

Для сведения к минимуму отрицательных воздействий круговорота щелочей теоретически имеются две возможности: уменьшение внесения щелочей в печь, насколько это возможно, а также увеличение выхода щелочей в доменный шлак и колошниковый газ. Существующая технология подготовки сырья и топлива к доменной плавке пока не позволяет заметно снизить в них содержание щелочей. Поэтому остается единственный путь – технологические приемы борьбы со щелочами в доменной печи, реализация которых возможна лишь на основе установленных закономерностей между характером удаления щелочей из печи и параметрами плавки (тепловое состояние, интенсивность, шлаковый режим) в количественной форме.

Средством устранения негативного влияния щелочей на доменный процесс является реализация, в сочетании с технологическими мерами, системы направленных промывок, обеспечивающих вывод щелочей из печи. На каждом металлургическом предприятии, исходя из накопленного опыта и особенностей плавки, разработаны методики промывок, составлены соответствующие графики их реализации, подобраны промывочные агенты или разработана технология их приготовления. Выполняемые при этом промывки не всегда являются эффективными, а в ряде случаев приводят и к негативному результату, вследствие чего доменные печи в течение суток могут находиться в расстроенном состоянии. Обусловлено это, в частности, отсутствием данных о характере накопления и количестве щелочей в зонах циркуляции, а также отсутствием достоверных данных о свойствах, поведении и характере воздействия промывочных средств на различные области доменной печи.

Доменный шлак является основным носителем щелочей, удаляемых из доменной печи. Химический состав и количество шлака определяют его поглощательную способность в отношении щелочей. Так, горячий ход печи при выплавке высококремнистых чугунов, характеризующийся получением шлаков высокой основности, сопровождается интенсивным поступлением щелочей в циркуляционный контур. Холодный ход печей сопровождается получением низкокремнистого чугуна и кислых шлаков и отличается меньшей скоростью удаления щелочей в области фурм, в результате чего повышается их содержание в выпускаемом шлаке и уменьшается попадание щелочей в циркуляционный контур [3].

Вынос щелочей с колошниковым газом в результате сильного осевого хода печи с повышенными скоростями и температурами газа [4] приводит к необходимости дорогостоящего фильтрования, а в следствие образования NO_x при сгорании выносимых с колошниковым газом цианидов щелочей ведет к повышенному загрязнению окружающей среды. Повышение выноса щелочей через колошник ведет к образованию внепечной циркуляции щелочей. Колошниковая пыль попадает на аглофабрику и снова возвращается в печь. Поэтому вывод щелочей через колошник не является предпочтительным.

По типовой технологической инструкции по доменному производству [5] признаком чрезмерного накопления щелочных соединений в доменной печи, при постоянстве поступления их с шихтой, является снижение концентрации их в шлаке на 0,2–0,5% от

обычного содержания с последующим возрастанием количества мусора в горне, увеличением перепада давления газа в печи, снижением газопроницаемости столба шихты, учащением оползания гарнисажа и горения фурм. Для снижения концентрации щелочей в доменной печи, по типовой инструкции [6], следует понизить на 1-3 смены нагрев печи (кремний в чугуне 0,5-0,6%), основность шлака до 1,1-1,15 и регулярно осуществлять промывку горна. В качестве промывочных реагентов на доменных печах чаще всего применяют сырую железную руду с кварцевой пустой породой или материалы, содержащие повышенное содержание SiO_2 , например, оливины (42-49% MgO , 41-44% SiO_2 , 6,5-7% FeO). Недостатком таких промывочных материалов является снижение основности шлака, а следовательно и снижение степени десульфурации чугуна. Поэтому особо актуальными являются исследования, направленные на поиски эффективных технологических методов вывода щелочных соединений из печи со шлаком и при этом обеспечение ровного хода печи, нормального теплового состояния горна и получение кондиционного по сере чугуна в соответствии с действующими техническими условиями.

В практике доменного производства химический анализ шихтовых материалов и реальных шлаков на содержание щелочных оксидов, как правило, не выполняется, что является существенным препятствием для получения качественных результатов. В связи с этим актуальной остается организация контроля полного химического состава всех материалов аглодоменного производства от шихтовых компонентов до продуктов доменной плавки.

Целью данной работы является установление связей и закономерностей поведения щелочей от состава доменного шлака и получение на их основе комплексного критерия влияния химического состава шлака на содержание щелочей.

Изложение основных материалов исследования. Анализ литературных источников свидетельствует о необходимости проведения исследований по выявлению закономерностей влияния химического состава на содержание щелочей в шлаке, как главного фактора удаления их из печи. Получение данных о долевом участии отдельных компонентов шлака позволит рассмотреть качественную и количественную стороны процессов абсорбции и десорбции шлаком щелочных оксидов.

С целью получения данных о влиянии компонентов шлака на содержание в нем щелочей, исследованы конечные шлаки трех доменных печей с объемом 2000 (А), 3000 (Б) и 5500 (В) m^3 , работающие в различных сырьевых и технологических условиях. Результаты статистического анализа свидетельствуют, что в зависимости от условий плавки в шлак может переходить от 0,34 до 1,58% оксидов калия и от 0,32 до 0,46% оксидов натрия.

Исследования показали, что условия удаления из доменной печи (В) для K_2O и Na_2O существенно отличаются. Так, на содержание K_2O в шлаке влияют оксиды кальция, магния, марганца, кремния, титана и железа (рис. 1а), а на содержание Na_2O – оксиды кальция, магния, марганца и алюминия (рис. 1б). Такое различие объясняется разными свойствами щелочных металлов. Обычно, в практике доменного производства, при ведении плавки с целью максимального вывода щелочей из

печи через шлак, содержание оксидов калия и натрия в шихте суммируют, принимая их за оксиды с одинаковыми свойствами. При этом меры, проводимые для вывода щелочей из печи, зачастую являются не достаточно эффективными, что приводит к нерациональному использованию топлива и снижению производительности доменной печи.

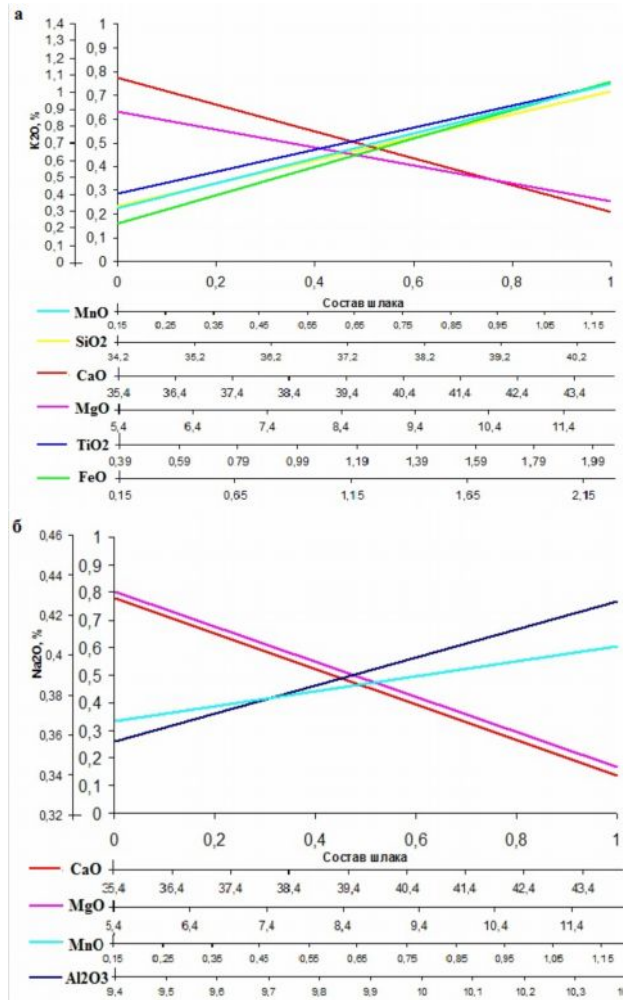


Рис. 1. Влияние компонентов шлака на содержание в нем K₂O (а) и Na₂O (б)

Учет влияния всех составляющих шлака, выявление областей устойчивости содержания в нем щелочей а также определение условий повышенного удаления щелочей возможно за счет использования физико-химических параметров теории направленной химической связи [7], которые позволяют учесть механизм влияния компонентов шлака на абсорбцию щелочей на уровне межатомных связей. Отправным положением теории Э.В. Приходько является представление об изменчивости зарядового состояния атомов каждого из компонентов как шлакового, так и металлического расплава в зависимости от их конкретного кристаллохимического окружения. При этом металлургические расплавы рассматриваются как химически единые системы, изменение состава которых влияет на комплекс их физико-химических свойств и реакционную способность через сопутствующее изменение параметров их

структуры и характеристик межатомного взаимодействия.

Основными параметрами модели шлакового расплава при приведении его к обобщенному стехиометрическому виду K_pA (где K – катионная подсистема; A – анионная подсистема), являются: ρ - показатель стехиометрии расплава, равный отношению количества катионов к количеству анионов; Δε - количество электронов, локализуемых в направлении связи катион-анион; tgα - среднестатистический параметр, табулированный для каждого элемента в соответствии с таблицей Менделеева, характеризующий изменение радиуса иона при изменении его заряда; d - среднестатистическое межъядерное расстояние, ΔZm - показатель неравномерности катионной подрешетки, который определяется соотношением:

$$\Delta Zm = (Z_{K(K-A)} - Z_{K(K-K)}) - \left(\frac{\frac{Ru_A}{Ru_K} - 0,53}{15,43 (tg\alpha_K)^{1,5075}} + 0,51 \right)$$

где Z_{K(K-A)} и Z_{K(K-K)} – среднестатистические заряды атомов в связи катион-анион и катион-катион соответственно.

Использование модельных параметров теории направленной химической связи, в качестве "свертки" информации о составе, позволяет количественно описать влияние химического состава доменного шлака на содержание в нем щелочей с привлечением современных математических методов анализа и обобщения больших массивов экспериментальных данных.

С целью определения сорбционной емкости шлака по отношению к щелочам рассчитаны параметры межатомного взаимодействия с помощью системы «Шлак» [8] для щелочесодержащего шлака без учета в нем окиси калия и натрия.

Парные графики зависимости содержания K₂O в шлаке от показателя стехиометрии ρ, проведенные для трех доменных печей, позволяют сделать вывод о значительном влиянии этого параметра на содержание в шлаке щелочных оксидов.

Из графических зависимостей (рис.2) следует, что повышение содержания окиси калия в шлаковом расплаве увеличивает показатель стехиометрии (ρ) и количество электронов, локализуемых в направлении связи катион-анион (Δε) а также нарушает равновесие катионной подрешетки (Δzm).

Из графиков (рис.3) следует, что CaO и MgO имеют схожий с щелочными оксидами характер взаимосвязи с параметрами ρ и Δε, а остальные компоненты шлака – обратный. Такой характер связи говорит о схожести поведения K₂O, Na₂O, CaO и MgO в шлаковом расплаве. Можно предположить, что компоненты шлака, которые имеют обратную связь с параметрами физико-химического взаимодействия, являются синергистами K₂O, Na₂O, CaO и MgO, то есть связывают эти элементы и удерживают их в шлаке. В свою очередь K₂O, Na₂O, CaO и MgO являются элементами антагонистами, то есть поступление одного оксида в шлак затрудняет поступление другого оксида. Это связано с образованием тугоплавких соединений, а поскольку CaO и MgO имеют большее сродство к SiO₂, чем K₂O и Na₂O, то связывание щелочных оксидов окисью кремния затрудняется.

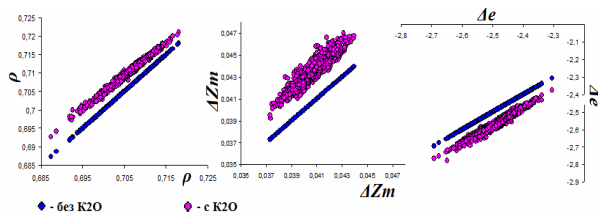


Рис. 2. Влияние содержания щелочей в шлаке на значение параметров ρ , ΔZm и Δe

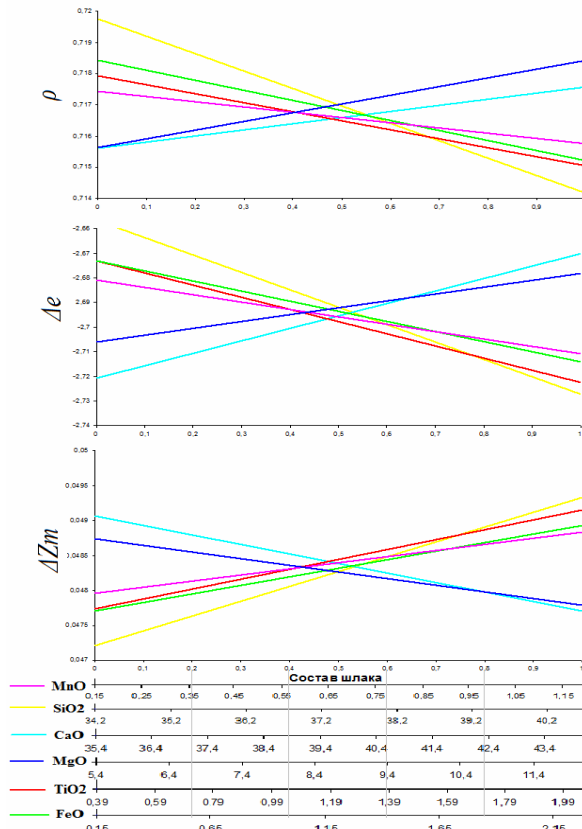


Рис. 3. Влияние компонентов доменного шлака на значение параметров ρ , ΔZm и Δe

С параметром ΔZm окись кальция и магния имеет обратную связь (рис. 3), в отличие от остальных компонентов, которые связаны с ним прямой зависимостью. Это говорит о том, что увеличение содержания магния и кальция в шлаке создает благоприятные условия, обеспечивающие стабильность катионной подрешетки, так как имеют устойчивую гранцентрированную кубическую решетку [9].

Вследствие увеличения количества анионов в шлаке способность кремния к комплексообразованию увеличивается, за счет уменьшения энергии связи O:Si. А за счет снижения количества электронов локализованных в связи-катион анион поверхностное натяжение расплава снижается и катионы калия легче абсорбируются шлаком. Следовательно, элементы шлакового расплава, которые уменьшают (ρ) и Δe создают благоприятные условия для абсорбции шлаковым расплавом оксидов щелочных металлов.

Кремнезем переходит в шлак в виде устойчивых кремнекислородных группировок, характеризующихся различным полимеризационным числом [10]. Эти груп-

пировки окружены ионами калия, кальция, натрия, магния, железа и другими, стремящимися отобрать ковалентно связанные ионы кислорода и образовать с ними свои координационные полиэдры. Под воздействием ионных сил полимерные цепи Si-O-Si последовательно разрываются и в расплаве образуются комплексные соединения Si-O-Me.

Чем больше энергия связи катион-кислород тем больше кислородных ионов остается связанными с металлом и соответственно с кремнием и другими катионами комплексообразователями, и наоборот, незначительная величина энергии взаимодействия единичной связи катион-кислород вызывает переход ионов кислорода к катионам-комплексообразователям, то есть образование комплексов. Титан в шлаке имеет схожее с кремнием поведение. Поэтому чем больше в шлаке кремния и титана – тем больше щелочей сможет перейти в шлак.

Поскольку энергия связи катион-кислород у калия и натрия больше чем у кальция и магния то легче будут разрываться связи $Mg-O$ и $Ca-O$, поэтому они являются более сильными катионами комплексообразователями чем калий и натрий. Следовательно, чем больше в шлаке окиси кальция и магния тем меньше калия и натрия перейдет в шлак.

Окись марганца и железа уменьшают количество электронов локализуемых в связи катион-анион, следовательно, уменьшают поверхностное натяжение расплава и тем самым облегчают попадание в шлак калия и натрия, так как для перехода щелочей в шлак требуются минимальные значения параметра Δe .

Таким образом, уравнения, полученные на основе параметров межзатомного взаимодействия, позволяют определить содержание щелочных оксидов в шлаке в условиях отсутствия их контроля на производстве.

Выводы

На основе параметров межзатомного взаимодействия получены эмпирические уравнения, для прогнозирования содержания щелочей в шлаке. Адекватность полученных уравнений подтверждена результатами анализа шлакового режима работы трех доменных печей объемом 5500, 3000 и 2000 м³, работающих в разных сырьевых условиях.

Полученные уравнения позволяют выполнить оценку сорбционной емкости шлакового расплава по отношению к щелочам и повысить эффективность принятия управляющих воздействий при оптимизации шлакового режима доменной плавки, а также производить контроль за поступлением щелочей в доменные печи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладков Н. А. Влияние щелочей на процесс доменной плавки / Гладков Н. А., Николаев С. А., Будник Л. Г. // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. — 2004. — №2. — С. 12—14.
2. Янц Й. Использование в промышленной доменной печи кокса с различным содержанием щелочей / Янц Й., Монкерт Х // *Черные металлы*. — 1995. — № 2. С. 23—30.
3. Корякова О. Ф. Совершенствование технологии доменной плавки с целью уменьшения отрицательного влияния щелочей и цинка / Корякова О. Ф.

- Щепанский В. В., Парцевский А.А. // Черная металлургия. — М. : 1980. — Вып.15. — С. 13—33
4. Гуденау Г. В. Удаление щелочей в доменной плавке / Гуденау Г. В., Йохан Г. П., Маймет Ш. // Черные металлы. — 1997. — №2. — С. 14—22
 5. Типовая технологическая инструкция по доменному производству. — Днепропетровск, 1990. — 164 с.
 6. Производство чугуна в доменном цехе №2. Технологическая инструкция ТИ 228-Д 2-44-2001. — Кривой Рог : 2001. — 79 с.
 7. Приходько Э. В. Теоретические основы физико-химических моделей структуры многокомпонентных материалов. / Э. В. Приходько // Изв. АН СССР. Металлы. — 1991. — № 6. — С. 208—214.
 8. Д. Н. Тогобицкая Физико-химические основы создания системы контроля и управления шлаковым режимом доменной в изменяющихся шихтовых и технологических условиях / Д. Н. Тогобицкая, А. Ф. Хамхотько, А. И. Белькова, П. И. Оторвин // Теория и практика производства чугуна: материалы МНТК, посвященной 70-летию КГГМК «Криворожсталь». — Кривой Рог., 2004 г. — С. 504—508.
 9. Циватая Н. А. Прогнозирование свойств щелочесодержащих доменных шлаков на основе параметров межатомного взаимодействия / Циватая Н. А., Тогобицкая Д. Н., Гладков Н. А. // Металлургические процессы и оборудование. — 2014. №1(35). — С. 19—26
 10. Физическая химия силикатов / Под ред. А. А. Пашенко. — Киев : Вища школа, 1977. — 383 с.

пост.29.05.14

Моделювання поведінки електронів під впливом імпульсного електричного поля у присутності шуму

Д. І. КУЛИК, Ю. С. ОСЕЛЕДЧИК, С. І. ПАВЛИК

Запорізька державна інженерна академія

Методом математичного моделювання вивчається вплив шуму на процеси іонізації з кулонівського потенціалу та потенціальної ями. Визначено, що вплив шуму на іонізацію є значним, що може бути використано для керування квантовими системами.

Методом математического моделирования установлено влияние шума на процессы ионизации из кулоновского потенциала и потенциальной ямы. Установлено, что влияние шума на ионизацию является значительным, что может быть использовано для управления квантовыми системами.

The influence of noise on the processes of ionization from the Coulomb potential and potential wave was given by mathematical simulation method. The considerable influence of noise on the ionization process was obtained that can be used for the control of quantum systems.

Вступ. Багато фізичних ефектів, що мають великі перспективи для використання у науці та промисловості, виникають за рахунок взаємодії електронів з електричним полем сверхкороткого лазерного імпульсу. Подібні явища досліджуються у таких галузях, як оптика надкоротких імпульсів та наноелектроніка, що сьогодні активно розвиваються та мають значний потенціал. Опис роботи наноелементів (напр., нанотранзисторів) та вдосконалення їх параметрів потребують врахування динаміки електронів. Також, у процесі генерації електронів з електричним полем лазерного імпульсу накачки є ключовим. Оскільки аналітичний підхід для вивчення цих процесів є в достатній мірі недосконалим, тому що в цих умовах неможливо застосувати теорію

збурень, значні надії пов'язано із математичним моделюванням.

Постановка задачі. Для розуміння більшості нестационарних процесів при взаємодії з зовнішніми полями, досить одноелектронного наближення. При цьому завдання зводиться до вирішення нестационарного рівняння Шредінгера з заданими початковими умовами. У багатьох випадках достатньо проаналізувати одновимірну задачу, щоб отримати уявлення про реальний розвиток подій. Чисельне моделювання нестационарного рівняння Шредінгера – добре вивчена область, тим не менше, певні труднощі виникають для задач при зовнішніх полях зі стохастичною компонентою (шумовою).