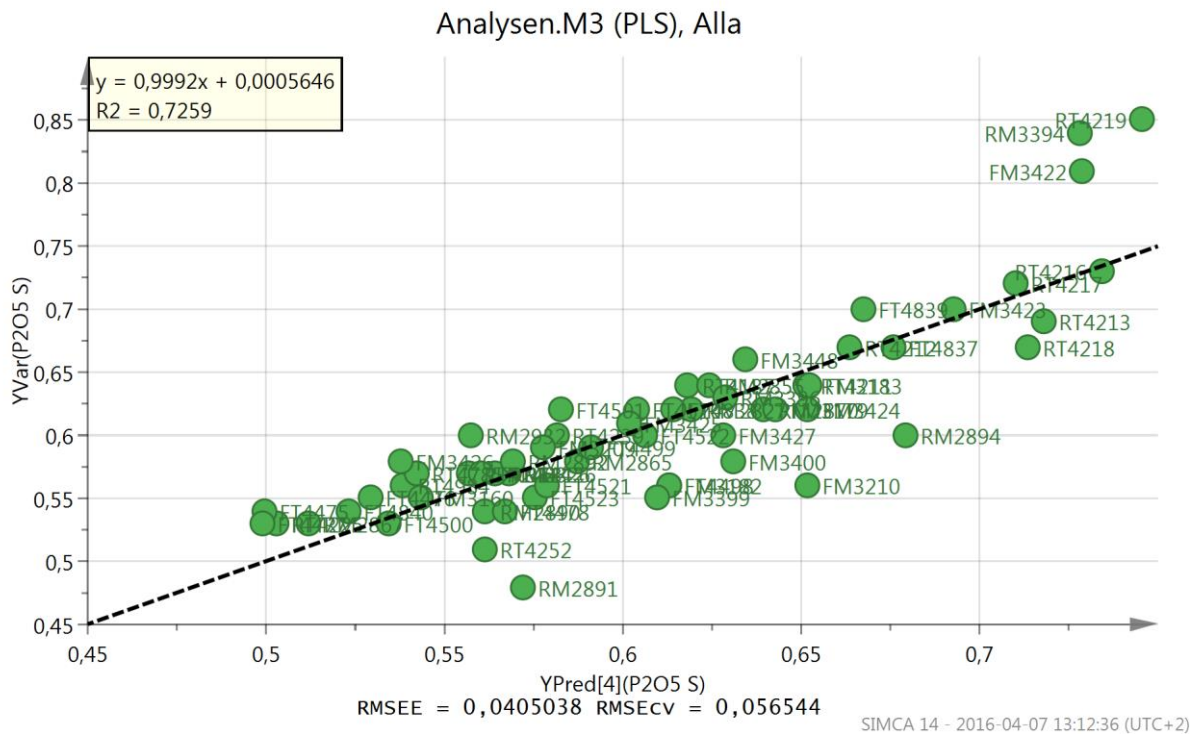


Figur 25: Loadings plot för PLS modellen av samtliga charger med exempel på tolkning, M3.

För att redogöra hur de viktigaste variablerna ur detta arbetes avseende påverkar de tre responsvariablerna kan metoden för exemplet beskrivet för *Tot_Dol* i Figur 25 följas. Först noteras att *Kalksten* ligger väldigt nära mitten av score plotten då den projiceras på linjerna, vilket tyder på låg korrelation och liten inverkan på modellen, dock syns att den är svagt negativt korrelerad till variabeln *Lp* och *P EOB*. I övrigt betar sig *Temp EOB* och *FeTot S* i enlighet med teorin då en lägre *Temp EOB* ökar fosforfördelningen samt sänker fosfor i det färdigblåsta stålet samt ökar halten fosforpentaoxid i slaggen. Däremot korrelerar *Bas* tvärtemot det som beskrivits i teorin. Det vill säga att en högre basicitet visar på en sämre rening sett ur samtliga responsvariabler.

Det som också kan ses är att *Skrotmix(2)* ligger bättre till i fosforering än den med *Skrotmix(3)*. Detta sammanfaller med de stålkoder som tillverkas, där *SkrotMix(3)* används för de stålkoder som kräver högre temperatur men samtidigt har krav på fosforanalysen. Att skrotmixen har inverkan på modellen syns tydligt. Detta indikerar att de två grupperna bör modelleras separat för att tydligare se de inre korrelationerna mellan de intressanta variablerna och komma utanför eventuellt brus.

För att kontrollera hur bra modellen överensstämmer med de observerade värdena kunde Figur 26 skapas. Detta gjordes genom att ställa upp en figur med observerade värden mot värdena predikterade av modellen.



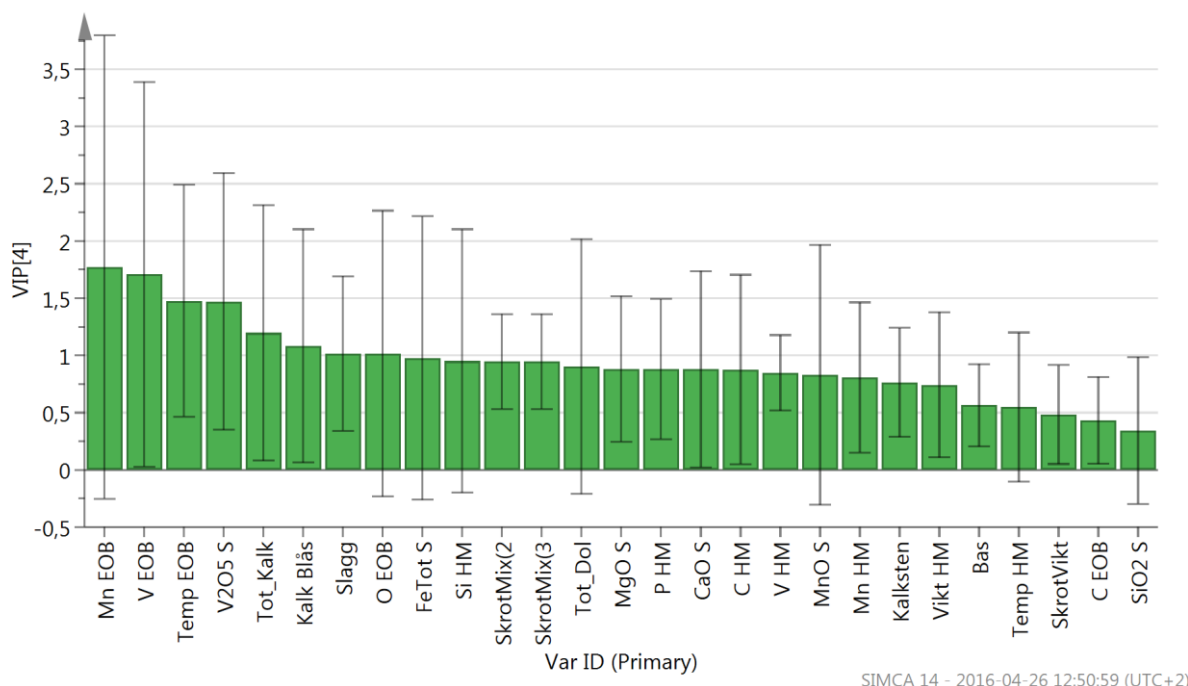
Figur 26: Observed vs Predicted plot för P2O5 S, M3.

En bra modell karakteriseras av punkter som ligger väldigt nära regressionslinjen med lite spridning. I Figur 26 syns det att variabeln P2O5 S till stor del predikteras bra av modellen förutom ett antal observationer som hamnar längre utanför modellen. Ytterligare figurer med observerade och predikterade värden för resterande responsvariabler för modell 3 kan ses i appendix i Figur 36 och Figur 37.

Figur 27 visar en *Variable Importance for the Projection* plot (VIP plot) för modellen med alla charger. En VIP plot visar hur variablerna förklarar variationen i X-led men också hur X-variablerna förklarar Y-variablerna. Vid utvärdering av VIP figurer är variabler med VIP värden högre än 1 klassade som "viktiga" för att förklara variation i X-led och korrelera till Y-variabler. Variabler som har VIP värden mellan 0,5 och 1 kan anses vara i en gråzon medan variabler med lägre värde än 0,5 kan anses oviktiga för modellen och bestå mest av brus.

I Figur 28 kan det ses att variabeln *Kalksten* ligger högt i gråzonen för modellen, och bör därför anses förklarande för modellen och inte enbart bestå av brus.

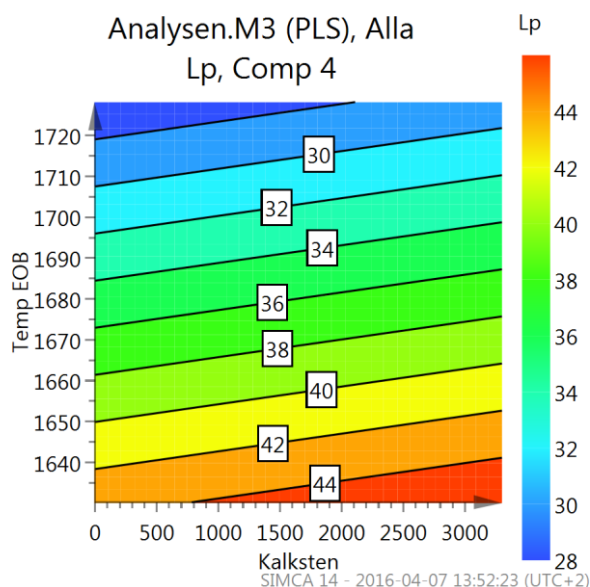
Analysen.M3 (PLS), Alla



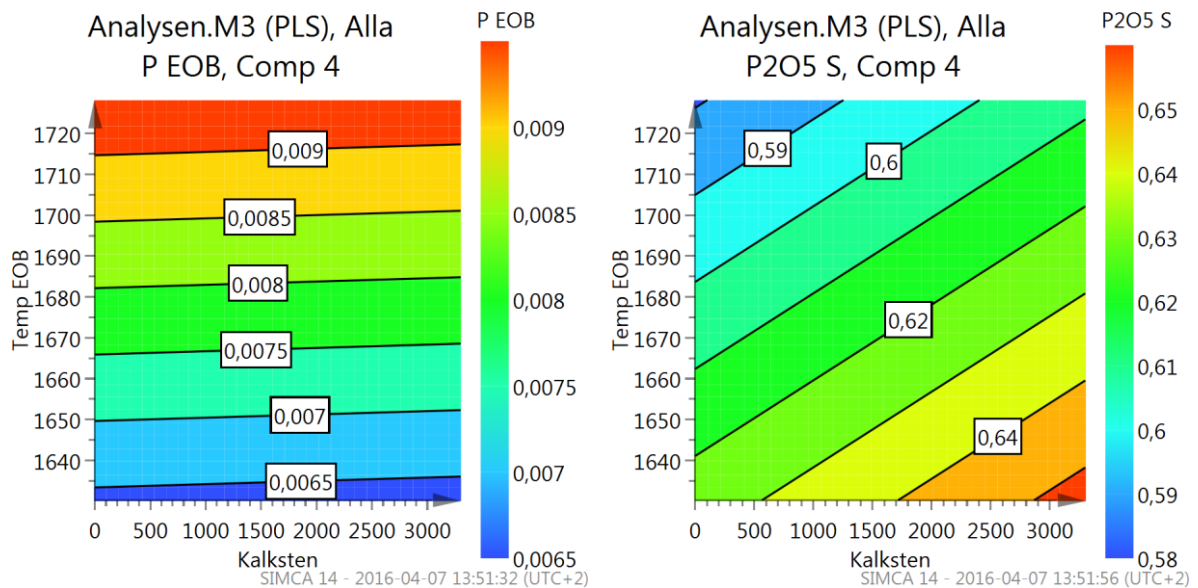
Figur 27: VIP plot för PLS modellen med samtliga charger, M3.

Om M3 används för att skapa överblickbara figurer med två variabler per respons erhålls så kallade *response contour plots*. Dessa figurer visar hur modellen predikterar datat. I de tre figurerna som alla visar tre variabler är axlarna satta till att representera *Temp EOB* och *Kalksten*.

För *Lp* konturen (Figur 28) syns det att modellen predikterar ökande fosforfördelning med ökande mängd tillsatt kalksten och lägre temperatur. Fosforfördelningen predikteras inte stiga kraftigt med ökande mängd kalksten i jämförelse med temperaturens inverkan. Detta beteende stämmer överens med det observerade i Figur 25. Enligt den beskrivna teorin stämmer modellen överens med det som observerats i studierna gjorda av (Feng, et al., 2013) och (Lu, 2013) det vill säga att fosforfördelningen ökar med en ökad mängd kalksten i konvertern enligt modellen.



Figur 28: Response contour plot för *Lp*, M3.



Figur 29: Response contour plot för P EOB till vänster och P2O5 S till höger, härstammande från M3.

Då de två andra responsvariablerna undersöks syns det i Figur 29 att *P EOB* sjunker med ökande mängd kalksten och sjunker tillsammans med sjunkande temperatur. Detta överensstämmer med det teoretiska resonemanget beskrivet i inledningen genom att en större mängd kalksten skall sänka fosforhalten i stålet.

För Figur 29 som representerar responsen *P2O5 S* kan det ses att mängden fosfor i slaggen ökar tillsammans med ökande mängd kalksten och sjunkande temperatur. Vilket ställer sig i linje med teorin i inledningen sett från att fosforfördelningen skall öka.

Sammanfattningsvis visar de tre figurerna diskuterade ovan olika resultat gällande fosforreningen. En del av resultatet pekar på att teorin stämmer och en del visar det motsatta. Vid jämförelse mot (Lu, 2013) och (Feng, et al., 2013) framgår det att de resultat som dessa forskare har presenterat endast visar fosforreningen genom Ekvation 4 (fosforfördelningen). Ingen information ges i deras arbeten om hur fosforhalten i stålet efter blåsning och slaggen påverkas. Således finns det ingen källa att jämföra dessa två variabler mot, dock inses det att om halten P_2O_5 i slaggen ökar mer än halten fosfor i stålet ökar även fosforfördelningen.

Jämförelse för workset statistics

Vid jämförelse av Tabell 5 och Tabell 6 kan de viktigaste skillnaderna för de intressanta variablerna sammanfattas i Tabell 9.

Tabell 9: Sammanfattning av workset statistics för referens-(Tabell 5) och försökschargerna (Tabell 6) separerade.

		N	% MisVal	Mean	Std. dev.	Std. dev. %	Skewness
P HM	Försök	32	0	0,035	0,002	5,9	0,37
	Ref	28	0	0,031	0,003	8,2	1,72
Temp EOB	Försök	32	0	1695,61	17,63	1	0,02
	Ref	28	0	1682,75	23,99	1,4	-0,29
P EOB	Försök	32	0	0,008	0,002	30,5	1,03
	Ref	28	0	0,007	0,001	18,6	-0,25
P2O5 S	Försök	32	0	0,598	0,061	10,2	1,62
	Ref	28	0	0,620	0,088	14,1	1,13
Lp	Försök	32	0	36,81	10,18	27,7	0,28
	Ref	28	0	38,93	9,29	23,9	1,38

Det kan i Tabell 9 observeras att *P HM* och *Temp EOB* visar sig ha ett högre medelvärde för försökschargerna än referenschargerna. Med högre halt av fosfor in så behöver mer fosfor raffinerats för att nå en låg nivå. Temperaturen är sedan tidigare en känd faktor som påverkar fosforeringen, den visar sig också vara högre i snitt för försöken, vilket kan resultera i en större fosforåtergång till stålet efter den primära reningen. Det riktigt intressanta kan ses i medelvärdena för de fosforeringsrelaterade variablerna. Både *P2O5 S* och *Lp* håller ett lägre snitt i referenschargerna än i försökschargerna samtidigt som *P EOB* ligger en enhet över för försöken.

Viktigt att komma ihåg vid granskning av Tabell 9 är att försökens medelvärden är medelvärden från försök med en stigande mängd kalksten. I och med att kalkstensnivån förändras är det svårt att direkt säga någonting om effekten i jämförelse mellan referens- och försökscharger. Dock kan värdena användas för att uppskatta skillnader.

5.2.3 PLS uppdelat på skrotgrupp

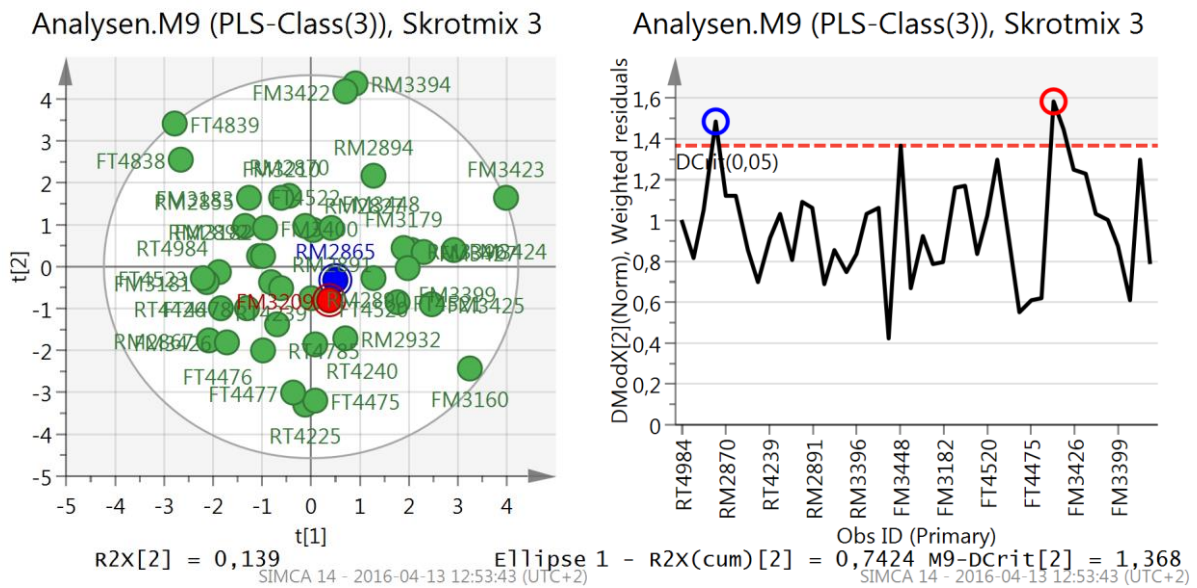
Som synes i Figur 24 är grupperingen mellan de olika skrotmixarna mycket tydligt uppdelade med några få överlappande punkter. Därför undersöktes dessa grupper separerade från varandra i följande undersökning.

Två dataset skapades genom att dela upp samtliga charger enligt vilken skrotgrupp som använts. Detta resulterade i två PLS modeller, en för charger med skrotgrupp 2 och 5 samt en med de charger som använde sig av skrotgrupp 3 och 8, antalet observationer i varje dataset blev 16 och 44 respektive. Detta ledde till att endast en modellering av dessa dataset genomfördes på skrotgrupp 3 och 8 enligt modellbeskrivningen som visas i Tabell 10.

Tabell 10: Modellsammanfattning M9: PLS för skrotmix 3.

Component	R2X	R2X(cum)	R2Y	R2Y(cum)	Q2	Q2(cum)
0	Cent.					
1	0,12	0,12	0,49	0,49	0,26	0,26
2	0,14	0,26	0,25	0,75	0,38	0,54

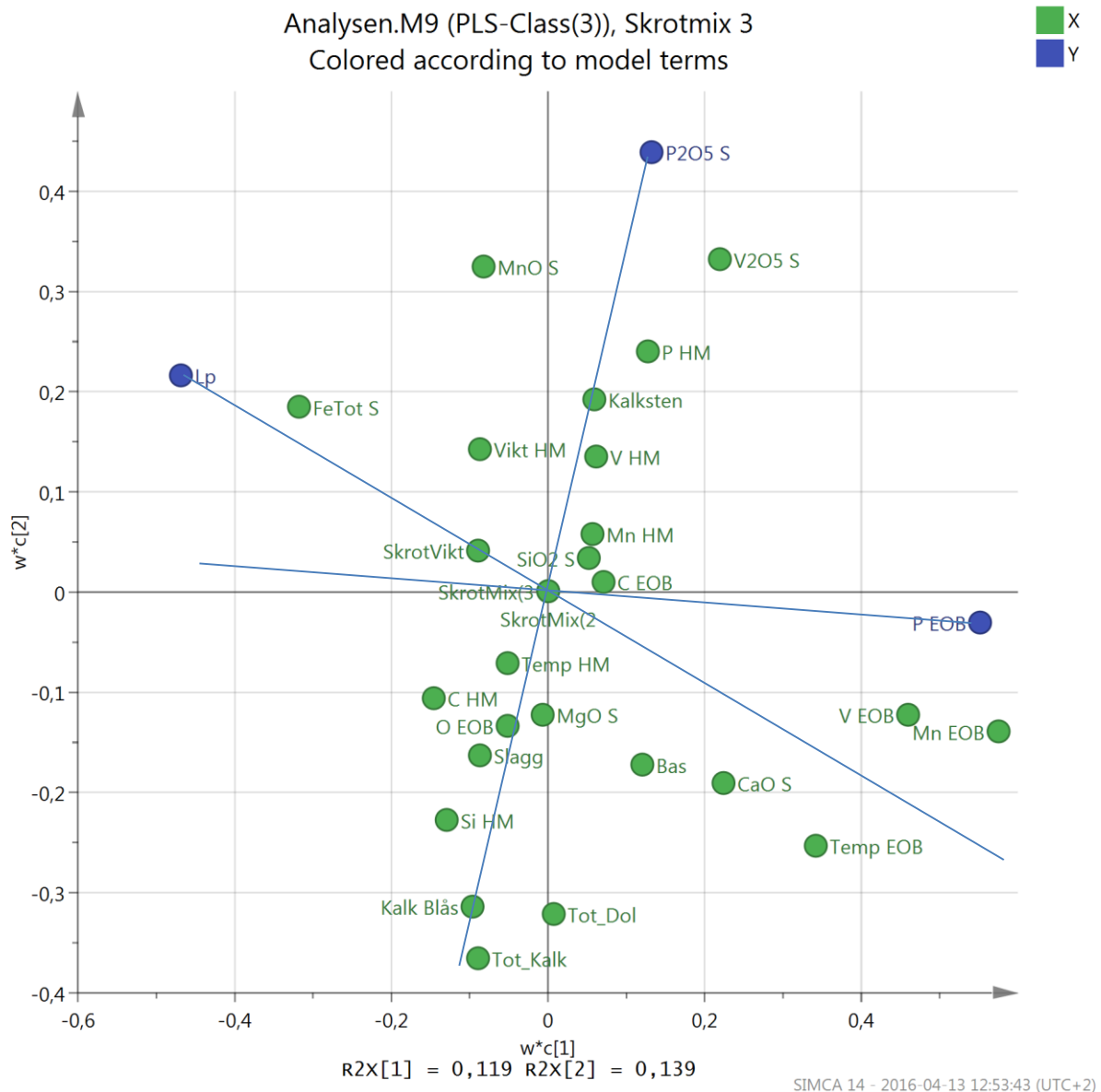
Ur Tabell 10 kan det läsas att modell 9 (M9) visar på en bra förklaring av responsvariablerna, en något medioker förklaringsgrad och låg förklaring av X-variablerna.



Figur 30: Score plot och DModX plot för modell med skrotmix 3, M9.

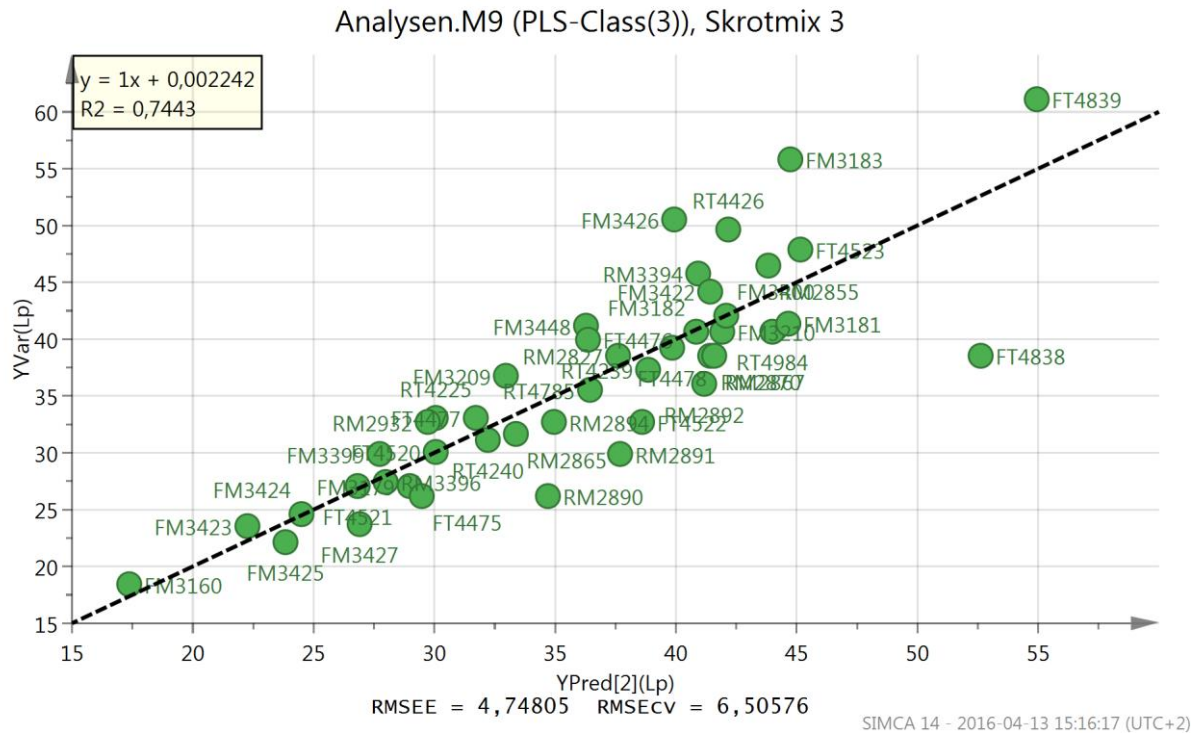
I Figur 30 kan både Score- och DModX plot för modellen med endast skrotmix 3 ses. Två charger är markerade som svaga uteliggare men är inte nog kraftiga för att behöva åtgärdas, dessa observationer ligger mest troligt i riktning med en ytterligare PLS-komponent.

Figur 31 visar Loadings plot för modellen med skrotmix 3. Om den utvärderas med avseende på fosforrelaterade variabler visar det sig att *FeTot S* och *Temp EOB* korrelerar med varandra och responsvariablerna enligt teorin. *Bas* korrelerar negativt med *Lp* och *P2O5* samt positivt med *P EOB*. Detta motsäger det teoretiska resonemanget beskrivet i inledningen, att högre basicitet skall ge bättre fosforrening. I denna modell syns det tydligt att variabeln *Kalksten* har en inverkan. Störst inverkan har *Kalksten* på *P2O5 S* där den är positivt korrelerad. På *Lp* visar sig *Kalksten* svagare positivt korrelerad. Tyvärr visar sig *Kalksten* också positivt korrelerad till *P EOB*, vilket inte överensstämmer med teorin men är enhetligt med tidigare modeller.



Figur 31: Loadings plot för M9, PLS av skrotmix 3 med hjälplinjer för tolkning.

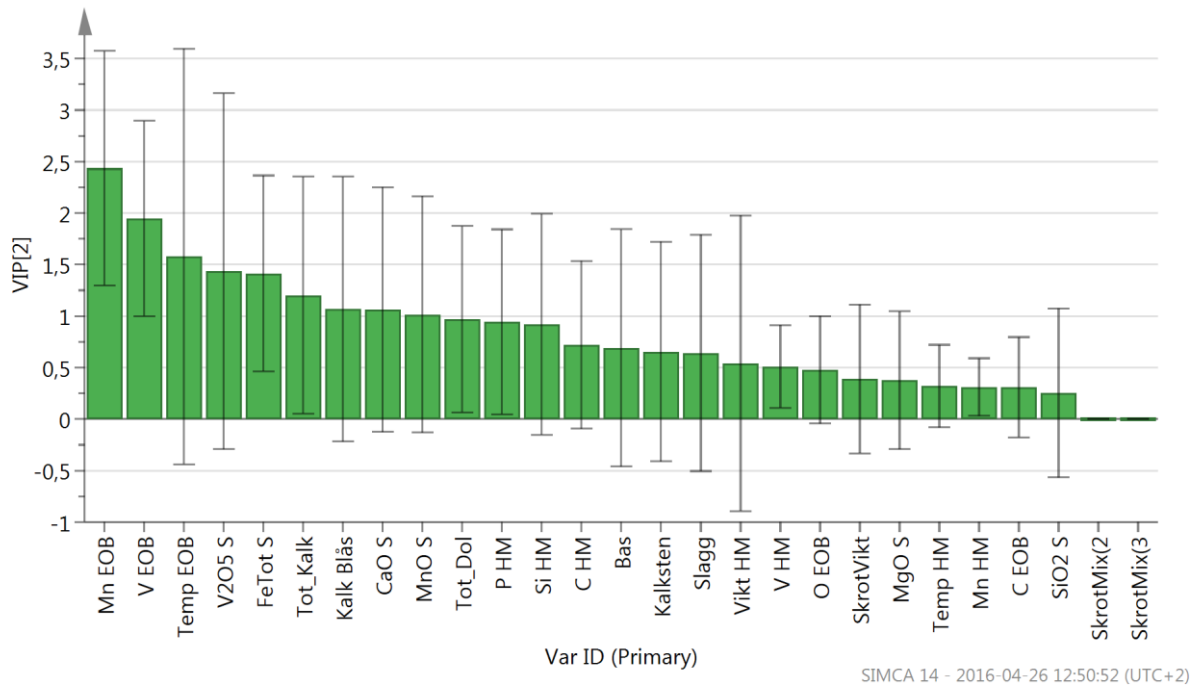
Figur 32 nedan visar observerade mot predikerade värden för modellen med skrotmix 3. Spridningen är ganska påtaglig runt regressionslinjen. Detta betyder att korrelationerna mellan X och Y inte förklaras fullständigt av modellen. Ytterligare figurer med observerade och predikerade värden för resterande responsvariabler för modell 9 kan ses i appendix i Figur 38 och Figur 39.



Figur 32: Observed vs Predicted plot för modellen med responsvariabel Lp, M9.

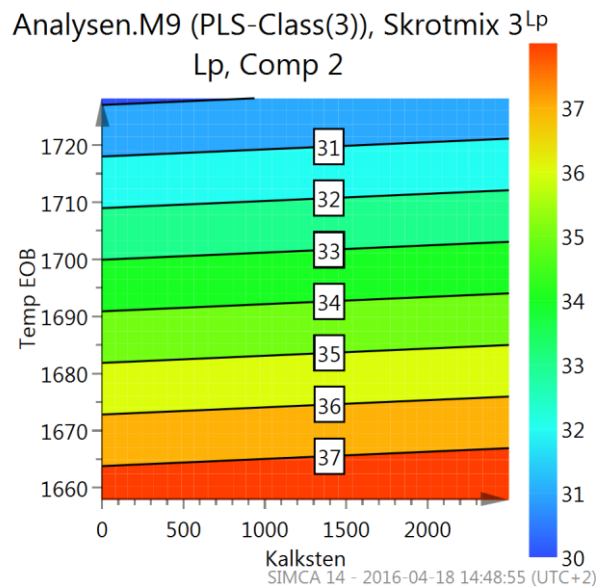
En VIP plot för M9 kan ses i Figur 33 där *Kalksten* återigen hamnar i gråzonen, till och med lägre i VIP värde än i modellen med alla charger. Dessutom kan det urskiljas att konfidensintervallet för *Kalksten* överlappar nollvärdet, således enligt modelldiagnosticeringen bör ej variabeln *Kalksten* ses som en relevant förklarande variabel i modellen.

Analysen.M9 (PLS-Class(3)), Skrotmix 3



Figur 33: VIP plot för M9, Skrotmix3.

Likt modellen med samtliga observationer skapades response contour plots för varje responsvariabel

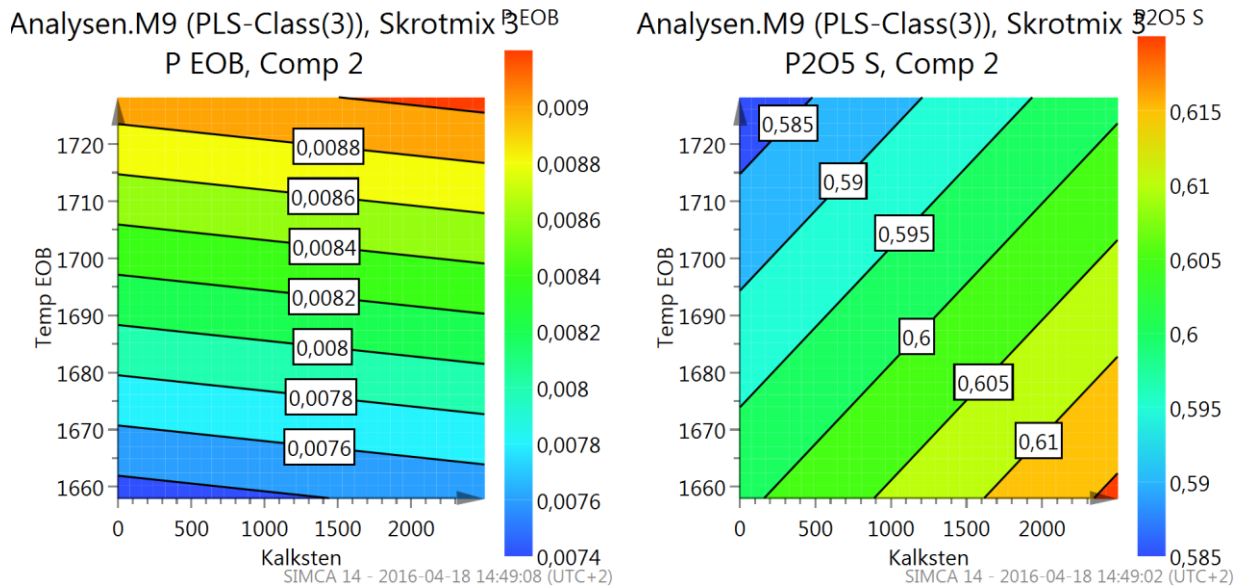


Figur 34: Response contour plot för Lp, M9.

Figur 34 visar modellens hantering av datat. Likt tidigare modellering av samtliga charger ökar fosforfördelningen med ökande mängd kalksten. Dock kan en mindre brant lutning observeras i Figur 34 än i Figur 28, således påvisas ännu mindre effekt av kalksten på fosforeringen.

Den vänstra grafen av Figur 35 kan observeras skilja sig från den tidigare modellen eftersom variabeln *P EOB* visar sig öka med ökande tillsats av *Kalksten*. Detta motsäger det teoretiska resonemanget i inledningen att ökande mängd kalksten skall sänka halten av fosfor i stålet.

Den högra grafen i Figur 35 visar ökande halt P2O5 i slaggen med ökande halt kalksten. Enligt samma mönster som för den tidigare modellen och enligt arbetets teori.



Figur 35: Response contour plot för P EOB till vänster och P2O5 S till höger, härstammar från M9

I jämförelse mellan modellen för samtliga charger och den som bara består av *Skrotmix(3)* måste några viktiga punkter påpekas. De trender som modelleras stämmer överrens mellan modellerna gällande Lp och $P2O5 S$ men visar sig motsägande över responsvariabeln $P EOB$. M3 har bättre förklaringsgrad och prediktionsförmåga för responsvariablerna enligt SIMCA. Jämförelse mellan Figur 26 och Figur 32 visar att spridningen runt regressionslinjen är mindre för M3 och således kan relationen mellan variabler och responsvariabler anses vara bättre modellerade för M3 än M9. Trots att datasamlingen delades upp enligt de grupperingarna som kunde ses i M3 erhöles ej en bättre modellering av datat uppdelat i grupper. Således bör modell 3 användas vid diskussioner trots att den intressanta sänkningen av $P EOB$ som modellerades i modell 9 skulle se bättre ut från ett resultatperspektiv.

5.3 Avbrutna charger

För de referenser och försök där blåsningsen avbröts efter cirka 30 procent av konverteringen eller 1600 m³ blåst syrgas samlades totalt 11 prover in, varav 6 stycken försök med en kalkstensnivå från 2000 kg till 3600 kg och 5 stycken referenser. Ett försök att minska variationen mellan chargerna gjordes genom att köra försök och referenser i närhet med varandra.

Referenschargerna presenteras i Tabell 11, där medelvärden och standardavvikelse presenteras för de fosforrelaterade analyserna.

Tabell 11: Referensercharger för blåsningsavbrutna vid 30 % av förloppet.

ChargeNr	P 30 (%)	P2O5 30 S (%)	P EOB (%)	P HM (%)	Fe 30 S (%)	Lp 30
T5409	0,015	1,07	0,009	0,035	13,72	30,28
T5404	0,012	1,07	0,006	0,034	12,25	38,30
T5387	0,022	0,69	0,01	0,035	8,32	13,49
T5385	0,017	0,81	0,006	0,035	12,87	21,37
T5383	0,011	1,08	0,006	0,034	16,81	43,11
Medelvärde	0,015	0,94	0,007	0,035	12,79	29,31
Standardavvikelse	0,004	0,16	0,002	0	2,73	10,82

Samma information för försökschargerna presenteras i Tabell 12 inklusive mängden kalksten som användes under försöken.

Tabell 12: Försökscharger med blåsning avbruten vid 30 % av förloppet.

ChargeNr	Kalksten (kg)	P 30 (%)	P2O5 30 S (%)	P EOB (%)	P HM (%)	Fe 30 S (%)	Lp 30
T5389	3600	0,019	0,63	0,008	0,034	6,97	14,39
T5386	2400	0,017	0,83	0,007	0,035	7,56	21,77
T5408	2000	0,012	1,30	0,007	0,035	14,36	47,10
T5407	2000	0,013	1,40	0,007	0,034	12,35	46,18
T5405	2000	0,015	0,75	0,005	0,034	8,56	21,66
T5390	2000	0,021	0,80	0,011	0,034	10,58	16,97
Medelvärde		0,016	0,95	0,008	0,034	10,06	28,01
Standardavvikelse		0,003	0,29	0,002	0,000	2,65	13,42

Vid jämförelse av Tabell 11 och Tabell 12 kan det observeras att värdena för de olika chargerna ligger nära varandra och har stor likhet i alla analyser. Ett T-test för två provgrupper utfördes med avsikt att kunna fastslå eller förkasta om medelvärdena för P 30, P2O5 30 S, P EOB, P HM och Fe 30 S samt Lp 30 härrör från samma population. Det genomfördes med 95 procent konfidensnivå och sammanställs i Tabell 13.

Tabell 13: Statistik från t-test med två provgrupper.

	P 30	P2O5 30 S	P EOB	P HM	Fe 30 S	Lp 30
Frihetsgrader	7	8	8	8	8	8
T - värde	-0,24	-0,04	-0,08	0,83	1,51	0,16
P - värde	0,82	0,97	0,94	0,43	0,17	0,88
α- värde	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Kritiskt T	2,37	2,31	2,31	2,31	2,31	2,31

Som det tydligt syns i Tabell 13 säger t-testet att ingen av medelvärdena kan sägas komma från olika populationer. Detta på grund av att det kritiska t-värdet inte uppnås för någon av analyserna och

således kan inte hypotesen om att medelvärdena tillhör samma population förkastas. Även P-värdena visar höga nivåer i förhållande till α -värdet, alltså kan inte hypotesen att de två grupperna kommer från samma population förkastas och sannolikheten är stor att observera fler värden med samma medelvärde för bägge populationerna.

5.4 Provtagning och analys

Ett par ord bör sägas om eventuella förhållanden mellan provtagningar, analyser och brus i datat. Som beskrivet i metodavsnittet togs stålprover och järnprover genom befintlig utrustning som används i driften. Dessa prover anses vara representativa för järn och stål.

Slaggproverna togs ut mer manuellt med hjälp av ett järnrör och analyserades på centrallaboratoriet. Slaggprovtagningen kan variera i hur stor mängd slagg som fås ut. Dessutom togs slaggen ut efter konverteringen, ibland kunde extra mängd bränd kalk ha tillsatts under efterspolningen innan tappning. Detta för att styva upp slaggen inför en inslaggning av konvertrarna. Detta kan förskjuta CaO halten i slaggen till en viss mån. Dock kan resultaten användas vid jämförelse mellan de referensprover som togs och försöken, detta eftersom att de togs under samma premisser.

Angående upplösningen på vågarna som användes vid uppvägning av kalkstenen hade dessa en noggrannhet på 100 kg, vilket medför att den uppvägda mängden kalksten som tillsattes kan antas ha en spridning på ± 50 kg. Vilket sett till storleken av chargerna på omkring 110 – 120 ton råjärn inte är stor men ändå kan ha en viss inverkan på spridningen i datamaterialet.

Försöksperioden infann sig under en period där problem med kvalitén på den brända kalken förekom. Ibland kunde det observeras att den brända kalken som tillsattes i konvertern i själva verket var till stor del obränd kalksten. Detta beteende i kalken kommer från kalkugnen och är mycket svårt att följa.

5.5 Aspekter gällande ekonomi och miljö

En diskussion kring huruvida ett förfarande med en större mängd kalksten skulle påverka miljön kan föras. För varje enhet kalksten som tillförs till en konverter krävs det mindre mängd bränd kalk. Detta i sin tur leder till att kalkugnen krävs i mindre utsträckning. Vid kalcinering i kalkugnen drivs koldioxid av och släpps direkt ut i atmosfären. Dessutom bidrar kalkugnen till ett energislöseri i form av att kalken måste värmas upp till kalcineringsstemperatur för att sedan kalcineras och kylas före transport till konvertern. Väl i konvertern måste den värmas upp igen till smälttemperatur för att delta i reaktionerna. Genom ett förfarande där kalkstenen tillsätts direkt i konvertern behöver denna massa bara värmas upp en gång under ståltillverkningen och därför spara energi. Ytterligare vinster med att använda kalkugnen till en mindre utsträckning då det är en anläggning som kan vara smutsig och farlig att arbeta med.

Den gas som bildas vid kalcinering i en kalkugn är till största del koldioxid, i kalkugnen kyls den via värmeväxlare för att ta till vara på spillvärmén i de flesta fall före den renas och släpps ut till atmosfären. Om kalcineringen istället sker i konvertern kan koldioxiden utnyttjas en gång till innan utsläpp till atmosfären, detta genom boudouardreaktionen (13). Vid tillsatser av kalksten i konvertern måste dock största vikt läggas vid att fukthalten i stenen skall vara så låg som möjligt. Detta på grund av att fuktigt material i kontakt med det varma råjärnet kan leda till vätgasexplosioner då vatten spjälkas till vätgas och syrgas vid rådande temperaturer. Detta kan vara en fara för personer och anläggning som kan leda till allvarliga konsekvenser i form av skador på personer eller egendom.

Bränd kalk och kalksten kan ställas emot varandra gällande ekonomiska aspekter. Klara skillnader i råmaterialkostnader kan diskuteras vid användning av de bägge källorna till CaO. Kalksten som råvara är en billigare produkt än bränd kalk. Däremot måste fler saker tas i beaktning vid denna diskussion. Vid större användning av kalksten i konverterern minskas skrotsmältningskapaciteten för en anläggning, detta leder till att en större mängd råjärn krävs för att erhålla önskad chargestorlek efter konverteringen. Därför måste en avvägning göras mellan malm och skrotpriser. Vid högre skrotpris kan den vara till fördel att använda en större mängd kalksten och mer råjärn. Om istället skrotpriserna är låga kanske mängden kalksten skall minskas för att öka skrotsmältningskapaciteten för konvertrarna och på så sätt tillverka stål på ett billigare sätt.

6. Slutsatser

I denna del av rapporten användes diskussionen från föregående avsnitt för att dra slutsatser angående det uppsatta målet med projektet.

Genom hela analysen har både positiva och negativa effekter av försöken kunna identifieras sett utifrån målet att förbättra fosforreningen.

P2O5 S har påvisats påverkas starkast av tillsatserna av kalksten. Både modellen för samtliga charger (M3) och modellen med endast skrotgrupp 3 (M9) predikterar ökad halt av difosforpentaoxid i slaggen med ökande kalkstenstillatser. Detta är positivt för fosforreningen sett ur fosfordistributionsynpunkt. Dock visar Tabell 9 att den positiva effekten av kalkstenstillatserna inte klarar av att öka medelvärdet för P_2O_5 i slaggen.

Fosfordistributionsstalet (*Lp*) visar sig i bägge modellerna (M3 och M9) också stigande med ökande tillsatser av kalksten. Dock finns även samma motsägande information mot modellerna i Tabell 9 där charger med kalksten visar sig ha lägre snitt på fosfordistributionen än referenschargerna. Vid jämförelse av resultatet presenterat av (Feng, et al., 2013) uppnås inte den kraftiga ökningen i fosfordistributionsstalet som dessa forskare menar.

I studien av (Feng, et al., 2013) presenterades goda resultat gällande effekten av kalksten på fosforreningen, vilket inte har kunnat uppnås i samma utsträckning i detta arbete. Snittvärdet av *FeTot S* i deras försök ökade enligt deras resultat men visade sig sjunka med kalksten istället för bränd kalk i dessa försök, se Tabell 5 och Tabell 6. En stor skillnad mellan försöksupställningarna mellan Feng, et al., 2013's försök och dessa var slaggbasiciteten. I deras försök låg dessa mellan 3,1 och 3,8 medan i dessa försök låg basiciteten omkring 5. Dessutom gjordes deras försök med högre nivåer av kalksten. Att basiciteten skiljer sig mellan försöken kan bero på många saker. En högre basicitet indikerar som tidigare nämnt högre syreaktivitet i slaggen. En styrande faktor för basiciteten på slaggen i slutet av konverteringen är kiselhalten i råjärnet som konverteras, ett råjärn med hög kiselhalt ger lägre basicitet vid samma kalkmängd och råjärnmängd. En annan faktor som påverkar basiciteten är hur mycket kalk som kan lösas in i slaggen.

Den mest intressanta fosforvariabeln *P EOB* visar sig påverkas olika av de modeller som presenterats. Modellen över samtliga referens och försökscharger (M3) påvisar en svagt sjunkande halt fosfor i stålet efter konvertering med ökad mängd kalksten. Modellen med endast charger där skrotmix 3 modellerats (M9) visar en svagt ökande halt av fosfor efter konvertering med ökande mängd kalksten. Av de två modellerna som jämförts har M3 påvisat bättre anpassning till datat och bättre diagnosticering av modellen. Återigen visar Tabell 9 att snittet för referenschargerna gällande *P EOB* ligger lägre och är därför bättre sett ur kvalitet på råstålet jämfört med försökschargerna.

Sammanfattningsvis kan det sägas att en konkret förbättring av fosforreningen inte har skett genom användning av kalksten under konvertering. Detta ses i Tabell 9 då samtliga fosforrelaterade variabler ligger väldigt nära varandra och då variationerna runt medelvärdet överlappar varandra.

Om datatrenderna i det insamlade materialet istället undersöks genom att titta på modelleringarna kan det ses att kalksten har viss effekt på fosforvariablerna. Här kan det dock konstateras att de olika modellerna visade olika riktningar för *P EOB*. Detta tyder på mycket stor spridning i datamaterialet samt att korrelationen mellan kalksten och *P EOB* inte kan förklaras av modellerna fullt ut.

För de charger som undersöktes efter 30 procent av konverteringen kan det sammanställas enligt diskussionen ovan att ingen effekt i fosforreningen eller fosforfördelningen märktes vid de genomförda försöken jämfört med referenserna. Vilket visar sig oväntat speciellt då kalkstenen förväntades ha störst kyleffekt i början av konverteringen.

7. Rekommendationer

Författarens rekommendationer för framtida försök inom detta område kommer att sammanställas i stycket nedan.

I jämförelsen mellan de i litteraturstudien presenterade artiklarna och hur dessa försök utfördes har det påvisats skillnader. Den största skillnaden är basiciteten för slaggen efter konvertering. Som tidigare nämnts har basiciteten i dessa försök haft ett medelvärde på cirka 5 medan litteraturens försök låg mellan 3 och 4 med ökande basicitet för ökande andel kalksten. Därför rekommenderar författaren att genomföra en försöksserie till med lägre basicitet på mellan 3 och 4. Detta kan leda till en högre andel dikalciumsilikat i ett tidigt skede som kan lösa in en högre mängd fosfor i fast lösning.

Detta arbete chargerade kalkstenen via skrotrännan vilket medförde en väntetid mellan tillsats och blåsstart. Detta kan leda till att kalcineringen redan har skett vid blåsstart och vidare ingen kyleffekt i slaggen. Därför bör kalkstenstillsatsen ske vid början av konverteringen eller en upp till omkring 30 procent av konverteringen. För eventuella framtida försök bör ett system för tillsatser av kalksten via kontrollrummet ses över, detta kan vara genom att tömma en av de tillsatsfickor som finns och ersätta innehållet med kalksten. Detta kan vara förmånligt genom att förbättra upplösningen på invägningen av kalkstenstillsatserna. Den våg som används för att väga skrot har en upplösning på 100 kg jämt medan tillsatsvågen har en upplösning på 1 kg basis. Detta skulle medföra en mer exakt dosering samt noggrannare uppföljning i den mängd kalksten som tillsats, vilket kan leda till att mindre spridning i datat uppstår.

I samband med förslaget ovan skulle även försöken kunna ske med större mängd kalksten då möjlighet att tillsätta kalkstenen i flera omgångar finns. Detta skulle vara i bättre linje med den informationen som nämnts i litteraturstudien.

Då tydliga grupperingar syntes mellan skrotmixarna som användes rekommenderas det att ytterligare försök bör följa en vald skrotmix för att minska bruset som uppstår då två stycken grupper kan synas. Ytterligare förfining av experimenten kan ske genom att välja stålkoder som liknar varandra för synligare effekter av kalkstenen.

8. Litteraturförteckning

Andersson, M. & Sjökvist, T., 2004. *Processmetallurgins grunder*. 1 red. Stockholm: Kungliga Tekniska Högskolan.

Basu, S., 2007b. *Studies on dephosphorisation during steelmaking*, Stockholm: Kungliga Tekniska Högskolan.

Basu, S., Lahiri, A. K., Seetharaman, S. & Halder, J., 2007a. Change in Phosphorus Partition during Blowing in a Commercial BOF. *ISIJ International*, pp. 766-768.

Björkman, B., 2014a. *Iron and steelmaking, Section 1, Ironmaking*. Luleå: Luleå University of Technology.

Björkman, B., 2014b. *Iron and Steelmaking, Section 2, Steelmaking*. Luleå: Luleå University of Technology.

Deng, T., Nortier, P., Ek, M. & Sichen, D., 2013. Limestone Dissolution in Converter Slag at 1873K (1600 C). *Matallurgical and Materials Transactions B*, 44B(1), pp. 98-105.

Deo, B. & Boom, R., 1993. *Fundamentals of steelmaking metallurgy*. Hertfordshire: Prentice Hall International.

Eriksson, L. o.a., 2006. *Multi- and Megavariate Data Analysis*. 2 red. Umeå: Umetrics AB.

Feng, J. o.a., 2013. Research on Using Limestone for Slagging during BOF Steelmaking Process. *Advanced Materials Research*, 14 05, pp. 237-245.

Jernkontoret, 2000a. *Historia Grundläggande metallurgi*, Stockholm: Jernkontoret.

Jernkontoret, 2000b. *Malmbaserad processmetallurgi*, Stockholm: Jernkontoret.

Lu, W.-g., 2013. Industrial experiment study on slagging by limestone instead of lime in BOF. *Matalurgia international*, 18(11), pp. 5-7.

Pahlevani, F., Kitamura, S.-Y., Shibata, H. & Maruoka, N., 2010. Distribution of P₂O₅ between Solid Solution of 2CaO*SiO₂-3CaO*P₂O₅ and Liquid Phase. *ISIJ International*, 50(6), pp. 822-829.

Persson, A., 2005. *Slaggbildningsförloppet i LD-konverter och dess betydels för fosforeringen*, Luleå: Luleå Tekniska Universitet.

Rehacková, L. o.a., 2015. Effect of CaO/SiO₂ ratio on viscosity and structure of slag. *Metalurgija*, 54(3), pp. 455-458.

Shimauchi, K.-I., Kitamura, S.-y. & Shibata, H., 2009. Distribution of P₂O₅ between Solid Dicalcium Silicate and Liquid Phases in CaO-SiO₂-Fe₂O₃ System. *ISIJ International*, 49(4), pp. 505-511.

Song, W. o.a., 2011. *Analysis on Energy-saving and CO₂ Emissions Reduction in BOF Steelmaking by Substituting Limestone for Lime to Slag*, Beijing: University of Science and Technology.

SSAB, 2011. *Stålboken*. Borlänge: SSAB.

SSAB, 2012. *Lokal presentation för Luleå_2012*. [Online]

Available at:

http://steelnet.ssab.com/Library/EMEA/ProductionMaintenance/metallurgy_IIa/metallurgy_IIa/Documents/Lokal%20presentation%20för%20Luleå_2012.pptx

[Använd 04 Februari 2016].

SSAB, 2016. *SSAB i korthet*. [Online]

Available at: <http://www.ssab.se/SSAB/Om-SSAB/SSAB-i-korthet>

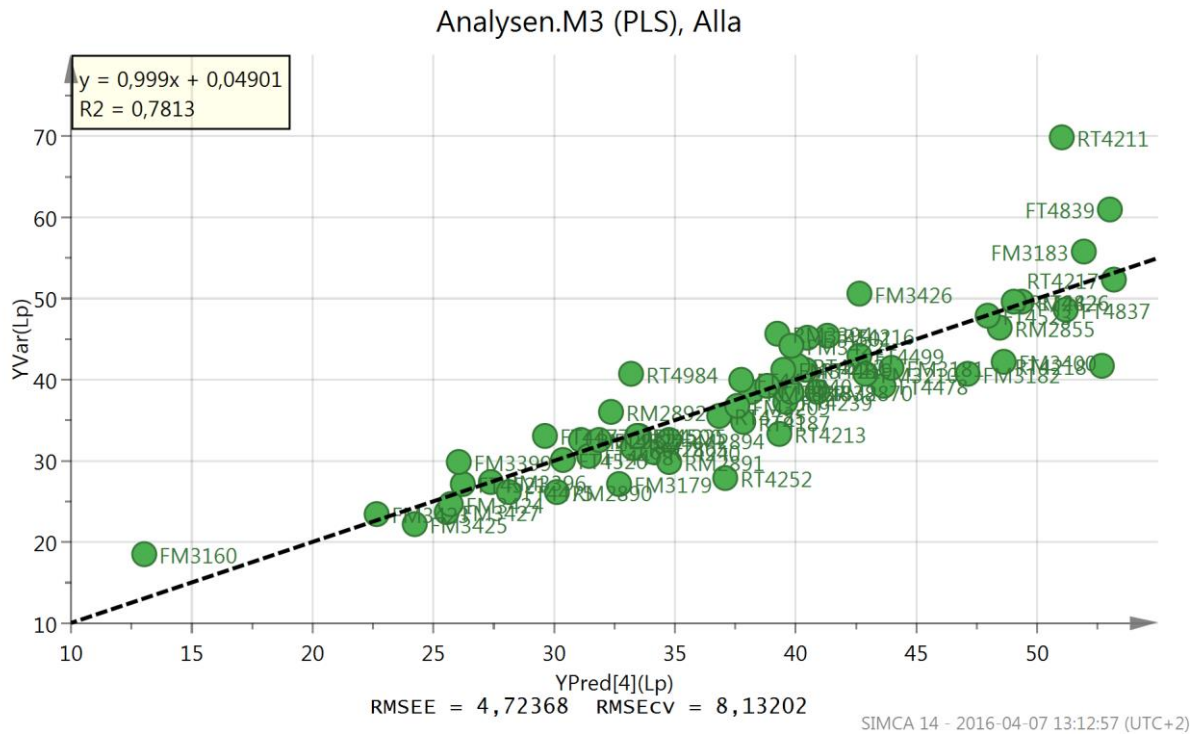
[Använd 04 Februari 2016].

Swinnerton, M., 2005. *The influence of slag evolution on BOF dephosphorisation*, Wollongong: University of Wollongong.

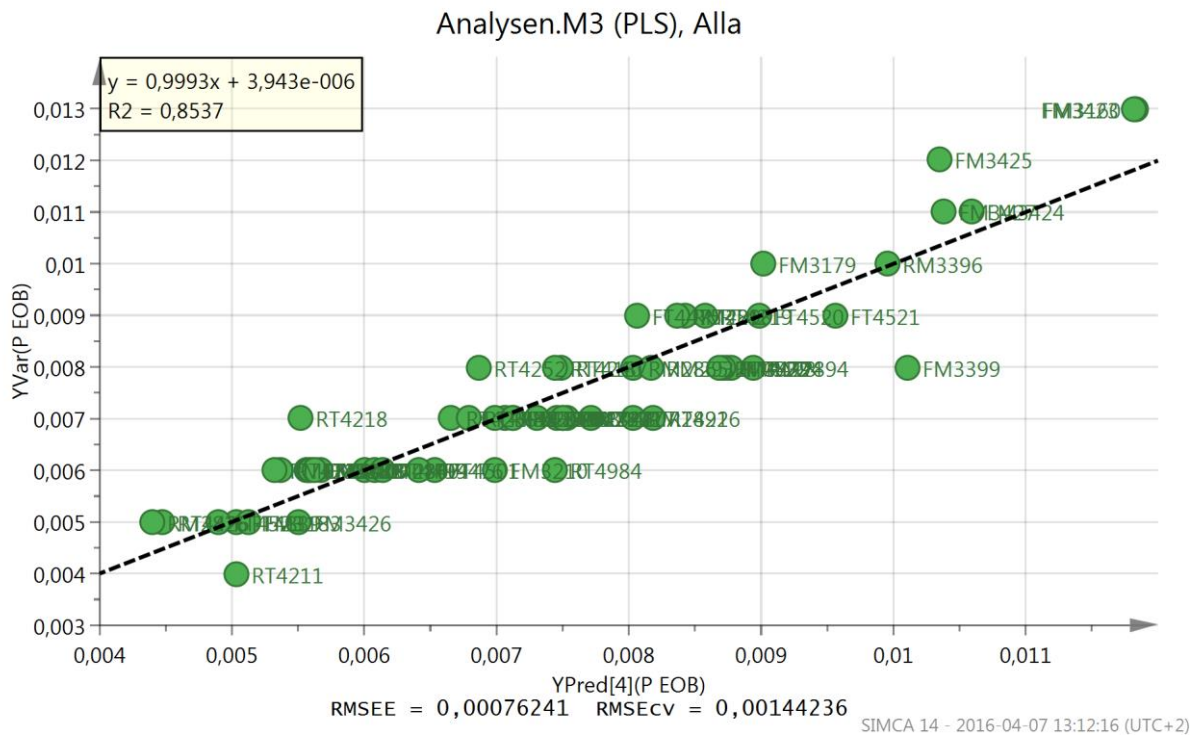
Turkdogan, E. T., 1996. *Fundamentals of steelmaking*. Cambridge: The institute of materials.

Urban, W., Weinberg, M. & Cappel, J., 2015. Dephosphorization Strategies and Modeling in Oxygen Steelmaking. *Iron & Steel Technology*, April, pp. 91-102.

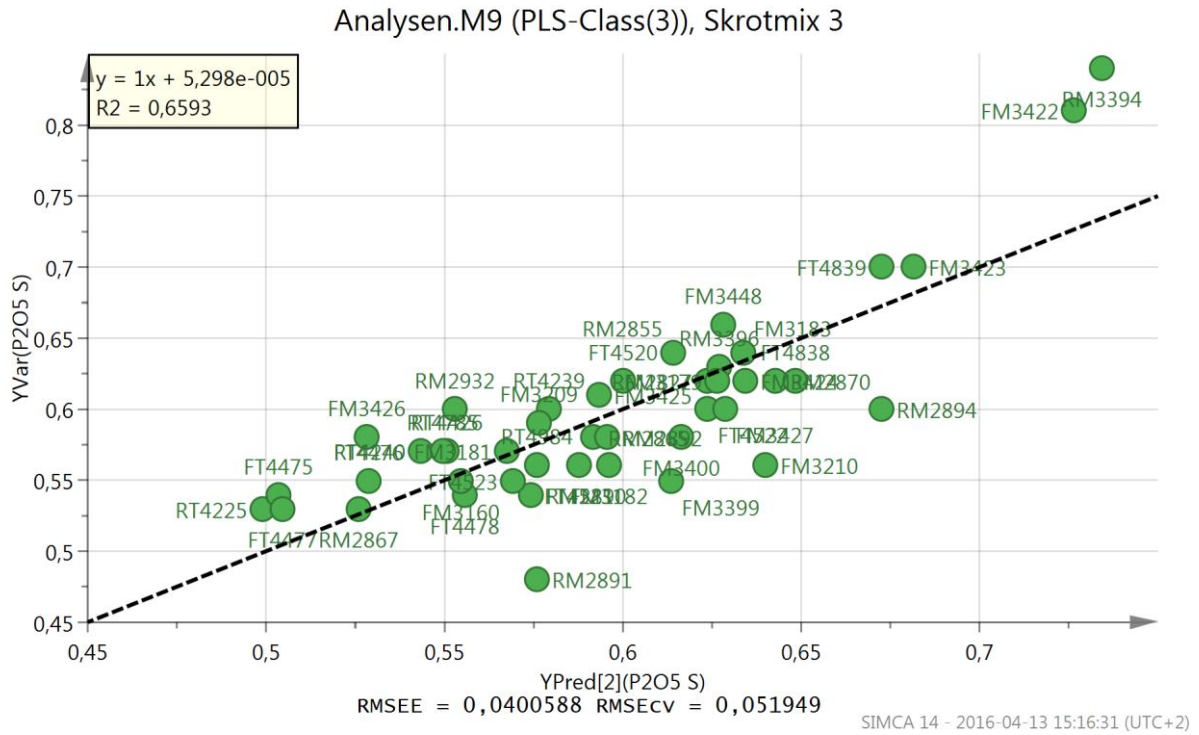
9. Appendix



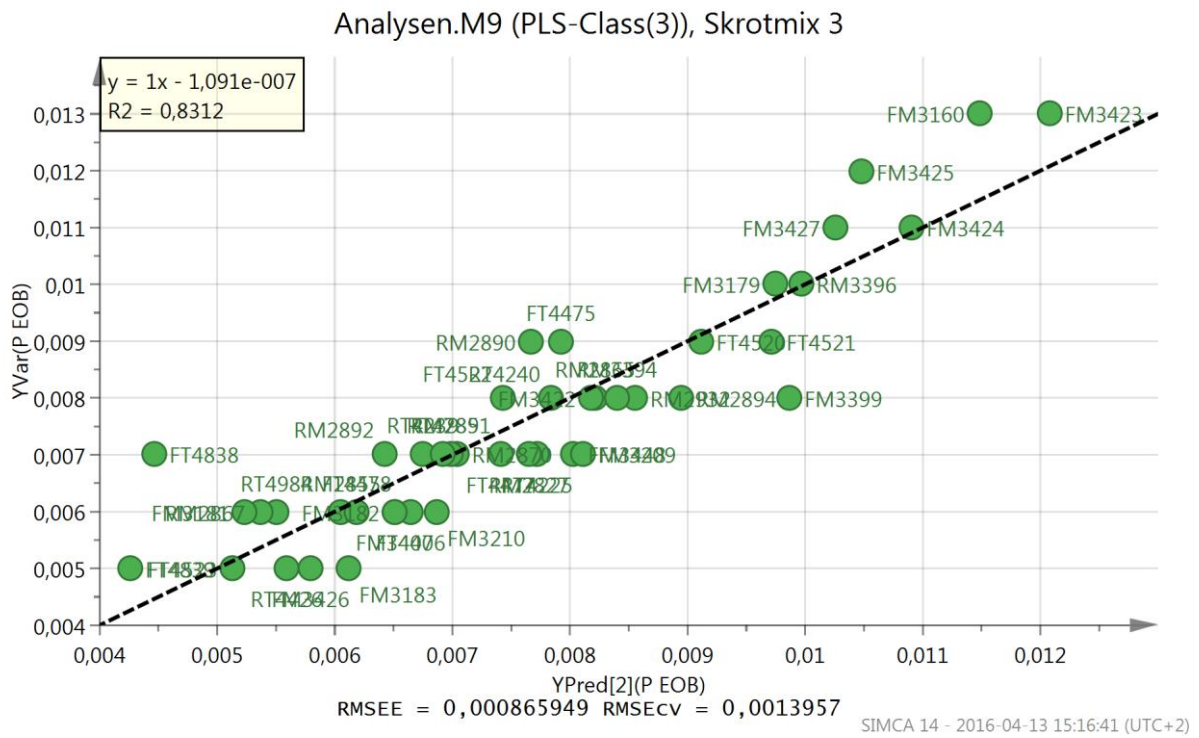
Figur 36: Observed vs Predicted plot för L_p till modellen M3.



Figur 37: Observed vs Predicted plot för $P EOB$ till modellen M3.



Figur 38: Observed vs Predicted plot för P2O5 S till modellen M9.



Figur 39: Observed vs Predicted plot för P EOB till modellen M9.