

Д.Н.Тогобицкая, Д.А.Степаненко, Н.А.Циватая, А.С.Скачко

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧЕЙ НА ВЯЗКОСТЬ КОНЕЧНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

В работе рассматривается проблема отрицательного влияния щелочей на ход доменного процесса. Сделана попытка объяснить влияние щелочей на основе физико-химических критериев модели шлаковых расплавов, разработанной Э.В.Приходько. Предложена модель для прогнозирования вязкости конечных доменных шлаков с учетом влияния щелочей и температурного фактора.

ход доменного процесса, влияние щелочей, модели шлаковых расплавов, вязкость, температурный фактор

Постановка задачи. Соединения калия и натрия присутствуют практически во всех без исключения шихтовых материалах, проплавляемых в доменных печах на Украине, а максимальное их количество поступает с коксом. Вместе с тем, имеет место также высокая колеблемость концентрации щелочей в одних и тех же шихтовых материалах, что приводит к нестабильности суммарной щелочной нагрузки. Признано, что безопасная допустимая щелочная нагрузка не должна превышать 2,5–3,0 кг/т чугуна. Реально, в условиях Украины она может доходить до 14 кг/т чугуна[1].

Превышение в доменной шихте допустимого количества щелочных металлов на 1 т чугуна вызывает ухудшение работы доменной печи, снижение ее производительности, уменьшение прочности кокса, приводит к подвисаниям шихты, ускорению разрушения кладки печи и образованию настывлей, что приводит к изменению профиля печи, нарушению равномерности распределения шихты и газового потока в рабочем пространстве. В результате этих воздействий заметно повышаются энергозатраты на производство чугуна и сокращается межремонтный период работы доменных печей.

Доменный шлак является основным носителем щелочей, удаляемых из доменной печи. Химический состав и количество шлака определяют его поглотительную способность в отношении щелочей. Количество щелочей, удаляемых со шлаком, обусловлено его основностью, содержанием в нем магнезии и собственно выходом шлака. Указанные факторы определяют степень перехода в шлак алюмосиликатных щелочных металлов. Содержание щелочей в доменных шлаках снижается по мере увеличения их основности. Это можно объяснить тем, что при работе печей на кислых шлаках вследствие повышенного содержания кремнезема его активность растет, сила межатомаго взаимодействия в молекулах увеличивается, в результате чего, уменьшается разложение щелочных силикатных комплексов.

Силикаты кальция и магния более устойчивы чем силикаты натрия и калия. Поэтому по мере увеличения основности шлака путем добавки СаО способность его связывать щелочи в силикатах щелочных металлов снижается [2]

Прогнозирование свойств шлаков в реальных условиях работы доменных печей в оперативном режиме является одним из важнейших инструментов эффективного управления доменной плавкой, направленного на получение чугуна требуемого состава с минимальными сырьевыми и энергетическими затратами. Возможность использования при этом прогнозных моделей зависит от полноты учета значимых факторов, которые определяют адекватность и точность описания сложных металлургических систем с помощью современных методов физико-химического и математического моделирования.

Знание структуры шлака в жидкой фазе позволяет получать оценки по важнейшим свойствам доменных шлаков, таким как вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность и др. в зависимости от их химического состава.

Изложение основных материалов исследования. В настоящее время существует множество теорий о строении шлаковых расплавов различных авторов, в частности, Г.Шенка, Г.Таммана, П.Герасименко, Н.Темкина, В.И.Кожеурова, О.А.Есина, А.Г.Пономаренко, Н.М.Чуйко, А.И.Зайцева, Б.Л.Егорова и др. Из выполненного анализа теорий и концепций о строении шлаковых расплавов следует отсутствие четкой ясности в представлениях о структуре шлаковых расплавов, что приводит к существованию различных модельных представлений.

Лишенные физичности модели имеют, как правило, ограниченное применение, охватывают лишь часть диапазона изменения компонентов и не позволяют проводить экстраполяцию за пределами изученных областей. Для решения указанных выше задач в ИЧМ НАНУ используется физико-химическая модель шлаковых расплавов, разработанная Э.В.Приходько [3]. Ее отправным положением является представление об изменчивости зарядового состояния атомов каждого из компонентов как шлакового, так и металлического расплавов 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 в виду $K_p A$, которые исследованы в настоящей работе, являются: ρ – показатель стехиометрии расплава, равный отношению количества катионов к количеству анионов, Δe – количество электро-

нов, локализуемых в направлении связи катион-анион, $tg \alpha$ – среднестатистический параметр, табулированный для каждого элемента в соответствии с таблицей Менделеева, характеризующий изменение радиуса иона при изменении его заряда, d – среднестатистическое межъядерное расстояние, ΔZm – параметр, учитывающий неравновесность катионной подрешетки:

$$\Delta Zm = (Z_{K(K-A)} - Z_{K(K-K)}) - ((Ru_A/Ru_K - 0.53)/(15.43*(tg \alpha_K)^{1.5075}) + 0.51) \quad (1)$$

где, $Z_{K(K-A)}$, $Z_{K(K-K)}$ – среднестатистические заряды атомов в связи катион-анион, катион-катион соответственно, Ru_A/Ru_K – среднестатистическое отношение радиусов атомов в связи анион-катион.

Для построения прогнозной модели вязкости выбраны экспериментальные данные о свойствах синтетических щелочесодержащих конечных доменных шлаков близких к натуральным, содержание щелочей в которых не превышает 4,6%, опубликованные в работах [4–6]. Ранее в ИЧМ предложена модель для прогнозирования вязкости конечных доменных шлаков (2)[7].

$$lg \eta = 191,6149 - 562,4018 * \rho + 401,948 * \rho^2 + 6,74924 * (1000/T) \quad (2)$$

Сопоставление имеющихся экспериментальных значений вязкости доменных шлаков с вычисленными по предложенной модели значениями показало, что точность данной модели при прогнозировании свойств безщелочных шлаков достаточно высокая ($R^2=0,78$) а при прогнозировании свойств конечных доменных шлаков содержащих щелочи не может обеспечить удовлетворительную точность ($R^2=0,31$).

Выбор модельных параметров при построении прогнозной модели, которая учитывала бы влияние K_2O на вязкость шлаков, осуществлялся по графическим зависимостям экспериментальных значений вязкости от параметров физико-химического взаимодействия, которые показали, что наиболее сильное влияние окись калия оказывает на изменение параметров d , ΔZm , немного меньшее на $tg(\alpha)$ и Δe , на параметр ρ окись калия оказывает слабое влияние.

Введение окиси калия в шлаковый расплав нарушает равновесие катионной подрешетки, увеличивает межъядерные расстояния и количество электронов, локализуемых в направлении связи катион-анион. Межъядерное расстояние d вычисляется как сумма ионных радиусов катиона (Ru_K) и аниона (Ru_A), поскольку ионный радиус атома калия достаточно большой, по сравнению с другими элементами (ионный радиус калия равен 1,33 Å, иона кремния – 0,39 Å, иона кальция 1,04 Å, иона алюминия 0,57 Å, иона кислорода 1,32 Å [8]). Вследствие увеличения межъядерного расстояния уменьшается сила межатомных связей что приводит к уменьшению вязкости шлаковых расплавов.

В большинстве случаев катионы меньше по размеру, чем анионы. Анионы концентрируются вокруг катиона, как правило, насколько это

возможно плотно. Если катион соизмерим по эффективному радиусу с анионом, что относится к K_2O , он может соприкасаться с восемью окружающими его анионами, или находится в восьмерной координации по отношению к анионам, которые располагаются как бы в вершинах куба вокруг него (ОЦК–решетка). Если катион меньше аниона, что наблюдается в соединениях CaO , SiO_2 , Na_2O , то восемь анионов уже не могут быть расположены так, чтобы касаться катиона, в таком случае геометрия упаковки допускает шестерную, четверную, тройную и двойную координацию катионов в зависимости от соотношения радиусов катиона к аниону.

Катион характеризуется определенным числом окружающих атомов кислорода, или координационным числом. Последнее зависит от относительных размеров центрального иона и его соседей. Структура будет наиболее устойчивой лишь тогда, когда каждый ион соприкасается лишь с ионами противоположного знака (рис.1,а). При соприкосновении ионов друг с другом структура становится менее устойчивой (рис.1,б). И, наконец, если катион в промежутке между анионами располагается свободно и не обеспечивает плотное соприкосновение каждого аниона с центральным катионом (рис.1,в), структура будет не устойчивой и это может привести к перемене координационного числа или полной перегруппировке ионов [9]. Пределы устойчивости различных координационных группировок определяются величиной отношения радиуса катиона к радиусу аниона.

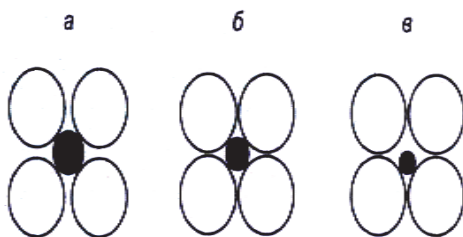


Рис.1. Схемы структур различной степени устойчивости

Неравновесность катионной подрешетки может быть вызвана структурной дифференциацией – несовместимостью по структурно-геометрическим условиям образующихся кремнекислородных комплексов в структуру которых внедряются ионы калия, большие по размеру чем ионы кремния. При изменении состава существенно изменяется и характер структурных комплексов, которые усложняются по мере увеличения содержания калия в шлаке.

Поскольку тип кристаллической решетки определяется отношением радиуса катиона к аниону, то по данным [9] окись калия имеет кубическую координацию ($Ru_K/Ru_A \approx 1$), окись кремния – тетраэдрическую ($Ru_K/Ru_A \approx 0,295$), поэтому можно сделать вывод о том, что при введении в расплав окиси калия характер структурного строения на-

рушается и, как следствие, нарушается равновесие катионной подрешетки.

Безусловно, эти доводы базируются на чисто геометрическом подходе к объяснению влияния калия на неравновесность катионной подрешетки и являются несколько упрощенными, поскольку ионы при этом рассматриваются как несжимаемые шары и поляризация их не учитывается.

В силикатных расплавах комплексы образуются за счет соединения тетраэдров друг с другом через общие кислородные вершины. Размеры кремнекислородных комплексов в силикатных расплавах определяются двумя факторами: величиной отношения количества кислорода в расплаве к количеству кремния – $O:Si$ и величиной энергии взаимодействия кремния с кислородом [9]. С уменьшением отношения $O:Si$ все больше кислородных анионов становятся общими для двух соседних тетраэдров, и это приводит к укрупнению кремнекислородных комплексов. При $O:Si=2$ практически все вершины тетраэдров обобщены, образуются крупные пространственные кремнекислородные комплексы большой протяженности в трех измерениях. Так, в расплавленном SiO_2 даже при температуре $2000^{\circ}C$ существуют большие пространственные комплексы, в состав которых входит до 600 групп $[SiO_4]$.

При введении в состав расплава оксида калия отношение $O:Si$ постепенно увеличивается, а связи $Si - O - Si$ заменяются на $Si - O - K$. В этом случае пространственные комплексы все более и более дробятся. Все большее количество анионов кислорода оказывается не обобщенным (не мостиковым), принадлежащим только одному тетраэдру. Образующиеся кремнекислородные комплексы напоминают кремнекислородные группировки в кристаллах силикатов, имеющих ту же величину отношения $O:Si$. Это могут быть слои, ленты, цепочки, кольца и отдельные тетраэдры $[SiO_4]$. При содержании 0,1 молярной доли K_2O деформированная сетка из $[SiO_4]$ распадается на отдельные куски [9]. При дальнейшем введении оксида калия возникают одномерные цепочки $[SiO_3]^{2-}_{\infty}$. В присутствии других комплексообразующих катионов (Al^{3+} , P^{5+}) состав и строение комплексов усложняются.

Следовательно, при замещении кремния калием меняются размеры, форма и характер сочленения его полиэдров даже в системах, в которых SiO_2 занимает доминирующее положение, все это усугубляет нарушение равновесия катионной подрешетки.

При данной величине отношения $O:Si$ способность к комплексообразованию определяется энергией связи $Me - O$. Чем больше энергия связи и сила поля катиона металла, тем больше кислородных ионов остаются связанными с Me и меньше с катионами-комплексообразователями. Это приводит к дополнительному обобщению

нию вершин тетраэдров и усложнению кремнекислородных комплексов. При малой величине энергии взаимодействия Me с кислородом анионы кислорода переходят к кремнекислородным комплексам и последние дробятся.

Однако в присутствии Al_2O_3 роль щелочных катионов меняется. Они способствуют изменению координационного числа алюминия с 6 на 4. тетраэдры $[AlO_4]$ совместно с тетраэдрами $[SiO_4]$ образуют общие алюмокремнекислородные комплексы. В этом случае при введении щелочных катионов до соотношения $K_2O:Al_2O_3 < 1$ комплексы не дробятся. Таким образом, введение окиси калия в расплав вызывает дробление кремнекислородных комплексов, что приводит к уменьшению вязкости расплава.

В соответствии с вышеизложенным для описания вязкости конечных доменных шлаков нами получена уточняющая модель (3), включающая физико-химические критерии, отображающие влияние щелочей (рис.2).

$$\log \eta = 33,76612 - 109,385 * \rho + 77,89968 * \rho^2 - 0,0296 * K + 8,09583 * (1000/T) \quad (3)$$

$$r^2 = 0,76$$

где $K = \%K_2O * \log(d * \Delta Zm)$

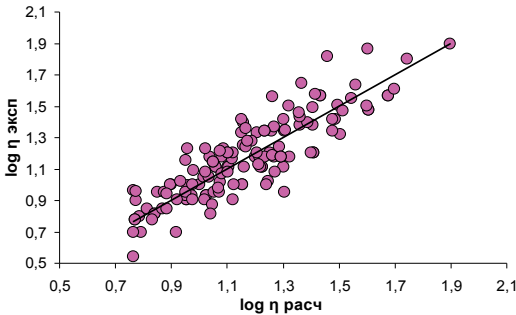


Рис. 2. Сравнительный анализ расчетных значений вязкости по формуле (3) и экспериментальных [4–6]

Закключение. Попадая в доменную печь с шихтовыми материалами, щелочи являются источниками серьезных трудностей при выплавке чугуна, нарушая ход доменного процесса. Поскольку доменный шлак является основным носителем щелочей, удаляемых из доменной печи, прогнозирование свойств щелочесодержащих шлаков является одним из важнейших инструментов эффективного управления доменной плавкой.

На основании выполненного анализа имеющихся экспериментальных данных по вязкости щелочесодержащих синтетических шлаков, близких по составу к натуральным конечным доменным шлакам, обоснованы физико-химические критерии, позволяющие учесть влия-

ние щелочей. На основе корреляционно–регрессионного анализа предложено прогнозное уравнение для оценки вязкости щелочесодержащих конечных доменных шлаков.

1. *Уменьшение вредного влияния щелочных металлов в доменной плавке / Н.М.Можаренко, А.С.Нестеров, А.Д.Джигота, М.Г.Джигота // Фундаментальные и прикладные проблемы в черной металлургии Сб. научн. тр. — Днепропетровськ.: ІСМ НАН України. — 2005. — Вип. 11. — С. 14–20*
2. *Курунов И.Ф., Титов В.Н. и др. Анализ поведения щелочей в доменной печи // Металлург. — 2009. — № 9. — С.34–39*
3. *Приходько Э.В. Металлохимия многокомпонентных систем. — М.: Металлургия, 1995. — 320 с*
4. *К исследованию вязкости первичных шлаков / Н.Л.Жило, А.В.Руднева, Г.А.Соколов, Л.М.Цылев // Изв. АН СССР. ОТН. — 1957. — № 2. — С.27–35*
5. *Влияние окиси калия на вязкость расплавов системы известь–глинозем–кремнезем, соответствующей составам первичных доменных шлаков / И.И.Гультяй, Н.Л.Жило, А.В.Руднева, Г.А.Соколов и др.// Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. — 1959. — №2. — С.3–7*
6. *Влияние щелочей на фазовый состав и вязкость первичных доменных шлаков /А.В.Руднева, Г.А.Соколов, Н.Л.Жило, И.И.Гультяй // Современные проблемы металлургии: Сб. науч. тр. М.: АН СССР, 1958. — С.136–147*
7. *Физико–химические основы создания системы контроля и управления шлаковым режимом доменной печи в изменяющихся шихтовых и технологических условиях / Д.Н.Тогобицкая, А.Ф.Хамхотько, А.И.Белькова, П.И.Оторвин // Теория и практика производства чугуна: Тр. МНТК. — Кривой Рог, 2004г. — С.504–508*
8. <http://www.chem.msu.su/rus/vmgu/086/363.pdf>
9. *Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. — Минск.: Вышэйшая школа, 2007. — С.192–238*

*Статья рекомендована к печати докт.техн.наук И.Г.Муравьевой,
канд.техн.наук Н.Г.Можаренко*

Д.М.Тогобицка., Д.О.Степаненко., Н.О.Цівата, О.С.Скачко

Фізико–хімічні моделі для оцінки впливу лугів на в'язкість кінцевих доменних шлаків

В роботі розглядається проблема негативного впливу лугів на хід доменного процесу. Зроблено спробу пояснити вплив лугів на основі фізико–хімічних критеріїв моделі шлакових розплавів, розробленої Е.В.Приходько. Запропоновано модель для прогнозування в'язкості кінцевих доменних шлаків з урахуванням впливу лугів і температурного фактору.