



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

του **Κωνσταντίνου Θ. Καραλή**

**Ανάλυση και πολυεπίπεδη προσομοίωση της δυναμικής συμπεριφοράς της  
ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτιζόμενου τόξου**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

Άνθιμος Ξενίδης, Αν. Καθηγητής

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ

Αθήνα 2016





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

του **Κωνσταντίνου Θ. Καραλή**

**Ανάλυση και πολυεπίπεδη προσομοίωση της δυναμικής συμπεριφοράς της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτιζόμενου τόξου**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ  
ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

1. Ξενίδης Α., Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.  
(Επιβλέπων)
2. Πασπαλιάρης Ι., Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Χαλικιά Η., Καθ. Ε.Μ.Π.

**ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ  
ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

1. Ξενίδης Α., Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.  
(Επιβλέπων)
2. Πασπαλιάρης Ι., Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Χαλικιά Η., Καθ. Ε.Μ.Π.
4. Ζευγώλης Ε., Ομ. Καθ. Ε.Μ.Π.
5. Μπουντουβής Α., Καθ. Ε.Μ.Π.
6. Πάνιας Δ., Καθ. Ε.Μ.Π.
7. Αγγελόπουλος Γ., Καθ. Παν. Πατρών

Αθήνα 2016

*Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από τη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)*



# Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Αν. Καθηγητή κ. Άνθιμου Ξενίδη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Αν. καθηγητή κ. Ξενίδη Άνθιμο για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με την έρευνα, την καθοδήγηση, την άψογη συνεργασία, την ψυχολογική υποστήριξη και την οικονομική στήριξη στις απαιτήσεις εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους καθηγητές του ΕΜΠ κ. Πασπαλιάρη Ιωάννη, και κα. Χαλικιά Ηλιάννα για τη βοήθεια που μου παρείχαν ως μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον καθηγητή του ΕΜΠ κ. Μπουντουβή Ανδρέα για την καθοδήγηση που μου προσέφερε σε θέματα υπολογιστικής ρευστομηχανικής ως επιβλέπων του μεταπτυχιακού μου διπλώματος και ως μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής. Επίσης, να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, τον Ομότιμο Καθηγητή του Ε.Μ.Π. Ζευγώλη Εμμανουήλ, τον Καθηγητή του Ε.Μ.Π κ. Πάνια Δημήτριο και τον Καθηγητή του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Αγγελόπουλο Γεώργιο, για τις χρήσιμες παρατηρήσεις οι οποίες βελτίωσαν το κείμενο της διδακτορικής μου διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Γεώργιο Αντύπα για την υποστήριξη και την καθοδήγηση που μου παρείχε ως συν-επιβλέπων της διδακτορικής μου διατριβής. Τον ευχαριστώ επίσης για τις καταπληκτικές μας συζητήσεις με μεγάλες δόσεις χιούμορ επί παντός επιστημονικού επιστητού.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ντελλή Δημήτριο για την βοήθεια που μου παρείχε στα πλαίσια των προσομοιώσεων κλασικής και κβαντικής μοριακής δυναμικής και τον υποψήφιο διδάκτορα Κάρκαλο Νικόλαο με τον οποίο συνεργαστήκαμε σε θέματα υπολογιστικής ρευστομηχανικής.

---

Δεν μπορώ όμως να μην ευχαριστήσω όλους τους συνεργάτες που είχα σε εργαστήρια του εξωτερικού, χωρίς την βοήθεια των οποίων δεν θα είχε ολοκληρωθεί η παρούσα διατριβή. Πιο συγκεκριμένα:

- τον εφευρέτη της μεθόδου Reverse Monte Carlo (RMC), Καθηγητή Lászlo Pusztai επικεφαλής του Department of Complex Fluids στο Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics για τη συνεργασία και βοήθεια που μου παρείχε αναφορικά με τις προσομοιώσεις RMC.
- τον Δρ. Lászlo Temleitner ερευνητή στο Department of Complex Fluids, Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics για την συνεργασία και τη βοήθεια που παρείχε αναφορικά με τα πειράματα περίθλασης ακτίνων X και νετρονίων και τη διόρθωση των δεδομένων σκέδασης.
- τον Δρ. Shinji Kohara, επικεφαλής του τμήματος BL04B2 - High Energy X-ray Diffraction για την άδεια πραγματοποίησης πειραμάτων αεροδυναμικής αιώρησης και περίθλασης υψηλής ενέργειας ακτίνων X.
- τον Καθηγητή Mohammed Malki, την Δρα. Leire del Campo και τον Δρ. Lionel Cosson ερευνητές του εργαστηρίου Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation Site Haute Température στο Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) για την πραγματοποίηση του πειράματος ηλεκτρικής αγωγιμότητας τήγματος σκωρίας.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Δρ. Ταμπούρη Στέλιο και στον κ. Ζέρβα Μάρκο μηχανικούς του μεταλλουργικού συγκροτήματος Λάρυμνας της εταιρείας ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε. για τις χρήσιμες πληροφορίες αναφορικά με τις παραμέτρους λειτουργίας των ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου και περιστροφικών καμίνων αντίστοιχα, στον Δρ. Ζωγραφίδη Χαράλαμπο για την βοήθεια του αναφορικά με τις βιομηχανικές δοκιμές και στον Eamon Devlin για την πραγματοποίηση πειραμάτων Mössbauer στο εργαστήριο Επιστήμης των Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος.

Ευχαριστώ τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας, Ε.Μ.Π. για την οικονομική ενίσχυση που μου παρείχε τα έτη 2012-2015, μέσω υποτροφίας. Οι οικονομικές ενισχύσεις ήταν σημαντικές για την εξολοκλήρου ενασχόληση με το αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την κατανόηση και την στήριξη που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.





# Περίληψη

Η πυρομεταλλουργική παραγωγή σιδηρονικελίου από νικελιούχους λατερίτες πραγματοποιείται μέσω της αναγωγικής φρύξης των μεταλλευμάτων σε περιστροφικές καμίνους και εν συνεχεία την αναγωγική τήξη σε ηλεκτρικές καμίνους εμβαπτισμένου τόξου (H/K). Η παρούσα διδακτορική διατριβή είναι εστιασμένη στην πολυεπίπεδη προσομοίωση της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου (H/K) μέσω προσομοιώσεων Reverse Monte Carlo, κλασικής και κβαντικής μοριακής δυναμικής (MD και QMD αντίστοιχα) και υπολογιστικής ρευστομηχανικής. Η ερευνητική έμφαση ήταν επί της λειτουργίας των H/K μια και η λειτουργία των τελευταίων αποτελεί το πλέον περίπλοκο και ενεργοβόρο στάδιο παραγωγής σιδηρονικελίου.

Η διεργασία της αναγωγικής τήξης σε ηλεκτρικές καμίνους εμβαπτισμένου τόξου συνδυάζει φυσικοχημικά φαινόμενα τήξης, χημικών αντιδράσεων και φαινόμενα ροής, μετάδοσης θερμότητας και μαγνητισμού. Λόγω του μεγάλου μεγέθους και των ιδιαιτέρως υψηλών θερμοκρασιών των H/K, η πραγματοποίηση απευθείας βιομηχανικών μετρήσεων και δοκιμών είναι πρακτικά αδύνατη. Συνεπώς είναι απαραίτητη η ανάπτυξη ενός υπολογιστικού μοντέλου μέσω του οποίου θα μπορεί να υπολογιστεί επαρκώς και αξιόπιστα ο τρόπος λειτουργίας των ηλεκτρικών καμίνων, προκειμένου να προβλεφθούν/επιλυθούν τα φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν χώρα.

Για την προσομοίωση της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι πεπερασμένων όγκων και πεπερασμένων στοιχείων μέσω των υπολογιστικών αλγορίθμων ANSYS Fluent και COMSOL Multiphysics. Το αποτέλεσμα των προσομοιώσεων αυτών παρείχαν πληροφορίες αναφορικά με την κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού, της θερμότητας Joule, των θερμοκρασιών καθώς και της πυκνότητας ρεύματος και της τήξης. Τα αποτελέσματα επικυρώθηκαν μέσω της σύγκρισης με βιομηχανικές μετρήσεις (π.χ. θερμοκρασία σκωρίας) υποδεικνύοντας ότι μπορεί να περιγράψει με μεγάλη ακρίβεια τη λειτουργία των H/K.

Για την ανάπτυξη του μοντέλου υπολογιστικής ρευστομηχανικής απαιτούνται δεδομένα αναφορικά με τις ιδιότητες των υλικών που υπάρχουν στην ηλεκτρική κάμινο σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Το κύριο υλικό το οποίο επηρεάζει την λειτουργία των ηλεκτρικών καμίνων είναι η σκωρία και για το σκοπό αυτό τα σχετιζόμενα φαινόμενα μεταφοράς (π.χ. πυκνότητα, ιξώδες, ηλεκτρική αγωγιμότητα κ.α.) προσδιορίστηκαν μετά από δειγματοληψίες και εκτέλεση εργαστηριακών δοκιμών καθώς επίσης και με εφαρμογή τεχνικών *inverse modelling* (Reverse Monte Carlo), καθώς και κλασικής και κβαντικής μοριακής δυναμικής. Αρχικά προσδιορίστηκε η δομή μικρής/βραχείας εμβέλειας (*short-range order*) τηγμάτων σκωρίας μέσω προσομοιώσεων *inverse modelling* χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα περίθλασης υψηλής ενέργειας ακτίνων X σε αιωρούμενα δείγματα καθώς και περίθλασης νετρονίων. Στη συνέχεια, οι ιδιότητες μεταφοράς στερεών και υγρών δειγμάτων προσδιορίστηκαν μέσω προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής. Ωστόσο, καθώς αρκετές παράμετροι του δυναμικού αλληλεπίδρασης οι οποίες είναι απαραίτητες για την πραγματοποίηση αυτών των προσομοιώσεων ήταν άγνωστες, προτάθηκε μια νέα μέθοδος προσδιορισμού αυτών μέσω του ταιριάσματος των συναρτήσεων κατανομής ζευγών της μοριακής δυναμικής με αυτές οι οποίες προσδιορίστηκαν μέσω προσομοιώσεων RMC. Χρησιμοποιώντας αυτές τις παραμέτρους, οι ιδιότητες μεταφοράς τηγμάτων σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών υπολογίστηκαν και βρέθηκαν σε συμφωνία τόσο με πειραματικές μετρήσεις όσο και με εμπειρικά μοντέλα. Επίσης, βρέθηκε ότι οι παράμετροι του δυναμικού αλληλεπίδρασης οι οποίες προσδιορίστηκαν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγάλο εύρος χημικών συστάσεων και θερμοκρασιών (δυνατότητα μεταφοράς του δυναμικού). Από τις προσομοιώσεις RMC προσδιορίστηκε η δομή βραχείας τάξεως (ενδοατομικές αποστάσεις έως περίπου 7 Å) σε δείγματα ρευστής και στερεής σκωρίας χρησιμοποιώντας τον υπολογιστικό κώδικα RMC++. Για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων RMC χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα περίθλασης υψηλής ενέργειας ακτίνων X και επιπροσθέτως εξετάστηκε η επίδραση των δεδομένων περίθλασης νετρονίων στην τελική προσδιοριζόμενη δομή. Τα πειράματα σκέδασης πραγματοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη BL04B2 στο Spring8 της Ιαπωνίας και στον πυρηνικό αντιδραστήρα ισχύος 10 MW του Wigner Research Centre for Physics (WRCP) στην Βουδαπέστη, Ουγγαρία. Λόγω των περιορισμών οι οποίοι τέθηκαν στο σύστημα (ελάχιστες δυνατές αποστάσεις ατόμων) μέσω βιβλιογραφικών αναφορών καθώς και της επιτυχημένης διόρθωσης των δεδομένων φάσματος, επετεύχθη υψηλός βαθμός προσαρμογής (μέγιστο σφάλμα μικρότερο από 5 %) μεταξύ του πειραματικού και υπολογιστικά προσδιοριζόμενου συντελεστή δομής. Αξίζει να

σημειωθεί πως στις προσομοιώσεις inverse modelling (RMC) για μελέτη συστημάτων απο-τελούμενα έως τέσσερα χημικά στοιχεία (στην συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή εξετά-στηκε σύστημα αποτελούμενο από οκτώ χημικά στοιχεία), ως αποδεκτές ορίζονται αυτές οι προσομοιώσεις στις οποίες το σφάλμα προσαρμογής (fitting) είναι μικρότερο του 10 %. Λόγω της ύπαρξης πολλών χημικών στοιχείων στο υπό εξέταση σύστημα (Fe, Si, Al, Mg, Ca, Cr, Cu, και O), εγχείρημα το οποίο πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά στην παγκό-σμια βιβλιογραφία, το πρώτο στάδιο ήταν η εύρεση της επίδρασης του πλήθους ατόμων (3000–10000) στην τελικά προσδιοριζόμενη δομή όπου διαπιστώθηκε ότι η χρήση συμπλεγ-μάτων των 3000 ατόμων μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια τη δομή τήγματος σκωρίας και της υάλου της. Κυρίαρχο χαρακτηριστικό της δομής της ρευστής σκωρίας ήταν η παρουσία τετραέδρων πυριτίου ( $\text{SiO}_4$ ) καθώς και των πυριτικών αλυσίδων οι οποίες προσδιορίστη-καν μέσω της εξέτασης των γωνιών Si-O-Si οι οποίες αναφέρονται στα οξυγόνα τα οποία λειτουργούν ως συνδέτες/αντικαταστάτες τετραέδρων πυριτίου. Η δομή της υάλου σκωρίας εξετάστηκε προκειμένου να προσδιοριστεί εάν διαφέρει σημαντικά από αυτή του τήγμα-τος ώστε σε μελλοντική έρευνα να εξετάζονται δείγματα υάλων σκωρίας και όχι τήγματα τα οποία είναι δύσκολα στην διαχείριση τους. Κύρια διαφοροποίηση μεταξύ της δομής κατά την ταχεία στερεοποίηση του τήγματος σκωρίας προς την δημιουργία της υάλου είναι η μείωση των μη συνδεόμενων οξυγόνων (Non Binding Oxygens, NBOs) τα οποία δεν είναι συναρ-μοζόμενα εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης. Πιο συγκεκριμένα, τα άτομα O τα οποία δεν γεφυρώνουν κατιόντα (δηλ. τα NBOs) μειώθηκαν από 14.6 % σε 9.2 % ενώ τα O τα μη συναρμοζόμενα με άλλα άτομα μειώθηκαν από το 5.5 % στο 1.8 %.

Όπως προαναφέρθηκε μέσω των αποτελεσμάτων ανάστροφης μοντελοποίησης προσδιορί-στηκαν οι παράμετροι του δυναμικού αλληλεπίδρασης Buckingham προκειμένου να χρησι-μοποιηθεί σε προσομοιώσεις κλασσικής μοριακής δυναμικής και να υπολογιστούν οι δομικές και δυναμικές ιδιότητες της σκωρίας σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Η πυκνότητα της σκω-ρίας στο θερμοκρασιακό εύρος 273.15–1773.15 K προσδιορίστηκε σε  $3353 \pm 14$ – $2966 \pm 12$   $\text{kg/m}^3$  σε συμφωνία με πειραματικές μετρήσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν μέσω της με-θόδου της ληκύθου και μέσω της αεροδυναμικής αιώρησης τήγματος. Επίσης, η ιοντικού τύπου ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος βρέθηκε να είναι σε πλήρη συμφωνία με πειραματική μέτρηση η οποία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation Site Haute Température στο Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). Τέλος, ο μέσος συντελεστής θερ-

μικής διαστολής και η θερμοχωρητικότητα στο θερμοκρασιακό εύρος 1273.15–2273.15 K υπολογίστηκε σε  $12.5 \cdot 10^{-5}$  και 1668.6 J/(kg·K) σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές. Ο τελικός στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η κατασκευή ενός μαθηματικού μοντέλου το οποίο προσομοιώνει τη λειτουργία των ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου. Μέσω των προσομοιώσεων υπολογιστικής ρευστομηχανικής, προσεγγίστηκε η λειτουργία των ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου και βρέθηκε ότι οι κύριες ιδιότητες οι οποίες επηρεάζουν την λειτουργία τους είναι η πυκνότητα, το ιξώδες και η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαπιστώνοντας ότι οι τελευταίες δυο ιδιότητες είναι άμεσα συνδεδεμένες. Οι τιμές των ιδιοτήτων των υλικών όπως του σιδηρονικελίου, των ηλεκτροδίων και των πυροτούβλων ελήφθησαν από βιβλιογραφικά δεδομένα ή προσδιορίστηκαν κατά το στάδιο εκτέλεσης των βιομηχανικών δοκιμών και οι τιμές των ιδιοτήτων της σκωρίας ελήφθησαν και από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής. Μέσω των προσομοιώσεων ρευστοδυναμικής προσδιορίστηκαν και οι κύριες διαδρομές του ηλεκτρικού ρεύματος υποδεικνύοντας ότι η προτιμητέα διαδρομή είναι μέσω του σιδηρονικελίου όταν το βάθος εμβάπτισης είναι 60 cm. Αποδείχθηκε ότι η ως άνω διαδρομή ευνοείται από την αύξηση του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων καθώς μειώνεται η απόσταση μεταξύ της κατώτερης επιφάνειας των ηλεκτροδίων και της ανώτερης του στρώματος του σιδηρονικελίου. Επίσης, η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας βρέθηκε να ευνοεί το φαινόμενο της τήξης λόγω της αύξησης της θερμότητας Joule η οποία παράγεται στο στρώμα της σκωρίας. Οι τιμές των αδιάστατων αριθμών Péclet και Reynolds έδειξαν ότι η ταχύτητα της σκωρίας έχει καθοριστικό ρόλο στη μετάδοση της θερμότητας και ότι η ροή της σκωρίας είναι στρωτή. Τέλος, βρέθηκε ότι οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις (Lorentz) και οι φυσαλίδες CO οι οποίες παράγονται από την αναγωγή των ηλεκτροδίων Söderberg είναι αμελητέες στην ανάδευση του λουτρού.



# Abstract

Pyrometallurgical ferronickel production from nickel-ferrous laterites is carried from the ore reductive reduction in rotary kilns (R/K) followed by reductive smelting in Electric submerged Arc Furnaces (EAFs). The current PhD thesis focuses on the multiscale modelling of the EAFs, involving CFD simulations aimed at the study of the mesoscale, while classical and quantum molecular dynamics simulations were employed in the study of the atomic scale. Particular emphasis was put on the EAF operation, as it comprises the most complex and energy-intensive process segment of the entire ferronickel production.

Reductive smelting in the EAF is made up by a plethora of physicochemical phenomena in the melt, i.e. chemical reactions, heat and flow transfer and magnetic phenomena. The large physical proportions and the high temperatures involved in EAF operation effectively rule out the possibility of direct industrial measurements and tests. Consequently, it is necessary to develop a mathematical model through which EAF operation may reliably assessed such that the underlying phenomena may be resolved.

For the EAF simulations the ANSYS Fluent and COMSOL Multiphysics software were used which are respectively based on finite volumes and finite elements approaches. The simulation results provided information regarding the distribution of electric potential, Joule heat, temperatures, melt and current density. By comparing the results with industrial measurements (i.e. slag temperature) the developed mathematical model was validated and consequently indicated that it may describe the EAF operation with high accuracy.

The main data required for the developed computational fluid dynamics (CFD) model are the materials properties in respect to temperature. The most important phase in the EAF process is the slag, for which physical properties (i.e. density, viscosity and electrical conductivity) were theoretically determined by inverse modeling (Reverse Monte Carlo, RMC) and classical and quantum molecular dynamics and experimentally confirmed. More specifically, high-energy X-ray diffraction and neutron diffraction datasets were obtained, on the basis of which

the melt SRO was reconstructed via RMC. Also in the current thesis, a novel method was proposed, in which the SRO was used as input to determine and optimize the parameters of the Buckingham type interatomic potential. Using these parameters, the slag transport properties in respect to various temperatures were determined by classical molecular dynamics simulations. The calculated properties were in excellent agreement with values obtained by empirical models and laboratory tests, indicating potential transferability.

The slag melt and glass state SRO (i.e. structure to within interatomic distances lower than 7 Å) were determined by RMC simulations using the RMC++ software. In these RMC simulations the influence of both high energy X-ray diffraction and neutron diffraction datasets was studied. High-energy X-ray diffraction measurements were performed in the BL04B2 beamline in Spring8, Japan and the neutron diffraction measurements were performed at the 10 MW nuclear reactor of the Wigner Research Centre for Physics (WRCP) in Budapest, Hungary. Due to the use of cutoff distances (lowest allowed approach distances between atoms) with high accuracy as obtained by the literature as well as the successful correction of diffraction data, a high degree of fitting was achieved (error less than 5 %) between the experimental and the calculated structure factor. It is worth noting that the maximum acceptable error in RMC simulations involving four chemical elements is typically lower than 10 %. Due to the presence of eight species in the current system (Fe, Si, Al, Mg, Ca, Cr, Cu and O), the first step was to define the supercell size effects (atoms used in the simulations i.e. 3000 – 10000 atoms). It was found that the use of supercells of 3000 atoms can accurately describe both the melt and glass states of the slag. The most dominant feature of the liquid SRO was the presence of silicon tetrahedra ( $\text{SiO}_4$ ) and silicate chains as determined through examination of the Si-O-Si bond angle distribution particular to bridging oxygens. The glass SRO was also compared to that of the melt in order to assess whether it may be used to infer melt properties. The main distinction between the structure produced during rapid solidification of the slag melt with the creation of the glass was the reduction of non-coordinated oxygens (Non-Binding Oxygens, NBOs). More specifically the atoms which were not-bridged cations (i.e. the NBOs) decreased from 14.6 % to 9.2 % while O non-bridging with other atoms was reduced from 5.5 % to 1.8 %.

The combination of inverse modeling and classical molecular dynamics in the temperature range 273.15–1773.15 K, indicated that the slag density was  $3353 \pm 14 - 2966 \pm 12 \text{ kg/m}^3$  in excellent agreement with experimental results obtained by a pycnometer and by liquid sample

aerodynamic levitation. Also, the ionic type electrical conductivity was in perfect agreement with the experimental measurement as determined at the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation Site Haute Température). Finally, the thermal expansion coefficient and the heat capacity in the temperature range 1273.15–2273.15 K was calculated to  $12.5 \cdot 10^{-5}$  and 1668.6 J/(kg·K) and is in agreement with literature values.

The central aim of the current PhD thesis was the development of a mathematical model describing the EAF operation by use of first principles. From the results of the computational fluid dynamics (CFD) simulations, it was determined that the main slag properties affecting EAF operation are the density, viscosity and electrical conductivity – the latter two being mutually dependent. The physical properties of the ferronickel phase, of the electrodes and of the firebricks were obtained by the literature. The properties of the slag were obtained via the classical molecular dynamics simulations. The CFD simulations determined the main electric current pathways; these suggested that the primary pathway at electrodes immersion depth of 60 cm is through the ferronickel region, which appeared to be favored with the increase of the immersion depth. Also, increasing slag electrical conductivity favored melting due to the higher amount of Joule heat produced within the slag region. Calculation of the Péclet and Reynolds numbers revealed that the slag velocities played a decisive role in heat transfer and further indicated that the slag flow is laminar. Finally, it was found that stirring effects due to electromagnetic forces (Lorentz) and the presence of CO bubbles was negligible.



# Περιεχόμενα

<b>Περίληψη</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xi</b>
<b>1 Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
<b>2 Παραγωγή Σιδηρονικελίου (Fe/Ni) σε Ηλεκτρικές Καμίνους</b>	<b>11</b>
2.1 Ηλεκτρική Κάμινος Εμβαπτισμένου Τόξου . . . . .	11
2.1.1 Αρχή εμβαπτισμένου τόξου . . . . .	13
2.1.2 Συνθήκες Λειτουργίας . . . . .	17
2.1.3 Γεωμετρικά Χαρακτηριστικά . . . . .	17
2.1.4 Ιδιότητες σιδηρονικελίου και ηλεκτροδίων . . . . .	22
<b>3 Ρευστοδυναμική Προσομοίωση Ηλεκτρικών Καμίνων</b>	<b>25</b>
3.1 Ανάδευση Λουτρού . . . . .	25
3.1.1 Φυσική συναγωγή . . . . .	25
3.1.2 Φυσαλίδες μονοξειδίου του άνθρακα . . . . .	27
3.1.3 Ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις . . . . .	28
3.2 Ηλεκτρομαγνητισμός . . . . .	29
3.2.1 Ηλεκτρικό Δυναμικό . . . . .	30
3.2.2 Πυκνότητα Ρεύματος . . . . .	32
3.2.3 Φαινόμενο Joule . . . . .	34
3.2.4 Δύναμη Lorentz . . . . .	35
3.3 Μαθηματικό Μοντέλο . . . . .	36
3.3.1 Εξισώσεις ροής . . . . .	36
3.3.2 Μοντελοποίηση Πολλαπλών Φάσεων . . . . .	37

3.3.3	Ηλεκτρομαγνητικό Μοντέλο . . . . .	39
3.3.4	Τήξη - Στερεοποίηση . . . . .	42
3.3.5	Το μοντέλο διακριτής φάσης (DPM) . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Προσδιορισμός ιδιοτήτων σκωρίας</b>	<b>49</b>
4.1	Εμπειρικά Μοντέλα . . . . .	49
4.1.1	Βαθμός πολυμερισμού . . . . .	51
4.1.2	Θερμοκρασία τήξης - στερεοποίησης . . . . .	51
4.1.3	Πυκνότητα . . . . .	52
4.1.4	Θερμοχωρητικότητα . . . . .	54
4.1.5	Ιξώδες . . . . .	54
4.1.6	Θερμική αγωγιμότητα . . . . .	61
4.1.7	Ηλεκτρική αγωγιμότητα . . . . .	62
4.2	Ιδιότητες μέσω μοριακής δυναμικής (MD) . . . . .	63
4.2.1	Πυκνότητα . . . . .	64
4.2.2	Ιξώδες . . . . .	64
4.2.3	Διάχυση . . . . .	65
4.2.4	Ηλεκτρική αγωγιμότητα . . . . .	66
4.2.5	Συντελεστής θερμικής διαστολής . . . . .	67
4.2.6	Θερμοχωρητικότητα . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Μεθοδολογία - Χαρακτηρισμός - Πειραματικές διατάξεις</b>	<b>69</b>
5.1	Βιομηχανικές μετρήσεις και Εργαστηριακές δοκιμές . . . . .	72
5.1.1	Δειγματοληψία . . . . .	72
5.1.2	Χημική ανάλυση . . . . .	72
5.1.3	Ειδικό Βάρος . . . . .	73
5.2	Σκέδαση . . . . .	74
5.2.1	Δομή σκωριών . . . . .	74
5.2.2	Περίθλαση ακτίνων X . . . . .	76
5.2.3	Περίθλαση νετρονίων . . . . .	83
5.2.4	Διορθώσεις δεδομένων - φάσματος . . . . .	84
5.2.4.1	Διόρθωση νεκρού χρόνου και μαύρων σημάτων . . . . .	88
5.2.4.2	Συγγώνευση μετρήσεων . . . . .	89

5.2.4.3	Διόρθωση απορρόφησης και θορύβου . . . . .	89
5.2.4.4	Διόρθωση πόλωσης . . . . .	90
5.2.4.5	Διόρθωση σκέδασης Compton . . . . .	91
5.2.4.6	Κανονικοποίηση . . . . .	93
5.2.4.7	Συντελεστής ατομικής μορφής (atomic form factor) . . . . .	93
5.2.4.8	Μειωμένη συνάρτηση κατανομής ζευγών . . . . .	95
5.3	Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας τήγματος . . . . .	96
5.4	Προσομοιώσεις Reverse Monte Carlo (RMC) . . . . .	101
5.5	Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής . . . . .	103
5.5.1	Δυναμικό . . . . .	104
5.5.2	Βελτιστοποίηση των παραμέτρων του δυναμικού . . . . .	105
5.5.3	Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής . . . . .	107
5.6	Προσομοιώσεις κβαντικής μοριακής δυναμικής . . . . .	108
5.6.1	Υπολογισμοί συναρτησιακού της πυκνότητας (DFT) . . . . .	111
5.7	Προσομοιώσεις υπολογιστικής ρευστομηχανικής (CFD) . . . . .	111
5.8	Απαιτήσεις συστήματος . . . . .	115
<b>6</b>	<b>Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των Η/Κ</b> . . . . .	<b>117</b>
6.1	Αποτελέσματα Βιομηχανικών Μετρήσεων λειτουργίας Η/Κ . . . . .	117
6.1.1	Χημικές Αναλύσεις Δειγμάτων . . . . .	118
6.1.2	Αποτελέσματα . . . . .	119
6.2	Αποτελέσματα Reverse Monte Carlo (RMC) . . . . .	129
6.2.1	Δομή βραχείας τάξεως ρευστής σκωρίας . . . . .	129
6.2.2	Δομή βραχείας τάξεως υαλώδους σκωρίας . . . . .	140
6.2.3	Συγκριτική μελέτη τήγματος και υαλώς σκωρίας . . . . .	146
6.2.3.1	Μέθοδος Reverse Monte Carlo . . . . .	147
6.2.3.2	Αποτελέσματα της σύγκρισης μεταξύ τήγματος και υάλου σκωρίας . . . . .	147
6.3	Αποτελέσματα Μοριακής Δυναμικής . . . . .	154
6.3.1	Δομή βραχείας τάξεως . . . . .	155
6.3.2	Δακτύλιοι . . . . .	160

6.3.3	Πυκνότητα, θερμοκρασία τήξης, συντελεστής θερμικής διαστολής και θερμοχωρητικότητα . . . . .	163
6.3.4	Συντελεστής διάχυσης και αυτοδιάχυσης . . . . .	165
6.3.5	Ηλεκτρική αγωγιμότητα . . . . .	166
6.3.6	Ιξώδες . . . . .	167
6.3.7	Δυνατότητα μεταφοράς του δυναμικού . . . . .	169
6.4	Αποτελέσματα κβαντικής μοριακής δυναμικής (QMD) . . . . .	171
6.5	Αποτελέσματα υπολογιστικής ρευστομηχανικής (CFD) . . . . .	176
6.5.1	Αρχικές προσομοιώσεις δύο διαστάσεων . . . . .	177
6.5.1.1	Δύναμη Lorentz . . . . .	177
6.5.1.2	Φυσαλίδες μονοξειδίου του άνθρακα . . . . .	179
6.5.1.3	Ανάλυση υπό μόνιμες συνθήκες . . . . .	180
6.5.1.4	Παραμετρική ανάλυση . . . . .	185
6.5.1.5	Χρονικά μεταβαλλόμενη ανάλυση . . . . .	194
6.5.1.6	Σύγκριση αποτελεσμάτων Fluent και Comsol . . . . .	202
6.5.2	Τελικές προσομοιώσεις δύο και τριών διαστάσεων . . . . .	202
6.5.2.1	Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος	203
6.5.2.2	Κατανομή θερμότητας Joule . . . . .	208
6.5.2.3	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα . . . . .	210
6.5.2.4	Σύγκριση δισδιάστατης και τρισδιάστατης ανάλυσης . . . . .	215
6.5.2.5	Έλεγχος Ηλεκτρικής αγωγιμότητας σκωρίας . . . . .	216
<b>7</b>	<b>Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα</b>	<b>221</b>
7.1	Συμπεράσματα . . . . .	221
7.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα . . . . .	225
	<b>Παράρτημα Α</b>	<b>227</b>
	<b>Ευρετήριο</b>	<b>249</b>



# Περιεχόμενα Σχημάτων

2.1	Παρουσίαση των διανυσμάτων ισχύος. . . . .	15
2.2	Οι τέσσερις διαδρομές του ηλεκτρικού ρεύματος. . . . .	19
3.1	Κατώτατο τμήμα των ηλεκτροδίων Söderberg της ΛΑΡΚΟ. . . . .	33
5.1	Διάγραμμα ροής της παρούσας διατριβής. . . . .	71
5.2	Δυνατοί τρόποι σύνδεσης τετραέδρων πυριτίου α) κοινή κορυφή, β) κοινή πλευρά και γ) κοινή έδρα (μπλε - Si και κόκκινο - O). . . . .	74
5.3	Δομή $SiO_2$ α) στερεή κατάσταση και β) υγρή κατάσταση. . . . .	75
5.4	Σχηματική απεικόνιση της ατομικής κατανομής και της συνάρτησης κατανομής ζευγών σε ένα μη-κρυσταλλικό σύστημα. . . . .	76
5.5	Σχηματική απεικόνιση διάταξης αεροδυναμικής αιώρησης BL04B2. . . . .	77
5.6	Πραγματική απεικόνιση της διάταξης BL04B2 στο Spring-8. Οι εικόνες (α) έως (γ) απεικονίζουν την πειραματική διάταξη, οι (δ) και (ε) την δέσμη laser, η (στ) δείχνει το κέντρο ελέγχου της διάταξης και στην (ζ) φαίνεται η γωνία περιστροφής ( $2\theta$ ) της διάταξης. Με τα επί μέρους νούμερα απεικονίζονται: (1) Ανιχνευτής Ge, (2) Σχισμή υποδοχής, (3) Πυρόμετρο, (4) Κάμερα CCD, (5) Διοχέτευση αέριου, (6) Δέσμη laser, (7) Στοπ δέσμης, (8) Κωνικό ακροφύσιο. . . . .	79
5.7	Υψηλής ενέργειας ακτινοδιάγραμμα στερεών δειγμάτων σκωρίας. . . . .	80
5.8	Ακτινοδιάγραμμα υψηλής ενέργειας ρευστών δειγμάτων σκωρίας. . . . .	81
5.9	Διάνυσμα σκέδασης ενός μορίου. . . . .	81
5.10	Συντελεστής δομής ρευστών δειγμάτων σκωρίας. . . . .	82
5.11	Ακτινοδιαγράμματα στερεών δειγμάτων σκωρίας μετά την απότομη ψύξη τους. . . . .	83
5.12	Συντελεστής δομής στερεών δειγμάτων σκωρίας μετά την απότομη ψύξη τους. . . . .	83

5.13 (α) Πυρηνικός αντιδραστήρας ισχύος 10 MW, (β) Διάταξη πραγματοποίησης πειραμάτων περίθλασης νετρονίων. . . . .	84
5.14 Πειραματική διάταξη προσδιορισμού ηλεκτρικής αγωγιμότητας . . . . .	98
5.15 Διάταξη ηλεκτροδίων για τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. . . . .	98
5.16 Πανοραμική όψη του δειγματοφορέα κατά την εισαγωγή του στην ηλεκτρική κάμινο. . . . .	99
5.17 Πλατίνες οι οποίες καταστράφηκαν κατά την μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (α) και (β) πρώτη πλατίνα, (γ) δεύτερη πλατίνα και (δ) τηγμένη σκωρία. . . . .	100
5.18 Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας κατά τη θέρμανση της καθώς και κατά την ψύξη της. . . . .	101
5.19 Γεωμετρία, διαστάσεις και οριακές τιμές του δισδιάστατου προβλήματος. . . . .	112
5.20 Οι τέσσερις γεωμετρίες των άκρων των ηλεκτροδίων οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις με βάθος εμβάπτισης 60 cm, (α) ορθογωνικής διατομής, (β) ελλειψοειδούς διατομής, (γ) τραπεζοειδούς διατομής και (δ) τραπεζοειδούς διατομής με καμπύλες ακμές (Bézier). . . . .	113
5.21 Κάτοψη της τρισδιάστατης καμίνου. . . . .	113
6.1 Βαθμός αναγωγής των 20 δειγμάτων ΠΕΚ. . . . .	120
6.2 Φάσματα Mössbauer των δειγμάτων (α) #4 και (β) #14. Οx: Μαγνητικά οξειδια σιδήρου. NM: μη μαγνητικές φάσεις σιδήρου. . . . .	120
6.3 Βαθμός αναγωγής δειγμάτων ΠΕΚ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. . . . .	121
6.4 Βαθμός αναγωγής ΠΕΚ σε συνάρτηση με τον περιεχόμενο υπολειπόμενο άνθρακα. . . . .	122
6.5 Θερμοκρασία σκωρίας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ΠΕΚ. . . . .	123
6.6 Τριφασικό διάγραμμα προσδιορισμού θερμοκρασιών τήξης των δειγμάτων σκωρίας ( $^{\circ}C$ ). . . . .	123
6.7 Τριφασικό διάγραμμα προσδιορισμού θερμοκρασιών τήξης των δειγμάτων ΠΕΚ ( $^{\circ}C$ ). . . . .	124
6.8 Κατανάλωση ενέργειας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία σκωρίας. . . . .	125
6.9 Κατανάλωση ενέργειας σε συνάρτηση με το ποσοστό λεπτομερών του ΠΕΚ. . . . .	125
6.10 Κατανάλωση ενέργειας σε συνάρτηση με το ποσοστό Fe-SiO <sub>2</sub> . . . . .	126

6.11 Βαθμός αναγωγής ΠΕΚ σε συνάρτηση με το περιεχόμενο Ni στο σιδηρονικελίο. . . . .	127
6.12 Κατανάλωση ηλεκτροδίων σε συνάρτηση με το περιεχόμενο Ni στην παραγωγή σιδηρονικελίου. . . . .	127
6.13 Κατανάλωση ηλεκτροδίων σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα Fe στην σκωρία. . . . .	128
6.14 Σύγκριση μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού συντελεστή δομής. . . . .	130
6.15 Κυβικός όγκος ελέγχου RMC για την προσομοίωση με κωδικό RMC4k (βλ. Πίνακα 6.3). . . . .	131
6.16 Συνάρτηση κατανομής ζεύγους για τις προσομοιώσεις RMC που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3. . . . .	132
6.17 Κατανομή γωνιών ( $\alpha$ ) για τετράεδρα $\text{SiO}_4$ και $\text{AlO}_4$ ( $\beta$ ) για τα άτομα Fe, Si και Mg συνδεδεμένα με άτομα O. . . . .	134
6.18 Ιδεατή απεικόνιση του πλέον πιθανού ατομικού συμπλέγματος εντός του τήγματος σκωρίας. . . . .	139
6.19 Διαγράμματα περίθλασης ( $\alpha$ ) Ακτίνων X ( $\beta$ ) Νετρονίων. . . . .	141
6.20 Ολικός συντελεστής δομής από πειράματα και προσομοίωση RMC. . . . .	142
6.21 Ολική συνάρτηση κατανομής ζευγών (PDF) της υάλου από μεθόδους περίθλασης ακτίνων X και συνδυασμού περίθλασης ακτίνων X και νετρονίων. . . . .	143
6.22 Συναρτήσεις κατανομής δεσμών (partial PDF) της υάλου σκωρίας χρησιμοποιώντας μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X και νετρονίων. . . . .	144
6.23 Πειραματικά (γραμμές) και θεωρητικά δεδομένα (από προσομοιώσεις RMC, σημεία) του ολικού συντελεστή δομής της υάλου και του τήγματος σκωρίας. . . . .	148
6.24 Ολική συνάρτηση κατανομής ζεύγους, $g(r)$ , της υάλου και του τήγματος ως μετασχηματισμός Fourier των συντελεστών δομής. . . . .	149
6.25 Υπολογισμός του πλέον πιθανού αριθμού συνδιάταξης ως συνάρτηση της δεσμικής ενέργειας μέσω DFT. . . . .	154
6.26 Κατανομές PDF όπως προσδιορίστηκαν από προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής και RMC. . . . .	156
6.27 Κατανομή γωνιών O-Si-O, O-Al-O και O-Fe-O για θερμοκρασίες 1273.15K, 1773.15K και 2273.15K αντίστοιχα. . . . .	158
6.28 Κατανομή δακτυλίων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. . . . .	161

6.29	Πυριτική αλυσίδα τετραέδρων όπως δημιουργήθηκε στους 1773.15 K (Κίτρινο - Fe, μπλέ - Si, Γκρι - Mg και Κόκκινο - O). . . . .	162
6.30	Σιδηρο-αλουμινοπυριτική αλυσίδα όπως προσδιορίστηκε στους 1773 K. . .	162
6.31	Μεταβολή της πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία μέσω μοριακής δυναμικής και με την χρήση του εμπειρικού μοντέλου Keene. . . . .	164
6.32	Μεταβολή της θερμοχωρητικότητας και του συντελεστή θερμικής διαστολής σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. . . . .	165
6.33	Συντελεστές αυτοδιάχυσης των στοιχείων Fe, Si, Al, Mg, Ca, Cr και O σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. . . . .	166
6.34	Κατανομή ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. .	167
6.35	Μεταβολή του ιξώδους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία όπως προσδιορίστηκε μέσω της χρήσης των τριών μαθηματικών μοντέλων. . . . .	169
6.36	Αποτελέσματα δοκιμών κλιμάκωσης (απόδοση (ns/day) σε συνάρτηση με τον αριθμό πυρήνων). . . . .	171
6.37	Κατανομή φορτίων για τα στοιχεία της σκωρίας. . . . .	173
6.38	Κατανομές PDF όπως προσδιορίστηκαν μέσω QMD και MD. . . . .	174
6.39	Αποτελέσματα δοκιμών κλιμάκωσης (χρόνος επανάληψης (iteration) σε συνάρτηση με τον αριθμό πυρήνων χρησιμοποιώντας 1, 2 και 10 thread ανά MPI task. . . . .	176
6.40	Όψη της τρισδιάστατης ηλεκτρικής καμίνου καθώς και του δισδιάστατου επιπέδου μελέτης. . . . .	177
6.41	Συγκέντρωση φυσαλίδων CO στην περιοχή γύρω από ένα ηλεκτρόδιο ( $\text{kg/m}^3$ ) . . . . .	179
6.42	Κατανομή ταχυτήτων στην ευρύτερη περιοχή του ηλεκτροδίου παρουσία φυσαλίδων CO (m/s). . . . .	180
6.43	Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού (V) . . . . .	181
6.44	Κατανομή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου (V/m) . . . . .	181
6.45	Κατανομή πυκνότητας ρεύματος ( $\text{A/m}^2$ ) . . . . .	181
6.46	Κατανομή θερμότητας Joule ( $\text{W/m}^3$ ) . . . . .	182
6.47	Κατανομή θερμοκρασιών (K) . . . . .	182
6.48	Κατανομή ισοθερμοκρασιών (K) . . . . .	183
6.49	Κατανομή τήξης . . . . .	185
6.50	Κατανομή ταχυτήτων (m/s) . . . . .	185

6.51 Κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού κατά μήκος του οριζόντιου άξονα . . .	186
6.52 Κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού κατά μήκος του κατακόρυφου άξονα	187
6.53 Κατανομή της θερμότητας Joule κατά μήκος του οριζόντιου άξονα σε συνάρ- τηση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας και το ηλεκτρικό δυναμικό	188
6.54 Κατανομή της θερμότητας Joule κατά μήκος του οριζόντιου άξονα σε συ- νάρτηση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας και το σχήμα των ηλε- κτροδίων . . . . .	189
6.55 Κατακόρυφη κατανομή της θερμότητας Joule σε συνάρτηση με την ηλε- κτρική αγωγιμότητα της σκωρίας και το σχήμα των ηλεκτροδίων . . . . .	190
6.56 Κατακόρυφη κατανομή της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτρι- κού δυναμικού και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας . . . . .	190
6.57 Μεταβολή του πλάτους τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το ηλεκτρικό δυναμικό και την θερμική αγωγιμότητα της σκωρίας . . . . .	191
6.58 Μεταβολή του πλάτους τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το ηλεκτρικό δυναμικό και την ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας . . . . .	192
6.59 Μεταβολή του πλάτους τήξης του σιδηρονικελίου σε συνάρτηση με το ηλε- κτρικό δυναμικό, την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα της σκωρίας . . .	192
6.60 Μεταβολή του πλάτους τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το βάθος εμβά- πτισης των ηλεκτροδίων . . . . .	193
6.61 Μεταβολή του πλάτους τήξης του σιδηρονικελίου σε συνάρτηση με το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων . . . . .	193
6.62 Μεταβολή του πλάτους τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το σχήμα των ηλεκτροδίων και την ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας . . . . .	194
6.63 Κατανομή θερμοκρασιών (K) . . . . .	195
6.64 Κατανομή τήξης στην περιοχή της σκωρίας . . . . .	195
6.65 Κατανομή τήξης στην περιοχή της σκωρίας . . . . .	196
6.66 Κατανομή πυκνότητας στην περιοχή της σκωρίας ( $\text{kg/m}^3$ ) . . . . .	196
6.67 Κατανομή ταχυτήτων στην περιοχή της σκωρίας (m/s) . . . . .	196
6.68 Κατανομή της τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με τον χρόνο . . . . .	197
6.69 Μεταβολή της κατανομής της τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το ηλε- κτρικό δυναμικό και την θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας .	198
6.70 Μεταβολή του πλάτους τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το σχήμα και το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων . . . . .	198

6.71 Σύγκριση κατανομών θερμότητας Joule μεταξύ Fluent και Comsol . . . . .	202
6.72 Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού εντός της ηλεκτρικής καμίνου. . . . .	204
6.73 Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού σε συνάρτηση με τον χρόνο. . . . .	205
6.74 Ισο-επιφάνειες πυκνότητας ρεύματος. . . . .	206
6.75 Ροή πυκνότητας ρεύματος. . . . .	207
6.76 Ροή πυκνότητας ρεύματος κατά την κάθετη τομή. . . . .	207
6.77 Ισο-επιφάνειες θερμότητας Joule. . . . .	209
6.78 Κατανομή θερμότητας Joule σε συνάρτηση με το βάθος εμφάνισης και την ηλεκτρική αγωγιμότητα σκωρίας. . . . .	209
6.79 Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού (V) στην Η/Κ για τις χρονικές στιγμές (α) 2500 s, (β) 5000 s, (γ) 7500 s και (δ) 10000 s αντίστοιχα. . . . .	210
6.80 Κατανομή θερμοκρασιών (K) στην Η/Κ για τις χρονικές στιγμές (α) 2500 s, (β) 5000 s, (γ) 7500 s και (δ) 10000 s αντίστοιχα. . . . .	211
6.81 Κατανομή τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας (S/m) στην περιοχή της σκωρίας για τις χρονικές στιγμές (α) 2500 s, (β) 5000 s, (γ) 7500 s και (δ) 10000 s αντίστοιχα. . . . .	211
6.82 Κατανομή της πυκνότητας στην περιοχή της σκωρίας ( $\text{kg/m}^3$ ) για τις χρονι- κές στιγμές (α) 2500 s, (β) 5000 s, (γ) 7500 s και (δ) 10000 s αντίστοιχα. . .	212
6.83 Κατανομή ταχυτήτων για τις χρονικές στιγμές (α) 1000 s, (β) 2000 s, (γ) 3000 s και (δ) 4000 s αντίστοιχα. . . . .	213
6.84 Σύγκριση ηλεκτρικού δυναμικού (V) και πυκνότητας ρεύματος $\text{A/m}^2$ μεταξύ δισδιάστατης και τρισδιάστατης επίλυσης. . . . .	215
6.85 Διαστάσεις ηλεκτροδίου. . . . .	217
6.86 Σχηματική απεικόνιση του ηλεκτροδίου σε τρεις διαστάσεις. . . . .	217

# Περιεχόμενα Πινάκων

2.1	Χαρακτηριστικά λειτουργίας ηλεκτρικών καμίνων. . . . .	17
2.2	Ιδιότητες σιδηρονικελίου και ηλεκτροδίων. . . . .	23
4.1	Θεωρητικές τιμές των όγκων των βασικών οξειδίων της σκωρίας . . . . .	53
4.2	Τιμές οπτικής βασικότητας των βασικών οξειδίων της σκωρίας . . . . .	57
5.1	Χημικές αναλύσεις δειγμάτων σκωρίας. . . . .	73
5.2	Τιμές των σταθερών $A$ , $\rho$ και $C$ του δυναμικού οι οποίες αντιστοιχούν σε ζεύγη κατιόντος οξυγόνου και οξυγόνου οξυγόνου. . . . .	105
5.3	Παρουσίαση παραμέτρων ελέγχου της επίλυσης. . . . .	114
6.1	Χημικές Αναλύσεις Δειγμάτων σκωρίας και ΠΕΚ. . . . .	118
6.2	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα. . . . .	128
6.3	Αποτελέσματα προσομοιώσεων RMC τήγματος σκωρίας. . . . .	130
6.4	Ενδοατομικές αποστάσεις ( $\text{\AA}$ ) μεταξύ ζευγών ενδιαφέροντος εντός του πρώτου κελύφους συνδιάταξης. . . . .	133
6.5	Κατανομή της γωνίας δεσμών (μοίρες) για ομάδα επιλεγμένων στοιχείων. . . . .	134
6.6	Ποσοστά συνδιάταξης κατιόντων με 1 έως και 5 άτομα O καθώς και αριθμός μέσης συνδιάταξης τους. . . . .	136
6.7	Κύρια χαρακτηριστικά συνδιάταξης κατιόντων με άτομα οξυγόνου. . . . .	137
6.8	Δεδομένα των προσομοιώσεων RMC για την υαλώδη σκωρία. . . . .	142
6.9	Ακτίνες ( $\text{\AA}$ ) του πρώτου φλοιού συνδιάταξης για συγκεκριμένες μερικές συναρτήσεις κατανομής ζευγών (PDFs) των προσομοιώσεων RMCG και RMCG2. . . . .	144
6.10	Κατανομή της γωνίας δεσμών (μοίρες) υάλου σκωρίας. . . . .	145
6.11	Ατομικό περιβάλλον οξυγόνου, προερχόμενο από προσομοιώσεις RMC. . . . .	146

6.12	Αριθμός ατόμων έκαστου ατομικού είδους που συμμετείχαν στην προσομοίωση RMC. . . . .	147
6.13	Δεδομένα προσομοιώσεων RMC για την ύαλο σκωρίας (χαρακτηρίζεται ως RMCG) σε αντιδιαστολή με το τήγμα σκωρίας (RMCL) [4]. . . . .	148
6.14	Ενδοατομικές αποστάσεις (Å) μεταξύ ζευγών ενδιαφέροντος εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης για την ύαλο και το τήγμα σκωρίας σε σύγκριση με βιβλιογραφικές τιμές. . . . .	150
6.15	Κατανομή γωνιών (μοίρες) για τα κυριότερα ζεύγη ενδοατομικών αποστάσεων της ύαλου και του τήγματος σκωρίας και σύγκριση με βιβλιογραφικές τιμές. . . . .	150
6.16	Χαρακτηριστικά ατομικής προσαρμογής (CN) εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης. . . . .	151
6.17	Περιβάλλον ατόμων O με βάση προσομοιώσεις RMC, για την ύαλο και το τήγμα σκωρίας. . . . .	152
6.18	Υπολογισμός ενέργειας δεσμών μέσω DFT (Hartree/αριθμό ηλεκτρονίων κάθε συμπλέγματος) για επιλεγμένα πολύεδρα ως προς την οξειδωτική βαθμίδα του Fe. . . . .	153
6.19	Ολικοί αριθμοί συνδιάταξης των κύριων στοιχείων της σκωρίας εντός του πρώτου ελαχίστου του RDF. . . . .	157
6.20	Περιβάλλον οξυγόνου σε σύγκριση με το περιβάλλον οξυγόνου όπως προσδιορίστηκε από τις προσομοιώσεις RMC [4, 5, 80]. . . . .	160
6.21	Συγκέντρωση (κ.β. %) δειγμάτων προσομοιώσεων, μέσης σύστασης σκωριών και θερμοκρασίες εξέτασης μέσω μοριακής δυναμικής. . . . .	170
6.22	Χημική σύσταση σκωρίας και αριθμός ατόμων στο κελί προσομοίωσης. . . . .	172
6.23	Χαρακτηριστικά ατομικής συνδιάταξης όπως προσδιορίστηκαν από την προσομοίωση QMD. . . . .	175
6.24	Περιβάλλον ατόμων O με βάση την προσομοίωση QMD. . . . .	175
6.25	Αποτελέσματα προσομοιώσεων προσδιορισμού της επίδρασης του εξωτερικού επαγόμενου πεδίου στην ανάδευση του λουτρού. . . . .	178
6.26	Τιμές αδιάστατων αριθμών . . . . .	184
6.27	Παρουσίαση μέσης και μέγιστης ταχύτητας των προσομοιώσεων του Σχήματος 6.69 . . . . .	199



6.28	Παρουσίαση μέσης και μέγιστης ταχύτητας των προσομοιώσεων του Σχήματος 6.70 . . . . .	199
6.29	Παρουσίαση της μέσης και μέγιστης θερμοκρασίας και θερμότητας Joule στις περιοχές της σκωρίας και του σιδηρονικελίου . . . . .	201
6.30	Παρουσίαση των κύριων δεδομένων των προσομοιώσεων. . . . .	203
6.31	Παρουσίαση της μέσης και μέγιστης ταχύτητας για τις 15 προσομοιώσεις. . . . .	214
6.32	Αδιάστατοι αριθμοί των προσομοιώσεων 13-15. . . . .	214
6.33	Παρουσίαση της μέσης και μέγιστης θερμοκρασίας και θερμότητας Joule στις περιοχές της σκωρίας και του σιδηρονικελίου. . . . .	216
6.34	Προσδιορισμός διερχόμενου ρεύματος σε συνάρτηση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας. . . . .	219
A.1	Ακτίνα (Å) του πρώτου κελύφους συνδιάταξης για επιλεγμένα ζεύγη ατόμων	227
A.2	Κατανομή της γωνίας δεσμών (μοίρες) για ομάδα επιλεγμένων ζευγών στοιχείων (partials - πρώτη στήλη). Οι γωνίες που αναγράφονται αποτελούν στρογγυλοποίηση της θεωρητικά υπολογισμένης γωνίας στην πλησιέστερη ακέραια τιμή. . . . .	228
A.3	Ποσοστά συνδιάταξης διαφόρων κατιόντων με 1 έως και 5 άτομα O καθώς και αριθμός μέσης συνδιάταξης τους, CN, εντός του πρώτου φλοιού (κελύφους) συνδιάταξης για τα υαλώδη δείγματα 1 και 3. . . . .	228



# Λίστα Συμβόλων

## Αγγλικά Σύμβολα

<b>B</b>	Μαγνητική επαγωγή (Tesla)
<b>E</b>	Ένταση ηλεκτρικού δυναμικού ( $V/m$ )
<b>F</b>	Δύναμη Lorentz ( $N/m^3$ )
<b>H</b>	Ένταση μαγνητικού πεδίου ( $A/m$ )
<b>j</b>	Πυκνότητα ρεύματος $A/m^2$
<b>U</b>	Ταχύτητα ( $m/s$ )
$\dot{m}$	Παροχή μάζας ( $kg/s$ )
$\dot{Q}$	Θερμική ισχύς ( $W$ )
<b>A</b>	Επιφάνεια ( $m^2$ )
$C_p$	Ειδική θερμοχωρητικότητα υπο σταθερή πίεση ( $J/(kg \cdot K)$ )
<b>D</b>	Συντελεστής διάχυσης
<b>d</b>	Διάμετρος ( $m$ )
$D_{self}$	Συντελεστής αυτοδιάχυσης
<b>f</b>	Συχνότητα ρεύματος ( $Hz$ )
$f_g$	Γεωμετρικός συντελεστής ηλεκτρικής καμίνου ( $1/m$ )
<b>g</b>	Επιτάχυνση της βαρύτητας ( $m/s^2$ )

---

$H$	Ενθαλπία ( $J/kg$ )
$h$	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας ( $W/(m^2 \cdot K)$ )
$I$	Ένταση ρεύματος ( $A$ )
$k$	Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας ( $W/(m \cdot K)$ )
$k_B$	Σταθερά Boltzman
$L$	Χαρακτηριστικό μήκος ( $m$ )
$l$	Μήκος ( $m$ )
$M$	Μοριακό βάρος
$m$	Μάζα ( $kg$ )
$P$	Ισχύς ( $W$ )
$p$	Πίεση ( $Pa$ )
$Q$	Θερμότητα ( $J$ )
$q$	Θερμότητα Joule ( $W/m^3$ )
$R$	Συνολική αντίσταση ( $\Omega$ )
$r$	Ακτίνα ( $\text{\AA}$ )
$Re$	Αριθμός Reynolds
$Re_m$	Μαγνητικός αριθμός Reynolds
$S^h$	Όρος πηγής στην εξίσωση ενέργειας
$S^u$	Όρος πηγής στην εξίσωση ορμής
$S_{aq}$	Όρος πηγής στην εξίσωση συνέχειας
$T$	Θερμοκρασία ( $K$ )
$t$	Χρόνος ( $s$ )
$U$	Μέτρο της ταχύτητα ( $m/s$ )

---

$V$	Ηλεκτρικό δυναμικό ( $V$ )
$X$	Γραμμομοριακό κλάσμα
$z_s$	ηλεκτρικό φορτίο

**Ελληνικά Σύμβολα**

$\beta$	Συντελεστής θερμικής διαστολής ( $1/K$ )
$\Lambda$	Οπτική βασικότητα
$\mu$	Δυναμικό ιξώδες ( $Pa \cdot s$ )
$\mu_0$	Μαγνητική διαπερατότητα του κενού ( $4\pi \cdot 10^{-7}(H/m)$ )
$\mu_p$	Μαγνητική διαπερατότητα ( $H/m$ )
$\nu$	Κινηματικό ιξώδες ( $m^2/s$ )
$\omega$	Γωνιακή συχνότητα του ρεύματος ( $Hz$ )
$\rho$	Πυκνότητα ( $kg/m^3$ )
$\sigma$	Ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $S/m$ )

**Δείκτες**

$a$	Τόξο
$b$	Λουτρό
$e$	Ηλεκτρόδιο
$f$	Φούρνος
$p$	Σωματίδιο
$s$	Σκωρία
$t$	Ολικό



# 1

## Εισαγωγή

Το κράματα στα οποία εμπεριέχεται το νικέλιο ως μέταλλο κραμάτωσης, έχουν μεγάλο εύρος χρήσης όπως σε εξαρτήματα κινητών τηλεφώνων, στην παραγωγή ενέργειας, στον ιατρικό εξοπλισμό κ.α. Σε σύγκριση με άλλα υλικά κραμάτωσης, προσφέρουν καλύτερη αντιδραβρωτική ικανότητα, υψηλότερη σκληρότητα σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες και έχουν μεγάλο εύρος μαγνητικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Το νικέλιο χρησιμοποιείται επιπροσθέτως και στους ανοξείδωτους χάλυβες με περιεκτικότητα 8 – 12 %. Για πιο απαιτητικές χρήσεις, όπως στις στροβιλομηχανές και σε χημικά εργοστάσια χρησιμοποιούνται χάλυβες με υψηλότερες περιεκτικότητες νικελίου.

Η παραγωγή του νικελίου γίνεται και μέσω της κατεργασίας νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων. Μια από τους κύριους παραγωγούς σιδηρονικελίου στα Βαλκάνια και γενικότερα στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι η ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε. Η κατεργασία των λατεριτικών μεταλλευμάτων στο μεταλλουργικό της συγκρότημα της Λάρυμνας περιλαμβάνει την προαναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου σε περιστροφικές καμίνους (διεργασία αναγωγικής φρύξης) και εν συνεχεία την αναγωγική τήξη του παραγόμενου προϊόντος σε ηλεκτρικές καμίνους εμβαπτισμένου τόξου προς παραγωγή σιδηρονικελίου περιεκτικότητας περίπου 12 % κ.β. σε *Ni*. Ο εμπλουτισμός και εξευγενισμός του κράματος σιδηρονικελίου γίνεται σε μεταλλάκτες OBM.

Η διεργασία αναγωγικής τήξης σε ηλεκτρικές καμίνους εμβαπτισμένου τόξου (H/K) είναι το πιο ενεργοβόρο στάδιο για την παραγωγή του σιδηρονικελίου. Πιο συγκεκριμένα, η ηλεκτρική ισχύς η οποία απαιτείται για τη λειτουργία της κάθε ηλεκτρικής καμίνου στο μεταλλουργικό συγκρότημα Λάρυμνας είναι έως 45 MW, ενώ η ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται στις ηλεκτρικές καμίνους ανέρχεται στο 92 % της συνολικά αναλίσκόμενης

ηλεκτρικής ενέργειας του εργοστασίου και στο 30 % του συνολικού κόστους παραγωγής.

Κατά την αναγωγική τήξη, μέταλλευμα λατερίτη, μετά τη μερική αναγωγή του σε περιστροφικές καμίνους, τροφοδοτείται πλευρικά εντός των Η/Κ. Η ηλεκτρική ενέργεια η οποία απαιτείται για την διεργασία της αναγωγικής τήξης, εισάγεται στο σύστημα μέσω τριών ηλεκτροδίων τύπου Söderberg τα οποία ανάλογα με το στάδιο της λειτουργίας είναι συνδεδεμένα σε διάταξη δέλτα ή σε διάταξη αστέρα. Λόγω της αντίστασης των υλικών τροφοδοσίας στο ηλεκτρικό ρεύμα, η εισαγόμενη ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα (φαινόμενο Joule) μέσω της οποίας επιτυγχάνεται αρχικώς η τήξη του προϊόντος τροφοδοσίας. Μετά την τήξη, τα οξειδία του σιδήρου και νικελίου ανάγονται από τον άνθρακα του προϊόντος τροφοδοσίας με αποτέλεσμα την παραγωγή του σιδηρονικελίου. Το παραπροϊόν της διεργασίας αυτής είναι η σκωρία, η οποία αποτελείται από μικτά οξειδία. Καθώς τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται (βυθίζονται) εντός του στρώματος της σκωρίας, η εύρυθμη λειτουργία των Η/Κ εξαρτάται αποκλειστικά από τη σύσταση της σκωρίας και συνεπώς από τη σύσταση των λατεριτικών μεταλλευμάτων.

Για την πυρομεταλλουργική παραγωγή σιδηρονικελίου από λατερίτες εφαρμόζονται δύο κυρίως διεργασίες α) η αναγωγική φρύξη σε περιστροφικούς κάμινους (Π/Κ) και β) η αναγωγική τήξη σε ηλεκτρικές καμίνους τόξου (Η/Κ). Η ποιότητα του προϊόντος προαναγωγής (ΠΕΚ), η οποία εξαρτάται από το μίγμα των πρώτων υλών και των στερεών καυσίμων και τις λειτουργικές παραμέτρους της Π/Κ, προσδιορίζει, πέραν της ορθής από τεχνικής άποψης λειτουργίας της Η/Κ, την κατανάλωση ενέργειας και το συνολικό κόστος παραγωγής σιδηρονικελίου. Με βάση τα ανωτέρω, η κατεργασία των λατεριτών με τις διεργασίες της αναγωγικής φρύξης σε περιστροφικές καμίνους και της αναγωγικής τήξης σε ηλεκτρικές καμίνους αποτελεί μια απολύτως συνδεδεμένη διεργασία δύο κύριων μονάδων, όπου η ορθή λειτουργία της πρώτης επηρεάζει σημαντικά την εύρυθμη λειτουργία της δεύτερης, τόσο από ενεργειακής όσο και από οικονομικής άποψης.

Η ποιότητα του προϊόντος της περιστροφικής καμίνου όπου πραγματοποιείται η διεργασία της αναγωγικής φρύξης, γνωστού και ως Προϊόντος Επεξεργασίας Καμίνου (ΠΕΚ), το οποίο στη συνέχεια τροφοδοτείται στην Η/Κ εξαρτάται από ένα πολύ μεγάλο αριθμό παραμέτρων που αφορούν αφενός το μεταλλουργικό μείγμα που αποτελείται από λατεριτικά μεταλλεύματα με διαφορετική χημική σύσταση, καθώς επίσης και από μίγμα στερεών καυσίμων, και αφετέρου στις λειτουργικές παραμέτρους της Π/Κ. Έτσι, η ποιότητα του ΠΕΚ προσδιορίζει, πέραν της ορθής από τεχνικής άποψης αλλά και της ασφαλούς λειτουργίας της Η/Κ, την κα-



τανάλωση ενέργειας και το συνολικό κόστος παραγωγής του σιδηρονικελίου. Με βάση τα ανωτέρω, η κατεργασία των λατεριτών με τις διεργασίες της αναγωγικής φρύξης σε περιστροφικές καμίνους και της αναγωγικής τήξης σε ηλεκτρικές καμίνους αποτελεί μια απολύτως συνδεδεμένη διεργασία δύο κύριων μονάδων, όπου η ορθή λειτουργία της πρώτης επηρεάζει σημαντικά την εύρυθμη λειτουργία της δεύτερης, τόσο από τεχνικής και ενεργειακής όσο και από οικονομικής άποψης.

Η διεργασία της αναγωγικής τήξης σε ηλεκτρικές καμίνους εμβαπτιζόμενου τόξου αποτελεί επίσης μια περίπλοκη διεργασία που γίνεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες όπου συνδυάζονται τόσο φυσικοχημικά φαινόμενα τήξης, χημικών αντιδράσεων και ισορροπιών, αλλά και φυσικά φαινόμενα που σχετίζονται με τα φαινόμενα ροής, μετάδοσης θερμότητας, μαγνητισμού κλπ. Η λειτουργία της λοιπόν είναι ευαίσθητη ακόμα και σε μικρές μεταβολές της τροφοδοσίας ή και των παραμέτρων λειτουργίας. Επιπλέον, είναι δύσκολη ή και αδύνατη η εκτέλεση οποιονδήποτε δοκιμών στις ηλεκτρικές καμίνους λόγω του μεγέθους τους αλλά και των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται για τη λειτουργία τους. Είναι λοιπόν σαφής η ανάγκη για ανάπτυξη ενός υπολογιστικού μοντέλου που θα μπορεί να υπολογίσει επαρκώς και αξιόπιστα τον τρόπο λειτουργίας της ηλεκτρικής καμίνου, έτσι ώστε να μπορούν να προβλεφθούν/επιλυθούν τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα μέσα στην ηλεκτρική κάμινο και να αξιολογηθούν εναλλακτικά σενάρια λειτουργίας κάτω ακόμα και για ακραίες συνθήκες, κάτι που δεν είναι δυνατόν να γίνει στην πράξη, βελτιώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα από οικονομικής, περιβαλλοντικής και μεταλλουργικής άποψης καθώς επίσης και την ασφάλεια λειτουργίας της.

Για την προσομοίωση της λειτουργίας της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτιζόμενου τόξου αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν οι μέθοδοι πεπερασμένων όγκων και στοιχείων μέσω των υπολογιστικών κωδίκων ANSYS Fluent και COMSOL Multiphysics. Ωστόσο για την ανάπτυξη του ως άνω μοντέλου απαιτούνται αφενός πλήρη και επαληθευμένα δεδομένα των ιδιοτήτων των υλικών που υπάρχουν στην ηλεκτρική κάμινο με έμφαση στη σκωρία μέσα στην οποία κυρίως λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και ενέργειας, και αφετέρου πλήρη δεδομένα λειτουργίας της ηλεκτρικής καμίνου. Τα τελευταία δεδομένα συλλέχθηκαν μετά από καταγραφή τους κατά το στάδιο των βιομηχανικών μετρήσεων και δοκιμών, ενώ οι ιδιότητες της σκωρίας προσδιορίστηκαν μετά από δειγματοληψίες και εκτέλεση εργαστηριακών δοκιμών, με εφαρμογή τεχνικών από βασικές αρχές (μέθοδος Reverse Monte Carlo, μοριακή δυναμική, κβαντική μοριακή δυναμική). Οι κύριες ιδιότητες των σκωριών

που εξετάστηκαν και που επηρεάζουν τη λειτουργία των H/K είναι η πυκνότητα, το ιξώδες και η ηλεκτρική αγωγιμότητα [59, 190]. Οι ως άνω ιδιότητες εξαρτώνται κυρίως από τη σύσταση της σκωρίας και τη θερμοκρασία. Όπως είναι γνωστό, η περιεκτικότητα της σκωρίας σε Si επηρεάζει σημαντικά τις ως άνω ιδιότητες, λόγω λόγω φαινομένων πολυμερισμού και σχηματισμού πυριτικών αλυσίδων.

Ο βαθμός πολυμερισμού του τήγματος σκωρίας σχετίζεται με τη σχετική κατανομή του οξυγόνου που περιέχεται στη σκωρία στις εξής τρεις διαφορετικές μορφές: τα ελεύθερα οξυγόνα  $O^{2-}$ , τα οξυγόνα μη γεφύρωσης  $O^-$  (non-bridging) όπως τα οξυγόνα τα οποία ενώνονται με ένα άτομο Si, και τα οξυγόνα γεφύρωσης  $O^0$  (bridging) τα οποία αναφέρονται στα οξυγόνα που ενώνονται με δύο άτομα Si.

Ομοίως με τη διάκριση των οξυγόνων, τα κατιόντα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: αυτά που σχηματίζουν αλυσίδες ή αλλιώς δίκτυα (network formers), αυτά που τροποποιούν αλυσίδες (network modifiers) και τα αμφοτερικά. Τα κατιόντα που σχηματίζουν αλυσίδες (π.χ.  $Si^{4+}$  και  $Ge^{4+}$ ) σταθεροποιούν το δίκτυο και συνεπώς αυξάνουν το ιξώδες. Οι τροποποιητές των αλυσίδων ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  και  $Sr^{2+}$ ) διακόπτουν τις αλυσίδες και συνεπώς μειώνουν το ιξώδες. Τα αμφοτερικά κατιόντα (όπως  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $B^{3+}$  και  $Zn^{2+}$ ) μπορούν είτε να δημιουργήσουν αλυσίδες είτε να τις διακόψουν. Είναι λοιπόν σαφές ότι η δομή της σκωρίας σχετίζεται άμεσα με ιδιότητες όπως το ιξώδες, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η πυκνότητα οι οποίες αποτελούν τις κύριες παραμέτρους λειτουργίας των ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου. Η συσχέτιση της δομής της σκωρίας με τις ιδιότητες της αποτελεί μια πρόκληση την οποία αντιμετωπίζει η παρούσα διατριβή.

Το ιξώδες της σκωρίας έχει έντονη εξάρτηση από τη χημική σύσταση και τη θερμοκρασία. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η σκωρία συμπεριφέρεται ως Νευτώνιο ρευστό και το ιξώδες της μειώνεται λογαριθμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η σκωρία σε χαμηλές θερμοκρασίες συμπεριφέρεται ως μη Νευτώνιο ρευστό, όπου παρατηρείται μεγάλη αύξηση της τιμής του ιξώδους. Το ιξώδες των περισσότερων πυριτικών τηγμάτων εξαρτάται και από τη συγκέντρωση των μη δεσμευμένων οξυγόνων (NBOs).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των σκωριών έχει σημαντική επίδραση στην καταναλισκόμενη ενέργεια εντός των H/K. Εάν η θερμοκρασία του τήγματος χαμηλώσει επικίνδυνα ώστε να απειληθεί η διεργασία με διακοπή, τα ηλεκτρόδια Söderberg εμβαπτίζονται περαιτέρω στο στρώμα της σκωρίας προς αύξησης της εμβαπτιζόμενης επιφάνειας προκειμένου να αυξηθεί

το διερχόμενο από αυτήν ρεύμα και, συνεπώς να συντηρηθεί η τήξη της. Κατ' αντιστοιχία η περαιτέρω εμφάνιση των ηλεκτροδίων προκαλεί την αυξημένη διάβρωση και ως εκ τούτου την επιταχυνόμενη κατανάλωσή τους η οποία μεταφράζεται σε επαυξημένο λειτουργικό κόστος λειτουργίας των Η/Κ. Οι αλουμινοπυριτικές σκωρίες, συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί και η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα είναι ιοντικού τύπου [1, 70, 169]. Ο όρος ιοντικού τύπου, αναφέρεται στο γεγονός ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαρτάται από την κίνηση των ιόντων. Συμπερασματικά, ο κύριος σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου υπολογιστικής ρευστομηχανικής (CFD) μέσω του οποίου περιγράφεται η λειτουργία των ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου (H/K). Για τη προσομοίωση της λειτουργίας των Η/Κ, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως απαιτήθηκε η εισαγωγή έγκυρων και επαληθευμένων δεδομένων των ιδιοτήτων των υλικών (π.χ. σκωρίας και σιδηρονικελίου) και η μεταβολή τους σε συνάρτηση με την μεταβολή της σύστασης και της θερμοκρασίας τους. Οι ιδιότητες της σκωρίας προσδιορίστηκαν:

- (α) Με την εκτέλεση αναλύσεων και δοκιμών σε δείγματα τα οποία λήφθηκαν από τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις και σε σύνθετα δείγματα τα οποία δημιουργήθηκαν στο εργαστήριο με ανάμιξη οξειδίων μετάλλων.
- (β) Με την εφαρμογή εμπειρικών σχέσεων.
- (γ) Μέσω συνδυασμού προσομοιώσεων Reverse Monte Carlo (RMC), κβαντικής μοριακής δυναμικής (Quantum Molecular Dynamics, QMD) και κλασικής μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics, MD).

Αφού συλλέχθηκαν δείγματα σκωρίας από την Η/Κ, εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε η αποτύπωση της δομής του τήγματος σκωρίας. Η δομή αυτή χαρακτηρίζεται από τη λεγόμενη τάξη μικρής εμβέλειας (TME) (short range order - SRO) και ανιχνεύεται μέσω ολικής σκέδασης ακτίνων X ή/και νετρονίων. Η τάξη μικρής εμβέλειας είναι χαρακτηριστική τόσο της στερεάς υαλώδους (άμορφης) κατάστασης όσο και της υγρής φάσης όπως για παράδειγμα του τήγματος σκωρίας. Ωστόσο, η TME δε διέπεται από πλέγμα ή στοιχειώδη κυψελίδα αλλά από στατιστικές συναρτήσεις που υποδηλώνουν τις πιο συνήθεις αποστάσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων αδιακρίτως της θέσης των τελευταίων στη δομή. Συνεπώς, σε αντίθεση με την περιοδική δομή, η άμορφη δεν ορίζεται με σαφήνεια σε κάποιο σημείο του χώρου: αυτό που ορίζεται είναι η πιο πιθανή σύνταξη των ατόμων της εντός ενός στοιχειώδους (συνήθως κυβικού) όγκου υπό περιοδικές συνθήκες. Επιπροσθέτως, ο προσδιορισμός της TME δε διέ-

πεται από αμεσότητα και η εμπέδωση της διαδικασίας ήταν ένας επιπρόσθετος στόχος της παρούσης εργασίας.

Η διαδικασία προσδιορισμού της τάξης μικρής εμβέλειας περιλαμβάνει πειράματα περίθλασης ακτίνων X ή/και νετρονίων και εξαγωγή του συντελεστή δομής (structure factor) του υλικού. Στη συνέχεια, η άμορφη δομή προσδιορίστηκε μέσω της ευριστικής μεθόδου Reverse Monte Carlo (RMC) η οποία υπολογίζει το συντελεστή δομής ενός θεωρητικού ατομικού συμπλέγματος ίδιας στοιχειομετρίας με το τήγμα, μετακινώντας τα άτομα σε πλειάδα διαφορετικών θέσεων εντός του στοιχειώδους όγκου. Η μέθοδος RMC περαιώνεται όταν η διαφορά μεταξύ του πειραματικού και του θεωρητικά υπολογιζόμενου συντελεστή δομής βρεθεί κάτω από μια προκαθορισμένη τιμή (συνήθως μικρότερη του 10 %). Στο σημείο αυτό, το θεωρητικό ατομικό σύμπλεγμα ανακηρύσσεται ως το πλέον αντιπροσωπευτικό φασματικό ανάλογο του πραγματικού τήγματος και μπορούν να εξαχθούν ιδιότητες που άπτονται της ηλεκτρονικής του δομής και να αναχθούν στο μεσοσκοπικό επίπεδο, συγκριτικά με το πείραμα.

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής προκειμένου να προσδιοριστούν οι θερμοφυσικές ιδιότητες της σκωρίας. Η μοριακή δυναμική είναι μια μέθοδος η οποία μπορεί εύλογα να αναπαραστήσει την δομή, τη θερμοδυναμική και τα φαινόμενα μεταφοράς μεγάλου εύρους σιδηρο-αλουμινοπυριτικών συστημάτων. Ο πυρήνας των προσομοιώσεων αποτελείται από την επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα σε ένα σύστημα σωματιδίων (π.χ. ιόντα) τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω ενός δυναμικού πεδίου. Λόγω του γεγονότος ότι ορισμένοι παράμετροι του δυναμικού για την περιγραφή του συστήματος δεν ήταν γνωστοί, προτάθηκε μια νέα μέθοδος σύζευξης των πειραματικών δεδομένων περίθλασης ακτίνων X και νετρονίων καθώς και των αποτελεσμάτων RMC για τον προσδιορισμό αυτών των παραμέτρων. Το δυναμικό αλληλεπίδρασης το οποίο δημιουργήθηκε, δεν απαιτεί μεγάλους υπολογιστικούς πόρους για να πραγματοποιήσει μεγάλες προσομοιώσεις (μεγάλο αριθμό ατόμων και μεγάλους χρόνους προσομοίωσης).

Προκειμένου ένα δυναμικό αλληλεπίδρασης να είναι χρήσιμο, θα πρέπει να έχει μεγάλη δυνατότητα μεταφοράς (potential transferability), δηλαδή να μπορεί να προσδιορίσει με μεγάλη ακρίβεια τόσο δομικές όσο και δυναμικές ιδιότητες. Για την εξακρίβωση αυτή πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις κβαντικής μοριακής δυναμικής οι οποίες επαλήθευσαν τις δομικές ιδιότητες. Συνεπώς, το δυναμικό το οποίο δημιουργήθηκε (δηλ. οι παράμετροι του δυναμικού οι οποίες προσδιορίστηκαν) είναι πλήρως μεταβιβάσιμο σε μεγάλο εύρος χημικών συστάσεων. Αφού, πραγματοποιήθηκε η εύρεση της ατομικής δομής της σκωρίας (συνάρτηση

κατανομής ζευγών, αριθμοί συνδιάταξης, κατανομή γωνιών) η οποία και επαληθεύθηκε από προσομοιώσεις κβαντικής μοριακής δυναμικής, εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών των κύριων δυναμικών ιδιοτήτων όπως θερμοχωρητικότητα, συντελεστής θερμικής διαστολής, διάχυση, ιξώδες και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Μέσω της χρήσης των αποτελεσμάτων μοριακής δυναμικής υπολογίστηκαν όλες οι ιδιότητες των σκωριών που απαιτούνται για τις προσομοιώσεις υπολογιστικής ρευστομηχανικής, πολλές από τις οποίες επαληθεύθηκαν πειραματικά και με βάση εμπειρικά μοντέλα. Μέσω των προσομοιώσεων της υπολογιστικής ρευστομηχανικής είναι εφικτός ο υπολογισμός της κατανομής του ηλεκτρικού δυναμικού, της πυκνότητας ρεύματος, της θερμότητας Joule η οποία παράγεται καθώς και των θερμοκρασιών και ταχυτήτων που αναπτύσσονται εντός του λουτρού της ηλεκτρικής καμίνου. Η γνώση αυτών των μεγεθών βοηθά στην εκτίμηση των κύριων παραμέτρων οι οποίες επηρεάζουν την λειτουργία των Η/Κ. Μέσω αυτής της γνώσης, είναι εφικτός ο προσδιορισμός των βέλτιστων συστάσεων σκωριών για να επιτευχθεί η βελτιστοποίηση της λειτουργίας των ηλεκτρικών καμίνων. Για παράδειγμα η εύρεση των συστάσεων σκωριών οι οποίες προσδίδουν την μέγιστη ηλεκτρική αγωγιμότητα και το ελάχιστο ιξώδες.

Από τα ως άνω είναι εμφανές, ότι στην παρούσα διδακτορική διατριβή, πραγματοποιήθηκε ενδελεχής πολυεπίπεδη (multiscale) και διεπιστημονική (interdisciplinary) ανάλυση της διεργασίας αναγωγικής τήξης η οποία ανήκει στην κατηγορία "sciences of the very small and very large". Μέσω της νέας πολυεπίπεδης ανάλυσης η οποία προτείνεται, μέσω της χρήσης μοντέλων κβαντικής μηχανικής (πληροφορίες για τα ηλεκτρόνια), μοντέλων κλασικής μοριακής δυναμικής (πληροφορίες σε ατομικό επίπεδο), μεσοσκοπικό ή νάνο επίπεδο (πληροφορίες για πλήθος ατόμων και μορίων όπως το ιξώδες) και μοντέλων του συνεχούς (προσομοιώσεις υπολογιστικής ρευστομηχανικής) είναι εφικτή η επίλυση προβλημάτων και στην συγκεκριμένη περίπτωση ενός βιομηχανικού προβλήματος όπως η αποδοτική λειτουργία των Η/Κ. Η πολυεπίπεδη μοντελοποίηση είναι ιδιαίτερα σημαντική στον τομέα της ολοκληρωμένης μηχανικής υπολογιστικών υλικών, δεδομένου ότι επιτρέπει την πρόβλεψη των ιδιοτήτων των υλικών ή τη συμπεριφορά του συστήματος που βασίζεται στη γνώση των σχέσεων διαδικασίας-δομής-ιδιοτήτων (process-structure-property relationships). Οι αριθμητικές προσομοιώσεις επιτρέπουν την μελέτη πολύπλοκων συστημάτων και φυσικών φαινομένων τα οποία θα ήταν πολύ ακριβό ή επικίνδυνο, αν όχι αδύνατο, να μελετηθούν εκτελώντας εργαστηριακά πειράματα. Για παράδειγμα, ακραία σενάρια, όπως η ύπαρξη πολύ υψηλών θερμοκρασιών δεν

μπορούν να μελετηθούν/εξεταστούν σε ένα εργαστήριο. Ένα υπολογιστικό μοντέλο περιέχει πολλές μεταβλητές οι οποίες χαρακτηρίζουν ουσιαστικά ένα συγκεκριμένο σύστημα και εξαρτώνται ανά περίπτωση. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιούνται ρυθμίζοντας αυτές τις μεταβλητές και παρατηρώντας την επίδραση των αλλαγών στα παραγόμενα αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων παρέχουν πολύτιμη βοήθεια προκειμένου να γίνουν εκτιμήσεις για το πως θα ανταποκριθεί ένα πραγματικό σύστημα στην αλλαγή και μεταβολή των συνθηκών.

### **Δομή της Διδακτορικής Διατριβής**

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή περιλαμβάνει συνολικά επτά κεφάλαια. Τα τέσσερα πρώτα κεφάλαια αναφέρονται στη βιβλιογραφική ανασκόπηση. Το πέμπτο και έκτο κεφάλαιο αναφέρονται στην μεθοδολογία η οποία ακολουθήθηκε στην παρούσα διατριβή, στον χαρακτηρισμό των υλικών καθώς και τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν. Στο έβδομο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Πιο αναλυτικά, στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται ο τρόπος λειτουργίας των ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου καθώς και οι θερμοφυσικές ιδιότητες της σκωρίας και του σιδηρονικελίου.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι κύριες διαφορικές εξισώσεις οι οποίες περιγράφουν την λειτουργία των ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι εμπειρικές σχέσεις μέσω των οποίων είναι εφικτός ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων σκωρίας. Επίσης, αναλύονται οι σχέσεις υπολογισμού των θερμοφυσικών ιδιοτήτων μέσω της χρήσης προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, παρουσιάζεται αναλυτικά η μεθοδολογία η οποία χρησιμοποιήθηκε για τον πειραματικό προσδιορισμό ιδιοτήτων σκωρίας. Επίσης περιγράφεται ο τρόπος προσδιορισμού των θερμοφυσικών ιδιοτήτων σκωρίας μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής και η χρήση αυτών για τις προσομοιώσεις υπολογιστικής ρευστομηχανικής.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των βιομηχανικών μετρήσεων, προσομοιώσεων Reverse Monte Carlo, κλασικής μοριακής δυναμικής, κβαντικής μοριακής δυναμικής και υπολογιστικής ρευστομηχανικής.

Τέλος, στο έβδομο κεφάλαιο συνοψίζονται τα γενικά συμπεράσματα που απορρέουν από την έρευνα που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της Διδακτορικής Διατριβής και διατυπώνονται

προτάσεις για τη συνέχιση της έρευνας.





# 2

## Παραγωγή Σιδηρονικελίου (Fe/Ni) σε Ηλεκτρικές Καμίνοους

### 2.1 Ηλεκτρική Κάμινοους Εμβαπτισμένοου Τόξου

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος για την παραγωγή σιδηρονικελίου από σιδηρονικελιούχους λατερίτες περιλαμβάνει δύο κύριες διεργασίες, την αναγωγική φρύξη σε περιστροφικές καμίνοους και την αναγωγική τήξη μεταλλευμάτων λατερίτη σε ηλεκτρικές καμίνοους εμβαπτισμένοου τόξου. Αρχικά, τα μεταλλεύματα λατερίτη αναμιγνύονται με στερεά καύσιμα (λιγνίτη, κωκ, γαιάνθρακας) και εισάγονται σε περιστροφικές καμίνοους προκειμένοου να γίνει η μερική αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου (διεργασία αναγωγικής φρύξης). Το προϊόν αυτής της διεργασίας ονομάζεται προϊόν επεξεργασίας καμίνοου (ΠΕΚ) ή φρύγμα και είναι το υλικό τροφοδοσίας των ηλεκτρικών καμίνοων εμβαπτισμένοου τόξου. Η τροφοδοσία εντός των ηλεκτρικών καμίνοων εμβαπτισμένοου τόξου (H/K) γίνεται με τη βοήθεια δοχείων μεγάλης χωρητικότητας ( $\approx 12.5$  t) τα οποία μεταφέρονται με γερανογέφυρα και εκκενώνονται σε κατάλληλα σιλό που βρίσκονται στο ανώτερο επίπεδο της ηλεκτρικής καμίνοου. Από τα σιλό γίνεται, ελεγχόμενη χειρωνακτικά, η περιφερειακή τροφοδοσία του φρύγματος στην ηλεκτρική κάμινοο. Στις H/K ολοκληρώνεται η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου και παράγεται σιδηρονικέλιο (Fe–Ni) περιεκτικότητας περίπου 10 – 13 % κ.β. Ni. Το παραπροϊόν αυτής της διεργασίας είναι η σκωρία αποτελούμενη από μικτά οξείδια ( $\text{SiO}_2$ , FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO κλπ) με μέσο ειδικό βάρος ( $\rho$ ) περίπου  $3000 \text{ kg/m}^3$ . Η παραγόμενη μεταλλική φάση Fe-Ni είναι μη ανάμιξιμη με τη φάση της σκωρίας και λόγω του μεγαλύτερου ειδικού βάρους ( $\rho_{\text{Fe-Ni}} \approx 7000 \text{ kg/m}^3$ ), καταβυθίζεται (φαινόμενο άνωσης)

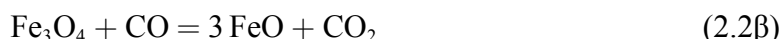
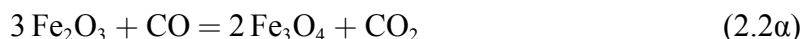
στο κατώτερο τμήμα της καμίνου [14, 140]. Η συλλογή της μεταλλικής φάσης γίνεται από την οπή απομετάλλωσης (0.6 – 0.8 m χαμηλότερα από την οπή αποσκωρίωσης) σε κάδους χωρητικότητας 50 t και υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία εμπλουτισμού Ni μέχρι 25 % και εξευγενισμού (απομάκρυνση S και P) με εμφύσηση οξυγόνου σε μεταλλάκτες τύπου O.B.M..

Οι κύριες αντιδράσεις αναγωγής οι οποίες πραγματοποιούνται εντός των H/K θεωρώντας τον C ως αναγωγικό μέσο είναι:



όπου  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ο αιματίτης,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ο μαγνητίτης,  $\text{FeO}$  ο βουσίτης, C ο άνθρακας, CO το μονοξείδιου του άνθρακα,  $\text{Fe}^0$  ο μεταλλικός σίδηρος,  $\text{Ni}^0$  το μεταλλικό νικέλιο και Fe-Ni το κράμα σιδηρονικελίου.

Ομοίως, οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του Fe και Ni με αναγωγικό μέσο το CO είναι:



Η διάμετρος των ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου στο μεταλλουργικό συγκρότημα Λάρυμνας είναι περίπου μέχρι 18 m και το ύψος είναι περίπου 6 m. Η ηλεκτρική ενέργεια εισάγεται στην ηλεκτρική κάμινο μέσω τριών αυτοψηνόμενων ηλεκτροδίων διαμέτρου μέχρι 1.5 m, τοποθετημένων σε τριγωνική διάταξη. Η έψηση της πάστας η οποία αποτελείται από μίγμα ανθρακίτη και πίσσας, προς παραγωγή των ηλεκτροδίων τύπου Söderberg πραγματοποιείται στη ζώνη των πλακών επαφής με την αύξηση της θερμοκρασίας στους περίπου 450 – 500 °C λόγω της διέλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος και μέσω της ακτινοβολίας της σκωρίας καθώς και των θερμών απαερίων [193]. Η ένταση του ρεύματος που

διαρρέει το κάθε ηλεκτρόδιο είναι στο εύρος 68 – 75 kA. Το ρεύμα άγεται μεταξύ των εμβαπτισμένων ηλεκτροδίων λόγω της διαφοράς δυναμικού μεταξύ τους [140]. Κατά τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, το στρώμα της σκωρίας παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση (φαινόμενο αντίστασης Ohm) και συνεπώς μετατρέπεται η ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα Joule [14, 30, 139, 140, 145]. Οι θερμοκρασίες οι οποίες αναπτύσσονται εντός της Η/Κ κατά τη λειτουργία των Η/Κ είναι 1400 – 1800 Κ. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών πραγματοποιείται η τήξη των οξειδίων που εμπεριέχονται στο φρύγμα και εν συνεχεία οι αναγωγικές αντιδράσεις των οξειδίων Fe και Ni προς παραγωγή μεταλλικού Fe και Ni αντίστοιχα (εξισώσεις (2.1) και (2.2)). Επειδή οι χημικές αντιδράσεις των εξισώσεων (2.1) είναι ενδόθερμες απορροφούν μεγάλο μέρος της θερμικής ενέργειας η οποία παράγεται εντός του λουτρού. Η ηλεκτρική ενέργεια η οποία απορροφάται στο στάδιο της αναγωγικής τήξης (τήξη, αντιδράσεις αναγωγής και απώλειες) ανέρχεται σε ποσοστό  $\approx 92\%$  της συνολικά αναλίσκόμενης ηλεκτρικής ενέργειας του Μεταλλουργικού Συγκροτήματος Λάρυμνας [92].

### 2.1.1 Αρχή εμβαπτισμένου τόξου

Αρχικά, τα τρία ηλεκτρόδια τύπου Söderberg εμβαπτίζονται εντός της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου και δημιουργούνται μη ορατά ηλεκτρικά τόξα. Η θέρμανση του λουτρού γίνεται μέσω της ηλεκτρικής αντίστασης της σκωρίας στο ηλεκτρικό ρεύμα. Στη πραγματικότητα είναι σαν να πρόκειται για κάμινο ηλεκτρικής αντιστάσεως. Τα ηλεκτρόδια βυθισμένα στη σκωρία καλύπτονται από λεπτό μονωτικό υμένα αερίου CO, πολύ υψηλής ηλεκτρικής αντίστασης, όπου σχηματίζονται αναρίθμητα μικρά τόξα [14]. Η ηλεκτρική διάταξη των ηλεκτροδίων ανάλογα με την απόστασή τους από το στρώμα του σιδηρονικελίου είναι διάταξη αστέρα ή διάταξη δέλτα. Και στις δύο διατάξεις, η ολική ισχύς η οποία παράγεται είναι ισοδύναμη.

Καθώς το ρεύμα της Η/Κ είναι τριφασικό, η στιγμιαία ισχύς της κάθε φάσης δίνεται από την σχέση

$$p_i(t) = v(t) \cdot i(t) \quad (2.3)$$

όπου ο δείκτης  $i$  αναφέρεται στις ηλεκτρικές φάσεις ( $I, II, III$ ),  $p(t)$  η στιγμιαία ισχύς (W),  $v(t)$  η ηλεκτρική τάση (V) και  $i(t)$  η ένταση του ρεύματος (A). Σε ένα τριφασικό εναλλασσόμενο ρεύμα σε συνδεσμολογία τύπου τριγώνου, η στιγμιαία τάση και ρεύμα δίνονται από

τις σχέσεις

$$v_i(t) = \sqrt{2} \cdot V \cdot \cos(\omega t + \phi_V) \quad (2.4\alpha)$$

$$i_i(t) = \sqrt{2} \cdot I \cdot \cos(\omega t + \phi_I) \quad (2.4\beta)$$

Συνεπώς σύμφωνα με τις εξισώσεις (2.3) και (2.4) η ολική ισχύς δίνεται από τις σχέσεις

$$p(t) = p_I(t) + p_{II}(t) + p_{III}(t) \implies \quad (2.5\alpha)$$

$$p(t) = 3 \cdot V \cdot I \cdot 2 \cdot \cos(\omega t + \phi_V) \cdot \cos(\omega t + \phi_I) \implies \quad (2.5\beta)$$

$$p(t) = \underbrace{3 \cdot V \cdot I \cdot \cos(2\omega t + \phi_V + \phi_I)}_{\text{μεταβλητός όρος (Q)}} + \underbrace{3 \cdot V \cdot I \cdot \cos(\phi_V - \phi_I)}_{\text{σταθερός όρος (P)}} \quad (2.5\gamma)$$

Ο μεταβλητός όρος (Q) της εξίσωσης (2.5γ) αναφέρεται στην στιγμιαία ισχύ. Επειδή ο χρονικός μέσος όρος του είναι μηδέν, ουσιαστικά είναι η ισχύς η οποία χάνεται, δηλαδή η άεργης ισχύς.

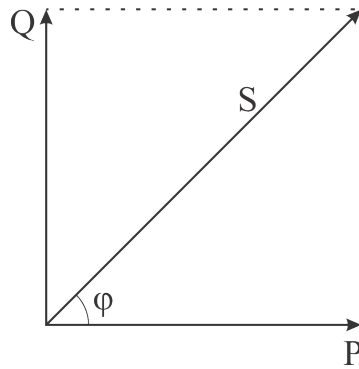
Συνεπώς ο σταθερός όρος,  $P$ , ο οποίος δείχνει την ισχύ που καταναλώνεται σε ένα σύστημα ισούται με

$$P = 3 \cdot V \cdot I \cdot \cos(\phi_V - \phi_I) \quad (2.6)$$

Η ολική ισχύς ή φαινόμενη ισχύς  $S$  δίνεται από την σχέση

$$S = Q + P = V \cdot I \quad (2.7)$$

όπου  $S$  είναι η ολική ισχύς,  $Q$  είναι η άεργης ισχύς και  $P$  είναι η ενεργή. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η απεικόνιση τους στο δισδιάστατο χώρο.



**Σχήμα 2.1:** Παρουσίαση των διανυσμάτων ισχύος.

Ο συντελεστής ισχύος της κάθε φάσης  $i$ , εκφράζεται μέσω του ποσοστού της πραγματικής απορροφώμενης ισχύος  $P$  ενός κυκλώματος (ενεργός ισχύς) ως προς την συνολική ισχύ  $S$  σύμφωνα με την σχέση:

$$pf = \frac{P}{S} = \frac{V \cdot I \cdot \cos(\phi_V - \phi_I)}{V \cdot I} = \cos(\phi_V - \phi_I) = \cos(\phi) \quad (2.8)$$

όπου  $pf$  είναι ο συντελεστής ισχύος ο οποίος ισούται με  $\cos\phi$ . Άρα  $\cos\phi = P/S$ . Η βέλτιστη απόδοση επιτυγχάνεται όταν ο συντελεστής ισχύος παίρνει τιμή κοντά στην μονάδα, δηλαδή όταν η άεργη ισχύς μηδενίζεται.

Η τάση  $V$  που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια υπολογίζεται από το νόμο του Ohm, δηλαδή,

$$V = I \cdot (R_s + R_\alpha) \quad (2.9)$$

όπου  $V$  είναι η ηλεκτρική τάση των ηλεκτροδίων (V),  $I$  είναι η ένταση ρεύματος των ηλεκτροδίων (A) και  $R_s$  και  $R_\alpha$  είναι οι ηλεκτρικές αντιστάσεις σκωρίας και μικροτόξων (Ohm) αντίστοιχα.

Η αντίσταση της σκωρίας  $R_s$ , εξαρτάται από τη χημική σύσταση της σκωρίας και κατ' επέκταση της τροφοδοσίας. Η αντίσταση  $R_\alpha$  εξαρτάται από το μέγεθος της διεπιφάνειας ηλεκτροδίων - σκωρίας. Η αύξηση του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων οδηγεί στη μείωση της αντίστασης  $R_\alpha$  καθώς και στη λειτουργία της μονάδας με χαμηλό συντελεστή ισχύος. Αύξηση ισχύος (εξίσωση (2.7)) μπορεί να επιτευχθεί μέσω της αύξησης της προσφερόμενης ηλεκτρικής τάσης στο εύρος 180 – 500 V και μέσω της αύξησης της βύθισης των ηλεκτροδίων στη σκωρία. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αντίστασης  $R_\alpha$  και  $R_s$  άρα την αύξηση της έντασης  $I$ .

Όπως προαναφέρθηκε, η συνολικής ισχύς  $S$  είναι το διανυσματικό άθροισμα της αέργου και της ενεργού ισχύος (Σχήμα 2.1). Η ενεργός ισχύς αναφέρεται στην ωμική αντίσταση  $R_\omega$  της ηλεκτρικής καμίνου

$$S = I \cdot V = I^2 \cdot (R_s + R_\alpha) = I^2 \cdot R_\omega \quad (2.10)$$

Η γωνία  $\phi$  που σχηματίζει το διάνυσμα της συνολικής ισχύος με την ενεργό ισχύ αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος για τις ηλεκτρικές καμίνους εμβαπτισμένου τόξου, δεδομένου ότι η αυξομείωση της συνδέεται άμεσα με τη βύθιση ή ανύψωση των ηλεκτροδίων στην σκωρία. Η μεταβολή αυτή συνδέεται με την μεταβολή της τιμής  $R_\omega$  για τα διάφορα βάθη εμβάπτισης. Είναι προφανές ότι ανύψωση των ηλεκτροδίων, δηλαδή λειτουργία με υψηλότερο συντελεστή ισχύος ( $\cos\phi$ ), απομακρύνει τα άκρα των ηλεκτροδίων από την επιφάνεια του μεταλλικού λουτρού και συνεπώς το υψηλότερο ποσοστό ηλεκτρικού ρεύματος διέρχεται μέσω του ανώτερου στρώματος της σκωρίας. Επομένως, η κύρια πηγή θερμικής ενέργειας μεταφέρεται υψηλότερα οδηγώντας στην ψύξη του σιδηρονικελίου (μετάλλου) και την υπέρμετρη θέρμανση της σκωρίας. Το ως άνω, αν συνδυαστεί και με υψηλή στάθμη σκωρίας, οδηγεί και στην ψύξη της τελευταίας με αποτέλεσμα τη δυσχέρεια έως αδυναμία τόσο της αποσκωρίωσης όσο και της απομετάλλωσης. Σε περίπτωση χαμηλής στάθμης της σκωρίας, η διεπιφάνεια ηλεκτροδίων σκωρίας είναι μικρή. Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της αντίστασης μικροτόξων  $R_\alpha$  με αποτέλεσμα την τοπική έκλυση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας, γεγονός που καθιστά την σκωρία υπέρθερμη, εξαιρετικά εύρευστη και διαβρωτική. Στην περίπτωση αυτή λόγω πεπερασμένης τιμής της έντασης ρεύματος που διαρρέει τα ηλεκτρόδια, για λόγους προστασίας της ηλεκτρικής καμίνου δεν προσδίδεται η απαραίτητη ονομαστική ισχύς, με αποτέλεσμα την κατακόρυφη πτώση της παραγωγικής δυναμικότητας. Αντιθέτως, όταν αυξάνεται το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων (μείωση της αντίστασης  $R_\alpha$  και  $R_s$ ), δηλαδή όταν μειώνεται ο συντελεστής ισχύος ( $\cos\phi$ ) όπως είναι προφανές, θερμαίνεται περισσότερο το μέταλλο και πιθανόν να οδηγεί στο άπλωμα του μεταλλικού λουτρού προς την περιφέρεια της ηλεκτρικής καμίνου με ταχύτερη τήξη των πλευρικών αυτοεπενδύσεων και πιθανή αδυναμία διατήρησης τοιχωμάτων κατά τη τροφοδοσία [192].

Για την καλύτερη δυνατή επίτευξη θερμικής ισορροπίας εντός του λουτρού της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου, το βέλτιστο ύψος του στρώματος της σκωρίας είναι 1.2 – 1.5 m. Για βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων στο εύρος 60 – 80 cm η πτώση ηλεκτρικού δυνα-

μικού η οποία παρατηρείται είναι 35 – 40 % της συνολικής, ενώ για μικρότερα βάθη εμπάπτισης μπορεί να φτάσει μέχρι το 80 % της συνολικής. Κοντά στα ηλεκτρόδια αναπτύσσονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που οδηγεί σε μεγάλες ταχύτητες της σκωρίας (2 m/s) στις περιοχές αυτές [192].

Η ηλεκτρική ωμική αντίσταση της σκωρίας  $R_s$ , εξαρτάται από την σύσταση της και κατ' επέκταση από την σύσταση των τροφοδοτούμενων πρώτων υλών. Τα διατιθέμενα στην βιβλιογραφία τριγωνικά διαγράμματα δεν μπορούν με ακρίβεια να καλύψουν τις σκωρίες οι οποίες δημιουργούνται κατά τη διεργασία παραγωγής σιδηρονικελίου, οι οποίες είναι κατ' ουσίαν εξαμερείς, με παρεμβολή σε σημαντικό ποσοστό οξειδίων όπως  $Mg$ ,  $Cr$ , και  $Al$ , η επίδραση των οποίων τόσο στην ηλεκτρική αντίσταση, όσο και στην ευτηκτότητα της σκωρίας είναι σημαντική.

### 2.1.2 Συνθήκες Λειτουργίας

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των ηλεκτρικών καμίνων όπως οι μέσες και οι μέγιστες τιμές θερμοκρασιών, τάσης ηλεκτρικού δυναμικού, ρεύματος και ισχύος [196].

**Πίνακας 2.1:** Χαρακτηριστικά λειτουργίας ηλεκτρικών καμίνων.

	Μέση τιμή	Μέγιστη τιμή
Θερμοκρασία Σκωρίας (K)	1573	1633
Θερμοκρασία Σιδηρονικελίου (K)	1746	1763
Ηλεκτρική τάση (V)	340	490
Ισχύς (MW)	38	44
Ρεύμα (kA)	70	75

### 2.1.3 Γεωμετρικά Χαρακτηριστικά

Για την πλήρη κατανόηση του φαινομένου παραγωγής θερμότητας και των φαινομένων μεταφοράς, είναι απαραίτητη η μελέτη της ολικής αντίστασης ενός ζεύγους ηλεκτροδίων ( $R_e$ ), συσχετίζοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της καμίνου ( $f_g$ ) με την ηλεκτρική αγωγιμότητα

τητα της σκωρίας ( $\sigma_{slag}$ ) [75, 145]

$$R_e = \frac{f_g}{\sigma} = \frac{f_g}{\sigma_s} \quad (2.11)$$

Όπως είναι εμφανές, από την εξίσωση (2.11) παραλείπεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων και του σιδηρονικελίου, λόγω της πολύ μικρής τους ηλεκτρικής αντίστασης. Συνεπώς, στην ολική αντίσταση του ζεύγους των ηλεκτροδίων, καθοριστικό ρόλο έχει η ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από την σύστασή της.

Ο γεωμετρικός συντελεστής της καμίνου  $f_g$  εξαρτάται από την διάμετρο των ηλεκτροδίων  $d_e$ , το βάθος εμβάπτισής τους στην σκωρία  $h_e$ , την μεταξύ τους απόσταση  $s_e$  και το πάχος του στρώματος της σκωρίας  $H_s$  (2.2). Συνεπώς το μέγεθος αυτό μπορεί να περιγραφεί από μια συνάρτηση  $f$ , δηλαδή

$$f_g = f(d_e, h_e, s_e, H_s) \quad (2.12)$$

Ο Kjolseth το 1973, ήταν ο πρώτος ο οποίος προσδιόρισε ότι το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων έχει σημαντική επίδραση στην αντίσταση της καμίνου, προτείνοντας την ακόλουθη σχέση για τον υπολογισμό του γεωμετρικού συντελεστή

$$f_g = \frac{1}{2\pi h_e} \left[ 1 - \frac{d_e}{(1 - d_e/4H_s)(2H_s - h_e)} \right] \quad (2.13)$$

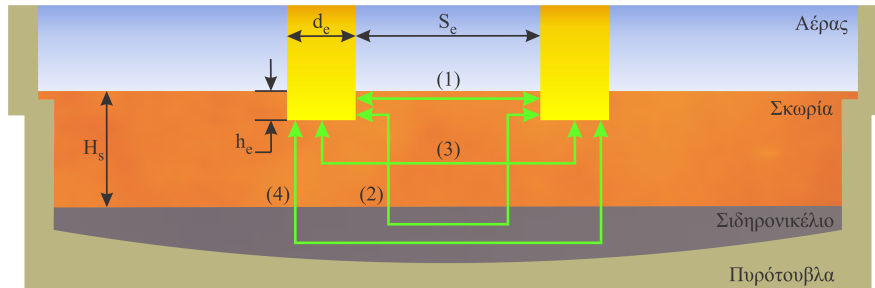
Από την εξίσωση (2.13) προκύπτει ότι ο γεωμετρικός συντελεστής είναι σχεδόν αντιστρόφως ανάλογος του βάθους διείσδυσης των ηλεκτροδίων.

Για τον προσδιορισμό της επίδρασης της γεωμετρίας του φούρνου και των ηλεκτροδίων στον γεωμετρικό συντελεστή της καμίνου είναι απαραίτητο να μελετηθεί η κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού και κατ' επέκταση της πυκνότητας ρεύματος μέσα στο λουτρό. Στο Σχήμα 2.2 δείχνονται οι τέσσερις παράλληλες διαδρομές του ρεύματος καθώς και η διάμετρος των ηλεκτροδίων ( $d_e$ ), το βάθος εμβάπτισής τους στην σκωρία ( $h_e$ ), η μεταξύ τους απόσταση ( $s_e$ ) και το πάχος του στρώματος της σκωρίας ( $H_s$ ). Το σχετικό ποσοστό της κάθε διαδρομής εξαρτάται από τη γεωμετρία της καμίνου και των ηλεκτροδίων. Οι διαδρομές αυτές είναι:

1. αγωγή μεταξύ των πλευρών των ηλεκτροδίων μέσω της σκωρίας.



2. αγωγή μεταξύ των πλευρών των ηλεκτροδίων μέσω της σκωρίας και του μετάλλου.
3. αγωγή μεταξύ της κάτω επιφάνειας των ηλεκτροδίων και της σκωρίας.
4. αγωγή μεταξύ της κάτω επιφάνειας των ηλεκτροδίων της σκωρίας και του μετάλλου.



Σχήμα 2.2: Οι τέσσερις διαδρομές του ηλεκτρικού ρεύματος.

Ανάλογα με τη θέση των ηλεκτροδίων στην ηλεκτρική κάμινο εμβαπτισμένου τόξου, υπάρχουν οι ακόλουθες συσχετίσεις στον προσδιορισμό του γεωμετρικού συντελεστή.

#### 1. Συσχέτιση λόγω του βάθους λουτρού

Από ένα συγκεκριμένο βάθος του λουτρού σκωρίας και άνω, για σταθερό μήκος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων, η επίδραση του βάθους του λουτρού στον γεωμετρικό συντελεστή είναι αμελητέα. Συνεπώς, η αύξηση της απόστασης αγωγής ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων και του στρώματος του μετάλλου, για μεγαλύτερα βάθη λουτρού σκωρίας, αντισταθμίζεται από την αύξηση της διεπιφάνειας αγωγής. Επίσης, μέσω της αύξησης του βάθους του λουτρού της σκωρίας, μεγαλύτερη ποσότητα ρεύματος κινείται δια μέσω αυτής [73, 75].

#### 2. Συσχέτιση με το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων

Η τιμή του γεωμετρικού συντελεστή μειώνεται με την αύξηση του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων λόγω της διευρυμένης ενεργής επιφάνειας αγωγής ρεύματος. Παρόλο που το βάθος της σκωρίας δεν επιδρά σημαντικά στο γεωμετρικό συντελεστή, η αντίστασή της εξαρτάται άμεσα από το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων. Η αντίσταση της σκωρίας μεταξύ της κάτω επιφάνειας των ηλεκτροδίων και της διεπιφάνειας σκωρίας - μετάλλου μειώνεται με την αύξηση του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων στη σκωρία. Οριακή κατάσταση είναι ο μηδενισμός της αντίστασης την στιγμή που το ηλεκτρόδιο έρχεται σε επαφή με το στρώμα του μετάλλου (βραχυκύκλωση). Η μεταβολή της αντίστασης η οποία εξαρτάται από την εμβάπτιση των ηλεκτροδίων, είναι θεμελιώδης αρχή για την εμπέδηση (σύνθετη αντίσταση) και τον έλεγχο της ισχύος. Τέλος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, για μικρά βάθη εμβάπτισης των ηλε-

κτροδίων παρατηρείται υπερθέρμανση στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια ενώ αυξάνονται οι ημίρρευστες περιοχές της σκωρίας με την απομάκρυνση από αυτά [15, 18, 73, 75, 98, 140].

### 3. Συσχέτιση με την απόσταση των ηλεκτροδίων

Για μικρά βάθη εμβάπτισης των ηλεκτροδίων, ο γεωμετρικός συντελεστής αυξάνεται ελαφρώς όσο αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Παρόλο αυτά, για μεγάλα βάθη εμβάπτισης, η απόσταση των ηλεκτροδίων δεν επιδρά σημαντικά στον γεωμετρικό συντελεστή. Η κάθετη αγωγή ρεύματος μέσω του μετάλλου, εξαρτάται μόνο από το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων εντός της σκωρίας και όχι από την μεταξύ τους απόσταση. Επίσης, προκειμένου η αποδοτικότητα των ηλεκτροδίων να είναι υψηλή, θα πρέπει κάθε ηλεκτρόδιο να λειτουργεί μεμονωμένα φτιάχνοντας ξεχωριστό "κρατήρα" και χωρίς οι ενεργές ζώνες των ηλεκτροδίων να επικαλύπτονται. Η βέλτιστη απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων θα πρέπει να ισούται με την τετραγωνική ρίζα της ισχύος της καμίνου [75, 86].

### 4. Συσχέτιση με τη διάμετρο των ηλεκτροδίων

Έχει προσδιοριστεί γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ανάστροφου του γεωμετρικού συντελεστή με την ενεργή επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η ενεργή επιφάνεια των ηλεκτροδίων δίνεται από την σχέση

$$A = \pi d_e \left( \frac{d_e}{4} + \frac{h_e}{1.5} \right) \quad (2.14)$$

Στην παραπάνω εξίσωση παρατηρείται ότι η αγωγή ρεύματος μέσω της περιφερειακής επιφάνειας του εμβαπτισμένου ηλεκτροδίου είναι ίση με τα 2/3 του ρεύματος που περνάει από τις κάτω επιφάνειες των ηλεκτροδίων.

### 5. Ολική συσχέτιση του γεωμετρικού συντελεστή

Ο γεωμετρικός συντελεστής μιας σύνθετης γεωμετρίας δίνεται από την σχέση

$$f_g = \frac{l_e}{A_e} \quad (2.15)$$

όπου  $l_e$  και  $A_e$  είναι το πραγματικό μήκος και εμβαδόν διατομής της διαδρομής του ηλεκτρικού ρεύματος.

Διαπιστώθηκε ότι η διάμετρος της καμίνου έχει μικρή επίδραση στο γεωμετρικό συντελεστή και συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί ότι η ενεργή επιφάνεια διατομής ( $A_{i,e}$ ) είναι προϊόν της

επιφάνειας ηλεκτροδίου - σκωρίας και των τεσσάρων γεωμετρικών χαρακτηριστικών στην κάμινο; δηλαδή η απόσταση των ηλεκτροδίων ( $s_e$ ), το πάχος του στρώματος της σκωρίας ( $H_s$ ), το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων στη σκωρία ( $h_e$ ) και η διάμετρος των ηλεκτροδίων ( $d_e$ ) [73, 75]. Συνεπώς η  $A_e$  γράφεται

$$A_e = A_{i,e} f_1(d_e, h_e, s_e, H_s) \quad (2.16)$$

Επιπροσθέτως, το ενεργό μήκος της διαδρομής του ρεύματος ( $l_e$ ) μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι συνάρτηση των ανωτέρω παραμέτρων

$$l_e = f_2(d_e, h_e, s_e, H_s) \quad (2.17)$$

Από τις εξισώσεις (2.15) - (2.17) προκύπτει ότι ο γεωμετρικός συντελεστής μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων εκφράζεται ως

$$f_g = \frac{f(d_e, h_e, s_e, H_s)}{A_{i,e}} \quad (2.18)$$

όπου  $f(d_e, h_e, s_e, H_s) = f_2(d_e, h_e, s_e, H_s) / f_1(d_e, h_e, s_e, H_s)$ .

Συσχετίζοντας τους ανωτέρω γεωμετρικούς συντελεστές με το ολικό βάθος του στρώματος της σκωρίας, το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων, την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων και της διαμέτρου αυτών, προκύπτει η σχέση [75]

$$f_g = 0.8 \frac{\left[ \ln \left( \frac{s_e}{d_e} \right) \right]^{0.42} \left[ \frac{s_e}{s_e - d_e} \right]^{0.28}}{d_e \left( \frac{d_e}{4} + \frac{h_e}{1.5} \right)} \left( \frac{H_s - h_e}{d_e} \right)^{0.06} \quad (2.19)$$

Ο σταθερός συντελεστής 0.8 έχει διαστάσεις μήκους σε m. Η απόκλιση των πειραματικών μετρήσεων με τα αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από την ανωτέρω σχέση, είναι  $\pm 10\%$ . Επίσης, οι τιμές των συντελεστών του αριθμητή κυμαίνονται μεταξύ 1.1 και 1.3. Συνεπώς η εξίσωση (2.19) μπορεί να απλοποιηθεί στην

$$f_g = \frac{3}{\pi d_e \left( \frac{d_e}{4} + \frac{h_e}{1.5} \right)} \quad (2.20)$$

Από την εξίσωση (2.20) προκύπτει ότι ο γεωμετρικός συντελεστής μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων μπορεί να θεωρηθεί ως γραμμικός αγωγός μήκους 3 m με ενεργή διεπιφάνεια την διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - σκωρίας [75]. Επομένως, η γεωμετρία της καμίνου δεν έχει σημαντική επίδραση στην συνολική αντίσταση της σκωρίας. Θεωρώντας ότι το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων είναι 0.6 m, η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων είναι 4.76 m, και το βάθος του λουτρού της σκωρίας 1.5 – 2.5 m, η τιμή του γεωμετρικού συντελεστή  $f_g$  χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 2.19 και 2.20 είναι 0.78 – 0.82 και 0.82 αντίστοιχα.

Για μια συγκεκριμένη ισχύ  $P$  η ηλεκτρική συμπεριφορά της καμίνου χαρακτηρίζεται από το ηλεκτρικό δυναμικό  $V$  και την αντίσταση της σκωρίας  $R$  και περιγράφεται από τη σχέση

$$R_s = \frac{V^2}{P} \quad (2.21)$$

Η ηλεκτρική αντίσταση της σκωρίας εξαρτάται από τη σύσταση του μεταλλεύματος και από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του συστήματος, ιδιαίτερα από το σχήμα των ηλεκτροδίων. Η διαπίστωση αυτή αποδεικνύεται και από το γεγονός ότι το φαινόμενο θέρμανσης Joule είναι εντονότερο στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια [73]. Θεωρώντας ότι ο συντελεστής ισχύος της καμίνου είναι 0.87, και η μέση τιμή ισχύος και ρεύματος είναι 38 MW και 70 kA αντίστοιχα (Πίνακας 2.1) σύμφωνα με την Εξίσωση 2.21 προκύπτει ότι η μέση αντίσταση της σκωρίας είναι 0.0067 Ω. Συνεπώς, σύμφωνα με τις εξισώσεις 2.11, 2.19 και 2.20 υπολογίζεται ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας κυμαίνεται στο εύρος 116.4 – 122.45 S/m, τιμές οι οποίες είναι σε συμφωνία με πειραματικές μετρήσεις. Το εύρος αυτών των τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας όπως θα αναλυθεί και σε μετέπειτα Ενότητες, αναφέρεται σε θερμοκρασίες στο εύρος 1773.15 – 1973.15 K.

#### 2.1.4 Ιδιότητες σιδηρονικελίου και ηλεκτροδίων

Η χημική σύσταση του σιδηρονικελίου δεν μεταβάλλεται σημαντικά στην ηλεκτρική κάμινο εμβάπτισμένου τόξου. Επίσης οι ιδιότητες του δεν μεταβάλλονται σημαντικά και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν σταθερές τιμές ιδιοτήτων για όλες τις ιδιότητες του εκτός από την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι ιδιότητες του σιδηρονικελίου καθώς και των ηλεκτροδίων Söderberg οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τις προσομοιώσεις υπολογιστικής ρευστομηχανικής [67, 136, 179].

**Πίνακας 2.2:** Ιδιότητες σιδηρονικελίου και ηλεκτροδίων

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Σιδηρονικέλιο</b>	<b>Ηλεκτρόδια</b>
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	7000	1360
Ιξώδες (kg/(m·s))	0.005	-
Θερμοχωρητικότητα (J/(kg·K))	525	1800
Θερμική αγωγιμότητα (W/(m·K))	12 - 15	8
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (S/m)	10 <sup>6</sup> – 330.83T	25000
Θερμοκρασία στερεοποίησης (K)	1570	-
Θερμοκρασία τήξης (K)	1600	-
Λανθάνουσα θερμότητα (J/kg)	290000	-



# 3

## Ρευστοδυναμική Προσομοίωση Ηλεκτρικών Καμίνων

### 3.1 Ανάδευση Λουτρού

Στην ηλεκτρική κάμινο εμβαπτισμένου τόξου, η ανάδευση του λουτρού επιτυγχάνεται μέσω τριών κυρίαρχων φαινομένων, της φυσικής συναγωγής μέσω του φαινομένου της πλευστότητας, της ηλεκτρομαγνητικής ανάδευσης λόγω των δυνάμεων Lorentz και τέλος λόγω των φυσαλίδων μονοξειδίου του άνθρακα οι οποίες δημιουργούνται στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια από την οξείδωση των ηλεκτροδίων.

#### 3.1.1 Φυσική συναγωγή

Το κύριο φαινόμενο ανάδευσης στην ηλεκτρική κάμινο είναι η φυσική συναγωγή (φαινόμενο άνωσης) [14, 19, 24, 73], η οποία θεωρείται ότι υπερισχύει της ηλεκτρομαγνητικής ανάδευσης [74]. Οι μέγιστες ταχύτητες παρατηρούνται στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια, αφενός μεν λόγω των μεγάλων διακυμάνσεων της θερμοκρασίας και αφετέρου λόγω της παραγωγής φυσαλίδων μονοξειδίου του άνθρακα από την οξείδωση των ηλεκτροδίων, οι οποίες έχουν υψηλές ταχύτητες. Κατά την δισδιάστατη μοντελοποίηση της διεργασίας επανότηξης και εξευγενισμού χαλύβων [electro-slag remelting (ESR)], το μέγιστο εύρος ταχυτήτων απουσίας φυσαλίδων μονοξειδίου του άνθρακα και ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων κυμαίνεται μεταξύ 0.02 – 0.1 m/s [19, 24, 26, 34, 65, 74, 175]. Αντίστοιχα, κατά την τρισδιάστατη μοντελοποίηση της διεργασίας παραγωγής χάλυβα [21, 117, 124, 177], πλατίνας [14],

χαλκού [182] και matte νικελίου [146], οι μέγιστες ταχύτητες προσδιορίστηκαν σε 1 m/s, 0.1 m/s, 0.1 m/s και 0.2 m/s αντίστοιχα.

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής της σκωρίας είναι πολύ σημαντικός παράγοντας, καθώς η κίνηση του λουτρού κατά κύριο λόγο οφείλεται στις βαρυτικές δυνάμεις. Κατά την μοντελοποίηση της διεργασίας επανάτηξης και εξευγενισμού χαλύβων έχει βρεθεί ότι για υψηλές τιμές του συντελεστή θερμικής διαστολής (μεγαλύτερες του  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ), η φυσική συναγωγή κυριαρχεί, ενώ για μικρότερες τιμές οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις δεν είναι πλέον αμελητέες σε σύγκριση με τις δυνάμεις της φυσικής συναγωγής [74].

Λόγω της μεγάλης τιμής ιξώδους καθώς και των μικρών ταχυτήτων των ρευστών, η ροή θεωρείται κατά κύριο λόγο στρωτή εκτός από ορισμένα σημεία όπου είναι ελαφρώς τυρβώδης [14, 73, 140, 175]. Στην περίπτωση μοντελοποίησης της τυρβώδους ροής, παρόλο που θεωρείται ότι οι τυρβώδεις διακυμάνσεις αποσβένονται από τις ελαφρές ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις [14], το μοντέλο τύρβης το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως είναι το μοντέλο  $k - \epsilon$  [24, 26, 28, 74, 137, 140, 142, 175, 177, 182, 184]. Το μοντέλο  $k - \epsilon$  περιγράφει την τύρβη μέσω της χρήσης δύο μερικών διαφορικών εξισώσεων. Η πρώτη εξίσωση ορίζει την ενέργεια στροβιλισμού και ονομάζεται τυρβώδης κινητική ενέργεια  $k$ , και η δεύτερη εξίσωση ορίζει την τυρβώδη διάχυση  $\epsilon$  η οποία καθορίζει το ποσοστό της διάχυσης της τυρβώδους κινητικής ενέργειας. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν το μοντέλο  $k - \omega$  το οποίο αντικαταστάθηκε από το  $k - \epsilon$  στο οποίο δεν χρειάζεται να γίνουν αλλαγές κοντά στα τοιχώματα της καμίνου [24]. Στο μοντέλο της τύρβης  $k - \epsilon$ , προκειμένου να προσδιοριστούν οι ιξώδεις δυνάμεις Reynolds, το υπολογιστικό μοντέλο χρησιμοποιεί την τυρβώδη έννοια του ιξώδους του Boussinesq για να υπολογίσει το τυρβώδες ιξώδες  $\mu_t$  που δίνεται από την σχέση [74]

$$\mu_t = 0.09\rho\frac{k^2}{\epsilon} \quad (3.1)$$

Ο όρος της τυρβώδους κινητικής ενέργειας ανά μονάδα μάζας  $k$ , και ο όρος  $\epsilon$  του ρυθμού διάχυσης της ενέργειας ακολουθούν τις κλασικές εξισώσεις συναγωγής-διάχυσης. Τα μοντέλα  $k - \epsilon$  αντιμετωπίζουν πολύ καλά τα τυρβώδη φαινόμενα όταν το επίπεδο της τύρβης είναι υψηλό δηλαδή όταν η τιμή του τυρβώδους ιξώδους είναι πολύ μεγαλύτερη από την τιμή του ιξώδους ( $\mu_t \gg \mu$ ). Προκειμένου να υπολογιστεί το  $k$  και το  $\epsilon$  κοντά στους τοίχους όπου ο τυρβώδης αριθμός Reynolds είναι πολύ μικρός, το μοντέλο χρησιμοποιεί συναρτήσεις τοίχου βασιζόμενες στον λογαριθμικό νόμο της ταχύτητας σε ένα τυρβώδες οριακό στρώμα



[74]. Τέλος, η τύρβη έχει αντιμετωπιστεί και μέσω μοντέλων που βασίζονται στις εξισώσεις Reynolds-averaged Navier-Stokes [117].

### 3.1.2 Φυσαλίδες μονοξειδίου του άνθρακα

Οι φυσαλίδες μονοξειδίου του άνθρακα (CO) δημιουργούνται από την αντίδραση του άνθρακα των ηλεκτροδίων με το οξυγόνο της σκωρίας καθώς επίσης και από τον υπολειπόμενο μόνιμο άνθρακα, ο οποίος εμπεριέχεται στο προϊόν τροφοδοσίας της ηλεκτρικής καμίνου. Θεωρώντας ότι η κατανάλωση των ηλεκτροδίων είναι 3 cm/h (μέγιστος επιτρεπόμενος ρυθμός καταβιβάσεων), με μέσο ειδικό βάρος  $1360 \text{ kg/m}^3$  προκύπτει ότι ο συνολικός C ο οποίος είναι διαθέσιμος για παραγωγή φυσαλίδων CO είναι 0.21 t/h. Εν αντιθέσει, ο μόνιμος άνθρακας ( $C_{fix}$ ) ο οποίος εμπεριέχεται στο προϊόν τροφοδοσίας είναι 4 t/h.

Στην υπολογιστική μηχανική δεν έχει μελετηθεί η δημιουργία των φυσαλίδων CO λόγω της χημικής αντίδρασης του άνθρακα με το οξυγόνο, αλλά έχουν μοντελοποιηθεί οι εκπεμπόμενες φυσαλίδες CO από τις πλευρές των ηλεκτροδίων μέσω του μοντέλου της διακριτής φάσης (Discrete Phase Modelling, DPM). Στους υπολογιστικούς κώδικες, ως μοναδικά δεδομένα στο μοντέλο της διακριτής φάσης εισάγονται η παροχή των φυσαλίδων (η οποία προκύπτει από βιομηχανικές μετρήσεις είτε από τη μέση κατανάλωση ηλεκτροδίων ανά MWh είτε από την κατανάλωση πάστας σε kg/day [140]) καθώς και η διάμετρος τους η οποία προκύπτει από παρατηρήσεις και εργαστηριακές δοκιμές. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στις διεργασίες παραγωγής χάλυβας και πλατίνας, η διάμετρος των φυσαλίδων θεωρείται ότι κυμαίνεται μεταξύ 0.002 – 0.05 m [103, 140, 141] και η παροχή τους  $0.115 \text{ m}^3/\text{s}$  [140].

Οι Sheng et al. (1998) και Ritchie et al. (2011) κατά την μοντελοποίηση της τήξης matte νικελίου, σύμφωνα με τις ως άνω παραμέτρους, προσδιόρισαν υπολογιστικά ότι η ταχύτητα των φυσαλίδων CO κυμαίνεται μεταξύ 0.31 – 1 m/s. Η παρουσία αυτών οδηγεί στην αύξηση της μέσης ταχύτητας του τήγματος σε 0.25 m/s. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι διπλασιάζοντας το ποσοστό όγκου κενών μέσα στην σκωρία (υψηλότερη παροχή φυσαλίδων CO) παρ' όλο που μεταβάλλει σημαντικά τις ταχύτητες κοντά στα ηλεκτρόδια, οι μεταβολές των ταχυτήτων στις απομακρυσμένες περιοχές των ηλεκτροδίων είναι σχεδόν αμελητέες. Συνεπώς, το σύστημα δεν είναι ευαίσθητο στο κλάσμα κενού [140, 146].

### 3.1.3 Ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις

Η κίνηση του ρευστού λόγω των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων (δύναμη Lorentz) οφείλεται στο μαγνητικό πεδίο, το οποίο δημιουργείται λόγω του ηλεκτρισμού. Θεωρητικά η επίδραση των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων είναι εντονότερη στις γωνίες των ηλεκτροδίων, όπου οι γραμμές του ηλεκτρικού ρεύματος αποκλίνουν και εξαρτώνται άμεσα από το λόγο πλήρωσης [19, 74, 175]. Αντιπροσωπευτικά, κατά την μοντελοποίηση της διεργασίας επανάτηξης και εξευγενισμού χαλύβων (ESR), για λόγο πλήρωσης περίπου 0.22 η μέγιστη ταχύτητα του λουτρού λόγω των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων είναι 0.01 m/s, ενώ για λόγο πλήρωσης ίσο με 0.6 η μέγιστη ταχύτητα είναι 0.08 m/s [74]. Οι Sheng et al. (1998) κατά την υπολογιστική μοντελοποίηση της διεργασίας τήξης matte νικελίου, προσδιόρισαν ότι η μέγιστη ταχύτητα λόγω της δύναμης Lorentz είναι ίση με 0.074 m/s. Η ταχύτητα αυτή αντιστοιχεί περίπου στο 1 % των ταχυτήτων οι οποίες δημιουργούνται λόγω της άνωσης και των φυσαλίδων μονοξειδίου του άνθρακα [146]. Σε αντίθετα συμπεράσματα οδηγήθηκαν οι Widlund et al. (2012) και Niloofar et al. (2013) κατά την υπολογιστική προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής χάλυβα όπου προσδιόρισαν ότι οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις δημιουργούν δεκαπλάσιες ταχύτητες σε σύγκριση με τις ταχύτητες της φυσικής συναγωγής ίσες με 0.5 – 1 m/s. Οι τόσο υψηλές ταχύτητες οδηγούν σε ομογενοποίηση των θερμοκρασιών του λουτρού, ελάττωση του φαινομένου της υπερθέρμανσης, πιο ενεργειακή λειτουργία και συνεπώς σε ομογενοποίηση των συστατικών στο λουτρό [124, 177]. Επίσης σύμφωνα με τους Kazak και Semko (2010) οι οποίοι μοντελοποίησαν την διεργασία παραγωγής χάλυβα, οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις είναι περίπου στο 30 % των βαρυτικών δυνάμεων [82]. Τέλος, οι Dilawari και Szekely (1977), κατά την μοντελοποίηση της διεργασίας ESR (electroslag remelting) υπολόγισαν ότι οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις υπερσχύουν στο λουτρό, εκτός από τις περιοχές κοντά στους τοίχους όπου υπερσχύουν οι δυνάμεις της φυσικής συναγωγής [34].

Στην πραγματικότητα, με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από ένα όριο (θερμοκρασία Curie) τα υλικά μετατρέπονται από φερρομαγνητικά σε παραμαγνητικά, συνεπώς γίνονται μη-μαγνητικά απουσία μαγνητικού πεδίου [102]. Η θερμοκρασία Curie διακρίνεται ανάλογα με τα υπό μελέτη στοιχεία, π.χ. για τον Fe είναι 1043 K, για το Ni είναι 627 K και για το CO 1388 K. Επίσης, θεωρώντας ότι η μαγνητική διαπερατότητα του σιδηρονικελίου και της σκωρίας είναι  $\mu = 1.26 \cdot 10^{-6}$  H/m, η μέση ταχύτητα τους είναι  $u = 0.05$  m/s, το χαρακτηριστικό μήκος της καμίνου είναι  $L = 18$  m, και η μέση ηλεκτρική τους αγωγιμότητα είναι

$\sigma_{feni} = 750000$  S/m και  $\sigma_{slag} = 100$  S/m, προκύπτει ότι ο μαγνητικός αριθμός Reynolds του σιδηρονικελίου και της σκωρίας είναι 0.84 και  $1.13 \cdot 10^{-4}$  αντίστοιχα. Συνεπώς, η συναγωγή του μαγνητικού πεδίου είναι αμελητέα και οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις οι οποίες δημιουργούνται στις ηλεκτρικές καμίνους είναι αμελητέες σε σύγκριση με τις δυνάμεις της άνωσης το οποίο αποδείχτηκε και μέσω των αρχικών προσομοιώσεων που περιγράφονται στην Ενότητα 6.5.1[15, 34, 74, 140, 146, 168, 170, 182].

## 3.2 Ηλεκτρομαγνητισμός

Η ισχύς των ηλεκτρικών καμίνων κυμαίνεται μεταξύ 10 έως 100 MW, με τιμές ηλεκτρικού δυναμικού από 100 V έως 1000 V. Στις ηλεκτρικές καμίνους εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) το ρεύμα το οποίο εισάγεται έχει συχνότητα 50 Hz [26, 86, 104, 116]. Λόγω της υψηλής συχνότητας του ρεύματος (50 Hz), το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο μπορεί να θεωρηθεί ψευδομόνιμο [98], συνεπώς για λόγους επιτάχυνσης των υπολογισμών οι προσομοιώσεις γίνονται είτε με σταθερής έντασης πεδίο είτε χρησιμοποιώντας μικρότερη συχνότητα από την πραγματική, ίση με 0.1 έως 2 Hz [26, 116, 117]. Η παραδοχή αυτή επαληθεύεται και μέσω του υπολογισμού των συντελεστών  $\alpha$  και του μαγνητικού αριθμού Reynolds ( $Re_m$ ) που δίδονται στη συνέχεια

$$\alpha = \omega \sigma \mu L^2 \quad (3.2a)$$

$$Re_m = LU \sigma \mu \quad (3.2b)$$

όπου  $\omega$  είναι η γωνιακή συχνότητα του ρεύματος (Hz),  $\sigma$  είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα (S/m),  $\mu$  είναι το δυναμικό ιξώδες ( $Pa \cdot s$ ),  $L$  είναι το χαρακτηριστικό μήκος (m) και  $U$  είναι το μέτρο της ταχύτητας (m/s).

Μέσω αυτών των συντελεστών ελέγχεται η επίδραση του εναλλασσόμενου όρου του ρεύματος καθώς και η κίνηση του ρευστού στη χωρική κατανομή της έντασης του μαγνητικού πεδίου  $\mathbf{H}$ . Ο συντελεστής  $\alpha$  παίρνει τιμές από 0 έως 8 [26]. Στο σύστημα παραγωγής σιδηρονικελίου, λόγω της μικρής ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας και του χαμηλού συντελεστή μαγνητικής διαπερατότητάς της, η απαλοιφή, τόσο του εναλλασσόμενου όρου (συχνότητα ρεύματος) από τον όρο πηγής όσο και του μαγνητικού πεδίου, είναι ασφαλής λόγω των πολύ μικρών τιμών των οποίων λαμβάνουν οι συντελεστές  $\alpha$  και  $Re_m$ .

Η μοντελοποίηση του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της χρήσης στα-

θερού ηλεκτρικού δυναμικού [140] ή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού δυναμικού ή μέσω της ταυτόχρονης χρήσης σταθερού και εναλλασσόμενου ηλεκτρικού δυναμικού. Στην ακόλουθη εξίσωση περιγράφεται η σχέση μέσω της οποίας υπεισέρχεται η ένταση του ηλεκτρικού δυναμικού στο μοντέλο [116]

$$\epsilon_A = V_\alpha + V_m \sin(\omega t + \phi) \quad (3.3)$$

όπου  $V_\alpha$  είναι το ηλεκτρικό δυναμικό του συνεχούς ρεύματος,  $V_m$  είναι το ηλεκτρικό δυναμικό του εναλλασσόμενου ρεύματος,  $\omega$  η γωνιακή συχνότητα ίση με  $2\pi f$  και  $\phi$  η αλλαγή φάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων.

### 3.2.1 Ηλεκτρικό Δυναμικό

Η σκωρία των ηλεκτρικών καμίνων παραγωγής σιδηρονικελίου έχει πολύ υψηλή αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα, συνεπώς είναι απαραίτητη η εφαρμογή υψηλών τιμών ηλεκτρικού δυναμικού στο εύρος 300 – 1000 V. Σχεδόν σε όλες τις μοντελοποιήσεις των ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου έχει αποδειχθεί ότι οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις είναι ασθενείς και ότι ο μαγνητικός αριθμός Reynolds ( $Re_m$ ) είναι μικρός. Το γεγονός αυτό, υποδηλώνει ότι η συναγωγή του ρευστού δεν επηρεάζεται από τη μεταφορά ρεύματος ή το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Συνεπώς οι εξισώσεις ροής μπορούν να αποσυνδεθούν από τις εξισώσεις επαγωγής ρεύματος [14, 25, 94, 145, 175]. Η εξίσωση διατήρησης του ρεύματος είναι

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = \nabla \cdot (\sigma_s \nabla V) = 0 \quad (3.4)$$

όπου  $\mathbf{j}$  είναι η πυκνότητα ρεύματος ( $A/m^2$ ),  $\sigma_s$  είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας ( $S/m$ ) και  $V$  είναι το ηλεκτρικό δυναμικό (V). Το ηλεκτρικό δυναμικό μειώνεται απότομα με την απομάκρυνση από την περιοχή των ηλεκτροδίων. Αυτό οφείλεται στην μεγάλη διαφορά ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ ηλεκτροδίων και σκωρίας. Κατά τη μετάβαση από τη σκωρία προς το στρώμα του μετάλλου δεν παρατηρείται κάτι αντίστοιχο, καθώς το μέταλλο έχει πολύ υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από τη σκωρία [15].

#### *Πτώση δυναμικού στα ηλεκτρόδια*

Βασίζόμενοι στην βιβλιογραφική τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των ηλεκτροδίων τύπου Söderberg (250000 S/m) [105], που αντιστοιχεί σε ηλεκτρική αντίσταση ίση με  $40 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ ,

και συγκρίνοντας την τιμή αυτή με την αντίστοιχη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας  $\sigma_s \approx 0.1 - 100 \text{ S/m}$  προκύπτει ότι η πτώση τάσης η οποία παρατηρείται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίων σκωρίας οφείλεται στην μεγάλη διαφορά τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ τους [18, 182]. Επίσης, σύμφωνα με τους Bezuidehnout et al. (2006) και Sheng et al. (1998) οι οποίοι μελέτησαν την διεργασία τήξης matte Ni–Cu–Fe–S και μάττε Ni αντίστοιχα σε ηλεκτρική κάμινο τόξου, προσδιόρισαν ότι λόγω της οξειδωσης του C των ηλεκτροδίων προς παραγωγή φουσαλίδων CO, δημιουργούνται μικρά ηλεκτρικά τόξα (προσπαθώντας το ρεύμα να βρει διέξοδο ανάμεσα στις φουσαλίδες) με άμεσο αποτέλεσμα την πτώση τάσης [14, 145]. Για εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού 180 V έως 230 V, η πτώση τάσης μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 100 V και 120 V [14]. Για μεγαλύτερες τιμές ηλεκτρικού δυναμικού, η πτώση τάσης μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 70 V και 190 V [145]. Πιθανώς, όμοια φαινόμενα εμφανίζονται και στην ηλεκτρική κάμινο παραγωγής σιδηρονικελίου της ΛΑΡΚΟ, όπου ο ρυθμός κατανάλωσης των ηλεκτροδίων είναι περίπου 192 kg/h και για την αναγωγική τήξη περίπου 85 t/h ΠΕΚ. Εάν θεωρηθεί ότι όλος ο άνθρακας των ηλεκτροδίων κατά κύριο λόγο μετατρέπεται σε CO, αποδίδει σημαντικά ποσά έκλυσης αερίου ίσα με 358 m<sup>3</sup>/h σε κάθε ηλεκτρόδιο.

Λόγω της αντίστασης της σκωρίας στην διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, παράγεται θερμότητα Joule. Στην ακόλουθη σχέση δίνεται η εξίσωση υπολογισμού της θερμότητας Joule

$$q = \sigma_s \mathbf{E}^2 \quad (3.5)$$

όπου  $\sigma_{slag}$  είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας (S/m) και  $\mathbf{E}$  είναι η ένταση του ηλεκτρικού δυναμικού (V/m).

Από την εξίσωση (3.5) παρατηρείται ότι η επίδραση της πτώσης τάσης παίζει καθοριστικό ρόλο. Δηλαδή, σε περίπτωση όπου δεν λαμβάνεται υπόψη η δημιουργία ηλεκτρικού τόξου (συνεπώς δεν υπάρχει πτώση τάσης), το σύστημα θερμαίνεται πολύ περισσότερο, καθώς η θερμότητα την οποία λαμβάνει είναι ανάλογη του τετραγώνου της τάσης. Στην πραγματικότητα η ένταση του ηλεκτρικού δυναμικού και το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων δεν είναι σταθερές. Για να μην υπάρξει υπερθέρμανση του συστήματος, μεταβάλλεται η ένταση του ηλεκτρικού δυναμικού και μειώνεται το βάθος καταβύθισης των ηλεκτροδίων προκειμένου να αυξηθεί η αντίσταση της σκωρίας. Με την μείωση του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων, το ρεύμα διέρχεται από μικρότερη περιοχή των ηλεκτροδίων, αυξάνοντας τοπικά την διάβρωση του [146].

### 3.2.2 Πυκνότητα Ρεύματος

Η κατανομή του ηλεκτρικού ρεύματος, συνεπώς και της πυκνότητας ρεύματος, στις ηλεκτρικές καμίνους εμβαπτισμένου τόξου έχει καθοριστική σημασία, καθώς δείχνει τον τρόπο μετασχηματισμού της ενέργειας σε θερμότητα [104]. Κατά την μοντελοποίηση των ηλεκτρομαγνητικών φαινομένων στις ηλεκτρικές καμίνους τόξου, θεωρείται ότι η πυκνότητα ρεύματος ( $A/m^2$ ) στην άνω πλευρά των ηλεκτροδίων είναι ίση με μηδέν [15, 94, 175]. Κατά την μοντελοποίηση των διεργασιών επανάτηξης και εξευγενισμού χαλύβων, παραγωγής χρωμίου και χάλυβα, η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος εμφανίζεται στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια, η τιμή της οποίας κυμαίνεται συνήθως μεταξύ  $1.8 \cdot 10^4$  και  $8 \cdot 10^6$  ( $A/m^2$ ) [98, 104, 116, 137] καθώς και στην περιοχή του μετάλλου λόγω της μικρής ηλεκτρικής αντίστασης [14]. Όσο μεγαλύτερη είναι η καταβύθιση των ηλεκτροδίων, υψηλότερο ποσό ρεύματος διέρχεται διαμέσω του μετάλλου, συνεπώς μειώνεται η πυκνότητα ρεύματος στο στρώμα της σκωρίας και αυξάνεται στο στρώμα του μετάλλου [98]. Επίσης διαπιστώθηκε ότι όσο υψηλότερη είναι η πυκνότητα ρεύματος μέσα στο λουτρό, τόσο αυξάνονται οι ταχύτητες κίνησης του τήγματος [34, 117]. Τέλος, από την μελέτη της πυκνότητας ρεύματος στην περιοχή των ηλεκτροδίων παρατηρούνται τα επιδερμικά φαινόμενα (skin effect) [104]. Το επιδερμικό φαινόμενο συνίσταται στην ανομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού ρεύματος και μέσω του υπολογισμού του εξετάζεται η ικανότητα διείσδυσης του ρεύματος εντός των υλικών. Σε υψηλές συχνότητες, το ρεύμα δεν διεισδύει ομοιόμορφα στα υλικά με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης των υλικών. Όταν η συχνότητα αποκτά πάρα πολύ μικρές τιμές (προσέγγιση συνεχούς ρεύματος), τότε το βάθος του επιδερμικού φαινομένου μειώνεται. Το επιδερμικό βάθος (skin depth) υπολογίζεται από τη σχέση [98, 104, 116]

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu \sigma f}} \quad (3.6)$$

όπου  $\delta$  το επιδερμικό βάθος (m),  $\mu$  η διαπερατότητα του κενού  $4\pi 10^{-7}$  H/m,  $\sigma$  η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων (S/m) και  $f$  η συχνότητα του ρεύματος Hz. Στην περίπτωση των ηλεκτροδίων της ΛΑΡΚΟ, προκύπτει ότι το επιδερμικό βάθος είναι 0.14 m. Αντίστοιχα, το επιδερμικό βάθος της σκωρίας είναι περίπου 7.11 m και του σιδηρονικελίου είναι 0.08 m. Οι τιμές αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η πυκνότητα ρεύματος δεν μεταβάλλεται λόγω του επιδερμικού φαινομένου στο στρώμα της σκωρίας (το ύψος της σκωρίας είναι μικρότερο από το υπολογιζόμενο επιδερμικό βάθος), ενώ αναμένεται μια συγκέντρωση ρεύματος στην

άνω περιοχή του στρώματος του σιδηρονικελίου.

### **Ηλεκτρόδια Söderberg**

Το εύρος λειτουργίας πυκνότητας ρεύματος των ηλεκτροδίων Söderberg είναι 3 A/cm<sup>2</sup> έως 7 A/cm<sup>2</sup> [86, 93]. Η ηλεκτρική τους αντίσταση στους 1723 K είναι περίπου 3.3 · 10<sup>-5</sup> Ω·m [86]. Τα προοπτημένα ηλεκτρόδια έχουν παρόμοια ηλεκτρική αντίσταση (≈ 3 · 10<sup>-5</sup> Ω·m) και το όριο της πυκνότητας ρεύματος τους είναι ≈ 6 A/cm<sup>2</sup>. Η ικανότητα μεταφοράς ρεύματος των ηλεκτροδίων Söderberg δίνεται από τη σχέση [86]

$$I_e = C_e \left( \frac{R_{dc}}{R_{ac}} \right)^{0.5} d_e^{1.5} \quad (3.7)$$

όπου  $I_e$  είναι το ολικό ρεύμα kA,  $C_e$  είναι ο συντελεστής φόρτισης του ηλεκτροδίου ο οποίος κυμαίνεται από 50 – 65 (kA/m<sup>1.5</sup>),  $R_{ac}$  είναι η αντίσταση του εναλλασσόμενου ρεύματος των ηλεκτροδίων Ω και  $R_{dc}$  είναι η αντίσταση των ηλεκτροδίων Ω σε συνεχές ρεύμα. Η μαγνητική διαπερατότητα των ηλεκτροδίων Söderberg θεωρείται ότι είναι ίση με την μονάδα. Για ηλεκτρόδια διαμέτρου 1.5 m και ηλεκτρικής αγωγιμότητας 2000 S/m, ο λόγος  $R_{ac}/R_{dc}$  είναι περίπου 1.12 [86]. Στα Σχήμα 3.1, παρουσιάζεται ένα ηλεκτρόδιο Söderberg κατά την περίοδο διακοπής της λειτουργίας της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου.



**Σχήμα 3.1:** Κατώτατο τμήμα των ηλεκτροδίων Söderberg της ΛΑΡΚΟ.

### 3.2.3 Φαινόμενο Joule

Η σχέση η οποία περιγράφει το φαινόμενο Joule είναι [34, 175]:

$$q = \frac{1}{\sigma} \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}^2 \quad (3.8)$$

όπου  $j$  η πυκνότητα ρεύματος ( $A/m^2$ ) και  $E$  η ένταση του ηλεκτρικού δυναμικού ( $V/m$ ). Από τη σχέση (3.8) προκύπτει ότι η θέρμανση λόγω του φαινομένου Joule συσχετίζεται άμεσα με την πυκνότητα ρεύματος. Κατά 90% το φαινόμενο θέρμανσης Joule δημιουργείται στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια, δηλαδή στις περιοχές όπου η ισχύς η οποία καταναλώνεται είναι μεγαλύτερη του  $0.1 W/m^3$ . Με την αύξηση του βάθους εμβάπτισης, παρ' όλο που η πυκνότητα του ρεύματος μειώνεται, συνεπώς και η θέρμανση μέσω του φαινομένου Joule, κινδυνεύει η περιοχή του μετάλλου να υπερθερμανθεί λόγω της υψηλής του ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Συνεπώς είναι απαραίτητο να ελέγχεται το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων ώστε να μην παρατηρούνται φαινόμενα υπερθέρμανσης (το οποίο οδηγεί και στην διάβρωση της πυρίμαχης επένδυσης) και να μην στερεοποιείται μεγάλο μέρος του λουτρού (στην περίπτωση των μικρών καταβυθίσεων) [12, 15, 73, 75, 98, 138].

Κατά την μοντελοποίηση των διεργασιών παραγωγής χάλυβα, πυριτίου και νικελίου, η μέγιστη τιμή θερμότητας Joule υπολογίστηκε στις γωνίες των ηλεκτροδίων και κυμαίνεται μεταξύ  $2.35 \cdot 10^5 - 3.3 \cdot 10^7 W/m^3$  [15, 28, 150, 175]. Κατά την μοντελοποίηση της διεργασίας επανάτηξης και εξευγενισμού χάλυβα (ESR) προσδιορίστηκε ότι η χρήση σταθερής τιμής ηλεκτρικής αγωγιμότητας δίνει τοπικά υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας, παρ' όλο που η μέγιστη διαφορά μεταξύ των δύο περιπτώσεων ήταν 25 K [25]. Κατά τη διεργασία τήξης matte νικελίου και παραγωγής χαλκού, οι θερμοκρασίες οι οποίες παρατηρήθηκαν στην σκωρία ανάμεσα στα ηλεκτρόδια ήταν 1483 έως 1800 K. [146, 182]. Αντιθέτως, κατά την διεργασία επανάτηξης και εξευγενισμού του χάλυβα (ESR), η μέγιστη τιμή θερμοκρασίας η οποία παρουσιάστηκε στα ηλεκτρόδια ήταν περίπου 2000K [98]. Τέλος, βρέθηκε ότι οι συνθήκες του εναλλασσόμενου ρεύματος δεν έχουν σημαντικό ρόλο στην επίδραση των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων στο στρώμα της σκωρίας [25].



### 3.2.4 Δύναμη Lorentz

Από τον νόμο του Ampère για κάθε διατομή της καμίνου ισχύει η σχέση

$$I = \int_s \mathbf{j} \cdot d\mathbf{A} = \text{constant} \quad (3.9)$$

Το μαγνητικό πεδίο το οποίο σχηματίζεται έχει την μορφή ομόκεντρων κύκλων, οι οποίοι είναι κάθετοι προς τον άξονα συμμετρίας. Η δύναμη Lorentz η οποία δημιουργείται από την πυκνότητα ρεύματος και την επαγωγή του μαγνητικού πεδίου έχει δύο μέρη: το ακτινικό και το αξονικό. Η ακτινική συνιστώσα κατευθύνεται προς τον άξονα συμμετρίας, ενώ η αξονική κατευθύνεται προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ακτινική συνιστώσα προκαλεί εγκάρσια συμπίεση του αγωγού, που ονομάζεται φαινόμενο συμπίεσης (pinch effect). Αυτή η δύναμη επηρεάζει το κάθε στοιχείο του υγρού αγωγού με τη γραμμική ή κυκλική κίνηση. Υπό την επίδραση αυτής της δύναμης το στοιχείο θα κινηθεί ως σύνολο προς τον άξονα συμμετρίας και θα περιστραφεί κατά τη διεύθυνση του άξονα συμμετρίας. Στην περίπτωση όπου μέσα στον αγωγό εμπεριέχεται ρευστό, τότε εμφανίζεται η ροή στροβίλου. Η απαραίτητη συνθήκη για να εμφανιστεί η στροβιλική ροή ( $\text{rot } \vec{v} \neq 0$ ) είναι η ηλεκτρομαγνητική δύναμη  $\mathbf{F}$  ( $\text{rot } \mathbf{F} \neq 0$ ).

Ένας τέτοιος χαρακτήρας της ροής εμφανίζεται εάν το ρεύμα είναι χωρικά ανισοκατανομημένο [82]. Ανισοκατανομές του ρεύματος εμφανίζονται κατά κύριο λόγο στην περιοχή επαφής ηλεκτροδίου, σκωρίας, αέρα όπου οι γραμμές ρεύματος αποκλίνουν, με αποτέλεσμα την δημιουργία ροής σε ακτινική κατεύθυνση [74, 137]. Επίσης οι ανισοκατανομές οφείλονται στο γεγονός ότι τα ηλεκτρόδια δεν είναι τοποθετημένα πλήρως συμμετρικά ως προς τον άξονα της καμίνου [19]. Η απόκλιση αυτών των δυνάμεων οδηγεί στην ανάπτυξη των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων στο λουτρό, οι οποίες με την σειρά τους επάγουν δινορεύματα. Δευτερογενή μαγνητικά πεδία ή δινορεύματα εισάγονται μαζί με το κύριο μαγνητικό πεδίο, ώστε να δημιουργήσουν δυνάμεις οι οποίες θα βοηθήσουν στην ανάδευση του μετάλλου [12, 116]. Η δύναμη Lorentz είναι το αποτέλεσμα αυτών των φαινομένων και δημιουργεί ροή αντίθετη αυτής της κίνησης του ρολογιού και περιγράφεται από την σχέση [74]

$$\mathbf{F} = \mu_0 \mathbf{j} \times \mathbf{H} \quad (3.10)$$

Μελετώντας το φαινόμενο της πόλωσης (δηλαδή όταν το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου

$\mathbf{E}$  διαγράφει μια συγκεκριμένη τροχιά στον χώρο), αποδείχτηκε ότι δεν επηρεάζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του συστήματος. Το μόνο που αλλάζει είναι το πρόσημο του  $\mathbf{H}$  και του  $\mathbf{j}$  χωρίς να επηρεάζει το πεδίο των δυνάμεων. Αυτές οι παραδοχές ισχύουν για ένα σύστημα όπου μελετάται μόνο η ροή και η θερμότητα. Ίσως σε μια κάμινο συνεχούς ρεύματος η πολικότητα να επηρεάζει τον ρυθμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων οι οποίες λαμβάνουν μέρος [26].

Βρέθηκε ότι η μέγιστη τιμή του επαγομένου μαγνητικού πεδίου, της πυκνότητας ρεύματος καθώς και της δύναμης Lorentz βρίσκεται κοντά στην άνοδο (εστία του ηλεκτροδίου), σε απόσταση ίση με την ακτίνα του ηλεκτροδίου. Όσο απομακρυνόμαστε από την άνοδο, τόσο μικρότερες είναι οι τιμές. Κατά την διεργασία παραγωγής χάλυβα, υπολογίστηκε ότι η δύναμη Lorentz κυμαίνεται μεταξύ 7467.2 και 21776 N/m<sup>3</sup> και η ένταση του μαγνητικού πεδίου στο εύρος  $29.8 \cdot 10^{-3} - 0.0596$  T [116, 117].

Το μαγνητικό πεδίο τείνει να είναι υψηλότερο όταν λαμβάνεται υπόψη, η αλλαγή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το μέτρο της μέγιστης έντασης μαγνητικού πεδίου ( $\mathbf{H}$ ) υπολογίστηκε σε 12 kA/m.

### 3.3 Μαθηματικό Μοντέλο

#### 3.3.1 Εξισώσεις ροής

Οι θεμελιώδεις εξισώσεις ροής περιγράφουν την διατήρηση μάζας, ορμής και ενέργειας [171]

##### *Διατήρηση μάζας*

Η διαφορική εξίσωση διατήρησης μάζας, ή αλλιώς εξίσωση συνέχειας, σε καρτεσιανές συντεταγμένες είναι

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) \quad (3.11)$$

όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα (kg/m<sup>3</sup>),  $t$  είναι ο χρόνος (s) και  $\mathbf{U}$  είναι η ταχύτητα (m/s).

##### *Διατήρηση ορμής*

Η εξίσωση διατήρησης της ορμής είναι

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{U}\mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu\nabla\mathbf{U}) + \rho\mathbf{g} + S^u \quad (3.12)$$

όπου  $p$  είναι η πίεση (Pa),  $\mu$  είναι το δυναμικό ιξώδες (Pa·s),  $\mathbf{g}$  είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας ( $\text{m/s}^2$ ) και  $S_u$  είναι ο όρος πηγής.

Στον εξωτερικό όρο πηγής  $S^u$  εισέρχονται οι τιμές οι οποίες προκύπτουν από την αλληλεπίδραση της κύριας φάσης με μια δευτερεύουσα (διασκορπισμένη) καθώς και η μαγνητική δύναμη Lorentz. Επίσης, μπορούν να υπεισέλθουν και οι όροι πηγής οι οποίοι ορίζονται από τον χρήστη (user defined source terms).

### Διατήρηση ενέργειας

Η διαφορική εξίσωση της ενέργειας είναι

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{U}H) = \nabla \cdot (k\nabla T) + S^h \quad (3.13)$$

όπου  $H$  είναι η ενθαλπία (J/kg),  $k$  είναι η θερμική αγωγιμότητα ( $\text{W} / (\text{m}\cdot\text{K})$ ) και  $S^h$  είναι ο όρος πηγής.

Ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί στη συναγωγή, ο τρίτος στη διάχυση και ο τέταρτος στους όρους πηγής οι οποίοι μπορούν να εισαχθούν.

Στην περίπτωση ύπαρξης μαγνητικών δυνάμεων, τότε ο όρος πηγής της εξίσωσης (3.13) ισοδυναμεί με:

$$S^h = \frac{1}{\sigma}(\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}) \quad (3.14)$$

Όπως θα αναλυθεί και στην συνέχεια, η εξίσωση (3.14) είναι η έκφραση της θέρμανσης μέσω του φαινομένου Joule.

### 3.3.2 Μοντελοποίηση Πολλαπλών Φάσεων

Κατά τη λειτουργία της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου προς τη παραγωγή σιδηρονικελίου, διακρίνονται τέσσερις κύριες φάσεις, ο αέρας, το προϊόν τροφοδοσίας, η σκωρία και το σιδηρονικέλιο. Λόγω της μη αναμιξιμότητας αυτών των φάσεων, για τη μοντελοποίηση τους χρησιμοποιείται η μέθοδος όγκου του ρευστού (volume of fluid, VOF). Η μέθοδος

VOF χρησιμοποιεί την προσέγγιση Euler, η οποία εστιάζει σε μια συγκεκριμένη περιοχή ροής ρευστών.

### **Μέθοδος όγκου ρευστού (VOF)**

Η μέθοδος όγκου ρευστού (VOF) χρησιμοποιείται για την μοντελοποίηση περισσότερων του ενός ρευστών, τα οποία δεν είναι μεταξύ τους αναμίξιμα. Το ποσοστό της κάθε φάσης σε κάθε στοιχειώδες όγκο (κελί) εκφράζεται μέσω του ποσοστού κλάσματος  $\alpha$ , το οποίο παίρνει τιμές από μηδέν έως ένα. Συνεπώς, οι τιμές των μεταβλητών και οι ιδιότητες του εκάστοτε κελιού εξαρτώνται από την τιμή  $\alpha$ . Ανάλογα με την τιμή της μεταβλητής  $\alpha$ , για μια συγκεκριμένη δευτερεύουσα φάση  $q$  διακρίνονται οι ακόλουθες περιπτώσεις [42].

- $\alpha = 0$ : Το κελί είναι άδειο (από το ρευστό  $q$ )
- $\alpha = 1$ : Το κελί είναι γεμάτο (από το ρευστό  $q$ )
- $0 < \alpha < 1$ : Το κελί περιέχει μια διεπιφάνεια μεταξύ του ρευστού  $q$  και άλλων ρευστών

### **Εξίσωση όγκου ρευστού**

Η παρακολούθηση της διεπιφάνειας μεταξύ των φάσεων πραγματοποιείται μέσω της επίλυσης της εξίσωσης της συνέχειας για το ποσοστό κλάσματος μιας ή περισσότερων φάσεων. Για την κύρια φάση χρησιμοποιείται ο δείκτης  $p$  και για όλες τις δευτερεύουσες φάσεις ο δείκτης  $q$ . Η εξίσωση της συνέχειας έχει τη μορφή [42]

$$\frac{1}{\rho_q} \left[ \frac{\partial(a_q \rho_q)}{\partial t} + \nabla \cdot (a_q \rho_q \mathbf{U}_q) \right] = S_{aq} + \sum_{p=1}^n (\dot{m}_{pq} - \dot{m}_{qp}) \quad (3.15)$$

όπου  $\dot{m}_{pq}$  είναι η μεταφορά μάζας ( $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ) από την δευτερεύουσα φάση  $q$  στην κύρια φάση  $p$ .

Η εξίσωση (3.15) λύνεται μόνο για τις δευτερεύουσες φάσεις. Ο υπολογισμός του ποσοστού κλάσματος της κύριας φάσης πραγματοποιείται μέσω της επίλυσης της εξίσωσης

$$\sum_{q=1}^n a_q = 1 \quad (3.16)$$

### **Ιδιότητες υλικών**

Οι τελικές ιδιότητες ενός κελιού (π.χ. πυκνότητα, ιξώδες), προσδιορίζονται μέσω του ποσοστού συμμετοχής της κάθε φάσης σε αυτό (volume averaged method). Συνεπώς, σε ένα κελί όπου υπάρχουν δυο ρευστά, ο προσδιορισμός της πυκνότητας δίνεται από την σχέση

$$\rho = a_q \rho_q + (1 - a_q) \rho_p \quad (3.17)$$

Ο υπολογισμός της ενέργειας ( $E$ ) και της θερμοκρασίας πραγματοποιείται μέσω της μεθόδου μέσου όρου μάζας (mass-averaged) σύμφωνα με την σχέση

$$E = \frac{\sum_{q=1}^n a_q \rho_q E_q}{\sum_{q=1}^n a_q \rho_q} \quad (3.18)$$

όπου  $E_q$  είναι η ενέργεια της κάθε φάσης, η οποία συνδέεται με την ειδική θερμότητα του υλικού στην συγκεκριμένη θερμοκρασία.

### 3.3.3 Ηλεκτρομαγνητικό Μοντέλο

Για την μοντελοποίηση της λειτουργίας της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου, είναι απαραίτητη η ενσωμάτωση των ηλεκτρομαγνητικών φαινομένων στα φαινόμενα ροής, μέσω του υπολογισμού της κατανομής ηλεκτρικού δυναμικού καθώς και της θερμότητας Joule. Στους υπολογιστικούς κώδικες ANSYS Fluent και COMSOL Multiphysics οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, ο υπολογισμός του ηλεκτρομαγνητικού μοντέλου πραγματοποιείται μέσω της θεωρίας της μαγνητοϋδροδυναμικής (MHD). Ο όρος μαγνητοϋδροδυναμική αναφέρεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ ενός εφαρμοζόμενου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και ενός ηλεκτρικά αγώγιμου ρευστού. Η σύζευξη μεταξύ των φαινομένων ροής και των μαγνητικών πεδίων βασίζεται σε δύο φαινόμενα. Στο φαινόμενο της επαγωγής ηλεκτρικού ρεύματος λόγω της ροής ενός αγώγιμου υλικού, καθώς και στο φαινόμενο της δύναμης Lorentz, η οποία είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του ηλεκτρικού ρεύματος με το μαγνητικό πεδίο.

#### *Μαγνητοϋδροδυναμική*

Τα ηλεκτρομαγνητικά πεδία περιγράφονται μέσω των τεσσάρων εξισώσεων Maxwell. Οι ακόλουθες τέσσερις εξισώσεις περιγράφουν τους δύο νόμους του Gauss, τον νόμο του Faraday

και τον νόμο του Ampere αντίστοιχα

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad (3.19\alpha)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.19\beta)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.19\gamma)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (3.19\delta)$$

όπου  $\mathbf{D}$  είναι η ηλεκτρική μετατόπιση ( $Q(\text{φορτίο})/m^2$ ),  $\rho_f$  είναι η πυκνότητα του ελεύθερου φορτίου,  $\mathbf{B}$  είναι η μαγνητική επαγωγή (T),  $\mathbf{E}$  είναι η ένταση του ηλεκτρικού δυναμικού (V/m),  $\mathbf{H}$  είναι η ένταση του μαγνητικού πεδίου (A/m) και  $\mathbf{j}$  είναι η πυκνότητα ρεύματος ( $A/m^2$ ).

Στην περίπτωση κατά την οποία δεν υπάρχουν ηλεκτρικά φορτία ( $\rho = 0$ ) ή επαγόμενο ρεύμα από εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τότε οι ανωτέρω εξισώσεις αποκτούν την ακόλουθη μορφή [129]:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (3.20\alpha)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.20\beta)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.20\gamma)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \sigma\mu_0\mathbf{E} \quad (3.20\delta)$$

Για ένα ρευστό με ταχύτητα  $\mathbf{U}$  μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}$ , ο νόμος του Ohm δίνεται από την εξίσωση [41]

$$\mathbf{j} = \sigma(\mathbf{E} + \mathbf{U} \times \mathbf{B}) \quad (3.21)$$

Το μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}$  της εξίσωσης (3.21) μπορεί να αναλυθεί στο εξωτερικά επιβαλλόμενο

πεδίο και στο επαγόμενο πεδίο λόγω της κίνησης του ρευστού σύμφωνα με την σχέση

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{b} \quad (3.22)$$

Για τον προσδιορισμό της επίδρασης του επαγόμενου πεδίου  $\mathbf{b}$  στη ροή, υπολογίζεται ο μαγνητικός αριθμός Reynolds, ο οποίος δίνεται από την σχέση

$$Re_m = \frac{UL}{\nu} = \mu_0 \sigma UL \quad (3.23)$$

Ο μαγνητικός αριθμός Reynolds είναι ο λόγος της συναγωγής ως προς την διάχυση λόγω της επίδρασης του μαγνητικού πεδίου  $\mathbf{B}$ . Αντικαθιστώντας τις χαρακτηριστικές τιμές της εξίσωσης (3.23) προκύπτει ότι ο μαγνητικός αριθμός Reynolds είναι περίπου  $9 \cdot 10^{-6}$  [13, 40, 150]. Συνεπώς είναι ασφαλές να παραληφθεί ο όρος του επαγόμενου πεδίου  $\mathbf{b}$  από την εξίσωση (3.22). Επομένως, η εξίσωση (3.21) απλοποιείται στην μορφή

$$\mathbf{j} = \sigma(\mathbf{E} + \mathbf{U} \times \mathbf{B}_0) \quad (3.24)$$

Οι Choudhary et al. [26] και Jardy et al. [73] απέδειξαν ότι για μεγάλες ηλεκτρικές καμίνους τόξου, η ανάδευση λόγω των δυνάμεων Lorentz είναι αμελητέα σε σύγκριση με την ανάδευση, η οποία επιτυγχάνεται λόγω φυσικής συναγωγής και λόγω των φυσαλίδων CO, οι οποίες παράγονται κατά την αεριοποίηση του στερεού άνθρακα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση όπου η δύναμη Lorentz δεν ήταν αμελητέα, θα έπαιζε καθοριστικό ρόλο στις τελικές ταχύτητες του ρευστού μέσα στο λουτρό, καθώς το διάνυσμα της είναι αντίθετο από το διάνυσμα της ταχύτητας του ρευστού λόγω των βαρυτικών δυνάμεων [29]. Θεωρώντας ότι η δύναμη Lorentz είναι αμελητέα (εξίσωση (3.10)), καθώς και ότι δεν υπάρχει εξωτερικό επαγόμενο πεδίο, η εξίσωση (3.24) γίνεται

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (3.25)$$

Όταν  $\partial \mathbf{B} / \partial t = 0$ , η σχέση σύνδεσης μεταξύ της έντασης ηλεκτρικού δυναμικού ( $\mathbf{E}$ ) με το ηλεκτρικό δυναμικό ( $V$ ) δίνεται από την σχέση

$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad (3.26)$$

Η σύζευξη του ηλεκτρικού πεδίου με το θερμικό πραγματοποιείται εισάγοντας στον όρο πηγής της εξίσωση ενεργείας ((3.13)) τον ακόλουθο όρο (θέρμανση μέσω του φαινομένου Joule)

$$q = \frac{1}{\sigma} \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} \quad (3.27)$$

Σε πολυφασικές ροές, θεωρώντας ότι το ηλεκτρικό ρεύμα στις στερεές επιφάνειες είναι αμελητέο, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μίγματος δίνεται από την σχέση

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \alpha_i \quad (3.28)$$

Η γενική μορφή της διαφορικής εξίσωσης την οποία επιλύει το λογισμικό ANSYS Fluent για το μαγνητοϋδροδυναμικό μοντέλο, δίνεται από την σχέση

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial t} + \frac{\partial (F_i \phi_k)}{\partial x_i} = \frac{\partial \left( \Gamma_k \frac{\partial \phi_k}{\partial x_i} \right)}{\partial x_i} + S_{\phi_k} \quad (3.29)$$

Προκειμένου η εξίσωση (3.29) να είναι της μορφής (3.25), θεωρούμε ότι ο χρονικά μεταβαλλόμενος όρος, ο όρος συναγωγής ( $F_i$ ) και ο όρος πηγής ( $S_{\phi_k}$ ) είναι ίσοι με μηδέν. Συνεπώς προκύπτει

$$S_{\phi_k} + \frac{\partial \left( \Gamma_k \frac{\partial \phi_k}{\partial x_i} \right)}{\partial x_i} = 0 \quad (3.30)$$

Ο συντελεστής της διάχυσης  $\Gamma$  στην περίπτωση του ηλεκτρικού δυναμικού είναι ισοδύναμος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Συνεπώς, οι μονάδες του όρου πηγής  $S_{\phi_k}$  είναι  $A/m^3$ . Τέλος η μεταβλητή  $\phi_k$  αντιστοιχεί στο ηλεκτρικό δυναμικό (V).

### 3.3.4 Τήξη - Στερεοποίηση

Κατά την μοντελοποίηση της τήξης-στερεοποίησης το λογισμικό ANSYS FLUENT δεν υπολογίζει ρητά το μέτωπο υγρού-στερεού, αλλά χρησιμοποιεί τη διατύπωση ενθαλπίας - πορώδους [23, 124, 175]. Στην διεπιφάνεια της υγρής και στερεής φάσης δημιουργείται μια ενδιάμεση ημίρρευστη κατάσταση (mushy zone). Η ημίρρευστη αυτή κατάσταση χαρακτηρίζεται από το ποσοστό υγρού κλάσματος το οποίο εμπεριέχει (δηλαδή παίρνει τιμές από



0 έως 1). Η κατάσταση αυτή αντιμετωπίζεται ως ένα ψευτοπορώδες μέσο, με συντελεστή πορώδους το ποσοστό κλάσματος της υγρής φάσης. Τέλος, κατά το φαινόμενο της στερεοποίησης, πραγματοποιείται μια πτώση πίεσης στο πεδίο της ροής. Για τον προσδιορισμό αυτής, είναι απαραίτητη η προσθήκη ενός όρου πηγής (sink term) στις εξισώσεις ροής.

### Εξίσωση Ενέργειας

Ο υπολογισμός της εξίσωσης της ενέργειας πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο μέσω του υπολογισμού της ενθαλπίας. Η ενθαλπία ενός υλικού, υπολογίζεται ως το άθροισμα της ενθαλπίας  $h$  και της λανθάνουσας θερμότητας  $\Delta H$

$$H = h + \Delta H = h_{ref} + \int_{T_{ref}}^T C_p dT \quad (3.31)$$

όπου  $h_{ref}$  είναι η ενθαλπία αναφοράς και  $T_{ref}$  είναι η θερμοκρασία αναφοράς.

Το ποσοστό κλάσματος της υγρής φάσης  $\beta$  ορίζεται ως:

- $\beta = 0$ , εάν  $T < T_{στερεοποίησης}$
- $\beta = 1$ , εάν  $T > T_{τήξης}$
- $\beta = \frac{T - T_{στερεοποίησης}}{T_{τήξης} - T_{στερεοποίησης}}$ , εάν  $T_{στερεοποίησης} < T < T_{τήξης}$

Συνεπώς, η λανθάνουσα θερμότητα μπορεί να γραφεί ως συνάρτηση της λανθάνουσας θερμότητας του υλικού  $L$ . Είναι προφανές ότι η λανθάνουσα θερμότητα για τα στερεά είναι μηδέν και για τα ρευστά είναι  $L$

$$\Delta H = \beta L \quad (3.32)$$

Τέλος, η εξίσωση ενέργειας η οποία επιλύεται είναι

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho H) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} H) = \nabla \cdot (k \nabla T) + S \quad (3.33)$$

### Εξισώσεις Ορμής

Η μέθοδος ενθαλπίας-πορώδους αντιμετωπίζει την ημίρρευστη φάση ως ένα πορώδες μέσο. Η τιμή του πορώδους σε κάθε κελί της ημίρρευστης φάσης είναι ίσο με το ποσοστό κλάσματος της ρευστής φάσης σε αυτό. Σε πλήρως στερεοποιημένες περιοχές, το πορώδες είναι

ίσο με μηδέν και οι ταχύτητες είναι μηδενικές. Συνεπώς, προκειμένου να προσδιοριστεί η μείωση της ορμής στα κελιά όπου υπάρχει μειωμένο πορώδες, είναι απαραίτητο να εισαχθεί ένας όρος πηγής στις εξισώσεις ορμής

$$S = \frac{(1 - \beta)^2}{(\beta^3 + \varepsilon)} A_{mush} (\mathbf{U} - \mathbf{U}_{solid}) \quad (3.34)$$

όπου  $\beta$  είναι το ποσοστό κλάσματος της υγρής φάσης,  $\varepsilon$  είναι ένας πολύ μικρός αριθμός (0.0001) για να αποφευχθεί η διαίρεση με το μηδέν,  $A_{mush}$  είναι η σταθερά της ημίρρευστης κατάστασης και  $\mathbf{U}_{solid}$  είναι η ταχύτητα των στερεών λόγω της απομάκρυνσής τους από το πεδίο της ροής.

Η σταθερά  $A_{mush}$  της ημίρρευστης κατάστασης χρησιμοποιείται για την βελτίωση της αριθμητικής ευστάθειας του συστήματος. Όσο μεγαλύτερη τιμή έχει, τόσο πιο απότομα μηδενίζει η ταχύτητα του υλικού, καθώς αυτό στερεοποιείται. Πολύ μεγάλες τιμές στην σταθερά αυτή οδηγούν σε αστάθεια της επίλυσης.

Τέλος, η ταχύτητα  $\mathbf{U}_{solid}$  χρησιμοποιείται κυρίως στα φαινόμενα χύτευσης, όπου το στερεοποιημένο υλικό σταδιακά απομακρύνεται από το πεδίο ροής.

### 3.3.5 Το μοντέλο διακριτής φάσης (DPM)

Για την μοντελοποίηση μιας δευτερεύουσας διακριτής φάσης χρησιμοποιείται το μοντέλο DPM, το οποίο ακολουθεί την προσέγγιση Euler-Lagrange. Η συνεχής φάση του ρευστού (υγρού ή αερίου) αντιμετωπίζεται ως ένα συνεχές μέσο και επιλύεται μέσω των εξισώσεων ορμής, ενώ η διακριτή φάση υπολογίζεται επιλύοντας τις τροχιές ενός αριθμού σωματιδίων. Οι δύο αυτές φάσεις μπορούν να ανταλλάσσουν ορμή, μάζα και ενέργεια.

Προϋπόθεση για να χρησιμοποιηθεί το μοντέλο DPM, είναι η δευτερεύουσα διακριτή φάση να είναι ικανοποιητικά αραιή, ώστε η επίδραση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων στην συνεχή φάση να είναι αμελητέα. Στην πραγματικότητα, η χρήση αυτών των παραδοχών συνεπάγεται ότι η διακριτή φάση πρέπει να έχει σχετικά μικρό κλάσμα όγκου, συνήθως μικρότερο του 10 – 12 %. Μέσω της μεθόδου DPM δύναται να γίνει η επίλυση μόνιμων και μη-μόνιμων προβλημάτων [42].

Στην περίπτωση του μόνιμου προβλήματος, η διαδικασία επίλυσης είναι η ακόλουθη:

- Επίλυση της ροής της συνεχούς φάσης.

- Δημιουργία των εγχύσεων σωματιδίων (particle injections) της διακριτής φάσης
- Επίλυση της ροής με συζευγμένο τρόπο.

Στην περίπτωση του μη-μόνιμου προβλήματος, η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

- Δημιουργία των εγχύσεων σωματιδίων της διακριτής φάσης.
- Αρχικοποίηση του πεδίου ροής.
- Έναρξη της μη-μόνιμης επίλυσης. Οι θέσεις των σωματιδίων ανανεώνονται καθώς συνεχίζεται η χρονική επίλυση. Στην περίπτωση επίλυσης μη συζευγμένου προβλήματος, η ανανέωση γίνεται στο τέλος κάθε χρονικού βήματος, ενώ στην περίπτωση της συζευγμένης επίλυσης γίνεται ανανέωση και μέσα σε κάθε χρονικό βήμα.

### **Μοντελοποίηση της κίνησης των σωματιδίων**

#### Εξίσωση κίνησης των σωματιδίων

Ο υπολογισμός της τροχιάς ενός σφαιρικού σωματιδίου σύμφωνα με το μοντέλο DPM, γίνεται ολοκληρώνοντας το ισοζύγιο δυνάμεων στο σωματίδιο, το οποίο γράφεται σε Λαγκρανζιανό πλαίσιο αναφοράς. Το ισοζύγιο δυνάμεων εξισώνει την αδράνεια του σωματιδίου με τις δυνάμεις που του ασκούνται και γράφεται ως εξής (για την x συνιστώσα σε καρτεσιανές συντεταγμένες) [42]:

$$\frac{du_p}{dt} = F_D(U - U_p) + \frac{g_x(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + F_x \quad (3.35\alpha)$$

$$F_D = \frac{18\mu}{\rho_p d_p^2} \frac{c_D Re}{24}, \quad (3.35\beta)$$

όπου  $\rho_p$  είναι η πυκνότητα των σωματιδίων ( $\text{kg/m}^3$ ),  $d_p$  είναι η διάμετρος των σωματιδίων (m),  $c_D$  είναι ο συντελεστής οπισθέλκουσας,  $F_D(U - U_p)$  είναι η δύναμη αντίστασης ανά μονάδα μάζας και  $F_x$  είναι μια επιπρόσθετη επιτάχυνση ( $\text{m/s}^2$ ). Ο αριθμός Reynolds ορίζεται ως εξής

$$Re = \frac{\rho d_p |U_p - U|}{\mu} \quad (3.36)$$

Ως επιπρόσθετη δύναμη  $F_x$  μπορεί να θεωρηθεί μια δύναμη "εικονικής μάζας" που είναι η δύναμη που απαιτείται για να επιταχυνθεί το ρευστό γύρω από το σωματίδιο. Η δύναμη αυτή ορίζεται ως

$$F_x = \frac{1}{2} \frac{\rho}{\rho_p} \frac{d}{dt} (U - U_p). \quad (3.37)$$

Τέλος, μια επιπρόσθετη δύναμη λόγω της βάρμωσης πίεσης του ρευστού μπορεί να προστεθεί στο ισοζύγιο δυνάμεων

$$F_x = \left( \frac{\rho}{\rho_p} \right) U_p \frac{\partial U}{\partial x} \quad (3.38)$$

Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων (μακροσκοπικά ή μικροσκοπικά), μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες δυνάμεις οι οποίες μοντελοποιούν ακριβέστερα την κίνηση τους.

#### Συνοριακές συνθήκες

Όταν ένα σωματίδιο προσπίπτει σε ένα σύνορο, μία από τις παρακάτω συνθήκες μπορεί να ισχύσουν:

- Ανάκλαση (reflection) μέσω ελαστικής ή ανελαστικής σύγκρουσης του σωματιδίου με το τοίχωμα.
- Διαφυγή (escape) δια μέσω του τοιχώματος (παύουν να γίνονται υπολογισμοί για το σωματίδιο από τη στιγμή που αυτό προσπίπτει πάνω στο τοίχωμα)
- Παγίδευση (trap) στον τοίχο. Μη-πητικά σωματίδια παύουν να λαμβάνονται υπόψη στους υπολογισμούς όταν προσπέσουν στο τοίχωμα, σε αντίθεση με τα πητικά τα οποία αεριοποιούνται.
- Πέρασμα μέσα από μια εσωτερική συνοριακή ζώνη (όπως π.χ. ένα θερμαντικό σώμα ή ένα πορώδες υλικό).
- Κύλιση κατά μήκος του τοίχου, εξαρτώμενη από τις ιδιότητες των σωματιδίων και την γωνία πρόσκρουσης.

#### **Μοντελοποίηση της θερμικής συμπεριφοράς των σωματιδίων**

Χρησιμοποιώντας το μοντέλο DPM, είναι δυνατόν να γίνει και μοντελοποίηση της θερμικής συμπεριφοράς των σωματιδίων. Ανάλογα με το είδος των σωματιδίων (π.χ. αδρανές σωματίδιο, σταγονίδιο ή *combusting particle*) και τις συνθήκες του προβλήματος, χρησιμοποιούνται

διαφορετικές εξισώσεις. Για παράδειγμα, στην περίπτωση αδρανούς σωματιδίου με αρχική θερμοκρασία μικρότερη της θερμοκρασίας ατμοποίησης επιλύεται η παρακάτω εξίσωση [42]

$$m_p C_p \frac{dT_p}{dt} = k A_p (T_\infty - T_p) + \epsilon_p A_p \sigma_{SB} (\theta_R^4 - T_p^4) \quad (3.39)$$

όπου  $T_\infty$  είναι η θερμοκρασία της συνεχούς φάσης ( $K$ ),  $\epsilon_p$  είναι ο συντελεστής εκπομπής των σωματιδίων,  $\sigma_{SB}$  είναι η σταθερά Stefan – Boltzmann ( $5.67 \cdot 10^{-8} W / (m^2 \cdot K^4)$ ) και  $\theta_R$  είναι η θερμοκρασία ακτινοβολίας ( $K$ ).

### Αλληλεπίδραση φάσεων – όροι πηγής

Όσο γίνεται ο υπολογισμός της τροχιάς ενός σωματιδίου, καταγράφεται η θερμότητα, η μάζα και ορμή που κερδίζεται ή χάνεται από το ρεύμα των σωματιδίων που ακολουθούν αυτή την τροχιά και αυτές οι ποσότητες μπορούν να ενσωματωθούν στους υπολογισμούς που γίνονται για τη συνεχή φάση. Η διακριτή φάση λαμβάνει πάντα υπόψη την συνεχή, και η συνεχής μπορεί να λάβει υπόψη την ορμή των σωματιδίων.

Η ανταλλαγή ορμής μεταξύ της συνεχούς και της διακριτής φάσης υπολογίζεται εξετάζοντας την μεταβολή της ορμής ενός σωματιδίου που περνάει μέσα από έναν όγκο ελέγχου. Η μεταβολή της ορμής υπολογίζεται ως εξής

$$F = \sum \left[ \frac{18\mu c_D Re}{\rho_p d_p^2 24} (U - U_p) + F_{other} \right] \dot{m}_p \Delta t \quad (3.40)$$

όπου  $\dot{m}_p$  είναι η παροχή μάζας των σωματιδίων ( $kg/s$ ),  $\Delta t$  είναι το χρονικό βήμα ( $s$ ) και  $F_{other}$  είναι οι άλλες δυνάμεις αλληλεπίδρασης των σωματιδίων ( $N$ ).

Η μεταβολή της ορμής εμφανίζεται ως μια καταβόθρα ορμής στην εξίσωση ορμής της συνεχούς φάσης.

Η μεταφορά θερμότητας μεταξύ της συνεχούς και της διακριτής φάσης υπολογίζεται εξετάζοντας την μεταβολή στην θερμική ενέργεια ενός σωματιδίου, καθώς αυτό περνάει μέσα από έναν όγκο ελέγχου. Αντίστοιχα με την εξίσωση της μεταφοράς ορμής, προστίθεται ένας επιπλέον όρος πηγής στην εξίσωση ενέργειας, για να υποδηλώσει την ανταλλαγή ορμής μεταξύ της συνεχούς και της διακριτής φάσης.

# 4

## Προσδιορισμός ιδιοτήτων σκωρίας

Ο προσδιορισμός ιδιοτήτων τήγματος σκωριών μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω πειραμάτων και μέσω της χρήσης εμπειρικών μοντέλων και προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Επειδή η πραγματοποίηση πειραμάτων σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (1473 – 2273 K) είναι ιδιαίτερα δύσκολη και επιπλέον τα αποτελέσματα των ως άνω πειραμάτων αφορούν μόνο το υπό μελέτη σύστημα, επιχειρήθηκε ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων μέσω αφενός εμπειρικών μοντέλων και αφετέρου προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής. Στο παρόν κεφάλαιο αναλύονται οι τρόποι των ως άνω προσδιορισμών.

### 4.1 Εμπειρικά Μοντέλα

Οι θερμοφυσικές ιδιότητες της σκωρίας μπορούν να προσδιοριστούν μέσω της χρήσης εμπειρικών μοντέλων. Η εύρεση των ιδιοτήτων της σκωρίας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων υπολογιστικής ρευστομηχανικής. Για παράδειγμα, προκειμένου να μπορεί να υπολογιστεί η ανάδευση του λουτρού, είναι απαραίτητο να εισαχθεί η πυκνότητα των υλικών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Τέλος, η χρήση μεταβαλλόμενης ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, οδηγεί στον ακριβή προσδιορισμό της θερμότητας Joule η οποία αναπτύσσεται στην περιοχή της σκωρίας, με άμεσο αποτέλεσμα τον πιο σωστό προσδιορισμό των θερμοκρασιών στην ηλεκτρική κάμινο εμβαπτισμένου τόξου.

Μια άλλη ιδιότητα η οποία είναι ιδιαίτερος σημαντική για την προσομοίωση της λειτουρ-

γίας της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου είναι το ιξώδες. Το ιξώδες εξαρτάται από την σύσταση της σκωρίας που κυρίως καθορίζει τον βαθμό πολυμερισμού. Ο βαθμός πολυμερισμού του τήγματος υπαγορεύεται από τη διάκριση τριών καταστάσεων των περιεχομένων στην σκωρία οξυγόνων: τα ελεύθερα οξυγόνα  $O^{2-}$ , τα οξυγόνα μη γεφύρωσης  $O^-$  (non-bridging) όπως τα οξυγόνα τα οποία ενώνονται με ένα άτομο Si, και τα οξυγόνα γεφύρωσης  $O^0$  (bridging) τα οποία αναφέρονται στα οξυγόνα που ενώνονται με δύο άτομα Si [48, 153, 188].

Δύο από τους κυριότερους παράγοντες οι οποίοι οδηγούν σε αύξηση του βαθμού πολυμερισμού είναι η αύξηση της συγκέντρωσης Si και η ελάττωση της θερμοκρασίας, ενώ η παρουσία  $Al^{3+}$  τετραεδρικής συνδιάταξης (δηλ. αριθμού συναρμογής 4) μειώνει τον βαθμό πολυμερισμού [180]. Ομοίως με την διάκριση των οξυγόνων, τα κατιόντα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: αυτά που σχηματίζουν αλυσίδες ή αλλιώς δίκτυα (network formers), αυτά που τροποποιούν αλυσίδες (network modifiers) και τα αμφοτερικά. Τα κατιόντα που σχηματίζουν αλυσίδες (π.χ.  $Si^{4+}$  και  $Ge^{4+}$ ) σταθεροποιούν το δίκτυο και συνεπώς αυξάνουν το ιξώδες [1, 35, 84]. Οι τροποποιητές των αλυσίδων ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  και  $Sr^{2+}$ ) διακόπτουν τις αλυσίδες και συνεπώς μειώνουν το ιξώδες. Τα αμφοτερικά κατιόντα (όπως  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $B^{3+}$  και  $Zn^{2+}$ ) μπορούν είτε να δημιουργήσουν αλυσίδες είτε να τις διακόψουν [1, 35, 46]. Ο βαθμός πολυμερισμού εκφράζεται ως ο λόγος του μέσου αριθμού οξυγόνων μη γεφύρωσης (NBOs) προς τον αριθμό των κατιόντων (T) τα οποία έχουν αριθμό συνδιάταξης 4 (π.χ.  $Si^{4+}$  και  $Ge^{4+}$ ) [154].

Αν και αυτές οι γενικές τάσεις των κατιόντων είναι αληθείς, τα πραγματικά φαινόμενα τα οποία βασίζονται στους δημιουργούς αλυσίδων και στους τροποποιητές δικτύων είναι πιο περίπλοκα και οδηγούν σε αποκλίσεις μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών μετρήσεων του ιξώδους. Μερικές από τις αποκλίσεις που παρατηρούνται κατά τις μετρήσεις του ιξώδους μπορεί να εξηγηθούν από τις μεταβολές της οξειδωτικής βαθμίδας και απαιτήσεις συνδιάταξης του σιδήρου. Για παράδειγμα, ο δισθενής σίδηρος θεωρείται ως τροποποιητής δικτύων ενώ ο τρισθενής θεωρείται ότι έχει αμφοτερική συμπεριφορά [35]. Παρόμοια αποτέλεσμα παρατηρούνται και στις απαιτήσεις του βαθμού συνδιάταξης του Al το οποίο τείνει να έχει τετραεδρικό βαθμό συνδιάταξης και συνήθως συμπεριφέρεται ως δημιουργός αλυσίδων (η έλλειψη θετικού φορτίου συνήθως ισορροπείται από αλκάλια ή αλκαλικές γαίες).

Το ιξώδες της σκωρίας έχει έντονη εξάρτηση από τη χημική σύσταση και τη θερμοκρασία. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η σκωρία συμπεριφέρεται ως Νευτώνιο ρευστό και το ιξώδες της



μειώνεται λογαριθμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας [35, 84, 119, 143]. Η σκωρία σε χαμηλές θερμοκρασίες συμπεριφέρεται ως μη Νευτώνιο ρευστό, όπου παρατηρείται μεγάλη αύξηση της τιμής του ιξώδους [35].

#### 4.1.1 Βαθμός πολυμερισμού

Ο βαθμός πολυμερισμού ( $Q$ ) ο οποίος συνδέει τον λόγο των μη δεσμευμένων οξυγόνων (NBO) προς τον αριθμό των τετραέδρων (T) δίνεται από την σχέση

$$\text{NBO/T} = \frac{2(X_{\text{MO}} + X_{\text{M}_2\text{O}} + 3fX_{\text{M}_2\text{O}_3} - X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - (1-f)X_{\text{M}_2\text{O}_3})}{X_{\text{SiO}_2} + 2X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2(1-f)X_{\text{M}_2\text{O}_3}} \quad (4.1)$$

όπου  $X$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα,  $f$  είναι ο λόγος των οξειδίων  $\text{M}_2\text{O}_3$  τα οποία λειτουργούν ως διακόπτες αλυσίδων (network breakers), MO είναι τα οξείδια CaO, MgO κ.α.,  $\text{M}_2\text{O}$  είναι τα οξείδια  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  κ.α. και  $\text{M}_2\text{O}_3$  είναι τα οξείδια  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Ο βαθμός πολυμερισμού δίνεται από την σχέση  $Q = 4 - \text{NBO/T}$ . Η μέγιστη τιμή είναι το 4, για ένα πλήρως πολυμερισμένο υλικό (όπως ο χαλαζίας του οποίου η δομή αποτελείται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4$ ) και η ελάχιστη τιμή είναι το 0.

#### 4.1.2 Θερμοκρασία τήξης - στερεοποίησης

Η θερμοκρασία τήξης – στερεοποίησης προσδιορίζεται πειραματικά μέσω της θερμοβαρτομετρικής μεθόδου (DTA/DSC). Η απόκλιση της θερμοκρασίας τήξης μέσω της χρήσης εμπειρικών μοντέλων είναι συνήθως  $\pm 130$  K αλλά μπορεί να φτάσει και τους  $\pm 500$  K. Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας τήξης των σκωριών γίνεται μέσω των Εξισώσεων 4.2 και 4.3 αντίστοιχα [112, 114].

$$\begin{aligned} T_{liq} = & 958 + 656.9X_{\text{SiO}_2} + 1040.7X_{\text{CaO}} + 1343.2X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 1090.5X_{\text{MgO}} + 137X_{\text{Na}_2\text{O}} \\ & - 668.0X_{\text{K}_2\text{O}} + 408.7X_{\text{Li}_2\text{O}} + 522X_{\text{FeO}} + 760.9X_{\text{MnO}} + 1022X_{\text{CrO}} \\ & + 794.0X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 2198X_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 532X_{\text{CaF}_2} + 844X_{\text{TiO}_2} - 12.6X_{\text{B}_2\text{O}_3} \\ & + 1207X_{\text{BaO}} + 1768X_{\text{SrO}} + 2234X_{\text{ZrO}_2} \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$T_{liq}(K) = 1464 + 11.4(\%SiO_2) - 11(\%CaO) + 4.2(\%Al_2O_3) + 5.7(\%MgO) - 10.1(\%Na_2O) - 15.8(\%K_2O) + 1.9(\%F) + 8.3(\%Fe_2O_3) + 11.6(\%MnO) \quad (4.3)$$

### 4.1.3 Πυκνότητα

#### *Μοντέλο Keene*

Η πυκνότητα των ρευστών σκωριών μπορεί να προσδιοριστεί τουλάχιστον μέσω έξι εμπειρικών μοντέλων [112, 114]. Επειδή η πυκνότητα των περισσότερων σκωριών δεν παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις, για αυτό ο Keene (1987) πρότεινε μια απλοποιημένη σχέση για τον προσδιορισμό της πυκνότητας. Η εξίσωση μέσω της οποίας υπολογίζεται η πυκνότητα της ρευστής σκωρίας στους 1673 K είναι

$$\rho_{T_1} = 2490 + 12 (\%FeO + \%Fe_2O_3 + \%MnO + \%NiO + \%Cr_2O_3) \quad (4.4)$$

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας σε άλλες θερμοκρασίες δίνεται από την ακόλουθη σχέση

$$\rho = \rho_{T_1} [1 - (T - 1673) \cdot \beta] \quad (4.5)$$

όπου  $\rho_{T_1}$  είναι η πυκνότητα της σκωρίας σε θερμοκρασία 1673 K και  $\beta$  είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής. Έχει υπολογιστεί, ότι ο συντελεστής θερμικής διαστολής της σκωρίας είναι περίπου  $10^{-4}$ . Θεωρείται ότι το σφάλμα προσδιορισμού της πυκνότητας σκωριών σύμφωνα με το εμπειρικό μοντέλο Keene είναι  $\pm 5\%$ .

#### *Μοντέλο Keene και Mills*

Ο Keene πρότεινε ένα δεύτερο μοντέλο για τον προσδιορισμό της πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας το οποίο έχει μικρότερο σχετικό σφάλμα ισοδύναμο με ( $\pm 2\%$ ). Η σχέση υπολογισμού της πυκνότητας στους 1773.15 K είναι

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (4.6)$$

όπου  $M$  είναι το μοριακό βάρος της σκωρίας και  $V$  είναι ο όγκος.

Ο προσδιορισμός του όγκου δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$V = X_i V_i \quad (4.7)$$

όπου  $X_i$  και  $V_i$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα και ο όγκος αντίστοιχα της κάθε ένωσης (π.χ. CaO, FeO κλπ). Στον Πίνακα 4.1, δίνονται οι θεωρητικές τιμές των όγκων των βασικών οξειδίων τα οποία απαρτίζουν την σκωρία.

**Πίνακας 4.1:** Θεωρητικές τιμές των όγκων των βασικών οξειδίων της σκωρίας

Χημική Ένωση	Όγκος (V)
CaO	20.7
FeO	15.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.4
MnO	15.6
MgO	16.1
Na <sub>2</sub> O	33.0
K <sub>2</sub> O	51.8
TiO <sub>2</sub>	24.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	65.7
SiO <sub>2</sub>	$19.55 + 6.97X_{\text{SiO}_2}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$28.3 + 32X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 31.45X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2$

Για την εύρεση της πυκνότητας σε υψηλότερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες από την θερμοκρασία αναφοράς (1773.15 K) είναι απαραίτητη η διόρθωση των τιμών του όγκου σύμφωνα με την σχέση

$$\frac{dV}{dT} = 0.01\%K^{-1}. \quad (4.8)$$

#### 4.1.4 Θερμοχωρητικότητα

Η θερμοχωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης

$$C_p = \sum_i (X_i C_{p_i}) \quad (4.9)$$

όπου  $i$  είναι δείκτης άθροισης για όλα τα στοιχεία,  $X$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα και  $C_{p_i}$  είναι η θερμοχωρητικότητα των καθαρών οξειδίων. Στο άρθρο των Mills και Keene (1987), παρέχονται οι τιμές θερμοχωρητικότητας των καθαρών οξειδίων [113].

#### 4.1.5 Ιξώδεις

Μέσω του ιξώδους μετρείται η αντίσταση η οποία δημιουργείται από την κίνηση μιας ομάδας ή μιας επιφανείας ατόμων. Συνεπώς, η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού οδηγεί με υψηλότερη αντίσταση στην ροή, άρα αυξάνεται και η τιμή του ιξώδους. Υπάρχουν πάνω από 17 εμπειρικά μοντέλα προσδιορισμού του ιξώδους [112]. Τα τέσσερα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα είναι του Riboud, Urbain, Mills (οπτικής βασικότητας) και Lida [1, 112, 114].

##### *Μοντέλο Riboud*

Στο μοντέλο Riboud, η χημική σύσταση χωρίζεται σε πέντε κατηγορίες με μέγιστο κατά βάρος εύρος εφαρμογής:  $\text{SiO}_2$  (28 – 48 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0 – 17 %),  $\text{CaF}_2$  (0 – 21 %) και  $\text{Na}_2\text{O}$  (0 – 27 %). Το γραμμομοριακό κλάσμα ( $X$ ) των ως άνω κατηγοριών υπολογίζεται σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$X_{\text{SiO}_2'} = X_{\text{SiO}_2} + X_{\text{P}_2\text{O}_5} + X_{\text{TiO}_2} + X_{\text{ZrO}_2} \quad (4.10\alpha)$$

$$X_{\text{Al}_2\text{O}_3'} = X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + X_{\text{B}_2\text{O}_3} \quad (4.10\beta)$$

$$X_{\text{CaF}_2'} = X_{\text{CaF}_2} \quad (4.10\gamma)$$

$$X_{\text{Na}_2\text{O}'} = X_{\text{Na}_2\text{O}} + X_{\text{K}_2\text{O}} + \{X_{\text{Li}_2\text{O}}\} \quad (4.10\delta)$$

$$\begin{aligned} X_{\text{CaO}'} &= X_{\text{CaO}} + X_{\text{MgO}} + X_{\text{FeO}} + X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \\ &+ X_{\text{MnO}} + X_{\text{NiO}} + X_{\text{CrO}} + X_{\text{ZnO}} + X_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \end{aligned} \quad (4.10\epsilon)$$

Η εξάρτηση της τιμής του ιξώδους από την θερμοκρασία, περιγράφεται μέσω της ακόλουθης

εξίσωσης Weymann

$$\eta(Pas) = 0.1A_w T \exp(B_w/T) \quad (4.11)$$

Ο προσδιορισμός των συντελεστών  $A_w$  και  $B_w$  της Εξίσωσης 4.11 πραγματοποιείται μέσω των σχέσεων

$$A_w = \exp(-17.51 + 1.73X_{CaO} + 5.82X_{CaF_2} + 7.02X_{Na_2O} - 33.76X_{Al_2O_3}) \quad (4.12)$$

$$B_w = 31140 - 23896X_{CaO} - 46356X_{CaF_2} - 39159X_{Na_2O} + 68833X_{Al_2O_3} \quad (4.13)$$

### Μοντέλο Urbain

Σε αντιστοιχία με το μοντέλο Riboud, το μοντέλο Urbain διαχωρίζει την σύσταση της σκωρίας σε συστατικά σχηματισμού υάλων ή δημιουργών αλυσίδων ( $X_G$ ), τροποποιητών υάλων ή αλυσίδων ( $X_M$ ) και επαμφοτερίζοντα ( $X_A$ ). Οι εξισώσεις μέσω των οποίων υπολογίζονται οι τιμές των γραμμομοριακών κλασμάτων ( $X$ ) είναι:

$$X_G = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} \quad (4.14\alpha)$$

$$X_A = X_{Al_2O_3} + X_{B_2O_3} + X_{Fe_2O_3} + X_{Cr_2O_3} \quad (4.14\beta)$$

$$X_M = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{CrO} + X_{NiO} + X_{Na_2O} + \\ + X_{K_2O} + X_{Li_2O} + 3X_{CaF_2} + 2X_{TiO_2} + 2X_{ZrO_2} \quad (4.14\gamma)$$

Κατά τον υπολογισμό των ισοδύναμων συστάσεων μέσω του μοντέλου Urbain τα κύρια οξειδια της σκωρίας ανάγονται σε  $M_xO$ . Το γεγονός αυτό οδηγεί σε αύξηση των πραγματικών ιόντων εντός του τήγματος, γι' αυτό κρίνεται απαραίτητη η κανονικοποίηση των ισοδύναμων συστάσεων ( $X_G$ ,  $X_A$  και  $X_M$ ) με τον όρο  $(1 + 0.5X_{Fe_2O_3} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2} + X_{CaF_2})$ . Ύστερα από την κανονικοποίηση προκύπτουν οι όροι  $X_G^*$ ,  $X_A^*$  και  $X_M^*$  αντίστοιχα.

Όπως και στο μοντέλο Riboud, ο υπολογισμός της τιμής του ιξώδους γίνεται μέσω της σχέσης

Weymann-Frenkel

$$\eta = AT \exp\left(\frac{1000B}{T}\right) \quad (4.15\alpha)$$

$$-\ln A = mB + n \quad (4.15\beta)$$

Οι παράμετροι  $A$  και  $B$  των ανωτέρω σχέσεων εξαρτώνται από την σύσταση της σκωρίας ενώ οι παράμετροι  $m$  και  $n$  είναι εμπειρικοί. Για την περίπτωση της σκωρίας, στην ανωτέρω σχέση οι τιμές των παραμέτρων  $m$  και  $n$  είναι 0.29 και 11.57 αντίστοιχα. Η παράμετρος  $B$  εκφράζεται μέσω ενός πολυωνύμου τρίτου βαθμού σύμφωνα με την σχέση

$$B = B_0 + B_1X_G^* + B_2(X_G^*)^2 + B_3(X_G^*)^3 \quad (4.16)$$

Οι συντελεστές  $B_i$  για  $i = 0 - 3$  προσδιορίζονται μέσω της σχέσης

$$B_i = a_i + b_i\alpha + c_i\alpha^2 \quad (4.17)$$

όπου οι τιμές των συντελεστών  $a_i$ ,  $b_i$  και  $c_i$  είναι σταθερές. Ο δείκτης  $\alpha$  υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση

$$\alpha = \frac{X_M^*}{X_M^* + X_A^*} \quad (4.18)$$

Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι σχέσεις μέσω των οποίων υπολογίζονται οι συντελεστές  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  και  $B_3$  αντίστοιχα.

$$B_0 = 13.8 + 39.9355\alpha - 44.049\alpha^2 \quad (4.19\alpha)$$

$$B_1 = 30.481 - 117.1505\alpha + 139.9978\alpha^2 \quad (4.19\beta)$$

$$B_2 = -40.9429 + 234.0486\alpha - 300.04\alpha^2 \quad (4.19\gamma)$$

$$B_3 = 60.7619 - 153.9276\alpha + 211.1616\alpha^2 \quad (4.19\delta)$$

**Μοντέλο Οπτικής βασικότητας**

Η σχέση μέσω της οποίας προσδιορίζεται η οπτική βασικότητα είναι [84]

$$\Lambda = \frac{\sum_i X_i n_i \Lambda_i}{\sum_i X_i n_i} \quad (4.20)$$

όπου  $X_i$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα,  $n_i$  είναι ο αριθμός των οξυγόνων που βρίσκονται μέσα στο μόριο,  $\Lambda_i$  είναι η οπτική βασικότητα των βασικών συστατικών και  $i$  δείκτης άθροισης. Στον ακόλουθο Πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές αυτών.

**Πίνακας 4.2:** Τιμές οπτικής βασικότητας των βασικών οξειδίων της σκωρίας

Συστατικό	$\Lambda_i$	Συστατικό	$\Lambda_i$
K <sub>2</sub> O	1.40	SiO <sub>2</sub>	0.48
Na <sub>2</sub> O	1.15	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42
BaO	1.15	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.40
SrO	1.10	FeO	1.00
Li <sub>2</sub> O	1.00	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75
CaO	1.00	MnO	1.00
MgO	0.78	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	CrO	1.00
TiO <sub>2</sub>	0.61	CaF <sub>2</sub>	1.20

Η τιμή του συντελεστή οπτικής βασικότητας ορισμένες φορές υπόκειται σε διόρθωση ( $\Lambda^{corr}$ ). Κατά την διόρθωση, στο ποσοστό του μοριακού κλάσματος  $X_i$  της αλουμίνας Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προστίθεται και το ποσοστό κλάσματος του στοιχείου που έχει τον πιο υψηλό δείκτη βασικότητας (π.χ. K<sub>2</sub>O). Μετά την διόρθωση, μέσω των εμπειρικών μοντέλων των Mills και Sridhar καθώς και των Ray και Pal υπολογίζεται η τιμή του ιξώδους.

#### Mills και Sridhar

Σύμφωνα με το μοντέλο των Mills και Sridhar το ιξώδες υπολογίζεται σύμφωνα με τις σχέ-

σεις

$$\ln \left( \frac{B}{1000} \right) = -1.77 + \frac{2.88}{\Lambda^{corr}} \quad (4.21\alpha)$$

$$\ln A = -232.69(\Lambda)^2 + 357.32\Lambda^{corr} - 144.17 \quad (4.21\beta)$$

$$\eta(Pas) = A \exp \left( \frac{B}{T} \right) \quad (4.21\gamma)$$



Ray και Pal

Ομοίως, ο υπολογισμός του ιξώδους σύμφωνα με το μοντέλο των Ray και Pal είναι

$$\eta(Pas) = AT \exp\left(\frac{1000B}{T}\right) \quad (4.22\alpha)$$

$$-\ln A = 0.2056B + 12.492 \quad (4.22\beta)$$

$$B = 297.14\Lambda^2 - 466.69\Lambda + 196.22 \quad (4.22\gamma)$$

**Μοντέλο Lida**

Ο υπολογισμός του ιξώδους μέσω του μαθηματικού μοντέλου Lida, βασίζεται στην εξίσωση Arrhenius, όπου η δομή της σκωρίας λαμβάνεται υπόψη μέσω του υπολογισμού του δείκτη βασικότητας  $B_i$ .

$$\eta(Pa \cdot s) = A \cdot \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{B_i}\right) \quad (4.23)$$

όπου  $A$  είναι ο προ-εκθετικός όρος,  $E$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης,  $\eta_0$  είναι η τιμή του υποθετικού ιξώδους για κάθε συστατικό  $i$  της σκωρίας.

Οι παράμετροι  $A$ ,  $E$  και  $\eta_0$  δίνονται σε συνάρτηση με την θερμοκρασία από τις σχέσεις:

$$A = 1.029 - 2.0478 \cdot 10^{-3}T + 1.050 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (4.24\alpha)$$

$$E = 28.46 - 2.884 \cdot 10^{-2}T + 4.000 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (4.24\beta)$$

$$\eta_0 = \sum \eta_{0_i} X_i \quad (4.24\gamma)$$

Ο υπολογισμός των τιμών  $\eta_{0_i}$  γίνεται μέσω της σχέσης:

$$\eta_{0_i} = 1.8 \cdot 10^{-7} \frac{[M_i(T_m)_i]^{1/2} \exp(H_i/RT)}{(V_m)_i^{2/3} \exp[H_i/R(T_m)_i]} \quad (4.25)$$

όπου ο δείκτης  $i$  αναφέρεται στο πλήθος των συστατικών,  $M$  το μοριακό βάρος,  $(V_m)$  ο μοριακός όγκος,  $T_m$  η θερμοκρασία τήξης,  $R$  η σταθερά των αερίων,  $X$  το γραμμομοριακό κλάσμα και  $H$  η ενθαλπία τήξης. Ο υπολογισμός της ενθαλπίας τήξης γίνεται μέσω της σχέ-

σης:

$$H_i = 5.1 \cdot T_{m_i}^{1.2} \quad (4.26)$$

Η χημική σύσταση της σκωρίας χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες:

- (α) όξινα οξείδια ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) τα οποία συμβολίζονται με τον δείκτη  $A$ ,
- (β) βασικά οξείδια ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{CaF}_2$  κ.α.) τα οποία συμβολίζονται με τον δείκτη  $B$  και
- (γ) αμφοτερικά οξείδια ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Στο μαθηματικό μοντέλο Lida, ο δείκτης βασικότητας  $B_i$  υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση:

$$B_i = \frac{\sum(\alpha_i W_i)_B}{\sum(\alpha_i W_i)_A} \quad (4.27)$$

όπου  $\alpha_i$  είναι ο ειδικός συντελεστής,  $W_i$  είναι η εκατοστιαία αναλογία μάζας του κάθε συστατικού  $i$  και οι δείκτες  $A$  και  $B$  αντιπροσωπεύουν το όξινα και βασικά οξείδια αντίστοιχα.

Το μοντέλο Lida, προκειμένου να λάβει υπόψη και την επίδραση των αμφοτερικών οξειδίων στο ιζώδες, επαναπροσδιόρισε την εξίσωση 4.27 σε

$$B_i^* = \frac{\sum(a_i W_i)_B + \alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^* W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \alpha_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^* W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{\sum(a_i W_i)_A + \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}^* W_{\text{Al}_2\text{O}_3}^*} \quad (4.28)$$

όπου  $\alpha^*$  είναι ο τροποποιημένος ειδικός συντελεστής στον οποίο τις περισσότερες φορές θεωρείται ότι ισούται με  $\alpha$ . Είναι εμφανές, τα οξείδια  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  λειτουργούν ως βασικά οξείδια για αυτό βρίσκονται στον αριθμητή.

Οι τιμές των σταθερών του ειδικού συντελεστή  $\alpha_i$ , της θερμοκρασίας τήξης, πυκνότητας, μοριακού βάρους, μοριακού όγκου, θεωρητικού ιζώδους της κάθε φάσης δίνονται αναλυτικά στο άρθρο του Kekkonen et. al. (2012) [84]. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την περίπτωση στην οποία δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα είναι δύσκολη η εφαρμογή του μοντέλου Lida.

**Μοντέλο Mills, Lang και Li**

Σύμφωνα με το εμπειρικό μοντέλο των Mills, Lang και Li το ιξώδες περιγράφεται μέσω μιας σχέσης Arrhenius

$$\eta(dPas) = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (4.29)$$

Οι τιμές των σταθερών  $A$  και  $B$  προσδιορίστηκαν μέσω της μελέτης διφασικών και τριφασικών συστημάτων. Οι σχέσεις μέσω των οποίων υπολογίζονται είναι:

$$\begin{aligned} A = & -6.0 - 1.15Q_{slag} + 8.085X_{Na_2O+K_2O} - 9.67X_{Na_2O+K_2O}^2 + \\ & + 15.1X_{Li_2O} - 17.97X_{Li_2O}^2 + 1.14X_{FeO} - 20.0X_{Cr_2O_3} - \\ & - 44.2X_{CaF_2} + 220X_{CaF_2}^2 \end{aligned} \quad (4.30\alpha)$$

$$\begin{aligned} B = & -10000 - 4500Q_{slag} - 21000X_{Na_2O+K_2O} + 18050X_{Na_2O+K_2O}^2 - \\ & - 35666X_{Li_2O} + 36000X_{Li_2O}^2 - 6500X_{FeO} - 17500X_{CaF_2} \end{aligned} \quad (4.30\beta)$$

όπου  $Q_{slag}$  ο βαθμός πολυμερισμού της σκωρίας και  $X$  το μοριακό κλάσμα.

#### 4.1.6 Θερμική αγωγιμότητα

Η θερμική αγωγιμότητα των ρευστών πυριτικών σκωριών, αυξάνεται γραμμικά καθώς μειώνεται ο λόγος (NBO/T), δηλαδή όταν αυξάνεται ο βαθμός πολυμερισμού (βλ. Ενότητα 4.1.1). Στις σκωρίες συνυπάρχουν ομοιοπολικοί δεσμοί (στις αλυσίδες) και ιοντικοί δεσμοί. Καθώς η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού, είναι εμφανές ότι η θερμική συναγωγή είναι υψηλότερη κατά μήκος των ομοιοπολικών αλυσίδων (covalent chain) σε σύγκριση με τους κατιονικούς δεσμούς. Η θερμική αγωγιμότητα της σκωρίας, προσδιορίζεται μέσω της συσχέτισης με το ιξώδες, με τον πολυμερισμό της σκωρίας και τον συνδυασμό αυτών των δύο [114].

##### Συσχέτιση με το ιξώδες

Η σχέση η οποία συνδέει τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας της σκωρίας σε συνάρτηση με το ιξώδες είναι

$$\ln k = -2.178 + 0.282 \ln \eta \quad (4.31)$$

όπου  $k$  η θερμική αγωγιμότητα (W/(m·K)) και  $\eta$  το ιξώδες (dPas).

#### **Συσχέτιση με τον βαθμό πολυμερισμού**

Στην περίπτωση κατά την οποία ο συντελεστής πολυμερισμού  $Q$  κυμαίνεται μεταξύ 2 – 3.2 τότε η θερμική αγωγιμότητα μπορεί να προσδιοριστεί από την σχέση

$$\ln k = -1.914 + 0.00037 \exp(Q/0.042) \quad (4.32)$$

#### **Συσχέτιση με το ιξώδες και τον βαθμό πολυμερισμού**

Κατά την συσχέτιση της θερμικής αγωγιμότητας με το ιξώδες ( $\eta$ ) και τον βαθμό πολυμερισμού ( $Q$ ) (μόνο για τις περιπτώσεις όπου ο βαθμός πολυμερισμού κυμαίνεται μεταξύ 2–3.2), αρχικά προσδιορίζεται το ιξώδες της σκωρίας από την σχέση

$$\eta = 0.165 \exp(Q/0.817) \quad (4.33)$$

Εν συνεχεία, η θερμική αγωγιμότητα υπολογίζεται από την σχέση

$$\ln k = -1.8755 - 0.0893(\ln \eta) + 0.0352(\ln \eta)^2 \quad (4.34)$$

όπου ( $k$ ) η θερμική αγωγιμότητα (W/(m·K)) και  $\eta$  το ιξώδες (dPas).

### **4.1.7 Ηλεκτρική αγωγιμότητα**

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα περιλαμβάνει την κίνηση των κατιόντων υπό την επίδραση ενός εφαρμοζόμενου πεδίου. Η κίνηση των κατιόντων επηρεάζεται από τις πολυμερικές αλυσίδες πυριτίου (SiO<sub>4</sub>) καθώς και από την συγκέντρωση, το φορτίο και το μέγεθος των κατιόντων. Επειδή με την αύξηση της θερμοκρασίας καταστρέφονται οι πυριτικές αλυσίδες, αυξάνεται η κίνηση των κατιόντων, συνεπώς παρουσιάζεται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, είναι απαραίτητη η συσχέτιση της με το ιξώδες. Συνεπώς, αρχικά υπολογίζεται η τιμή του ιξώδους μέσω των εμπειρικών σχέσεων Riboud, Lida και Urbain και εν συνεχεία υπολογίζεται η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέσω των ακόλουθων δύο μοντέλων [186, 187]. Βασικό μειονέκτημα των μεθόδων αυτών,

είναι ότι δεν έχουν εφαρμοστεί σε σιδηρο-αλουμινοπυριτικές σκωρίες. Επίσης, λόγω της συσχέτισης τους με τα εμπειρικά μοντέλα ιξώδους, αυξάνεται το σφάλμα των υπολογισμών.

### **Μοντέλο Zhang και Chou**

Σύμφωνα με τους Zhang και Chou (2010), η ηλεκτρική αγωγιμότητα των σκωριών οι οποίες αποτελούνται από CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και SiO<sub>2</sub> δίνεται από την σχέση

$$\ln \sigma = \frac{-0.08 - \ln \eta}{1.18} \quad (4.35)$$

όπου  $\sigma$  η ηλεκτρική αγωγιμότητα (S/cm) και  $\eta$  το ιξώδες (Poise).

### **Μέθοδος Zhang et al.**

Οι Zhang et al. (2011), εξέλιξαν το προηγούμενο τους μοντέλο προσδιορισμού της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαχωρίζοντας τις σκωρίες ανάλογα με το είδος των οξειδίων σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία είναι M<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> (π.χ. M<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>O κ.α.) και η δεύτερη κατηγορία είναι MO–SiO<sub>2</sub> (π.χ. CaO, MgO). Για αυτές τις κατηγορίες η ηλεκτρική αγωγιμότητα δίνεται αντίστοιχα από τις σχέσεις [187]

$$\text{M}_2\text{O} - \text{SiO}_2 : \ln \sigma = \frac{0.02 - \ln \eta}{2.87} \quad (4.36\alpha)$$

$$\text{MO} - \text{SiO}_2 : \ln \sigma = \frac{0.15 - \ln \eta}{1.1} \quad (4.36\beta)$$

όπου  $\sigma$  η ηλεκτρική αγωγιμότητα (S/cm) και  $\eta$  το ιξώδες (Poise) [187].

## **4.2 Ιδιότητες μέσω μοριακής δυναμικής (MD)**

Επειδή τα εμπειρικά μοντέλα είναι αφενός εφαρμόσιμα σε συγκεκριμένο εύρος τιμών συστάσεων των σκωριών και αφετέρου μπορεί να αποκλίνουν σημαντικά με την μεταβολή της σύστασης ή των θερμοκρασιών των σκωριών εξετάστηκε στα πλαίσια της διατριβής αυτής η δυνατότητα προσδιορισμού των ιδιοτήτων των σκωριών μέσω προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής.

Η υλοποίηση αυτών των προσομοιώσεων στηρίζεται στον προσδιορισμό του δυναμικού αλληλεπίδρασης ή αλλιώς της δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης των ατόμων. Το δυναμικό

αλληλεπίδρασης αποτελείται από συναρτήσεις και παραμέτρους και περιγράφει τη δυναμική ενέργεια των ατόμων στο χώρο. Οι προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής στοχεύουν στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των υλικών προσδιορίζοντας την θέση των ατόμων για τις οποίες προκύπτει η ελάχιστη ενέργεια. Η μεθοδολογία μέσω της οποίας μπορούν να προσδιοριστούν οι παράμετροι του δυναμικού αλληλεπίδρασης παρουσιάζεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5.

### 4.2.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα  $\rho$  προσδιορίζεται μέσω προσομοιώσεων σε σταθερή πίεση (ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο NPT) και προκύπτει διαιρώντας την μάζα του συστήματος  $m$  με τον μέσο όγκο  $\langle V \rangle$  από όλα τα χρονικά βήματα της προσομοίωσης [22]

$$\rho = \frac{m}{\langle V \rangle} \quad (4.37)$$

Από την πρώτη παράγωγο της πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, είναι εφικτός ο προσδιορισμός των θερμοκρασιών μετάπτωσης όπως η θερμοκρασία τήξης .

### 4.2.2 Ιξώδες

Το δυναμικό ιξώδες (shear viscosity) μπορεί να υπολογιστεί μέσω τριών μεθόδων. Κατά την πρώτη μέθοδο, προσδιορίζεται μέσω των διακυμάνσεων των μη διαγώνιων τιμών του τανυστή της πίεσης σύμφωνα με την σχέση Green-Kubo. Η σχέση Green-Kubo αργότερα αναδιατυπώθηκε από τον Einstein σε [81]

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{V}{2k_B T} \frac{d}{dt} \left\langle \left( \int_{t_0}^{t_0+t} P_{xz}(t') dt' \right)^2 \right\rangle_{t_0} \quad (4.38)$$

όπου  $V$  ο όγκος του κελιού προσομοίωσης,  $k_B$  η σταθερά Boltzman,  $T$  η θερμοκρασία και  $P$  η πίεση.

Ο δεύτερος τρόπος προσδιορισμού του ιξώδους είναι μέσω της σχέσης Stokes-Einstein , κατά την οποία συσχετίζεται ο συντελεστής αυτοδιάχυσης (self-diffusion coefficient) με το ιξώδες

σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση [1, 81, 87]

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi D r_p} \quad (4.39)$$

όπου  $r_p$  είναι η ακτίνα των σωματιδίων,  $D$  είναι ο συντελεστής αυτο-διάχυσης,  $k_B$  είναι η σταθερά Boltzman και  $T$  είναι η θερμοκρασία.

Τέλος, το ιξώδες μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της μεθόδου transverse-current correlation functions (TCAF)[126]. Δυστυχώς μέσω αυτής της μεθόδου το δυναμικό ιξώδες το οποίο λαμβάνεται εξαρτάται από τον κυματαριθμό  $k = \|\mathbf{k}\|$ . Για να προσδιοριστεί το μακροσκοπικό ιξώδες, θα πρέπει να προεκταθούν οι τιμές για  $k = 0$ . Σύμφωνα με τον Palmer, το ιξώδες είναι συμμετρική συνάρτηση του  $k$  επειδή είναι μονοδιάστατο. Συνεπώς μπορεί να προσεγγιστεί μέσω της ακόλουθης σχέσης [66]

$$\eta(k) = \eta(0)(1 - \alpha k^2) + o(k^4) \quad (4.40)$$

### 4.2.3 Διάχυση

Ο συντελεστής διάχυσης υπολογίζεται μέσω των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων (Mean Square Displacements, MSD) σύμφωνα με την σχέση

$$MSD = \langle \Delta^2 r(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (4.41)$$

όπου  $r_i(t)$  είναι η θέση ενός ατόμου την χρονική στιγμή  $t$ . Οι γωνιώδες παρενθέσεις της ανωτέρω σχέσης δείχνουν έναν μέσο όρο ο οποίος αναφέρεται στις μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις μεταξύ της χρονικής στιγμής  $t$  και της χρονικής στιγμής  $t = 0$ . Στα φαινόμενα μεταφοράς των ρευστών σκωριών, ο συντελεστής αυτοδιάχυσης ( $D$ ) είναι πολύ σημαντικός. Υπολογίζοντας τις μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις του κάθε στοιχείου για μεγάλους χρόνους προσομοιώσεων (πάνω από 10 ns), ο συντελεστής αυτοδιάχυσης προσδιορίζεται σύμφωνα με την σχέση Einstein [31, 154, 190]

$$D = \left[ \frac{1}{6t} \langle \Delta^2 r(t) \rangle \right] \quad (4.42)$$

#### 4.2.4 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Σύμφωνα με την θεωρία της γραμμικής απόκρισης (linear response theory) του Kubo το 1966, η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός ιοντικού ρευστού δίνεται από την σχέση [59]

$$\sigma_c = \frac{1}{3k_B TV} \int_0^\infty \langle \mathbf{j}(t) \cdot \mathbf{j}(0) \rangle dt \quad (4.43)$$

όπου οι γωνιώδεις αγκύλες  $\langle - \rangle$ , αντιπροσωπεύουν κανονικό μέσο όρο (canonical averaging) και το ιοντικό ρεύμα (charge current)  $\mathbf{j}$  δίνεται από την σχέση

$$\mathbf{j} = \sum_{i=1}^N z_i \mathbf{u}_i(t) \quad (4.44)$$

όπου  $k_B$  η σταθερά Boltzman,  $V$  ο όγκος του κελιού προσομοίωσης,  $z_i$  το ηλεκτρικό φορτίο το οποίο μεταφέρεται από το ιόν  $i$ ,  $\mathbf{u}_i$  η ταχύτητα του και  $N$  ο συνολικός αριθμός των ιόντων.

Εναλλακτικά, η ανωτέρω εξίσωση μπορεί να αναδιατυπωθεί σε μια πιο βολική μορφή με όρους μέσης τετραγωνικής μετατόπισης

$$\sigma_c = \frac{1}{3k_B TV} \left\langle \frac{\sum_{i=1}^N |z_i (r_i(t) - r_i(0))^2|}{6t} \right\rangle_{t \rightarrow \infty} \quad (4.45)$$

Στην παρούσα διατριβή, η ιοντική αγωγιμότητα της σκωρίας προσδιορίστηκε μέσω της σχέσης Nernst-Einstein [1]. Η σχέση Nernst-Einstein θεωρεί, ότι κάθε ιόν κινείται ανεξάρτητα από τα άλλα. Συνεπώς η σχέση 4.45 γίνεται

$$\sigma_{NE} = \frac{1}{Vk_B T} \sum_s z_s^2 D_{self} \quad (4.46)$$

όπου  $\sigma_{NE}$  η ιοντική αγωγιμότητα,  $N_s$  ο αριθμός των ατόμων στο κελί προσομοίωσης,  $T$  η θερμοκρασία,  $z_s$  το ηλεκτρικό φορτίο,  $k_B$  η σταθερά Boltzmann,  $D_{self}$  ο συντελεστής αυτοδιάχυσης και  $V$  ο όγκος του κελιού προσομοίωσης [59, 97].

Η αναλυτική έκφραση της εξίσωσης 4.46 δίνεται από την σχέση

$$\sigma = H \sigma_{NE} \quad (4.47)$$



όπου  $H$  είναι η αναλογία Haven, η οποία εκφράζει την συσχέτιση μεταξύ των φορτίων που μεταφέρονται μέσα στο τήγμα. Σε ρευστά συστήματα ο συντελεστής αυτός είναι μικρότερος της μονάδας, γιατί οι αλληλεπιδράσεις ανιόντων - κατιόντων τείνουν να μειώσουν την αγωγιμότητα.

#### 4.2.5 Συντελεστής θερμικής διαστολής

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής  $\alpha$  προσδιορίζεται από τις διακυμάνσεις του όγκου σύμφωνα με την σχέση

$$\langle \delta V \delta H \rangle = k_B T^2 \alpha_p \quad (4.48)$$

όπου  $\alpha_p$  είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής,  $H$  είναι η ενθαλπία και το  $\delta$  δείχνει τις διακυμάνσεις και [22]

$$\langle \delta V^2 \rangle = k_B T \langle V \rangle \kappa_T \quad (4.49)$$

όπου  $\kappa_T$  η ισόθερμη συμπιεστότητα.

#### 4.2.6 Θερμοχωρητικότητα

Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση  $C_p$  προσδιορίζεται από την σχέση

$$\langle \Delta H^2 \rangle = k_B T^2 C_p \quad (4.50)$$

Η θερμοχωρητικότητα σε σταθερή όγκο προσδιορίζεται από την σχέση

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 T V}{\kappa_T} \quad (4.51)$$

όπου  $V$  ο όγκος ενός κιλού του συστατικού, τα  $C_p$  και  $C_v$  υπολογίζονται ανά κιλό και  $\kappa_T$  είναι η ισόθερμη συμπιεστότητα [22, 81].



# 5

## Μεθοδολογία - Χαρακτηρισμός - Πειραματικές διατάξεις

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, αρχικά αναλύεται η μεθοδολογία η οποία ακολουθήθηκε στην συγκεκριμένη διατριβή καθώς επίσης και ο χαρακτηρισμός των υλικών και οι πειραματικές διατάξεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν.

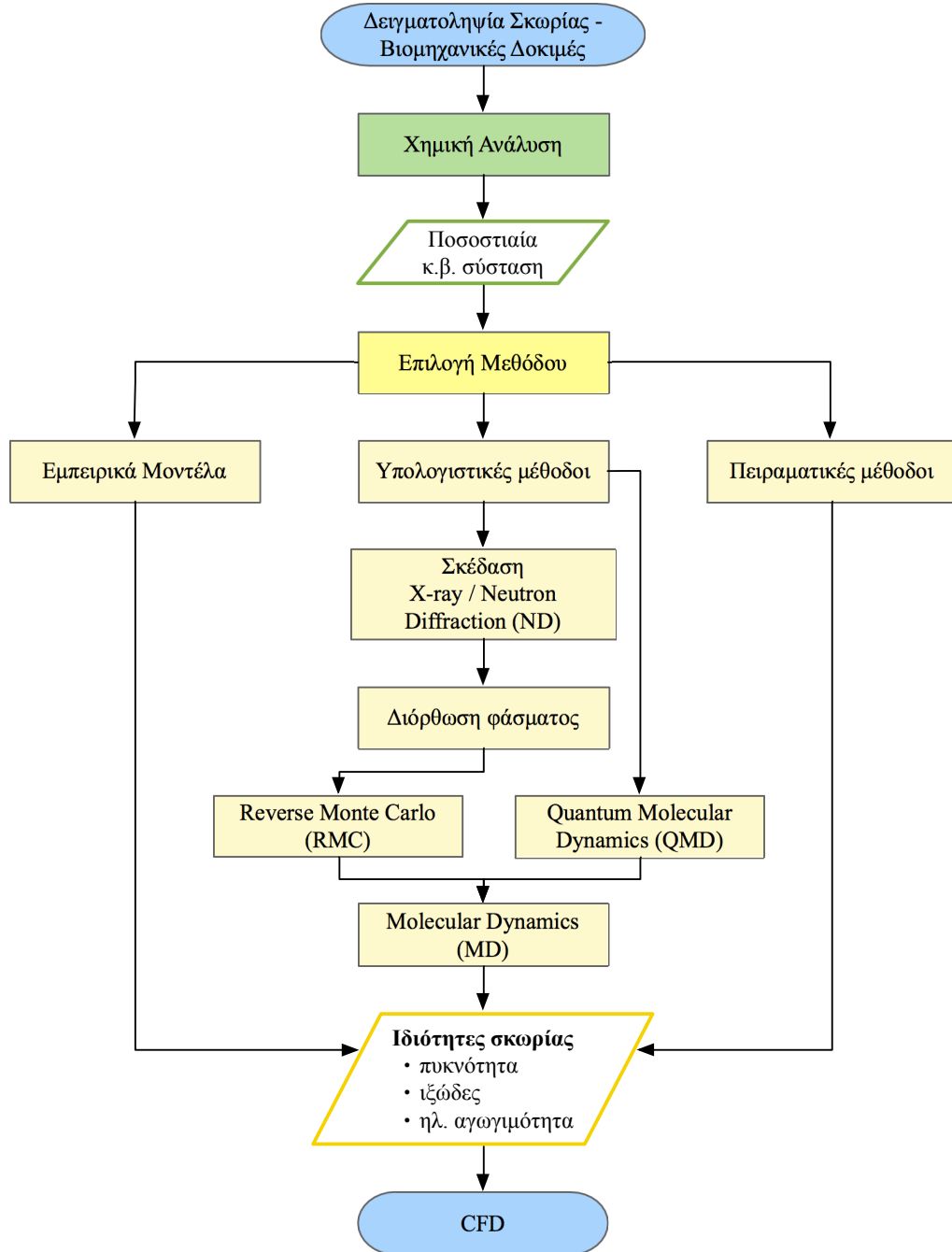
Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, ο κύριος σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου υπολογιστικής ρευστομηχανικής (CFD) μέσω του οποίου περιγράφεται η λειτουργία των ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου (H/K). Για τη προσομοίωση της λειτουργίας των H/K απαιτείται η εισαγωγή έγκυρων και επαληθευμένων δεδομένων των ιδιοτήτων των υλικών (π.χ. σκωρίας και σιδηρονικελίου) και η μεταβολή τους σε συνάρτηση με την μεταβολή της σύστασης και της θερμοκρασίας τους. Οι ιδιότητες της σκωρίας προσδιορίστηκαν:

- (α) Με την εκτέλεση αναλύσεων και δοκιμών σε δείγματα τα οποία λήφθηκαν από τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις και σε σύνθετα δείγματα τα οποία δημιουργήθηκαν στο εργαστήριο με ανάμιξη οξειδίων μετάλλων.
- (β) Με την εφαρμογή εμπειρικών σχέσεων.
- (γ) Μέσω συνδυασμού προσομοιώσεων Reverse Monte Carlo (RMC), κβαντικής μοριακής δυναμικής (Quantum Molecular Dynamics - QMD) και κλασικής μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics - MD).

Τα αποτελέσματα υπολογισμού των ιδιοτήτων με τις διαφορετικές μεθόδους συγκρίθηκαν μεταξύ τους και αξιολογήθηκαν λαμβάνοντας υπόψη και στοιχεία της βιβλιογραφίας. Το μο-

ντέλο υπολογιστικής ρευστομηχανικής βασίστηκε στα δεδομένα από μια ή/και περισσότερες από τις ως άνω μεθόδους προσδιορισμού των ιδιοτήτων της σκωρίας.

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται αναλυτικά το διάγραμμα ροής της μεθοδολογίας η οποία ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων σκωρίας προκειμένου όπως προαναφέρθηκε να εισαχθούν ως δεδομένα εισόδου στις προσομοιώσεις υπολογιστικής ρευστομηχανικής (CFD). Αρχικά πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία σκωριών είτε αυτόνομα ή στα πλαίσια των βιομηχανικών δοκιμών και ακολούθησε χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό της ποσοστιαίας κ.β. συγκέντρωσης των στοιχείων. Εν συνεχεία, προσδιορίστηκαν οι ιδιότητες της σκωρίας πειραματικά, μέσω εμπειρικών μοντέλων καθώς και μέσω υπολογιστικών προσομοιώσεων Reverse Monte Carlo (RMC) και κλασικής μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics, MD). Για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων RMC, απαραίτητο στοιχείο είναι τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X υψηλής ενέργειας καθώς και περίθλασης νετρονίων. Εν συνεχεία μέσω των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων RMC προσδιορίστηκαν οι παράμετροι του δυναμικού αλληλεπίδρασης οι οποίες είναι απαραίτητες για την πραγματοποίηση προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής. Στις κύριες παραμέτρους οι οποίες προσδιορίστηκαν με τις ως άνω μεθόδους για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (1273 – 2273 K) και οι οποίες τροφοδότησαν τα μοντέλα υπολογιστικής ρευστομηχανικής της ηλεκτρικής καμίνου, περιλαμβάνονται η πυκνότητα, το ιξώδες και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Από τις προσομοιώσεις υπολογιστικής ρευστομηχανικής προσδιορίστηκε με ακρίβεια μεταξύ άλλων η ροή του ρεύματος, η επίδραση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στην παραγωγή θερμότητας και η κατανομή των θερμοκρασιών και ταχυτήτων εντός της H/K.



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα ροής της παρούσας διατριβής.

Οι βιομηχανικές μετρήσεις εκτελέστηκαν σε πρώτη φάση με στόχο:

- Τη λήψη δειγμάτων τροφοδοσίας ηλεκτρικής καμίνου, σκωρίας και σιδηρονικελίου και προσδιορισμός των κύριων χαρακτηριστικών τους.
- Τη συσχέτιση χαρακτηριστικών τροφοδοσίας των ηλεκτρικών καμίνων με τις ιδιότητες της σκωρίας και την αποδοτικότητα της λειτουργίας των ηλεκτρικών καμίνων.

- Τον προσδιορισμό των παραμέτρων λειτουργίας των ηλεκτρικών καμίνων.

## 5.1 Βιομηχανικές μετρήσεις και Εργαστηριακές δοκιμές

### 5.1.1 Δειγματοληψία

Δείγματα σκωριών ελήφθησαν από την ηλεκτρική κάμινο 5 του μεταλλουργικού συγκροτήματος ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε, είτε από την οπή αποσκωρίωσης ή άμεσα από το λουτρό της σκωρίας μέσω κυλινδρικού δειγματολήπτη επάλληλων στρώσεων χαρτιού (immerse sampler) που χρησιμοποιείται ευρέως στη μεταλλουργία. Η θερμοκρασία των εξερχόμενων τηγμάτων ήταν περίπου 1673 K τα οποία αφέθηκαν να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εν συνεχεία, υποβλήθηκαν σε θραύση και λειοτρίβηση προκειμένου να παραχθεί υλικό με μέση διάμετρο κόκκου μικρότερη των 63 μm το οποίο χρησιμοποιήθηκε για χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις.

Η δειγματοληψία του φρύγματος τροφοδοσίας της ηλεκτρικής καμίνου έγινε από τα σιλό πλευρικής τροφοδοσίας. Ακολούθησε απότομη ψύξη με διοχέτευση αερίου αζώτου. Η δειγματοληψία του σιδηρονικελίου έγινε με κουτάλα κατά την απόχυση του μετάλλου στον κάδο.

### 5.1.2 Χημική ανάλυση

Οι μετρήσεις των στοιχείων ενδιαφέροντος (Fe, Si, Al, Mg, Ca, Cr, Cu, Ni) πραγματοποιήθηκαν μέσω της σύντηξης των δειγμάτων σκωρίας με τετραβορικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) και και εν συνεχεία τη διαλυτοποίησή τους με πυκνό υδροχλωρικό οξύ. Οι χημικές αναλύσεις των υγρών δειγμάτων που προέκυψαν πραγματοποιήθηκαν με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS, Perkin Elmer 2100).

Στον Πίνακα 5.1, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τις 5 πιο αντιπροσωπευτικές σκωρίες που συλλέχθηκαν. Τα τέσσερα πρώτα δείγματα συλλέχθηκαν από την οπή αποσκωρίωσης ενώ το τελευταίο δείγμα (Δείγμα 5) συλλέχθηκε από το λουτρό της σκωρίας. Βάσει των χημικών αναλύσεων των πέντε δειγμάτων, η σκωρία περιέχει κύρια στοιχεία (Fe και Si) σε ποσοστά 24.3 – 30.63 % και 17.6 – 19.9 % αντιστοίχως, καθώς και δευτερεύουσα στοιχεία (Mg, Al, Ca and Cr) σε ποσοστά 1.73 – 5.04 %. Ειδικότερα, οι συγκεντρώσεις Cu και Ni ήταν ιδιαίτερα χαμηλές. Στην τελευταία στήλη, παρουσιάζεται το

εξαμηνιαίο εύρος χημικών αναλύσεων σκωριών της ΛΑΡΚΟ.

**Πίνακας 5.1:** Χημικές αναλύσεις δειγμάτων σκωρίας.

Στοιχεία (%)	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4	Δείγμα 5	Μέση ανάλυση
Fe	30.63	24.38	31.64	29.87	30.08	24.47-32.51
Si	18.53	17.61	17.94	18.55	19.90	18.11-19.44
Al	3.35	3.11	3.07	3.19	2.14	3.16-3.92
Mg	4.50	3.93	4.11	3.94	5.04	3.85-5.07
Ca	2.32	2.39	2.69	2.62	2.26	2.60-4.23
Cr	2.11	2.45	1.56	1.73	2.32	1.60-2.60
Cu	0.02	0.09	0.02	0.02	0.04	0.02-0.04
Ni	0.07	0.09	0.14	0.17	0.13	0.09-0.11

### 5.1.3 Ειδικό Βάρος

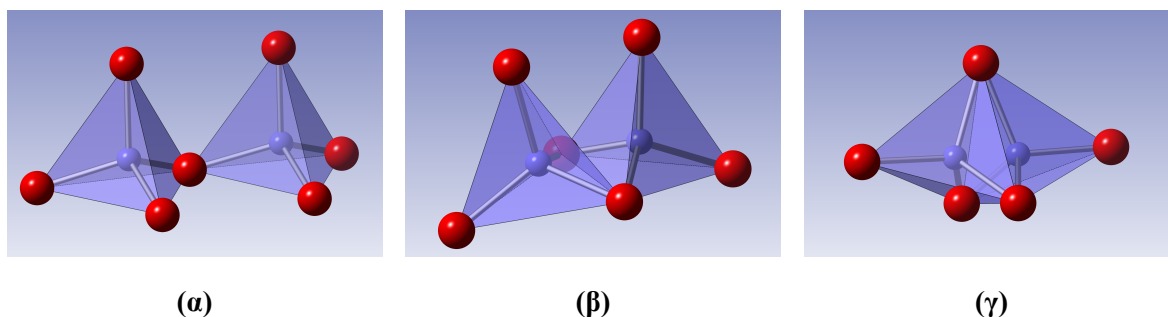
Ο προσδιορισμός του ειδικού βάρους λειοτριβημένης σκωρίας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ληκύθου σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 854. Βρέθηκε ότι το ειδικό βάρος της στερεής σκωρίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (298.15 K) είναι  $3410 \pm 30 \text{ kg/m}^3$ .

Μέσω του πειράματος της αεροδυναμικής αιώρησης (levitation) προσδιορίστηκε η πυκνότητα της ρευστής σκωρίας. Για το πείραμα απαιτήθηκαν 15.5 mg σκωρίας. Το δείγμα θερμάνθηκε έως τους 1773 K από πηγή laser CO<sub>2</sub> ισχύος 100 W και κατά την αιώρηση έλαβε σφαιρικό σχήμα. Μέσω της χρήσης κάμερας CCD υψηλής ανάλυσης, προσδιορίστηκε η διάμετρος της σφαίρας. Στους 1773 K, η διάμετρος ήταν  $2.16 \pm 0.02 \text{ mm}$ , το οποίο οδηγεί σε πυκνότητα ίση με  $2940 \text{ kg/m}^3$ . Αφού διεκόπη η ακτινοβολία laser, η σφαίρα του δείγματος στερεοποιήθηκε σε διάμετρο  $2.05 \pm 0.02 \text{ mm}$ , η οποία παραπέμπει σε πυκνότητα  $3440 \text{ kg/m}^3$ , σε συμφωνία με μετρήσεις μέσω της μεθόδου της ληκύθου.

## 5.2 Σκέδαση

### 5.2.1 Δομή σκωριών

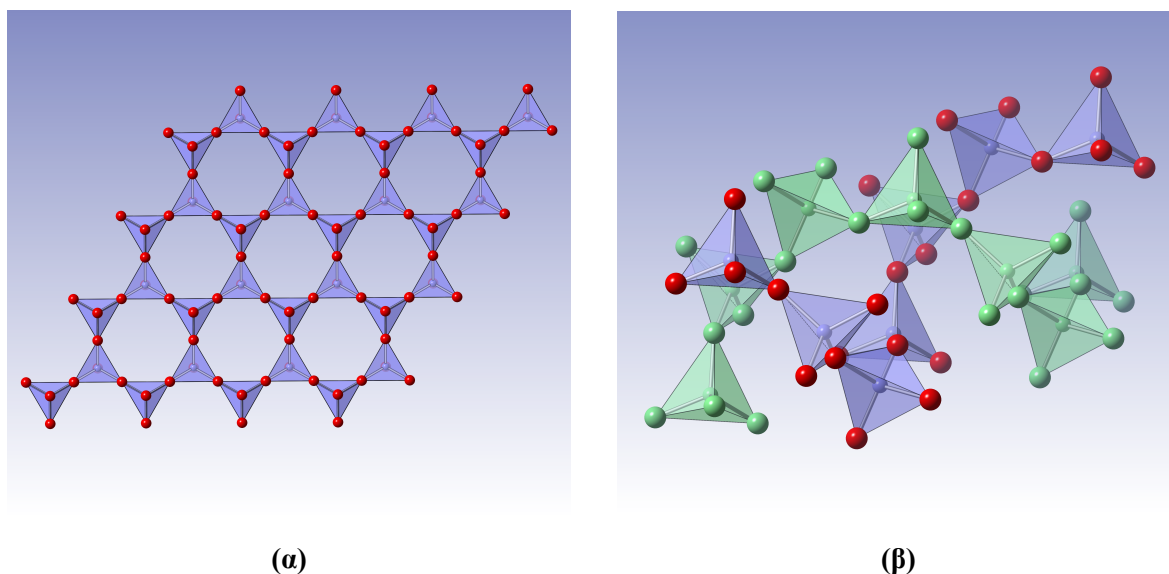
Μέσω πειραμάτων σκέδασης είναι εφικτός ο προσδιορισμός της δομής στερεών και ρευστών υλικών. Οι σκωρίες εμπεριέχουν μικτά οξείδια στα οποία μεταλλικά κατιόντα περιβάλλονται από ανιόντα οξυγόνου δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Βασικό χαρακτηριστικό το οποίο παρατηρείται στις ρευστές σκωρίες είναι η τετραεδρική δομή των κατιόντων  $\text{Si}^{4+}$  (αριθμός συνδιάταξης 4). Η σύνδεση των τετραέδρων πυριτίου γίνεται με τρεις τρόπους: α) με κοινή κορυφή, β) με κοινή πλευρά και γ) με κοινή έδρα (Σχήμα 5.2).



**Σχήμα 5.2:** Δυνατοί τρόποι σύνδεσης τετραέδρων πυριτίου α) κοινή κορυφή, β) κοινή πλευρά και γ) κοινή έδρα (μπλε - Si και κόκκινο - O).

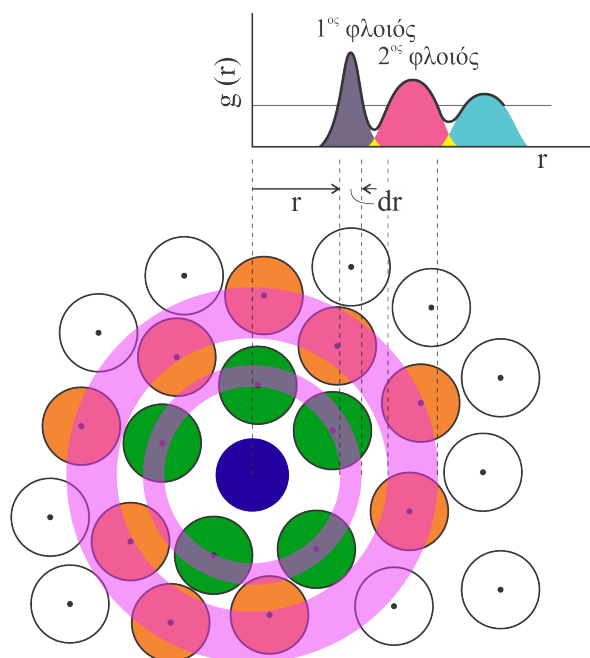
Τα τετραέδρα συνδέονται με κοινή κορυφή (Σχήμα 5.2α) προσδίδοντας εξαγωνική τρισδιάστατη δομή (Σχήμα 5.3α). Κατ' αυτόν τον τρόπο κάθε άτομο πυριτίου συνδέεται με 4 άτομα οξυγόνου και κάθε άτομο οξυγόνου με δύο άτομα πυριτίου, καταλήγοντας στη δομή που αποδίδεται από τον τύπο χημικό  $\text{SiO}_2$ . Κατά την τήξη, το κρυσταλλικό πλέγμα των οξειδίων καταστρέφεται και διαταράσσονται οι δεσμοί μεταξύ των ιόντων λόγω θερμικής αταξίας. Σε αυτές τις συνθήκες τα κατιόντα περιβάλλονται και πάλι από ανιόντα αλλά με ένα λιγότερο αυστηρό τρόπο και με έναν μεταβαλλόμενο αριθμό συνδιάταξης (Σχήμα 5.3β) όπως αυτός ορίζεται στη συνέχεια αυτής της ενότητας. Όταν οι δεσμοί μεταξύ ανιόντων και κατιόντων είναι πολύ ισχυροί, όπως στην πυριτία, η τετραεδρική κρυσταλλική δομή διατηρείται κατά την τήξη.





**Σχήμα 5.3:** Δομή  $SiO_2$  α) στερεή κατάσταση και β) υγρή κατάσταση.

Όπως προαναφέρθηκε, ο λόγος πραγματοποίησης πειραμάτων σκέδασης είναι ο χαρακτηρισμός των κρυσταλλικών φάσεων της σκωρίας καθώς και ο υπολογισμός του συντελεστή δομής των ρευστών δειγμάτων (απουσία κορυφών Bragg). Ο συντελεστής δομής (S(Q)) είναι μια μαθηματική διατύπωση περιγραφής της σκεδαζόμενης προσπίπτουσας ακτινοβολίας από ένα υλικό σε συνάρτηση με το διάνυσμα σκέδασης (Q). Στην πραγματικότητα παρουσιάζει την σκέδαση της κατανομής πυκνότητας ηλεκτρονίων και είναι ανεξάρτητος του σχήματος και του μεγέθους της υπερκυψελίδας (επανάληψη μοναδιαίας κυψελίδας) [64, 118]. Στα μη κρυσταλλικά υλικά όπως τα ρευστά και οι ύαλοι, λόγω της απουσίας δομής μεγάλης εμβέλειας (περιοδικότητα), ο χαρακτηρισμός γίνεται μόνο μέσω της μελέτης της τοπικής δομής του συστήματος η αλλιώς την ονομαζόμενη τάξη μικρής εμβέλειας (short-range order). Η δομή αυτή μπορεί να υπολογιστεί από τον μετασχηματισμό Fourier του συντελεστή δομής και χαρακτηρίζεται από τα μήκη δεσμών μεταξύ των ατόμων, των γωνιών που σχηματίζουν μεταξύ τους και τον αριθμό συνδιάταξης τους (Σχήμα 5.4). Ως αριθμός συνδιάταξης (coordination number) ορίζεται ο αριθμός των ατόμων τα οποία ευρίσκονται σε μία απόσταση μεταξύ  $r$  και  $r + dr$  από ένα άτομο αναφοράς και μπορεί να υπολογιστεί μαθηματικά από την ολοκλήρωση της εκάστοτε γραμμοσκιασμένης περιοχής (Σχήμα 5.4) στο διάγραμμα της ακτινικής συνάρτησης κατανομής ζευγών. Η πρώτη γραμμοσκιασμένη περιοχή αναφέρεται στον πρώτο φλοιό συνδιάταξης, η δεύτερη στον δεύτερο και ούτω καθεξής [172]. Οι πρώτοι φλοιοί συναρμογής οι οποίοι αναφέρονται σε ενδοατομικές αποστάσεις 5-6 Å από ένα άτομο αναφοράς ορίζουν την δομή βραχείας τάξεως (short range order) [130].



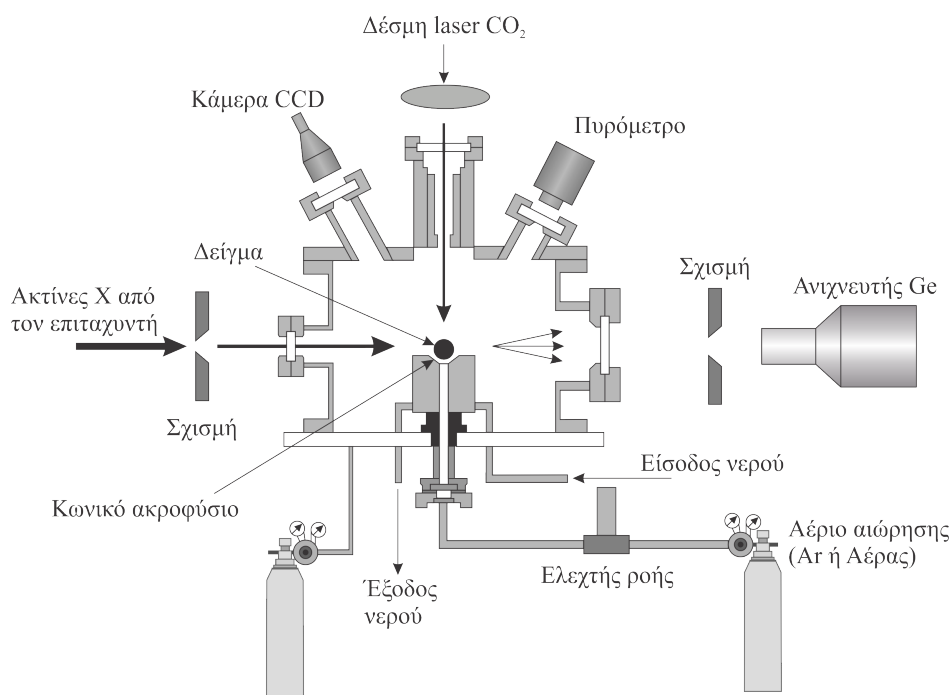
**Σχήμα 5.4:** Σχηματική απεικόνιση της ατομικής κατανομής και της συνάρτησης κατανομής ζευγών σε ένα μη-κρυσταλλικό σύστημα.

Η συνάρτηση κατανομής ζευγών (Pair Distribution Function, PDF) η οποία χαρακτηρίζει την τοπική δομή του συστήματος υπολογίζεται από τον μετασχηματισμό Fourier του συντελεστή δομής. Τα κύρια αποτελέσματα τα οποία μπορούν να εξαχθούν είναι τα μήκη δεσμών καθώς και οι αριθμοί συνδιάταξης (coordination numbers).

### 5.2.2 Περίθλαση ακτίνων X

Το πείραμα ταυτόχρονης αεροδυναμικής αιώρησης (levitation), τήξης και περίθλασης ακτίνων X της σκωρίας διενεργήθηκε στη μονάδα BL04B2 του εργαστηρίου Spring-8, Ιαπωνία [72, 89]. Στο Σχήμα 5.5, παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης αεροδυναμικής αιώρησης BL04B2. Για την αεροδυναμική αιώρηση του δείγματος χρησιμοποιείται συμπιεσμένο αέριο το οποίο εισάγεται από ένα ψυχρό κωνικό ακροφύσιο, ενώ η τήξη του δείγματος γίνεται μέσω laser CO<sub>2</sub> ισχύος 100 W, επιτυγχάνοντας θερμοκρασίες μεταξύ 300 – 3500°C [89]. Η θερμοκρασία του αιωρήματος μετριέται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος μέσω της χρήσης δύο έγχρωμων οπτικών πυρομέτρων (color optical pyrometer) με μήκη κύματος 850 και 1000 nm. Η σταθεροποίηση του αιωρούμενου τήγματος εν πτήση γίνεται μέσω αυτόματης ρύθμισης της παροχής αερίου και έντασης της ακτινοβολίας laser με βάση δεδομένα εισόδου από κάμερα CCD η οποία παρακολουθεί σε πραγματικό χρόνο

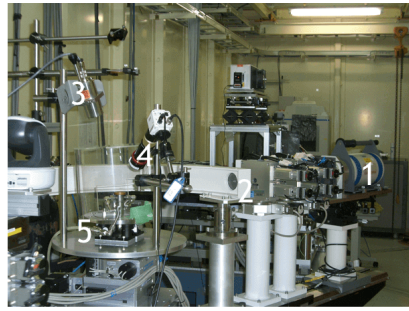
τη θέση του τήγματος. Επίσης κατά τη διάρκεια της αιώρησης, το μέρος της σκεδαζόμενης ισχύος των ακτίνων X αποτυπώνεται στο οριζόντιο επίπεδο σκέδασης, σε πραγματικό χρόνο από ανιχνευτή γερμανίου υψηλής καθαρότητας [115]. Για να αντισταθμιστεί η απώλεια της σκεδαζόμενης έντασης με την αύξηση της γωνίας σκέδασης, η μέτρηση της περίθλασης σε μεγάλες γωνίες σκέδασης, πραγματοποιείται πολλαπλώς αλλάζοντας την ένταση της ακτινοβολίας καθώς και τον χρόνο έκθεσης σε κάθε γωνία.



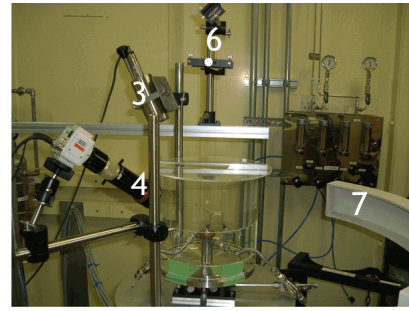
**Σχήμα 5.5:** Σχηματική απεικόνιση διάταξης αεροδυναμικής αιώρησης BL04B2.

Η μονάδα BL04B2 παρέχει δέσμη ακτίνων X υψηλής ενέργειας με χαμηλό θόρυβο. Το χαμηλό επίπεδο θορύβου είναι ιδιαίτερης σημασίας ως προς την πιστότητα ανακατασκευής της δομής αμόρφων υλικών επειδή για τον ακριβή προσδιορισμό της τάξης μικρής εμβέλειας (short-range order), απαιτείται η χρήση ευρέος φάσματος του διανύσματος σκέδασης (scattering vector),  $Q$ , ώστε κατά την επακόλουθη μετατροπή του συντελεστή δομής σε συνάρτηση κατανομής ζεύγους (PDF) να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα αποκοπής (Fourier termination errors). Το μήκος κύματος φωτονίων της δέσμης BL04B2 ήταν ίσο με  $0.20194 \text{ \AA}$  ( $61.39 \text{ keV}$ ) και θεωρείται εξόχως ικανοποιητικό για ανίχνευση της τάξης μικρής εμβέλειας (TME). Το μήκος κύματος αυτό αποτέλεσε έναν καλό συμβιβασμό μεταξύ της απαίτησης για φωτόνια υψηλής ενέργειας και της ανάγκης για τη χαμηλότερη δυνατή απορρόφηση της δέσμης από το υλικό. Ως εκ τούτου έγινε εφικτή η ανίχνευση φάσματος του διανύσματος σκέδασης έως  $21 \text{ \AA}^{-1}$  σε μικρές γωνίες σκέδασης (έως  $2\theta = 40^\circ$ ).

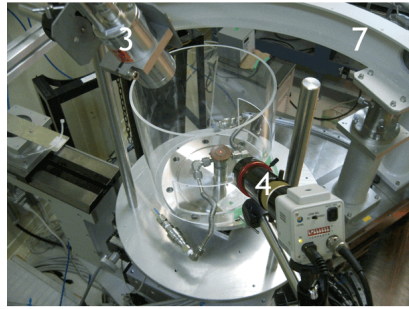
Στις επί μέρους εικόνες του Σχήματος 5.6 παρουσιάζεται η διάταξη BL04B2 στο Spring-8 της Ιαπωνίας. Είναι εμφανή και περιγράφονται πλήρως μέσω των αριθμών τα εξαρτήματα της συσκευής τα οποία είναι απαραίτητα για τον έλεγχο και πραγματοποίηση της αεροδυναμικής αιώρησης των δειγμάτων και για την συλλογή των δεδομένων του φάσματος.



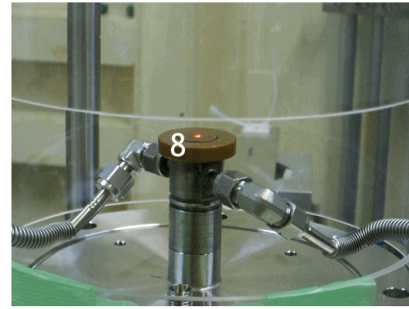
(α)



(β)



(γ)



(δ)



(ε)



(στ)

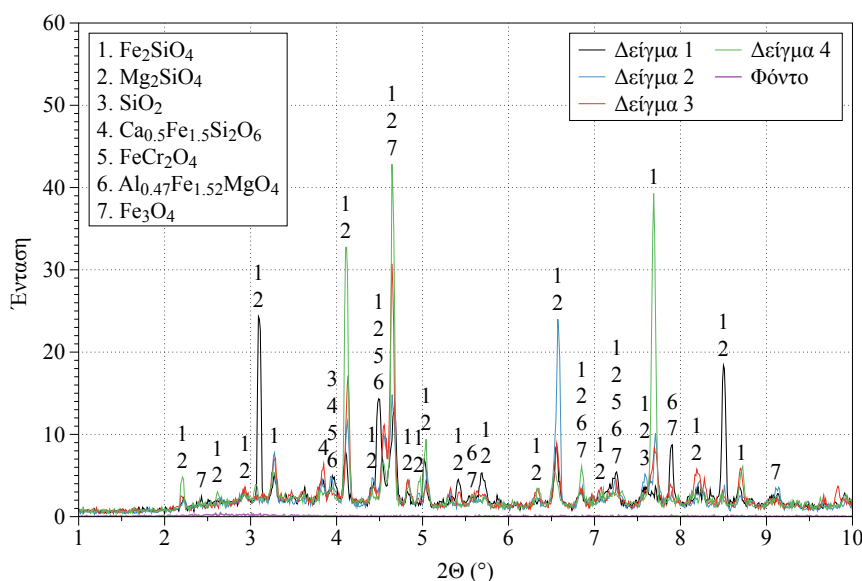


(ζ)

**Σχήμα 5.6:** Πραγματική απεικόνιση της διάταξης BL04B2 στο Spring-8. Οι εικόνες (α) έως (γ) απεικονίζουν την πειραματική διάταξη, οι (δ) και (ε) την δέσμη laser, η (στ) δείχνει το κέντρο ελέγχου της διάταξης και στην (ζ) φαίνεται η γωνία περιστροφής ( $2\theta$ ) της διάταξης. Με τα επί μέρους νούμερα απεικονίζονται: (1) Ανιχνευτής Ge, (2) Σχισμή υποδοχής, (3) Πυρόμετρο, (4) Κάμερα CCD, (5) Διοχέτευση αερίου, (6) Δέσμη laser, (7) Στοπ δέσμης, (8) Κωνικό ακροφύσιο.

Η επεξεργασία των πρωτογενών δεδομένων περίθλασης έγινε με χρήση του ειδικού αλγόριθμου που κατασκευάστηκε στα πλαίσια του λογισμικού IGOR PRO [88]. Η επεξεργασία αυτή η οποία παρουσιάζεται αναλυτικά στην Ενότητα 5.2.4, περιλαμβάνει την κανονικοποίηση του ακτινοδιαγράμματος με βάση το μέγιστο αριθμό σημάτων (counts) και τη διόρθωση του φάσματος ως προς θόρυβο (background), απορρόφηση ακτινοβολίας (absorption) και πόλωση (polarization). Επιπροσθέτως, το φάσμα κανονικοποιήθηκε ώστε να εκφράζει μονάδες ηλεκτρονίων (electron units) με αναφορά στη συγκέντρωση των επί μέρους στοιχείων (atomic species). Το τελικό φάσμα ταυτοποιήθηκε με χρήση του λογισμικού Crystallographica [148].

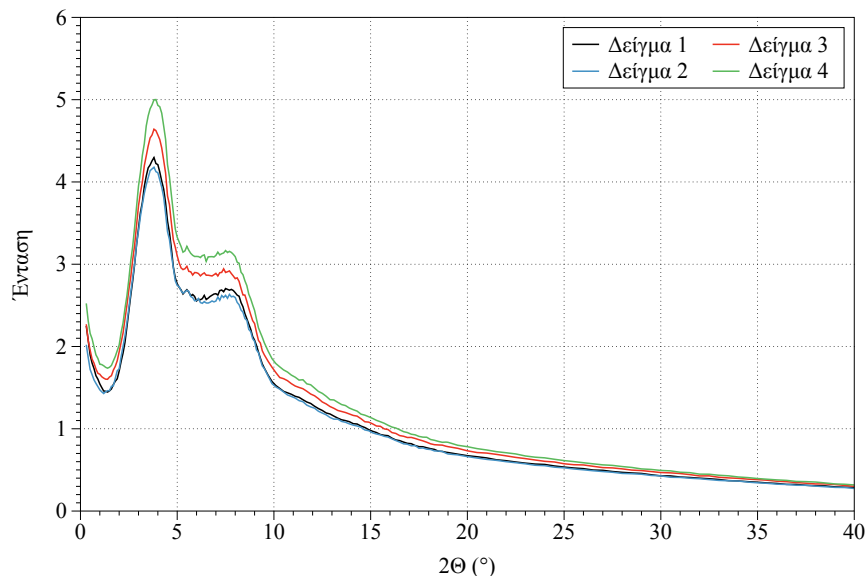
Το φάσμα περίθλασης ακτίνων X της στερεάς σκωρίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.7. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν είναι ο φαυαλίτης ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), ο φορστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), ο μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ο χριστοβαλίτης/τριδυμίτης ( $\text{SiO}_2$ ), ο χρωμίτης ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), ο φεροσιλίτης ( $\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Si}_2\text{O}_6$ ) και ο μαγνησιοφερρίτης ( $\text{Al}_{0.47}\text{Fe}_{1.52}\text{MgO}_4$ ).



**Σχήμα 5.7:** Υψηλής ενέργειας ακτινοδιάγραμμα στερεών δειγμάτων σκωρίας.

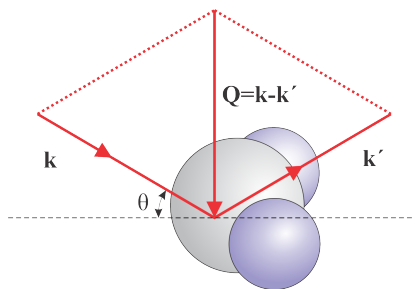
Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των τηγμάτων σκωρίας στα οποία είναι εμφανής η απουσία κορυφών Bragg υποδηλώνοντας την άμορφη δομή της. Το εύρος γωνιών ( $2\theta$ ) εξέτασης είναι 0-40 μοίρες.





**Σχήμα 5.8:** Ακτινοδιάγραμμα υψηλής ενέργειας ρευστών δειγμάτων σκωρίας.

Σύμφωνα με τον νόμο Braag ( $\lambda = 2d\sin\theta$ ) προκύπτει ότι για μήκος κύματος  $\lambda$  η σχέση γωνίας περίθλασης ( $\theta$ ) με τις πλεγματικές αποστάσεις ( $d$ ) είναι αντίστροφη. Στην κρυσταλλογραφία, η θεμελιώδης μονάδα είναι το  $\sin\theta/\lambda$  και όχι η γωνία  $\theta$ . Στην κρυσταλλογραφία, η αναπαράσταση του συντελεστή δομής γίνεται στον ανάστροφο χώρο, δηλαδή σε συνάρτηση με το διάνυσμα σκέδασης  $Q$ . Το γεγονός αυτό συμβαίνει γιατί η τελική τιμή των διανυσμάτων σκέδασης δεν εξαρτάται από το είδος της ακτινοβολίας αλλά εμπεριέχει και το μήκος κύματος της εκάστοτε ακτινοβολίας. Συνεπώς, είναι ευκολότερη η σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τις διάφορες μεθόδους όταν αποτυπώνονται σε συνάρτηση με το διάνυσμα σκέδασης. Σε μια ελαστική σκέδαση ακτίνων X, το προσπίπτον διάνυσμα κύματος  $\mathbf{k}$  (wavevector) σκεδάζεται από ένα μόριο προς μια καθορισμένη κατεύθυνση με διάνυσμα κύματος  $\mathbf{k}'$  και ισχύει  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = 2\pi/\lambda$  (Σχήμα 5.9).



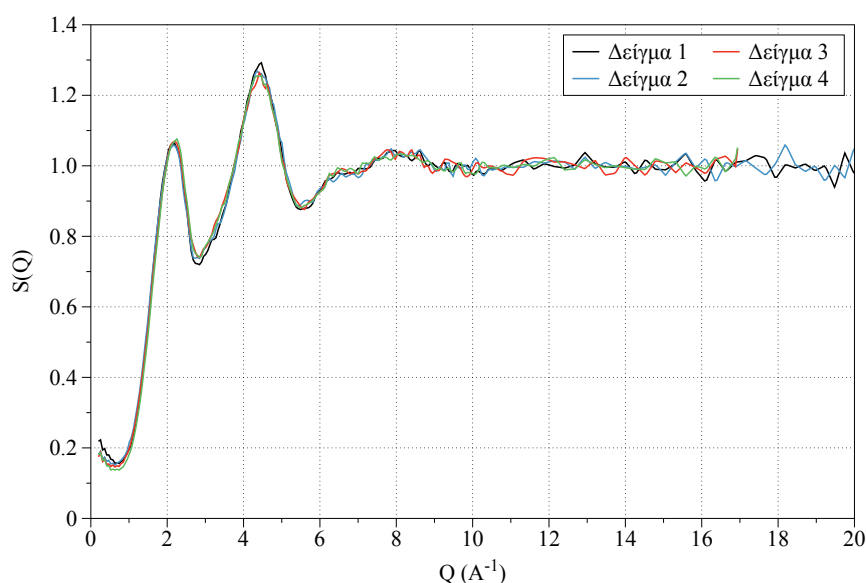
**Σχήμα 5.9:** Διάνυσμα σκέδασης ενός μορίου.

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.9, προκύπτει ότι [2]

$$|\mathbf{Q}| = 2|\mathbf{k}| \sin\theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (5.1)$$

όπου  $\mathbf{Q}$  το διάνυσμα σκέδασης ( $\text{\AA}^{-1}$ ),  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων X ( $\text{\AA}$ ) και  $\theta$  η γωνία ανάκλασης/σκέδασης (μοίρες).

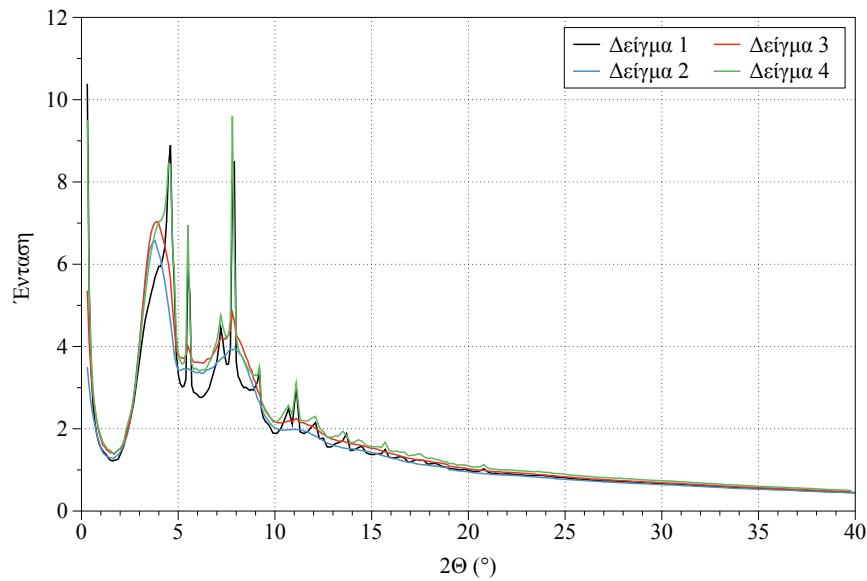
Από τα ακτινοδιαγράμματα είναι εφικτός ο υπολογισμός των συντελεστών δομής των τηγμάτων (Σχήμα 5.10). Η διακριτική ικανότητα η οποία εμφανίζεται στο διάγραμμα του συντελεστή δομής σε συνάρτηση με το μέτρο του διανύσματος σκέδασης ( $Q$ ) είναι  $20 \text{\AA}^{-1}$ .



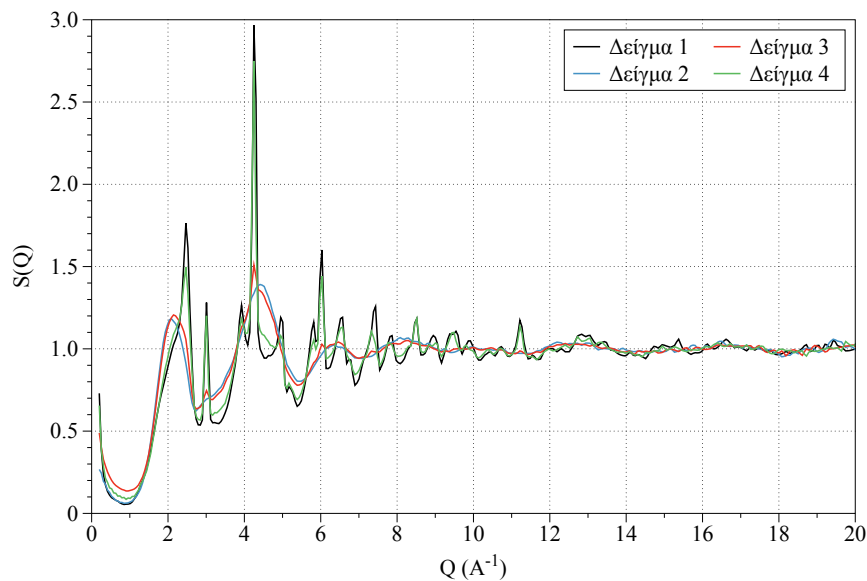
**Σχήμα 5.10:** Συντελεστής δομής ρευστών δειγμάτων σκωρίας.

Μετά τη διακοπή της δέσμης laser πραγματοποιήθηκε ταχεία στερεοποίηση των δειγμάτων. Στα Σχήματα 5.11 και 5.12 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα και οι συντελεστές δομής των δειγμάτων αντίστοιχα. Η εμφάνιση κορυφών Bragg (Σχήμα 5.11) υποδεικνύουν την ύπαρξη κρυσταλλικών φάσεων, συνεπώς, μόνο το Δείγμα 2 μπορεί να χαρακτηριστεί ως πλήρως υαλώδες. Για αυτό το λόγο, μόνο το Δείγμα 2 αναλύθηκε εκτενώς μέσω προσομοιώσεων Reverse Monte Carlo (RMC).





Σχήμα 5.11: Ακτινοδιαγράμματα στερεών δειγμάτων σκωρίας μετά την απότομη ψύξη τους.

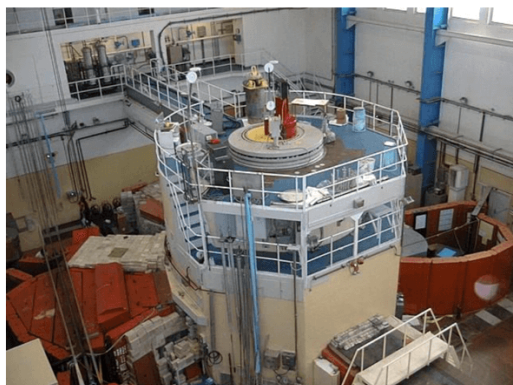


Σχήμα 5.12: Συντελεστής δομής στερεών δειγμάτων σκωρίας μετά την απότομη ψύξη τους.

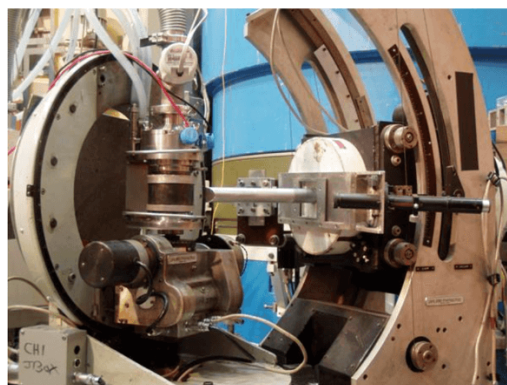
### 5.2.3 Περίθλαση νετρονίων

Δείγματα της σκωρίας σε υαλώδη κατάσταση, της ίδιας χημικής σύστασης με αυτά της αεροδυναμικής αιώρησης, μελετήθηκαν μέσω πειραμάτων περίθλασης νετρονίων. Τα πειράματα αυτά έλαβαν χώρα στην εγκατάσταση MTEST four-circle diffractometer (Liquid structure research group, Wigner Research Centre for Physics - WRCP) Βουδαπέστη, Ουγγαρία. Το περιθλασιόμετρο που χρησιμοποιήθηκε όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.13β ήταν εγκατεστημένο

στον 6° θερμικό άξονα του πυρηνικού αντιδραστήρα του Ινστιτούτου WRCP, ισχύος 10 MW (Σχήμα 5.13α). Η οπή του αντιδραστήρα είχε διάμετρο 6 cm. Προς παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας, χρησιμοποιήθηκε ως πολωτής (monochromator) μονοκρύσταλλος Cu (220). Η τελική δέσμη νετρονίων συγκεντρώθηκε σε εμβαδό διαστάσεων  $15 \times 47$  και ήταν δυνατή η λήψη σήματος εντός εύρους γωνιών περίθλασης στην περιοχή 60 – 144 μοιρών. Προ της λήψεως των μετρήσεων το μέγεθος της ακτινοβολίας ρυθμίστηκε στις διαστάσεις του δείγματος ενώ γινόταν καταγραφή της έντασης της ακτινοβολίας πρωτονίων μέσω ουρανίου (U-235). Το δείγμα σκωρίας εναποτέθηκε σε υποδοχέα βαναδίου διαμέτρου 8 mm και πάχους τοιχωμάτων 0.15. Το εύρος ανίχνευσης του διανύσματος σκέδασης (δηλ. του ανάστροφου χώρου) ήταν στην περιοχή  $7.2$  και  $13.5 \text{ \AA}^{-1}$ .



(α)



(β)

**Σχήμα 5.13:** (α) Πυρηνικός αντιδραστήρας ισχύος 10 MW, (β) Διάταξη πραγματοποίησης πειραμάτων περίθλασης νετρονίων.

#### 5.2.4 Διορθώσεις δεδομένων - φάσματος

Όπως προαναφέρθηκε, οι τεχνικές σκέδασης οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή είναι η η περίθλαση υψηλής ενέργειας ακτίνων X (X-ray diffraction) και η περίθλαση νετρονίων (neutron diffraction) σε δείγματα ρευστής και στερεής σκωρίας. Η σκέδαση ακτίνων X θεωρείται ελαστική (elastic) και συνεκτική (coherent), ενώ η σκέδαση νετρονίων είναι ανελαστική (inelastic) και συνεκτική. Ο όρος συνεκτική σκέδαση αναφέρεται στο αν υπάρχει σαφής σχέση φάσεων μεταξύ των σκεδαζόμενων κυμάτων επιτρέποντας τους να δρουν αθροιστικά ή ανταγωνιστικά. Στην περίπτωση της συνεκτικής σκέδασης, τα κύματα παρεμβάλλονται (interfere) και η τελική ένταση δίνεται από την απόλυτη τιμή του τετραγώνου του αθροίσματος του πλάτους των κυμάτων [36]. Σε μεγάλες τιμές διανύσματος σκέδασης

$Q$ , οι σκεδάσεις γίνονται μη συνεκτικές (incoherent). Τα δεδομένα τα οποία συλλέγονται σε ένα πείραμα περίθλασης έχουν τη μορφή αριθμού φωτονίων ή νετρονίων σε συνάρτηση με κάποια μεταβλητή όπως για παράδειγμα γωνία ανάκλασης ( $2\theta$ ), ενέργεια κ.α. Το μεγάλο εύρος διανύσματος σκέδασης  $Q$  είναι απαραίτητη προϋπόθεση για υψηλής ανάλυσης μετρήσεις συνάρτησης κατανομής ζευγών (pair distribution function) καθώς παρέχει υψηλής ανάλυσης πληροφορίες στον πραγματικό χώρο. Το γεγονός αυτό, επιτρέπει να παρατηρηθούν δομικές πληροφορίες οι οποίες είναι μη διακριτές σε μετρήσεις χαμηλού εύρους τιμών  $Q$  [149].

Ο σκοπός των πειραμάτων περίθλασης, είναι ο προσδιορισμός του κανονικοποιημένου ολικού συντελεστή δομής  $S(Q)$  (structure factor). Συνεπώς, τα δεδομένα αφού συλλεχθούν πρέπει να επεξεργαστούν ώστε να δώσουν την συνάρτηση δομής με μεγάλη ακρίβεια [36].

Η υπολογιζόμενη ένταση των σκεδαζόμενων νετρονίων ή ακτίνων  $X$  εμπεριέχει τη σκέδαση του δείγματος και τη σκέδαση από τις προσθήκες (addenda), όπως από το δειγματοφορέα και από την πειραματική διάταξη. Συνεπώς, αρχικά πραγματοποιούνται μετρήσεις σκέδασης μόνο με το δειγματοφορέα ώστε να ληφθεί υπόψη ο θόρυβος του οργάνου (instrumental backgrounds). Παρόλ' αυτά, όταν υπάρχει δείγμα στον δειγματοφορέα, μέρος της σκέδασης από τις προσθήκες (δειγματοφορέας, πειραματική διάταξη), τροποποιείται λόγω της απορρόφησης (absorption) του δείγματος, το οποίο περιπλέκει την διαδικασία. Επιπλέον, ορισμένα φωτόνια ή νετρόνια σκεδάζονται δύο ή περισσότερες φορές στο δείγμα ή στην πειραματική διάταξη (apparatus) προτού φτάσουν στον ανιχνευτή, επομένως είναι απαραίτητη η αξιολόγηση της έντασης της πολλαπλής σκέδασης. Αρχικά, η σκεδαζόμενη ένταση κανονικοποιείται σε συνάρτηση με την ένταση η το φάσμα από την προσπίπτουσα δέσμη. Εν συνεχεία, η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης διορθώνεται για φαινόμενα πόλωσης (polarization effect), απορρόφησης του δείγματος (sample absorption) και κανονικοποιείται σε συνάρτηση με τον αριθμό των ατόμων που εμπεριέχονται στο προς εξέταση δείγμα. Η σωστά κανονικοποιημένη (properly normalized) συνάρτηση δομής επιτυγχάνεται μόνο μετά από αυτά τα βήματα. Οποιαδήποτε ατέλεια κατά την διαδικασία των διορθώσεων επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα. Το θετικό κατά την διαδικασία διορθώσεων του φάσματος είναι ότι οι δομικές πληροφορίες στη συνάρτηση κατανομής ζευγών είναι πιο ισχυρές (robust) σε συνάρτηση με τα σφάλματα της ανάλυσης [36]. Οι ατέλειες κατά τη διαδικασία διόρθωσης των δεδομένων μπορεί να έχουν μεγάλη επίδραση στις περιοχές των δεσμών με πολύ μικρό μήκος (της συνάρτησης κατανομής ζευγών) καθώς τα μεγάλα μήκη κύματος στο συντελεστή δομής  $S(Q)$  αναφέρονται σε πολύ χαμηλές τιμές μήκους δεσμών στην συνάρτηση κατανομής ζευγών. Στην ουσία,

τα σφάλματα αυτά υπεισέρχονται στην περιοχή κάτω από την απόσταση του πιο κοντινού ατόμου (nearest-neighbor), περιοχή στην οποία δεν υπάρχει κάποια φυσική πληροφορία για τη δομή [36].

Κατά τη διαδικασία των διορθώσεων υπάρχουν τρεις κύριοι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την εξαγωγή του συντελεστή δομής.

- (α) επιδράσεις οι οποίες σχετίζονται με την πηγή, πόλωση, ανάλυση της ενέργειας (energy resolution) και σχετικιστικά φαινόμενα (relativistic effects),
- (β) επιδράσεις που αφορούν το δείγμα και τον περιβάλλοντα χώρο, όπως ο δειγματοφορέας, εξασθένιση (attenuation), πολλαπλή σκέδαση, φθορισμός και
- (γ) επιδράσεις του ανιχνευτή όπως οι γεωμετρικές διευθετήσεις (geometrical arrangements), πλάγια πρόσπτωση (oblique incidence), αποδοτικότητα του ανιχνευτή, μορφή γεωμετρίας (flat field) και μαύρα σήματα.

Όλες αυτές οι διορθώσεις και η σειρά που πραγματοποιούνται πρέπει να ληφθούν υπόψιν μαζί και με την αφαίρεση της σκέδασης του θορύβου (αν υπάρχει αέρας ή κενό) και της σκέδασης Compton η οποία εξαρτάται από τη χημική σύσταση του δείγματος. Η αφαίρεση της αυτοσκέδασης (self scattering), της σκέδασης Compton και συντελεστή ατομικής μορφής ακτίνων X (X-ray form factor) επιτρέπει την εξαγωγή του ψευδο-πυρηνικού συντελεστή δομής (pseudo-nuclear total X-ray structure factor),  $S(Q)$ . Όλα αυτά παρέχουν μεγάλο φάσμα πληροφορίας στον ανάστροφο χώρο. Η πληροφορία αυτή μπορεί μέσω μετασχηματισμού Fourier να μετατραπεί στον πραγματικό χώρο, προκειμένου να παρέχει τη μέση συνάρτηση πιθανότητας των ατομικών θέσεων του υλικού, το οποίο ονομάζεται ακτινική ή συνάρτηση κατανομής ζευγών  $G_x(r)$ . Μέσω αυτής της συνάρτησης,  $G_x(r)$ , εξάγονται οι αποστάσεις των δεσμών, ο αριθμός συνδιάταξης (coordination number) και η κατανομή των γωνιών (bond angles distribution). Η πρώτη έντονη κορυφή στη θέση  $Q_1$  στην περίθλαση ακτίνων X ή νετρονίων, σχετίζεται με την ύπαρξη ενδιάμεσης ή μέσης τάξης δομής (intermediate or medium range order) με μια περιοδικότητα  $2\pi/Q_1$ . Η δομή μέσης τάξης κυμαίνεται περίπου στην περιοχή 5 – 10 Å, παρόλ' αυτά, μπορεί σε υάλους (din network glasses) να επεκταθεί έως τα 40 Å[11].

Η μετρούμενη ένταση περίθλασης ακτίνων X δίνεται από την σχέση [158]

$$I^{measured} = PA [N(I_{eu}^{coh} + I_{eu}^{inc} + I_{eu}^{mul})] \quad (5.2)$$

όπου  $P$  είναι ο συντελεστής πόλωσης,  $A$  είναι ο συντελεστής απορρόφησης,  $N$  είναι η σταθερά κανονικοποίησης (normalization constant) και  $I_{eu}^{coh}$ ,  $I_{eu}^{inc}$ ,  $I_{eu}^{mul}$  είναι οι εντάσεις της συνεκτικής (coherent), μη συνεκτικής (Compton) και πολλαπλής σκέδασης (multiple scattering) σε μονάδες ηλεκτρονίων (electron units). Αξίζει να σημειωθεί ότι η πολλαπλή σκέδαση εξαρτάται από το πάχος και την ικανότητα απορρόφησης του δείγματος. Ο συντελεστής δομής  $S(Q)$  υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση [167]

$$S(Q) = [I_{eu}^{coh} - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)] / \langle f \rangle^2 \quad (5.3)$$

όπου  $\langle f \rangle$  είναι ο μέσος συντελεστής σκέδασης του δείγματος και ίσος με

$$\langle f \rangle = \sum c_i f_i \quad (5.4a)$$

$$\langle f^2 \rangle = \sum c_i f_i^2 \quad (5.4b)$$

όπου  $c_i$  είναι η ατομική συγκέντρωση του κάθε συστατικού και  $f_i$  είναι ο συντελεστής σκέδασης του κάθε συστατικού.

Η γενικευμένη εξίσωση του συντελεστή δομής διατυπώνεται ως

$$S_{obs}(Q) = A(Q)S_{true}(Q) + B(Q) \quad (5.5)$$

όπου  $S_{obs}(Q)$  είναι ο πειραματικός συντελεστής δομής και  $S_{true}(Q)$  ο πραγματικός. Τα σφάλματα λόγω της απορρόφησης εμπεριέχονται στον συντελεστή  $A(Q)$ . Ανακρίβειες (inaccuracies) στις διορθώσεις της πολλαπλής σκέδασης καθώς και στο θόρυβο του οργάνου εμπεριέχονται στον συντελεστή  $B(Q)$ . Οι συναρτήσεις  $A(Q)$  και  $B(Q)$  είναι αργά μεταβαλλόμενες σε συνάρτηση με το  $Q$ . Η επίδραση του συντελεστή  $B(Q)$  στη συνάρτηση κατανομής ζευγών μειώνεται γρήγορα σε συνάρτηση με το μήκος δεσμού ( $r$ ), για αυτό, συνήθως στο εύρος ενδιαφέροντος, η επίδραση του είναι μικρή. Συνεπώς, η συνάρτηση κατανομής ζευγών (PDF) είναι εξαιρετικά αξιόπιστη παρόλο που είναι αδύνατον να εξαληφθούν όλα τα σφάλματα κατά την εξαγωγή του συντελεστή δομής ( $S(Q)$ ) [36].

Η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για τη διόρθωση των δεδομένων περίθλασης και αναλύεται εκτενέστερα σε επόμενες υποενότητες είναι:

1. Διόρθωση νεκρού χρόνου (deadtime) και μαύρων σημάτων (dark counts)
2. Συγχώνευση μετρήσεων και εξαγωγή εντάσεων χωρίς κλιμάκωση (Q-space unscaled intensities)
3. Διόρθωση απορρόφησης (absorption) και θορύβου (background)
4. Διόρθωση της πόλωσης
5. Διόρθωση σκέδασης Compton
6. Κανονικοποίηση
7. Διόρθωση ατομικού συντελεστή δομής (Atomic form factor)
8. Μετασχηματισμός Fourier (FFT) για εξαγωγή συνάρτησης κατανομής ζευγών ( $S(Q) \rightarrow FFT \rightarrow G(r)$ )
9. Μετασχηματισμός Fourier της συνάρτησης κατανομής ζευγών προς εξαγωγή συντελεστή δομής. Σύγκριση του νέου συντελεστή δομής με τον αρχικό ( $G(r) \rightarrow FFT \rightarrow S(Q)$ ).

#### 5.2.4.1 Διόρθωση νεκρού χρόνου και μαύρων σημάτων

Σήματα (counts) ανιχνεύονται ακόμα και όταν η δέσμη ακτίνων X είναι κλειστή. Αυτά ονομάζονται αλλιώς μαύρα σήματα (dark counts) και προέρχονται από θερμικά διεγερμένες καταστάσεις στον ανιχνευτή καθώς και από θόρυβο στα ηλεκτρονικά. Συνεπώς, οι ανιχνευτές σχεδιάζονται ώστε να ελαχιστοποιούν τα σκοτεινά σήματα μέσω της ψύξης. Για αυτό το λόγο πριν πραγματοποιηθεί μια μέτρηση μετρήθηκαν τα σήματα τα οποία λαμβάνονται από τον ανιχνευτή όσο η δέσμη ακτίνων X είναι κλειστή.

Κάθε φορά που η ακτίνα X ή ένα νετρόνιο ανιχνεύεται (από τον ανιχνευτή), γίνεται επαναφορά του ανιχνευτή (reset before another event), δημιουργώντας μια νεκρή περίοδο. Καθώς τα σήματα που λαμβάνονται αυξάνονται, αυξάνεται και η πιθανότητα ένα δεύτερο νετρόνιο να φτάσει σε αυτή την νεκρή περίοδο, άρα να μη μετρηθεί. Συνεπώς, υπάρχει μια διόρθωση η οποία σχετίζεται με τον ρυθμό μέτρησης των σημάτων. Αυτή η διόρθωση είναι διαφορετική από την επίδραση της κβαντικής απόδοσης των ανιχνευτών ( $\epsilon_d$ ), για αυτό πριν γίνει οποιαδήποτε διόρθωση, διαιρείται ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων που προσέκρουσαν στον ανιχνευτή, με την κβαντική απόδοση του ανιχνευτή.

Ο νεκρός χρόνος είναι ένα μικρό ποσοστό το οποίο διορθώθηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση

$$N' = \frac{N}{1 - R_d \tau_d} \quad (5.6)$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός των υπολογιζόμενων σημάτων,  $\tau_d$  είναι ο χρόνος που κάνει ο ανιχνευτής να επαναφερθεί (νεκρός χρόνος του ανιχνευτή) και  $R_d$  είναι ο ρυθμός των σημάτων (σήματα ανά δευτερόλεπτο ( $N_{tot}/t_0$ )) τα οποία φτάνουν στον ανιχνευτή.

#### 5.2.4.2 Συγχώνευση μετρήσεων

Επειδή τα σήματα της συνεκτικής (coherent) σκέδασης ελαττώνονται με την αύξηση του διανύσματος σκέδασης ( $Q$ ), ο λόγος σήματος προς το θόρυβο είναι μικρότερος σε υψηλές τιμές  $Q$ . Συνεπώς σε αυτές τις περιοχές θα πρέπει να δαπανηθεί περισσότερος χρόνος του πειράματος για τη συλλογή δεδομένων. Η επίδραση του φαινομένου αυτού στην περίπτωση των ακτίνων X είναι εντονότερη. Άρα, όπως αναφέρθηκε αρχικά από τον Thijssse (1984) [157], θα πρέπει να βελτιωθούν τα στατιστικά σφάλματα της ακτινικής συνάρτησης κατανομής ζευγών  $G(r)$ . Εμπειρικά έχει προκύψει ότι οι μετρήσεις σε περιοχές  $Q \approx 40 \text{ \AA}^{-1}$  θα πρέπει να είναι 2 – 3 τάξεις υψηλότερες σε σύγκριση με τις περιοχές του  $Q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ . Τέλος, επειδή η πληροφορία στο συντελεστή δομής  $S(Q)$  για μικρές ατομικές αποστάσεις είναι ισχυρότερη στις υψηλότερες τιμές  $Q$  είναι πολύ σημαντικό τα δεδομένα που θα συλλεχθούν για υψηλές τιμές  $Q$  να έχουν μικρή διασπορά.

Για τους ανωτέρω λόγους, κατά τη διαδικασία του πειράματος, το εύρος γωνιών ενδιαφέροντος, εξετάζεται ανά περιοχές (συγκεκριμένα εύρη γωνιών) με διαφορετικούς χρόνους εξέτασης σε κάθε περιοχή. Στο τέλος του πειράματος, ενώθηκαν οι πληροφορίες των σημάτων από τις διάφορες περιοχές ώστε να δημιουργηθεί ένα ενιαίο ακτινοδιάγραμμα με ενοποιημένα κλίματα σε συνάρτηση με το διάνυσμα σκέδασης  $Q$ .

#### 5.2.4.3 Διόρθωση απορρόφησης και θορύβου

Για την διόρθωση του θορύβου (background) πραγματοποιούνται δύο μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X. Στην πρώτη, εισάγεται ο δειγματοφορέας του υλικού και στην δεύτερη εισάγεται ο δειγματοφορέας μαζί με το δείγμα. Το τελικό διάγραμμα ακτίνων X προκύπτει από

την αφαίρεση της πρώτης μέτρησης από την δεύτερη, δηλαδή αφαιρείται η συνεισφορά του δειγματοφορέα στο τελικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X.

Κατά τη διαδικασία στην οποία οι ακτίνες X διαπερνούν το υλικό, υπάρχει μείωση της έντασης τους. Θεωρώντας ότι οι ακτίνες X έχουν αρχική ένταση  $I_0$ , η ένταση  $I$  που έχουν αφού διαπεράσουν το υλικό δίνεται από την σχέση [36, 173]

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (5.7)$$

όπου  $\mu$  είναι ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης, ο οποίος είναι ανάλογος του μήκους κύματος των ακτίνων X και της φυσικής κατάστασης του δείγματος (αέριο, υγρό ή στερεό), και της πυκνότητας  $\rho$  του υλικού. Συνεπώς ο λόγος  $(\mu/\rho)$  γίνεται μοναδικός για το υλικό και ανεξάρτητος της φύσης του. Ο συντελεστής αυτός  $(\mu/\rho)$  ονομάζεται συντελεστής απορρόφησης μάζας (mass absorption coefficient). Άρα η Εξίσωση 5.7 μπορεί να γραφεί

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x} \quad (5.8)$$

Κατά την ειδικότερη περίπτωση περίθλασης σε δείγματα σκόνης (powder), και θεωρώντας ότι το δείγμα έχει άπειρο πάχος, αποδεικνύεται ότι ο συντελεστής απορρόφησης είναι ίσος με  $1/2\mu$ . Επειδή ο συντελεστής απορρόφησης κατά την περίπτωση όπου το δείγμα έχει μορφή επίπεδης πλάκας (flat plate geometry) με άπειρο πάχος ( $t \rightarrow \infty$ ), προκύπτει ότι είναι σταθερός και ανεξάρτητος της γωνίας σκέδασης [173]. Για γεωμετρία επίπεδης αντανάκλασης (flat reflection geometry) αποδεικνύεται ότι η εξίσωση 5.8 γίνεται [167, 173].

$$I = \frac{I_0}{2\mu} \left(1 - e^{-\frac{2\mu t}{\sin\theta}}\right) \quad (5.9)$$

Μπορεί να αποδειχθεί ότι τελικά ο συντελεστής απορρόφησης ( $A$ ) της εξίσωσης 5.2 ισούται με  $\frac{I_0}{2\mu} \left(1 - e^{-\frac{2\mu t}{\sin\theta}}\right)$ .

#### 5.2.4.4 Διόρθωση πόλωσης

Οι ακτίνες X είναι πολωμένες από τη διαδικασία της σκέδασης και αυτό επηρεάζει τη μετρούμενη ένταση σε συνάρτηση με την γωνία της σκέδασης. Ο συντελεστής διόρθωσης για



αυτή την εξάρτηση από την γωνία της σκέδασης είναι

$$P_i = \frac{1 + A \cos^2 2\theta}{1 + A} \quad (5.10)$$

όπου  $2\theta$  είναι η σκεδαζόμενη γωνία και ο συντελεστής  $A$  εξαρτάται από τον βαθμό της πόλωσης της προσπίπτουσας ακτίνας. Ο όρος  $A$  δίνεται από την σχέση  $A = (1 - f)/(1 + f)$ . Εδώ ο συντελεστής  $f$  είναι το ποσοστό πόλωσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην κατεύθυνση κάθετα προς το επίπεδο σκέδασης. Εάν η ακτινοβολία είναι μη πολωμένη, τότε  $f = 0$  και  $A = 1$  και εάν είναι πλήρως πολωμένη παράλληλα στο επίπεδο σκέδασης (η περίπτωση ακτινοβολίας σύγχροτρου είναι ακριβώς στο επίπεδο του δακτυλιδίου του σύγχροτρου), τότε  $f = 1$  και  $A = 0$ . Στην περίπτωση κατά την οποία δεν υπάρχει εξάρτηση της γωνίας από την ένταση της σκέδασης, λόγω φαινομένων πόλωσης, τότε δεν πραγματοποιείται κάποια διόρθωση πόλωσης. Σε πειράματα σύγχροτρου, η δέσμη δεν είναι 100% πολωμένη στο επίπεδο και ο συντελεστής  $A$  παίρνει μικρή τιμή κοντά στο 5% [36].

#### 5.2.4.5 Διόρθωση σκέδασης Compton

Κατά τη διαδικασία της σκέδασης υπάρχει διατήρηση της ορμής και της ενέργειας. Αν υποθεθεί ότι ένα ηλεκτρόνιο είναι αρχικά σε ηρεμία, όταν η ακτίνα  $X$  σκεδαστεί πάνω σε αυτό τότε αλλάζει η ορμή της και συνεπώς αλλάζει και η ορμή του ηλεκτρονίου. Από τη στιγμή που το ηλεκτρόνιο ήταν σε ηρεμία, και μετά την σύγκρουση των ακτίνων  $X$  με αυτό αρχίζει να κινείται, υπάρχει μια μεταφορά ενέργειας από την ακτίνα  $X$  στο ηλεκτρόνιο, η οποία είναι μια ανελαστική και μη συνεκτική (incoherent) διαδικασία. Το φαινόμενο της ανελαστικής και μη συνεκτικής σκέδασης ονομάζεται σκέδαση Compton [36]. Επειδή κατά τη διαδικασία προσδιορισμού της δομής ενός υλικού η κύρια σκέδαση η οποία λαμβάνεται υπόψιν είναι η ελαστική, θα πρέπει η ανελαστική ή αλλιώς η σκέδαση Compton να αφαιρεθεί [2]. Η ένταση της ανελαστικής σκέδασης (ή σκέδασης Compton) αυξάνεται με την μείωση του ατομικού αριθμού των ατόμων και με την αύξηση του λόγου  $(\sin\theta/\lambda)$ . Το άθροισμα των εντάσεων συνεκτικής (coherent) και μη συνεκτικής (incoherent) σκέδασης είναι ίσο με την κλασική ένταση σκέδασης ανά ηλεκτρόνιο [173].

Χαμηλής ενέργειας μετρήσεις ακτίνων  $X$  πραγματοποιούνται συλλέγοντας την ελαστική και ανελαστική σκέδαση. Στην συνέχεια αφαιρείται η θεωρητική συνεισφορά Compton,  $n^{inc}(Q)$ .

Για κάθε άτομο, η σκέδαση Compton δίνεται από την σχέση [36]

$$n^{inc}(Q) = \left( \frac{E_c}{E_0} \right)^\beta \left[ \sum_{\alpha=1}^n c_\alpha Z_\alpha - \sum_{\alpha=1}^n c_\alpha f_\alpha^2(Q) \right] \quad (5.11)$$

όπου  $E_0$  η ενέργεια της ελαστικής σκέδασης,  $E_c$  η ενέργεια της σκέδασης Compton και  $c_\alpha$ ,  $Z_\alpha$  και  $f_\alpha$  η συγκέντρωση, ο ατομικός αριθμός και ο συντελεστής ατομικής μορφής του κάθε συστατικού  $a$ .

Ο όρος  $(E_c/E_0)^\beta$  είναι γνωστός ως Breit-Dirac recoil factor και είναι όρος μικρής διόρθωσης ο οποίος λαμβάνει την επίδραση της πίεσης ακτινοβολίας (takes into account the effects of radiation pressure) [37]. Αναλόγως την φύση της μέτρησης, ο δείκτης  $\beta$  παίρνει τιμές 2 ή 3. Ο πρώτος όρος αθροίσματος είναι η ένταση λόγω της σκέδασης Thompson και ο δεύτερος όρος είναι η ένταση της συνεκτικής σκέδασης, εκφραζόμενη ως  $f_a^2$  για ένα συγκεκριμένο άτομο, και αθροιζόμενη για όλα τα είδη συγκέντρωσης  $c_a$ . Ο όρος  $E_0$  αναφέρεται στην ενέργεια της ελαστικής σκέδασης και η ενέργεια της σκέδασης Compton ( $E_c$ ) υπολογίζεται από την σχέση [36]

$$\frac{E_0 - E_c}{E_0} = \frac{E_0}{m_e c^2} (1 - \cos(\theta)) \quad (5.12)$$

όπου  $m_e$  είναι η μάζα του ηλεκτρονίου,  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός και  $\theta$  είναι η γωνία σκέδασης.

Όταν χρησιμοποιούνται ακτίνες X υψηλής ενέργειας, με μεγάλες γωνίες σκέδασης, η ελαστική σκέδαση μειώνεται και αυξάνεται η σκέδαση Compton. Σε υψηλής ανάλυσης μετρήσεις, για υψηλές τιμές διανύσματος σκέδασης  $Q$ , η σκέδαση Compton μπορεί να είναι πολύ ισχυρότερη από την ελαστική, συνεπώς ακόμα και ένα μικρό σφάλμα στον υπολογισμό της σκέδασης Compton είναι ικανό να δημιουργήσει μεγάλα σφάλματα στον προσδιορισμό της συνεκτικής σκέδασης. Παρόλ' αυτά μπορεί να ανιχνευθεί πειραματικά χρησιμοποιώντας κρυσταλλικό αναλυτή (crystal analyzer). Αντιθέτως, για χαμηλές τιμές διανύσματος σκέδασης  $Q$ , η σκέδαση Compton δεν μπορεί να επιλυθεί γι' αυτό αφαιρείται μέσω της χρήσης θεωρητικών βάσεων [36]. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνεται υπόψιν ο συντελεστής Breit-Dirac,  $R$  (Εξίσωση 5.13). Για στοιχεία υψηλού ατομικού αριθμού ο συντελεστής Breit-Dirac παίρνει την τιμή 1 ενώ για τα στοιχεία μικρού ατομικού αριθμού υπολογίζεται πειραματικά

μέσω μετρήσεων περίθλασης υψηλής ακρίβειας [158].

$$R = \left( \frac{\lambda}{\lambda'} \right)^2 = \frac{1}{\left( 1 + \frac{2h}{mc} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda} \right)^2} \quad (5.13)$$

όπου  $\lambda$  και  $\lambda'$  είναι τα μήκη κύματος της προσπίπτουσας δέσμης και δέσμης Compton αντίστοιχα,  $\hbar$  η σταθερά Planck,  $c$  η ταχύτητα του φωτός,  $m$  η μάζα του ηλεκτρονίου και  $\theta$  η γωνία ανάκλασης. Το κλάσμα  $h/(mc)$  ονομάζεται μήκος κύματος Compton ενός ηλεκτρονίου.

#### 5.2.4.6 Κανονικοποίηση

Η μετρούμενη ένταση ακτίνων X είναι σε αδιάστατες μονάδες. Η ένταση θα πρέπει να κανονικοποιηθεί κατάλληλα ώστε να αποκτήσει φυσική ερμηνεία. Για να προσδιοριστεί η σταθερά κανονικοποίησης,  $N$ , χρησιμοποιούνται τα δεδομένα υψηλών τιμών διανύσματος σκέδασης  $Q$ . Η σταθερά κανονικοποίησης ορίζεται από την ακόλουθη σχέση [158]

$$N = \frac{\int_{Q_{mid}}^{Q_{max}} [\langle f^2 \rangle + I_{eu}^{inc}(Q)] dQ}{\int_{Q_{mid}}^{Q_{max}} [I^{cor}(Q)] dQ} \quad (5.14)$$

Στην ανωτέρω εξίσωση ο όρος  $I^{cor}$  αναφέρεται στα δεδομένα μετά από τις διορθώσεις του θορύβου (background), πολλαπλής σκέδασης (multiple scattering), πόλωσης (polarization) και απορρόφησης (absorption). Ο θεωρητικός ατομικός συντελεστής σκέδασης (atomic scattering factor) υπολογίζεται σύμφωνα με την αναλυτική σχέση των D. Waasmaier και A. Kirfel [166].

#### 5.2.4.7 Συντελεστής ατομικής μορφής (atomic form factor)

Το τελικό στάδιο για τον προσδιορισμό του συντελεστή δομής  $S(Q)$  είναι να διαιρεθούν τα δεδομένα με το συντελεστή ατομικής μορφής  $\langle f(Q) \rangle^2$ , όπου οι αγκύλες υποδεικνύουν μέσο όρο πάνω σε όλα τα είδη ατόμων στο δείγμα. Ο συντελεστής αυτός ισούται με:

$$\langle f(Q) \rangle^2 = \left[ \sum_a c_a (f_0^a(Q) + f_a' + i f_a'') \right]^2 = \left[ \sum_a c_a (f_0^a(Q) + f_a') \right]^2 + \left[ \sum_a c_a f_a'' \right]^2 \quad (5.15)$$

όπου  $a$  είναι τα ατομικά στοιχεία του δείγματος,  $c_a$  είναι η συγκέντρωση των ατομικών στοιχείων,  $f_0^a(Q)$  είναι ο συντελεστής ατομικής μορφής όλων των συστατικών  $a$ ,  $f'_a$  και  $f''_a$  είναι οι διορθώσεις ανώμαλης σκέδασης (anomalous scattering corrections) του συντελεστή ατομικής μορφής και  $i$  είναι ο μιγαδικός αριθμός. Οι διορθώσεις της ανώμαλης σκέδασης μπορούν να αγνοηθούν εκτός αν η προσπίπτουσα ενέργεια της δέσμης των ακτίνων  $X$  είναι κοντά στην τιμή των 100 eV για ένα φάσμα απορρόφησης ενός από τα στοιχεία του δείγματος (absorption edge of one of the elements).

Ο συντελεστής ατομικής μορφής  $f_0^a(Q)$  εξαρτάται έντονα από το διάνυσμα σκέδασης  $Q$ . Έχει υπολογιστεί για όλα τα στοιχεία χρησιμοποιώντας σχετικιστική ή μη σχετικιστική (non relativistic) θεωρία Hartree-Fock ή συναρτήσεις ατομικών τροχιακών Dirac-Slater. Οι συντελεστές ατομικής μορφής, μπορούν να εκφραστούν ως ένα άθροισμα συναρτήσεων Gauss στις χαμηλές περιοχές  $Q$  (μέχρι  $Q \approx 20 \text{ \AA}^{-1}$ ) και στις περιοχές υψηλών τιμών διανύσματος σκέδασης  $Q$ , η τιμή  $\ln(f(Q))$  εκφράζεται μέσω πολυωνυμικών σειρών.

Ένας άλλος σημαντικός μέσος συντελεστής μορφής (average form-factor) ο οποίος χρειάζεται είναι ο  $\langle f^2(Q) \rangle$ . Αυτός είναι ανάλογος της διατομής του δείγματος κατά την σκέδαση (total sample scattering cross-section) εμπριέχοντας συνεκτική (coherent) και μη συνεκτική (incoherent) σκέδαση Laue. Ορίζεται ως [36]

$$\langle f^2(Q) \rangle = \sum_a c_a \left[ (f_0^a(Q) + f'_a)^2 + (f''_a)^2 \right] \quad (5.16)$$

Όταν τα δεδομένα περίθλασης διαιρούνται με το  $\langle f^2(Q) \rangle$  και απεικονίζονται σε συνάρτηση με το διάνυσμα σκέδασης  $Q$  σταθμισμένα ως  $Q(S(Q)-1)$ , τότε σε υψηλές τιμές διανύσματος σκέδασης, γίνεται εμφανής η διάχυτη σκέδαση (diffuse scattering) η οποία δεν ήταν εμφανής στα διορθωμένα αλλά μη διαιρεμένα δεδομένα.

Στην περίπτωση των νετρονίων δεν υπάρχει συντελεστής ατομικής μορφής (atomic form-factor) ο οποίος να εξαρτάται από το διάνυσμα σκέδασης  $Q$  αλλά θα πρέπει να ληφθεί υπόψη το φάσμα της πηγής (the incident source spectrum) [36].

### 5.2.4.8 Μειωμένη συνάρτηση κατανομής ζευγών

Η μειωμένη ατομική συνάρτηση κατανομής ζευγών,  $G(r)$ , μπορεί να αποκτηθεί μέσω μετασχηματισμού Fourier του συντελεστή δομής [11, 36, 158]

$$G(r) = 4\pi r[(\rho(r) - \rho_0)] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (5.17)$$

όπου  $\rho_0$  είναι η ατομική πυκνότητα (άτομα/Å<sup>3</sup>) και  $Q$  είναι το μέτρο του διανύσματος σκέδασης (Å<sup>-1</sup>). Ο συντελεστής  $\rho(r)$  ο οποίος ονομάζεται συνάρτηση ακτινικής πυκνότητας (radial density function) δείχνει την πιθανότητα εύρεσης ενός ατόμου σε συγκεκριμένη απόσταση και υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση

$$\rho(r) = \frac{n_{ij}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (5.18)$$

όπου  $n_{ij}(r)$  ο αριθμός των ατόμων  $j$  τα οποία βρίσκονται σε απόσταση  $r$  και  $r + \Delta r$  από το άτομο  $i$  και  $4\pi r^2 \Delta r$  είναι ο όγκος του σφαιρικού φλοιού. Μεγαλύτερη επίδραση στον μετασχηματισμό Fourier έχουν οι υψηλές τιμές  $Q$ .

Από τη συνάρτηση ακτινικής πυκνότητας  $\rho(r)$  είναι εφικτός ο υπολογισμός της συνάρτησης κατανομής ζευγών ( $g(r)$ ). Η συνάρτηση αυτή είναι ένα μέτρο της πιθανότητας εύρεσης ενός ατόμου σε απόσταση  $r$  από το κέντρο ενός άλλου ατόμου και δίνει πληροφορίες αναφορικά με την μέση και την τοπική δομή των υλικών [36, 159, 160] και υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (5.19)$$

Από την εξίσωση 5.19 είναι εμφανές ότι όταν  $r \rightarrow \infty$  τότε  $\rho(r) = \rho_0$ . Από τις εξισώσεις 5.17 και 5.19, η εξίσωση προσδιορισμού της κατανομής ζευγών  $g(r)$  από τον μετασχηματισμό Fourier του συντελεστή δομής γίνεται:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (5.20)$$

Γνωρίζοντας τη συνάρτηση κατανομής ζευγών  $g(r)$  και ακτινικής πυκνότητας  $\rho(r)$  είναι εφικτός ο υπολογισμός της συνάρτησης ακτινικής κατανομής (Radial Distribution Function). Η

συνάρτηση αυτή δείχνει τη μέση πιθανότητα εύρεσης ενός ατόμου σε ένα συγκεκριμένο όγκο, σε συνάρτηση με την ακτινική απόσταση από ένα άτομο αναφοράς. Η σχέση υπολογισμού της συνάρτησης ακτινικής κατανομής είναι

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (5.21)$$

όπου  $\rho_0$  είναι η ατομική πυκνότητα (άτομα/Å<sup>3</sup>),  $r$  η απόσταση μεταξύ των ατόμων Å και  $g(r)$  η συνάρτηση κατανομής ζευγών (PDF).

Τέλος, μέσω υπολογισμού του ολοκληρώματος της ακτινικής συνάρτησης κατανομής (RDF) υπολογίζεται ο αριθμός συνδιάταξης (coordination number)

$$CN = \int_{r_1}^{r_2} RDF(r) dr = 4\pi \rho_0 \int_{r_1}^{r_2} g(r) r^2 dr \quad (5.22)$$

όπου  $\rho(r)$  είναι η συνάρτηση ακτινικής πυκνότητας (radial density function) η οποία αναφέρεται στην μέση πιθανότητα εύρεσης ενός ατόμου σε συνάρτηση της απόστασης,  $\rho_0$  είναι η ατομική πυκνότητα (άτομα/Å<sup>3</sup>), και  $Q$  είναι το μέτρο του διανύσματος σκέδασης.

Ο συντελεστής δομής των εξισώσεων 5.17 και 5.20, αφού έχουν πραγματοποιηθεί όλες οι απαραίτητες διορθώσεις, δίνεται από την σχέση [11]

$$S(Q) - 1 = \frac{I_x(Q) - (\sum_{i=1}^n f_i^2 Q) - C(Q)}{\langle f^2(Q) \rangle} \quad (5.23)$$

όπου  $i$  και  $j$  αντιπροσωπεύουν τα διαφορετικά ατομικά συστατικά του μορίου,  $\langle f^2(Q) \rangle = [\sum_{i=1}^n c_i f_i(Q)]^2$  και  $C(Q)$  είναι η συνεισφορά της σκέδασης Compton.

Στο τέλος της διαδικασίας, προκειμένου να επαληθευτεί η ορθότητα της διαδικασίας των διορθώσεων, πραγματοποιείται μετασχηματισμός Fourier του  $G(r)$  (back Fourier transformation) και ελέγχεται η απόκλιση του νέου συντελεστή δομής σε σύγκριση με τον αρχικό.

### 5.3 Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας τήγματος

Ο προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας σε υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες του σημείου τήξης της σκωρίας) πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation Site Haute Température στο Centre

National de la Recherche Scientifique (CNRS) μέσω της μεθόδου των τεσσάρων ηλεκτροδίων [57, 58]. Στη μέθοδο αυτή, ελαχιστοποιούνται οι επιδράσεις λόγω πόλωσης των ηλεκτροδίων οι οποίες παρουσιάζονται μέσω της κλασικής μεθόδου των δύο ηλεκτροδίων σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές συχνότητες.

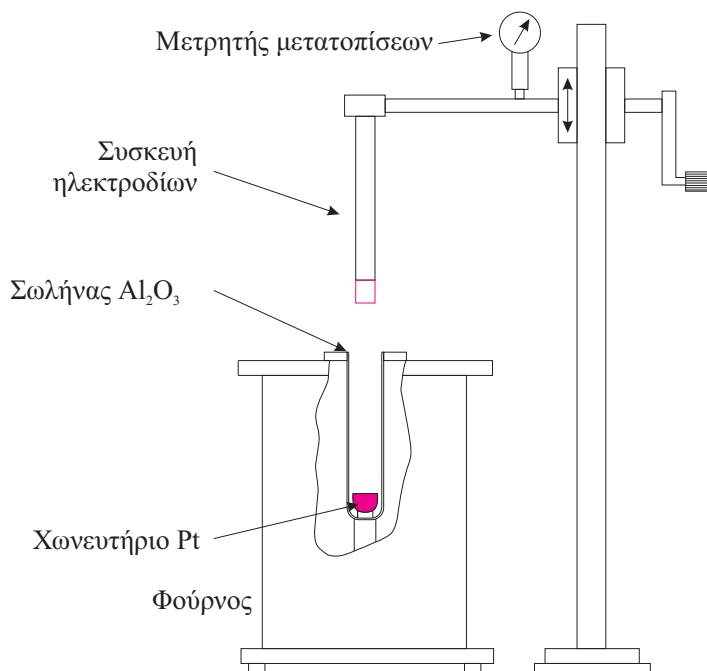
Στα Σχήματα 5.14 και 5.15 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη προσδιορισμού της ηλεκτρικής αγωγιμότητας τηγμάτων καθώς και η διάταξη των ηλεκτροδίων αντίστοιχα. Το σύστημα των ηλεκτροδίων (Σχήμα 5.15) αποτελείται από δύο σύρματα πλατίνας (2,3), δύο φύλλα πλατίνας (4,5) και ένα επιπλέον προστατευόμενο (guarded) ηλεκτρόδιο (1). Τα φύλλα πλατίνας (4,5) λειτουργούν ως ηλεκτρόδια για τη μετάδοση του ρεύματος και μέσω των συρμάτων πλατίνας υπολογίζεται η πτώση τάσης. Το ηλεκτρόδιο (1), που συνδέεται με το αμπερόμετρο, φυλάσσεται από ένα μεγαλύτερο ηλεκτρόδιο για να εξασφαλίσει πλήρως ευθείες γραμμές ρεύματος. Το προς εξέταση δείγμα σκωρίας, εισάγεται εντός χωνευτηρίου πλατίνας διαμέτρου 25 mm και ύψους 29 mm η οποία τοποθετείται στον κάτω μέρος σωλήνα αλουμίνιας (Σχήμα 5.16). Τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται στο τήγμα (περίπου 50 K πάνω από το σημείο ρευστοποίησης) ώστε το ιξώδες να είναι σχετικά χαμηλό [57, 58].

Το σύστημα προσδιορισμού ηλεκτρικής αγωγιμότητας απαρτίζεται από τα ακόλουθα στοιχεία

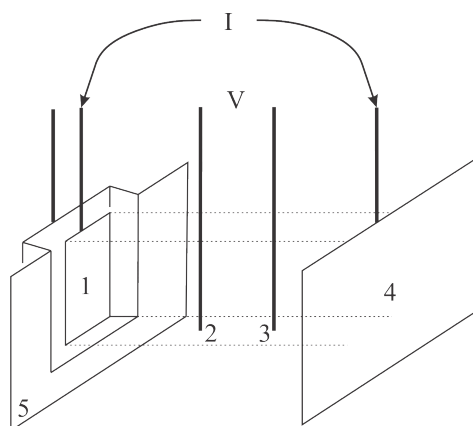
- Τα ηλεκτρόδια συνδέονται μηχανικά με μικρομετρικό τραπέζι μετατόπισης ( $\pm 0.05\text{mm}$ ) μέσω του οποίου επιτυγχάνεται μεγάλη ακρίβεια (0.2 mm) στη μέτρηση του βάθους εμβάπτισης.
- Η τάση εναλλασσόμενου ρεύματος δίνεται μέσω μιας γεννήτριας WAVETEK 171 με εύρος συχνοτήτων 10 Hz - 100 kHz. Είναι συνδεδεμένη με παλμογράφο Metrix OX800 ο οποίος υπολογίζει το εφαρμοζόμενο δυναμικό στην εξωτερική πλευρά του ηλεκτροδίου.
- Τα ηλεκτρόδια είναι συγκολλημένα με σύρματα Pt τα οποία εισάγονται στο δειγματοφορέα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Το δυναμικό και το ηλεκτρικό ρεύμα καταγράφονται μέσω πολυμέτρου HP 3478A και ψηφιακού μικροαμπερόμετρου SEFRAM 7400 αντίστοιχα.
- Η καταγραφή των δεδομένων γίνεται μέσω του HP vectra ES και switch control unit 3488A.
- Οι θερμοκρασίες υπολογίζονται μέσω θερμοστοιχείο Pt/Pt-10% Rh το οποίο τοποθε-

τείται 1 – 2 mm πάνω από την επιφάνεια του τήγματος.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 744 – 1742 K. Το εύρος θερμοκρασιών το οποίο εξετάστηκε ήταν περιορισμένο, επειδή σε υψηλότερες θερμοκρασίες πραγματοποιείται η μαλάκυνση των ηλεκτροδίων πλατίνας. Η βαθμονόμηση της διάταξης πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα KCl 1M (του οποίου η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι γνωστή).

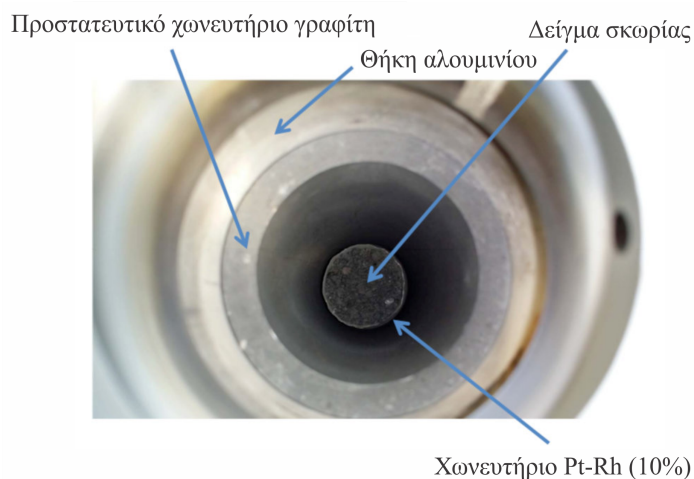


Σχήμα 5.14: Πειραματική διάταξη προσδιορισμού ηλεκτρικής αγωγιμότητας



Σχήμα 5.15: Διάταξη ηλεκτροδίων για τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.





**Σχήμα 5.16:** Πανοραμική όψη του δειγματοφορέα κατά την εισαγωγή του στην ηλεκτρική κάμινο.

Ο πειραματικός προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε τήγματα σκωριών (1473 – 1973 K) είναι πολύ δύσκολος. Όπως προαναφέρθηκε, το δείγμα της σκωρίας εισέρχεται εντός πλατίνας η οποία εισάγεται στον φούρνο (Σχήμα 5.16). Κατά την έξοδο, το μίγμα σκωρίας ομογενοποιείται και στερεοποιείται όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.17δ. Λόγω των πολύ υψηλών θερμοκρασιών, πραγματοποιούνται έντονες αναγωγικές αντιδράσεις εντός του χωνευτηρίου μεταξύ των οξειδίων σιδήρου και νικελίου και του υπολειπόμενου άνθρακα που εμπεριέχεται στην σκωρία. Το προϊόν αυτής της διεργασίας, είναι μεταλλικός σίδηρος και μεταλλικό νικέλιο. Ο μεταλλικός σίδηρος ενώνεται με την πλατίνα καταστρέφοντάς την όπως φαίνεται στις εικόνες (α)-(γ) του Σχήματος 5.17. Για αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκε μόνο μια επιτυχής μέτρηση προσδιορισμού της ηλεκτρικής αγωγιμότητας τήγματος σκωρίας. Στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζεται η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας στο θερμοκρασιακό εύρος 744 – 1742 K τόσο κατά την θέρμανση του υλικού όσο και κατά την ψύξη. Η διαφορά στις τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας του ίδιου δείγματος (θέρμανση και ψύξη), οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την τήξη του υλικού, τα ιόντα είναι μπλοκαρισμένα (locking up) εντός του κρυσταλλικού πλέγματος. Ο κύριος μηχανισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε τήγματα κατιόντων βασικών μετάλλων όπως οι σιδηρο-αλουμινοπυριτικές σκωρίες είναι ιοντικός ο οποίος αποδεικνύεται από την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (αύξηση τιμών μιας τάξης μεγέθους). Στην περίπτωση κατά την οποία αυξάνεται σημαντικά η συγκέντρωση των χημικών στοιχείων μετάπτωσης όπως Fe, Ni, Ti και Cu καθώς και η βασικότητα του τήγματος (συγκέντρωση  $\text{CaO} + \text{FeO}_x$ ) τότε ο

μηχανισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας γίνεται ηλεκτρονιακός (αντί για ιοντικός)[70].



(α) Πρώτη πλατίνα



(β) Πρώτη πλατίνα

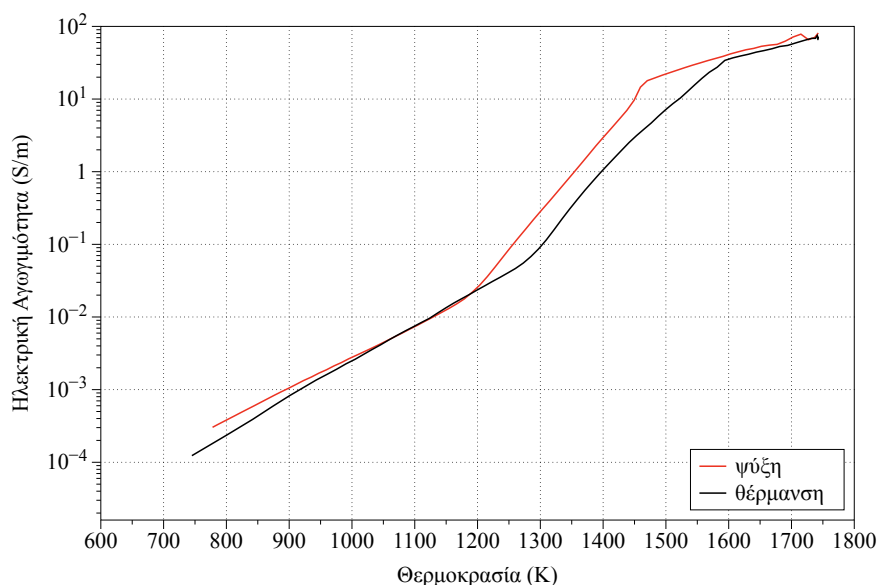


(γ) Δεύτερη πλατίνα



(δ) Τηγμένη σκωρία

**Σχήμα 5.17:** Πλατίνες οι οποίες καταστράφηκαν κατά την μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (α) και (β) πρώτη πλατίνα, (γ) δεύτερη πλατίνα και (δ) τηγμένη σκωρία.



**Σχήμα 5.18:** Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας κατά τη θέρμανση της καθώς και κατά την ψύξη της.

## 5.4 Προσομοιώσεις Reverse Monte Carlo (RMC)

Για τον προσδιορισμό της δομής αμόρφων συστημάτων η κυρίαρχη μέθοδος είναι η Reverse Monte Carlo (RMC) [83]. Η μέθοδος Monte Carlo είναι μια γενική μέθοδος μοντελοποίησης η οποία χρησιμοποιεί αρχές της στατιστικής. Η ονομασία Monte-Carlo προέρχεται από την στοχαστική φύση της διαδικασίας (τυχερά παιχνίδια), και χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες εφαρμογές μοντελοποίησης [36]. Μέσω της μεθόδου RMC, είναι εφικτή η κατασκευή μεγάλων, τριών διαστάσεων δομικών μοντέλων, τα οποία είναι σε συνέπεια με πειραματικά δεδομένα τα οποία προέρχονται από πειράματα περίθλασης ακτίνων X και νετρονίων καθώς και με δεδομένα τα οποία προέρχονται από προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής [54, 63, 111, 135]. Μέσω της τυχαίας κίνησης των σωματιδίων, πραγματοποιείται η μείωση της διαφοράς μεταξύ του πειραματικού ολικού συντελεστή δομής με αυτού του μοντέλου (υπολογίζεται όμοια με το συντελεστή προσαρμογής  $R^2$ ). Ως αποτέλεσμα, στο τέλος του υπολογισμού είναι γνωστές οι πιθανές θέσεις των ατόμων οι οποίες αναπαριστούν με μεγάλη ακρίβεια τον πειραματικό συντελεστή δομής. Από την προσδιοριζόμενη δομή, υπολογίζονται εν συνεχεία και άλλα δομικά χαρακτηριστικά όπως μήκη δεσμών (partial radial distribution functions), γωνίες μεταξύ ατόμων και αριθμοί συνδιάταξης.

Ο αλγόριθμος Reverse Monte Carlo μπορεί να περιγραφεί μέσω των ακόλουθων βημάτων

[51, 52, 106, 108, 133]

1. Αρχικά, δημιουργείται μια διάταξη ατόμων η οποία αποτελείται συνήθως από περισσότερα των 5000 ατόμων. Οι θέσεις των ατόμων θα πρέπει από την αρχή να είναι σε συνέπεια με την μοριακή δομή (σχετικά κοντινές δεσμευμένες και μη δεσμευμένες αποστάσεις με τις τελικά προσδιοριζόμενες). Η πυκνότητα του συστήματος θα πρέπει να είναι ακριβώς ίδια με την πειραματική και ο όγκος τον οποίο λαμβάνουν τα άτομα στον χώρο εξαιρείται εισάγοντας στο σύστημα τις ελάχιστες επιτρεπόμενες αποστάσεις (cut-off distances).
2. Εν συνεχεία, υπολογίζονται οι συναρτήσεις κατανομής ζευγών (partial radial distribution functions) της αρχικής διάταξης (initial configuration).
3. Από τις συναρτήσεις κατανομής ζευγών γίνεται η σύνθεση της ολικής συνάρτησης κατανομής ζευγών, από την οποία μέσω μετασχηματισμού Fourier προκύπτει ο ολικός συντελεστής δομής. Στην περίπτωση κατά την οποία χρησιμοποιούνται δεδομένα περιθλασης ακτίνων X, επειδή η σκέδαση εξαρτάται από τον συντελεστή ατομικής μορφής (atomic form factor) του κάθε είδους ατόμων, αρχικά υπολογίζονται οι μερικοί συντελεστές δομής και εν συνεχεία συντίθεται ο ολικός συντελεστής δομής. Στη διαδικασία των προσομοιώσεων RMC, πραγματοποιούνται μόνο μετασχηματισμοί από τον πραγματικό χώρο  $r$  στον ανάστροφο  $Q$ , για να απαληφθούν τα σφάλματα αποκοπής (truncation errors): μέσω της χρήσης μεγαλύτερων μοντέλων (μεγαλύτερο αριθμό ατόμων) αυξάνεται το εύρος των αποστάσεων  $r$ .
4. Υπολογίζεται η διαφορά μεταξύ του πειραματικού ολικού συντελεστή δομής ( $F^E(Q)$ ) και του αρχικού υπολογιζόμενου από την διάταξη των ατόμων ( $F^{C,0}(Q)$ ) σύμφωνα με την σχέση

$$x_0^2 = \sum_k \frac{\{F^{C,0}(Q_k) - F^E(Q_k)\}^2}{\sigma^2} \quad (5.24)$$

όπου το άθροισμα αναφέρεται σε όλα τα πειραματικά σημεία και  $\sigma$  είναι το αναμενόμενο πειραματικό σφάλμα, το οποίο λειτουργεί ως μια παράμετρος ελέγχου της προσομοίωσης. Ουσιαστικά η παράμετρος  $\sigma$  ελέγχει τον αριθμό των αποδεκτών προς τον παραγόμενο αριθμό κινήσεων, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύγκλιση (fit) των πειραματικών δεδομένων με αυτών της προσομοίωσης.

5. Πραγματοποιείται η κίνηση ενός τυχαίου ατόμου.
6. Υπολογίζεται εκ νέου ο συνολικός συντελεστής δομής ( $F^{C,n}(Q)$ ) καθώς και η διαφορά

με τον πειραματικό ( $x_n^2$ ).

7. Εάν  $x_n^2 < x_0^2$  τότε η κίνηση γίνεται αποδεκτή και η νέα διάταξη ορίζεται ως σημείο αναφοράς. Εάν  $x_n^2 > x_0^2$  τότε η κίνηση γίνεται απόδεκτη με πιθανότητα  $\exp\{(x_n^2 - x_0^2)/2\}$ .
8. Επανάληψη από το βήμα 5.

Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης η τιμή του  $x^2$  αρχίζει να μειώνεται μέχρι ένα σημείο όπου φτάνει στο ελάχιστο (για μία συγκεκριμένη τιμή  $\sigma$ ). Αφού φτάσει σε αυτό το ελάχιστο, πλέον ο λόγος των αποδεκτών κινήσεων ως προς τον ολικό αριθμό κινήσεων δεν μειώνεται. Ιδανικά η τιμή του  $x^2$  πρέπει να γίνει ίση με μηδέν, όμως λόγω σφαλμάτων δεν μηδενίζεται ποτέ. Η τιμή του υπολοίπου  $x^2$  δείχνει την ποιότητα της σύγκλισης (fit). Εάν η τιμή του  $x^2$  είναι μικρότερη του 10% τότε η προσαρμογή θεωρείται ως αποδεκτή [36].

Η μέθοδος RMC εφαρμόστηκε με το λογισμικό RMC\_POT [38, 51, 107, 108, 133]. Οι προσομοιώσεις RMC χρησιμοποίησαν τρεις διαφορετικούς κυβικούς όγκους ελέγχου που περιείχαν 3000, 4000 και 10000 άτομα έκαστος. Για κάθε κυβικό όγκο ελέγχου εφαρμόστηκαν περιοδικές συνοριακές συνθήκες (periodic boundary conditions) και η διάσταση (box length) κάθε κύβου ήταν τέτοια ώστε να πληρείται η αριθμητική πυκνότητα του υλικού (η αντιστοιχούσα στην υπολογισμένη ειδική πυκνότητα) που προσδιορίστηκε σε  $0.07591$  άτομα/Å<sup>3</sup>. Η φάση στην οποία βρίσκεται το εκάστοτε προς μελέτη σύστημα (τήγμα στη συγκεκριμένη μελέτη) εισήχθη ως είσοδος στο λογισμικό RMC\_POT δια των ενδοατομικών αποστάσεων κάθε ζεύγους ατόμων (στη συγκεκριμένη μελέτη, 32 ζεύγη ενδοατομικών αποστάσεων). Τα ζεύγη υπολογίζονται σύμφωνα με την σχέση

$$\zeta\epsilon\upsilon\gamma\eta = \frac{N * (N + 1)}{2} \quad (5.25)$$

όπου  $N$  ο αριθμός των χημικών στοιχείων εξέτασης. Επίσης, στις μισές προσομοιώσεις εισήχθη ο περιορισμός της τετραεδρικής συνδιάταξης του Si [120].

## 5.5 Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής

Στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, επιλύονται οι εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα για ένα σύστημα  $N$  σωματιδίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Οι εξισώσεις που διέπουν το

σύστημα είναι

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i, i = 1..N \quad (5.26)$$

Η δύναμη εκφράζεται ως η αντίθετη της κλίσης του δυναμικού αλληλεπίδρασης  $\vec{V}(r)$ , όπως αναλύεται σε επόμενες παραγράφους

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} = -\nabla_{r_i} V \quad (5.27)$$

όπου  $r_i$  η θέση ενός συγκεκριμένου ατόμου,  $F_i$  η δύναμη η οποία ασκείται πάνω του και  $V$  η τιμή του δυναμικού.

Οι εξισώσεις 5.26 και 5.27 λύνονται ταυτόχρονα για μικρά βήματα χρόνου με προσαρμογή πίεσης και θερμοκρασίας. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται οι θέσεις των ατόμων του συστήματος, σε κάθε χρονικό βήμα ή συνολικά, οι τροχιές των σωματιδίων. Με την παρακολούθηση του συστήματος, μετά την επίτευξη ισορροπίας, για ικανό χρονικό διάστημα, εξάγονται μακροσκοπικά μεγέθη από την μέση τιμή τους σε όλα τα χρονικά βήματα [195]. Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις χρησιμοποιώντας 3000-162000 άτομα για χρόνους προσομοίωσης 16 ns χρησιμοποιώντας το δυναμικό Buckingham.

### 5.5.1 Δυναμικό

Το ιοντικό δυναμικό πεδίο τύπου Buckingham χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων της δομής της σκωρίας μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Το δυναμικό Buckingham προέρχεται από το δυναμικό Born-Mayer-Huggins (BMH) εάν ο τελευταίος όρος του δυναμικού BMH ( $D/r^8$ ) τεθεί ίσος με το μηδέν [188, 189, 190]. Η συνάρτηση του δυναμικού αλληλεπίδρασης Buckingham αποτελείται από έναν όρο ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης (νόμος Coulomb για ζεύγος ιόντων), έναν όρο άπωσης μικρής εμβέλειας (short-range repulsion interaction) και έναν ελκτικό όρο ο οποίος οφείλεται στις δυνάμεις van der Waals ( $r_{ij}^{-6}$ ) ο οποίος προσδιορίστηκε από τον London [6]. Η εξίσωση η οποία περιγράφει το δυναμικό Buckingham είναι:

$$\Phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} + A \exp(-r_{ij}\rho) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (5.28)$$

όπου  $\Phi_{ij}(r)$  είναι το δυναμικό αλληλεπίδρασης,  $e$  είναι το φορτίο των ηλεκτρονίων (C),  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά ( $C^2/(J \cdot nm)$ ),  $z_i, z_j$  είναι τα φορτία των ατόμων,  $r_{ij}$  είναι η ενδοατομική απόσταση μεταξύ ζεύγους ατόμων (nm),  $A$  σταθερά του δυναμικού (kJ/mol),  $\rho$  σταθερά του δυναμικού (nm) και  $C$  σταθερά του δυναμικού ( $kJ \cdot nm^6/mol$ ). Οι σταθερές  $A$ ,  $\rho$  και  $C$  τροποποιούνται προκειμένου τα αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από τη μοριακή δυναμική να είναι ίδια με τα πειραματικά δεδομένα τα οποία προέκυψαν από τις προσομοιώσεις RMC καθώς και από την μέτρηση της πυκνότητας της ρευστής σκωρίας κατά το πείραμα της αεροδυναμικής αιώρησης τήγματος σκωρίας.

### 5.5.2 Βελτιστοποίηση των παραμέτρων του δυναμικού

Οι παράμετροι του δυναμικού  $A$ ,  $\rho$  και  $C$  τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2 [59], προσδιορίστηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε η συνάρτηση κατανομής ζευγών (PDF) καθώς και η πυκνότητα η οποία προκύπτει τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο τήξης (όπως προσδιορίστηκαν από τα πειράματα περίθλασης νετρονίων και υψηλής ενέργειας ακτίνων X σε αεροδυναμικά αιωρούμενη σκωρία) να αναπαραχθούν με ακρίβεια. Το δείγμα 2 χρησιμοποιήθηκε για την βελτιστοποίηση του δυναμικού.

**Πίνακας 5.2:** Τιμές των σταθερών  $A$ ,  $\rho$  και  $C$  του δυναμικού οι οποίες αντιστοιχούν σε ζεύγη κατιόντος οξυγόνου και οξυγόνου οξυγόνου.

Όνομα	Μάζα	Φορτίο z(e)	A (kJ/mol)	$\rho$ (nm <sup>-1</sup> )	C (kJ·nm <sup>6</sup> /mol)
Fe	55.847000	1.4175	1178340.00*	52.631579*	0.000000*
Cr	51.996100	1.4175*	2753544.3*	58.139535*	0.003336*
Al	26.981539	1.4175	2753544.3	58.139535	0.003336
Ca	40.078000	0.9450	15019679.1	56.179775	0.004077
Mg	24.305000	0.9450	3150507.4	56.179775	0.002632
Si	28.085500	1.8900	4853815.5	62.111801	0.004467
Cu	51.996100	0.9450*	3150507.40*	59.179775*	0.001853*
O	15.999400	-0.9450	870570.0	37.735849	0.008210*

\* Οι τιμές των παραμέτρων δυναμικού οι οποίες προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία.

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής πραγματοποιήθηκαν στο κανονικό στατιστικό σύ-

νολο (constant Number-Volume-Temperature, NVT) και στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο (constant Number-Pressure-Temperature, NPT). Κατά την διαδικασία βελτιστοποίησης των μεταβλητών του δυναμικού, χρησιμοποιήθηκαν σημεία ελέγχου Πίεσης-Όγκου-Θερμοκρασίας (Pressure-Volume-Temperature state points, PVT). Το σημείο χαμηλής θερμοκρασίας 273 K το οποίο χρησιμοποιήθηκε αντιστοιχεί στην θερμοκρασία δωματίου, ενώ το σημείο στους 1773.15 K το οποίο χρησιμοποιήθηκε αντιστοιχεί σε θερμοκρασία υψηλότερη της θερμοκρασίας τήξης της σκωρίας. Η διαδικασία βελτιστοποίησης αντιστοιχεί σε ελαχιστοποίηση της ενέργειας για τις παραμέτρους εξέτασης, ελαχιστοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση [31, 32]

$$F(A, \rho, C) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{PDF_i^{sim}(A, \rho, C) - PDF_i^{exp}(A, \rho, C)}{PDF_i^{exp}} \right) \quad (5.29)$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός των καταστατικών σημείων (state points),  $PDF_i^{exp}(A, \rho, C)$  και  $RDF_i^{sim}(A, \rho, C)$  η θέση της πρώτης πειραματικής και υπολογιζόμενης κορυφής της συνάρτησης κατανομής ζευγών στην κατάσταση  $i$  χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους  $A, \rho, C$  για όλα τα στοιχεία. Για την ελαχιστοποίηση της συνάρτησης  $F$ , χρησιμοποιήθηκε η γραμμική μέθοδος Simplex, καθώς δεν εμπεριέχει τη χρήση παραγώγων και μπορεί να προσδιορίσει το ολικό ελάχιστο [31, 32].

Προκειμένου η δυνατότητα μεταφοράς του δυναμικού αλληλεπίδρασης να είναι βέβαιη για όλες τις συστάσεις της σκωρίας, το σθένος (φορτίο) όλων των ατόμων θεωρήθηκε σταθερό [59, 60]. Ο Demiralp et al. (1999) είχε αναφέρει ότι το φορτίο των ατόμων θα πρέπει να έχει την δυνατότητα αναπροσαρμογής ανάλογα με την θέση των ατόμων, καθώς το φορτίο των ατόμων εξαρτάται από την απόσταση με τα γειτονικά, τις γωνίες που προκύπτουν και τους δεσμούς τους οποίους δημιουργεί [33].

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.2 η απαίτηση της μεταφοράς του δυναμικού (transferability) απαιτεί

$$Z_{Si} = \left(\frac{4}{3}\right) Z_{Al} = \left(\frac{4}{3}\right) Z_{Fe} = \left(\frac{4}{3}\right) Z_{Cr} = 2Z_{Mg} = 2Z_{Ca} = Z_{Cu} = -2Z_O \quad (5.30)$$

όπου  $z$  είναι το φορτίο των ατόμων.



### 5.5.3 Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής

Όλες οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής καθώς και οι αναλύσεις του περιβάλλοντος πραγματοποιήθηκαν μέσω της χρήσης των προγραμμάτων GROMACS, ISAACS, RINGS και PRDF αντίστοιχα [22, 81, 87, 126]. Οι εξισώσεις της κίνησης ολοκληρώθηκαν χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο leap-frog με χρονικό βήμα 1 fs σε κυβικό κελί προσομοίωσης (cubic cell) και με την χρήση περιοδικών συνθηκών (periodic boundary conditions)[190]. Το μήκος των πλευρών του κελιού προσομοίωσης εξαρτάτο από το κάθε σημείο ελέγχου (state point) δηλαδή από την πυκνότητα και την θερμοκρασία. Μέσω της μεθόδου πλέγματος σωματιδίων (particle mesh) λήφθηκαν υπόψιν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεγάλου μήκους, ενώ εφαρμόστηκαν διορθώσεις μεγάλης εμβέλειας των δυνάμεων van der Waals για την δυναμική ενέργεια και την πίεση [22, 47, 189, 190]. Ο θερμοστάτης Nosé–Hoover χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της θερμοκρασίας τόσο στις προσομοιώσεις ισορροπίας όσο και στις προσομοιώσεις παραγωγής [22]. Για κάθε θερμοκρασία, χρησιμοποιήθηκε ο ψευδο-Νευτωνικός (quasi-Newtonian) αλγόριθμος για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας σύμφωνα με την προσέγγιση χαμηλής μνήμης Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (l-FBGS) [20, 191]. Οι προκαταρκτικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής υπέδειξαν ότι ο βέλτιστος συνδυασμός θα έπρεπε να αποτελείται από προσομοιώσεις στο ισόθερμο-ισοβαρές (NPT) στατιστικό σύνολο καθώς και στο κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT). Ο συνολικός χρόνος της κάθε προσομοίωσης μετά την ισορροπία είναι 16 ns (1600000 χρονικά βήματα). Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση του μέγεθος του συστήματος προσομοίωσης (αριθμός ατόμων) στις ιδιότητες της σκωρίας, πραγματοποιήθηκαν αρκετές προσομοιώσεις με μέγιστο αριθμό ατόμων ίσο με 162000 άτομα. Δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές επιδράσεις αναφορικά με τον αριθμό των ατόμων (size effects) στις θερμοδυναμικές ιδιότητες καθώς και στην δομή της σκωρίας (PDF, CN, κ.α.) εκτός από την αναμενόμενη μείωση του στατιστικού θορύβου [59]. Συνεπώς, για τις τελικές προσομοιώσεις η τελική διαμόρφωση αποτελείται από 6000 άτομα μέσω των οποίων επιτυγχάνεται ο βέλτιστος συνδυασμός ακρίβειας αποτελεσμάτων και υπολογιστικού κόστους.

## 5.6 Προσομοιώσεις κβαντικής μοριακής δυναμικής

Όπως στις προσομοιώσεις Reverse Monte Carlo, τις προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής έτσι και στις προσομοιώσεις κβαντικής μοριακής δυναμικής οι υπολογισμοί επίλυσης πραγματοποιούνται σε ένα κελί (cell) στο οποίο εφαρμόζονται συνήθως περιοδικές συνθήκες και εμπεριέχεται  $N$  αριθμός ατόμων σε θέσεις  $\mathbf{R} [= \{\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N\}]$  με στιγμιαία ορμή  $\mathbf{P} [= \{\mathbf{P}_1 \dots \mathbf{P}_N\}]$  και  $N_e$  ηλεκτρόνια σε θέσεις  $\mathbf{r} [= \{\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N_e}\}]$ . Το σύστημα εξελίσσεται χρονικά με μια επαναλαμβανόμενη διαδικασία δύο βημάτων. Στο πρώτο βήμα, για σταθερές θέσεις των πυρήνων  $\mathbf{R}(t)$  την χρονική στιγμή  $t$ , πραγματοποιείται υπολογισμός της ενέργειας του συστήματος με την παραδοχή Born-Oppenheimer, η οποία επιτρέπει την χρήση μόνον του ηλεκτρονικού τελεστή Hamilton. Από τον υπολογισμό προκύπτει σε κάθε βήμα SCF η νέα κυματοσυνάρτηση (ή η νέα χωρική πυκνότητα ηλεκτρονίων) και από την ενέργεια του συστήματος προκύπτει με παραγωγή η δύναμη η οποία ασκείται σε κάθε άτομο. Στο δεύτερο βήμα, μέσω αυτής της κβαντικής δύναμης και μεταβάλλοντας τον χρόνο κατά  $\delta$  εφαρμόζονται οι κλασικές εξισώσεις κίνησης μέσω των οποίων μετακινούνται οι πυρήνες σε νέες θέσεις  $\mathbf{R}(t + \delta t)$  και μεταβάλλεται η ορμή τους  $\mathbf{P}(t + \delta t)$ . Αυτή η διαδικασία δύο βημάτων, εφαρμόζεται σε όλες τις προσεγγίσεις μοριακής δυναμικής. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, ονομάζεται κβαντική μοριακή δυναμική επειδή χρησιμοποιείται η κυματοσυνάρτηση ή η χωρική πυκνότητα των ηλεκτρονίων για τον υπολογισμό της ενέργειας του συστήματος [91, 101].

Γενικά, από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger (η οποία δεν επιδέχεται αναλυτικής έκφρασης για συστήματα άνω των δύο ηλεκτρονίων), υπολογίζεται η κυματοσυνάρτηση πολλών σωμάτων (many-body wave function)  $\Psi[\mathbf{r}, \mathbf{R}]$

$$H\Psi[\mathbf{r}, \mathbf{R}] = E\Psi[\mathbf{r}, \mathbf{R}] \quad (5.31)$$

όπου  $H$  είναι ο Χαμιλτονιανός τελεστής ο οποίος δίνεται από την σχέση [101]

$$\hat{H} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \Delta_{N_i} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{e_i} - \sum_{i>j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5.32)$$

όπου  $\Delta_*$  είναι η Λαπλασιανή σε συνάρτηση με τις συντεταγμένες του σωματιδίου. Με  $\mathbf{R}_i$  συμβολίζονται οι συντεταγμένες των πυρήνων  $N_i$  και με  $Z_i$  και  $M_i$  το φορτίο και η μάζα τους

αντίστοιχα. Για τα ηλεκτρόνια  $e_i$  οι συντεταγμένες τους συμβολίζονται με  $r_i$  και με  $e$  και  $m$  συμβολίζεται το φορτίο και η μάζα τους αντίστοιχα.

Η εξίσωση Schrödinger (Σχέση 5.32) μπορεί να διατυπωθεί ως [147]:

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (5.33)$$

όπου  $T_e$  είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων ( $e$ ), και  $V_{ab}$  είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων ( $ee$ ), των ηλεκτρονίων και των πυρήνων ( $eN$ ) και των πυρήνων ( $NN$ ) αντίστοιχα. Οι βαθμοί ελευθερίας είναι  $3N$  όπου  $N$  ο αριθμός των σωματιδίων. Συνεπώς ακόμα και για μικρό αριθμό ατόμων το σύστημα γίνεται πολυδιάστατο και είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός των συντεταγμένων των ηλεκτρονίων και των πυρήνων.

Ο όρος  $\hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  της Εξίσωσης 5.33 είναι ακριβώς ο όρος ο οποίος δεν επιτρέπει τον διαχωρισμό του  $\hat{H}$  σε δύο μέρη, των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, το οποίο θα επέτρεπε να γραφτεί η κυματοσυνάρτηση ως προϊόν όρων πυρήνα και ηλεκτρονίων,  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{R})$  [147]. Επίσης, επειδή ο όρος  $\hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  έχει σημαντική συνεισφορά στο τελικό αποτέλεσμα, δεν μπορεί να απαληφθεί. Παρόλ' αυτά μπορεί να γίνει το  $\mathbf{R}$  να μετατραπεί σε παράμετρο ώστε η συνολική κυματοσυνάρτηση να δίνεται από την σχέση  $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})$ . Η προσέγγιση Born-Oppenheimer θεωρεί ότι οι πυρήνες είναι εξαιρετικά δυσκίνητοι σε σύγκριση με τα ηλεκτρόνια καθώς η μάζα τους είναι περίπου  $10^3 - 10^5$  μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτρονίων. Συνεπώς, μπορεί να θεωρηθούν οι συντεταγμένες των πυρήνων  $\mathbf{R}$  σταθερές σε μια συγκεκριμένη τιμή  $\mathbf{R}_a$  και να λυθεί η κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων  $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_a)$  η οποία θα εξαρτάται παραμετρικά από το  $\mathbf{R}$ . Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση για ένα εύρος τιμών  $\mathbf{R}$  υπολογίζεται η καμπύλη της δυναμικής ενέργειας σε συνάρτηση με την κίνηση των πυρήνων [147].

Στην Εξίσωση 5.33, ο όρος  $\hat{T}_N(\mathbf{R})$  μπορεί να παραληφθεί καθώς ο όρος  $\hat{T}_N$  είναι μικρότερος από τον όρο  $\hat{T}_e$  κατά ένα συντελεστή  $M_A/\mu_e$ , όπου  $\mu_e$  είναι η μειωμένη μάζα ενός ηλεκτρονίου. Συνεπώς για σταθερές θέσεις πυρήνων, η εξίσωση 5.33 γίνεται

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (5.34)$$

ώστε

$$\hat{H}_{el}\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{el}\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (5.35)$$

Η τελευταία εξίσωση Schrödinger ονομάζεται εξίσωση εμπλεκόμενων πυρήνων (clamped-nuclei). Συχνά ο όρος  $\hat{V}_{NN}(\mathbf{R})$  παραλείπεται γιατί καθώς το  $\mathbf{R}$  είναι μια παράμετρος, ο όρος  $\hat{V}_{NN}(\mathbf{R})$  δίνει μια σταθερή τιμή η οποία μετατοπίζει τις ιδιοτιμές κατά μια σταθερή ποσότητα. Απαλείφοντας τον ως άνω όρο, οι Εξισώσεις 5.34 και 5.35 γίνονται αντίστοιχα [147]

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (5.36\alpha)$$

$$\hat{H}_{el}\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (5.36\beta)$$

Για την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger υπάρχει πληθώρα μεθόδων, παρόλ' αυτά οι δυο δημοφιλέστερες είναι είτε να επιλυθεί απευθείας η πολλαπλών συντεταγμένων συνάρτηση κατάστασης (multicoordinate state function)  $\Psi$  είτε να χρησιμοποιηθεί η πυκνότητα των ηλεκτρονίων  $n(\mathbf{r}_i)$  όπως προσδιορίζεται από την ολοκλήρωση της πυκνότητας πιθανότητας  $|\Psi|^2$  σε όλες εκτός μιας χωρικής μεταβλητής. Η πυκνότητα αυτή εξαρτάται από ένα σημείο στον χώρο και είναι η βάση της θεωρίας του συναρτησιακού πυκνότητας (DFT). Και οι δύο προσεγγίσεις χρησιμοποιούν την διάσπαση (decomposition) σε τροχιακά μονών ηλεκτρονίων (electron orbitals, ή spin orbitals), οι οποίες με την σειρά τους επεκτείνονται συνήθως σε μια βάση απλών συναρτήσεων. Αυτή η αναγωγή μετασχηματίζει την εξίσωση Schrödinger σε ένα πρόβλημα ιδιοτιμών το οποίο επιλύεται με επαναληπτικές μεθόδους.

Στην συγκεκριμένη διατριβή χρησιμοποιήθηκε η υβριδική μέθοδος Gaussian plane waves (GPW), στην οποία χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα συναρτήσεις τροχιακών Gauss και επίπεδων κυμάτων (plane waves) για να περιγράψουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Στην μέθοδο αυτή, η περιγραφή των κυματοσυναρτήσεων γίνεται μέσω της χρήσης συνόλου βάσης (basis sets) με κέντρο ένα άτομο και χρησιμοποιεί μια βοηθητική βάση επίπεδου κύματος (plane wave basis) για να περιγράψει την πυκνότητα [162]. Σημειώνεται ότι οι συναρτήσεις βάσης είναι ένα σύνολο συναρτήσεων οι οποίες συνδυάζονται προκειμένου να υπολογιστούν τα μοριακά τροχιακά.

Το θετικό των συναρτήσεων Gauss είναι ότι μπορούν να γίνουν υπολογισμοί αναλύοντας

όλα τα ηλεκτρόνια ενώ το θετικό των επίπεδων κυμάτων είναι ότι είναι ανεξάρτητα της θέσης των πυρήνων. Το αρνητικό των επίπεδων κυμάτων είναι ότι πρέπει να χρησιμοποιηθεί ψευδο-δυναμικό για την έκφραση της συμπεριφοράς του ηλεκτρονίου στην εγγύτητα του ατομικού πυρήνα. Στην συγκεκριμένη διατριβή, χρησιμοποιήθηκε το ψευδο-δυναμικό των Goedecker, Teter και Hutter (GTH). Ως σύνολο βάσης (basis sets) χρησιμοποιήθηκαν τροχιακά τύπου Gauss (DZV για στοιχεία Fe και Cr και DZVP για τα στοιχεία Si, Mg, Al, Ca και O). Ως ενεργειακό όριο αποκοπής των επίπεδων κυμάτων (planewaves) ορίστηκαν τα 800 Ry και για την επίλυση της ενέργειας Exchange-Correlation, η οποία είναι ο ενεργειακός όρος που περιγράφει την κβαντική αλληλεπίδραση μεταξύ κάθε ζεύγους ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος προσέγγισης γενικευμένης κλίσης (General Gradient Approximation).

### 5.6.1 Υπολογισμοί συναρτησιακού της πυκνότητας (DFT)

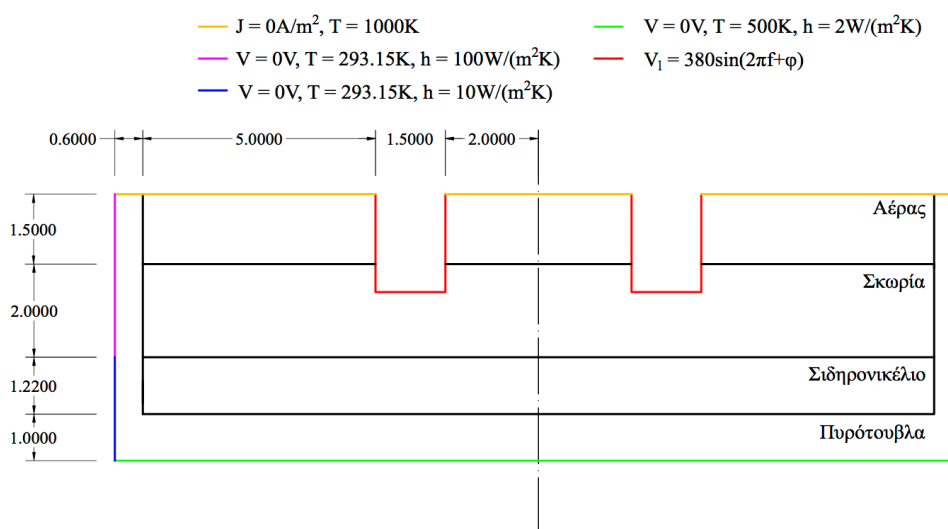
Οι υπολογισμοί DFT πραγματοποιήθηκαν μέσω της χρήσης του λογισμικού Amsterdam density functional (ADF) [7, 152] εντός της θεωρίας προσέγγισης γενικευμένης κλίσης (Generalized Gradient Approximation, GGA). Τα κβαντικά φαινόμενα της ανταλλαγής (exchange) και συσχέτισης (correlation) ηλεκτρονίων εξεφράσθησαν μέσω του συναρτησιακού BLYP [9, 96]. Τα ατομικά τροχιακά ενός ηλεκτρονίου (δηλ. το σύνολο βάσης [basis set] του βρόχου αυτοσυνεπείας [self-consistent loop, SCF]) αναπαραστάθηκαν από συναρτήσεις τύπου Slater, στις οποίες προσετέθησαν και συναρτήσεις πόλωσης (polarization functions) προς μεγαλύτερη ευελιξία του σχήματος του τροχιακού. Λόγω της παρουσίας των ιόντων Fe, οι υπολογισμοί DFT ήταν μη περιορισμένοι (unrestricted) – ήτοι τα ηλεκτρόνια δεν ήταν εξαναγκασμένα σε ζεύγη ανά μοριακό τροχιακό. Η αναλογία ηλεκτρονίων spin-up (α-ηλεκτρονίων) προς spin-down (β-ηλεκτρονίων) ήταν 13α/10β για το σχηματισμό του 1ου ιόντος  $Fe^{3+}$ , 13β/10α για το σχηματισμό του 2ου ιόντος  $Fe^{3+}$  κ.ο.κ., ενώ παρόμοια ήταν η διαδικασία για την έκφραση της ηλεκτρονιακής διάταξης των ιόντων  $Fe^{2+}$ .

## 5.7 Προσομοιώσεις υπολογιστικής ρευστομηχανικής (CFD)

Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις υπολογιστικής ρευστομηχανικής προκειμένου να προσδιοριστούν οι κατανομές θερμοκρασιών, θερμότητας Joule, πυκνότητας ρεύματος και ταχυτήτων. Χρησιμοποιήθηκαν οι υπολογιστικοί κώδικες πεπερασμένων όγκων ANSYS Fluent

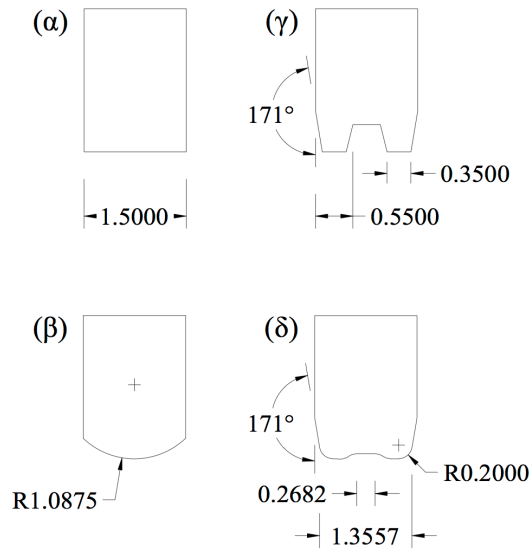
v16.0 και πεπερασμένων στοιχείων COMSOL Multiphysics. Στην συγκεκριμένη Ενότητα, παρουσιάζεται η γεωμετρία της καμίνου, οι οριακές συνθήκες και οι επιλύτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για τη μοντελοποίηση μέσω του λογισμικού ANSYS Fluent v16.0 καθώς και του λογισμικού COMSOL Multiphysics.

Στο Σχήμα 5.19 παρουσιάζεται η δισδιάστατη γεωμετρία η οποία χρησιμοποιήθηκε καθώς και οι συνοριακές τιμές (πυκνότητα ρεύματος  $J$ , θερμοκρασία  $T$ , ηλεκτρικό δυναμικό  $V$  και συντελεστής μεταφοράς θερμότητας  $h$ ). Χρησιμοποιήθηκε εναλλασσόμενη τιμή ηλεκτρικού δυναμικού με συχνότητα 5 Hz. Μεταξύ των ηλεκτροδίων, υπήρχε αλλαγή φάσης  $\phi$  ίση με  $120^\circ$ . Η ίδια συχνότητα και αλλαγή φάσης χρησιμοποιήθηκε και στην τρισδιάστατη επίλυση της ηλεκτρικής καμίνου, κάτοψη της οποίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.21.

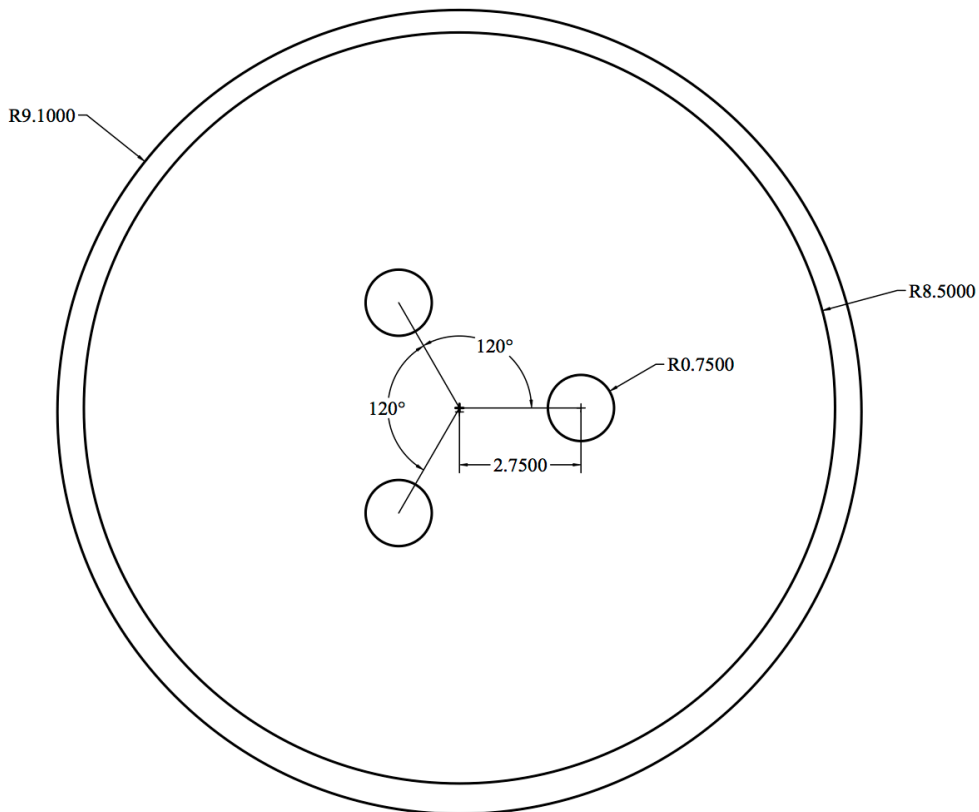


**Σχήμα 5.19:** Γεωμετρία, διαστάσεις και οριακές τιμές του δισδιάστατου προβλήματος.

Για την εξέταση της επίδρασης του σχήματος των ηλεκτροδίων στην κατανομή της πυκνότητας ρεύματος και της τήξης της σκωρίας και του σιδηρονικελίου στην μοντελοποίηση δύο διαστάσεων εξετάστηκαν τέσσερις διαφορετικές γεωμετρίες όπως δείχνονται στο Σχήμα 5.20.



**Σχήμα 5.20:** Οι τέσσερις γεωμετρίες των άκρων των ηλεκτροδίων οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις με βάθος εμφάπτισης 60 cm, (α) ορθογωνικής διατομής, (β) ελλειψοειδούς διατομής, (γ) τραπεζοειδούς διατομής και (δ) τραπεζοειδούς διατομής με καμπύλες ακμές (Bézier).



**Σχήμα 5.21:** Κάτοψη της τρισδιάστατης καμίνου.

Προκειμένου η λύση να είναι ανεξάρτητη του πλέγματος, πραγματοποιήθηκε σειρά αναλύσεων χρησιμοποιώντας όσο το δυνατόν μεγαλύτερο αριθμό στοιχείων. Για τις αναλύσεις δύο διαστάσεων το τελικό πλέγμα είχε συνολικό αριθμό κελιών ίσο με 112134 και για τις αναλύσεις τριών διαστάσεων το πλέγμα είχε συνολικό αριθμό στοιχείων 160165.

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συντελεστές υποχαλάρωσης, οι μέθοδοι διακριτοποίησης καθώς και τα κριτήρια σύγκλισης. Χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος PISO (Pressure implicit with splitting of operator), για τη σύζευξη της πίεσης και των ταχυτήτων, λόγω της καταλληλότητάς του, για επίλυση του προβλήματος μέσω του υπολογιστικού κώδικα ANSYS Fluent. Η αρχικοποίηση της φάσης του σιδηρονικελίου πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου PATCH, ενώ για την αρχικοποίηση του προβλήματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος υπολογισμού των αρχικών τιμών από όλες τις ζώνες. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε μεταβλητό χρονικό βήμα, με μέγιστο επιτρεπόμενο αριθμό Courant ίσο με 0.3.

**Πίνακας 5.3:** Παρουσίαση παραμέτρων ελέγχου της επίλυσης.

Συντελεστές Υποχαλάρωσης		Διακριτοποίηση		Κριτήρια Σύγκλισης*	
Πίεση	0.3	Πίεση	PRESTO!	Συνέχεια	$10^{-4}$
Πυκνότητα	1	Σύζευξη P-U	PISO	Ταχύτητα	$10^{-4}$
Καθολικές δυνάμεις	1	Ορμή	2 <sup>nd</sup> O-U	Ενέργεια	$10^{-7}$
Ορμή	0.7	Κλάσμα Όγκου	Geo-Reconstruct	Ηλ. Δυναμικό	$10^{-9}$
Ενέργεια	1	Ενέργεια	2 <sup>nd</sup> O-U		
Στερεοποίηση	0.9	Ηλ. Δυναμικό	1 <sup>st</sup> O-U		
Ηλεκτρικό Δυναμικό	0.9				
Διακριτή Φάση	0.5				

\*Αφορούν την μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή των υπολοίπων των αντίστοιχων εξισώσεων

Κατά την επίλυση μέσω του υπολογιστικού κώδικα COMSOL Multiphysics, χρησιμοποιήθηκε επίλυση διαχωριζόμενων βημάτων (segregated step). Για την επίλυση των εξισώσεων ηλεκτρομαγνητισμού χρησιμοποιήθηκε επαναληπτική μέθοδος συζυγής καθόδου (iterative conjugate gradient method) ενώ για την επίλυση των εξισώσεων ροής και ενέργειας χρησιμοποιήθηκε ο ρητός επιλύτης PARDISO.



## 5.8 Απαιτήσεις συστήματος

Λόγω των ιδιαίτερα αυξημένων απαιτήσεων σε υπολογιστική ισχύ των προσομοιώσεων κλασικής και κβαντικής μοριακής δυναμικής καθώς και των χρονικά μεταβαλλόμενων προσομοιώσεων υπολογιστικής ρευστομηχανικής, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα υπολογιστικά συστήματα :

- 1 υπολογιστής Intel Core i7 (4 cores) με μνήμη 10GB RAM και 1 υπολογιστής Intel Core i3 (2 cores) με μνήμη RAM 4GB οι οποίοι ανήκουν στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π.
- 1 υπολογιστής Intel Core i7 (6 cores) με μνήμη 12GB RAM και 1 GPU K20.
- 3 υπολογιστές με δύο Intel Xeon X2670v3 (12 πυρήνες) και μνήμη 32GB έκαστος.
- 2 bladeserver (με 24 πυρήνες έκαστος) του Κέντρου Δικτύων του Ε.Μ.Π. Οι υπολογιστικοί πόροι αυτοί διατέθηκαν σε συνεννόηση με τους υπευθύνους του κέντρου Δικτύων στα πλαίσια της εκπόνησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής.
- 10 κόμβοι συνολικής ισχύος 200 πυρήνων και μνήμης RAM 640 GB οι οποίοι ανήκουν στο Εθνικό Δίκτυο Έρευνας και Τεχνολογίας (ΕΔΕΤ).



# 6

## Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των H/K

### 6.1 Αποτελέσματα Βιομηχανικών Μετρήσεων λειτουργίας H/K

Βιομηχανικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στην ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε. προκειμένου:

- Να ληφθούν δείγματα από όλα τα ρεύματα εισόδου και εξόδου στην ηλεκτρική κάμινο εμβαπτισμένου τόξου (φρύγματα τροφοδοσίας, σκωρίες και σιδηρονικέλιο).
- Να αναλυθούν τα ως άνω δείγματα και να εξετασθούν τα όρια διακύμανσης της σύστασης και των ιδιοτήτων των δειγμάτων από τα ρεύματα εξόδου της ηλεκτρικής καμίνου (σκωρία και σιδηρονικέλιο), συνδυάζοντας τα με την ποιότητα τροφοδοσίας.
- Να συλλεγούν δεδομένα για το εύρος των ηλεκτρικών παραμέτρων λειτουργίας των ηλεκτρικών καμίνων.

- Να βρεθούν τα κύρια λειτουργικά χαρακτηριστικά όπως η κατανάλωση πάστας ηλεκτροδίων για να υπολογιστεί ο ρυθμός έκλυσης φυσαλίδων CO.
- Να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα προσομοιώσεων υπολογιστικής ρευστομηχανικής.

Μέσω της εξέτασης των χημικών αναλύσεων δειγμάτων φρυγμάτων και σκωριών σε συνάρτηση με τις λειτουργικές παραμέτρους τόσο των περιστροφικών καμίνων (Π/Κ) όσο και των ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου (Η/Κ) εξετάστηκε η επίδραση της σύστασης των πρώτων υλών στην αποδοτικότητα της λειτουργίας των καμίνων. Η μεθοδολογία η οποία ακολουθήθηκε για την συλλογή δειγμάτων παρουσιάζεται αναλυτικά στην Ενότητα 5.1.1.

### 6.1.1 Χημικές Αναλύσεις Δειγμάτων

Κατά τη δειγματοληψία, συλλέχθηκαν 20 δείγματα φρύγματος (ΠΕΚ) και 20 δείγματα σκωριών. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων τους δίνονται στον Πίνακα 6.1. Ο προσδιορισμός των φάσεων του σιδήρου ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^0$ ) πραγματοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας Mössbauer.

**Πίνακας 6.1:** Χημικές Αναλύσεις Δειγμάτων σκωρίας και ΠΕΚ.

Συστατικά (%)	ΠΕΚ	Σκωρία
Fe <sub>tot</sub>	25.73-32.55	24.6-30.7
NiO	1.16-1.39	0.09-0.51
SiO <sub>2</sub>	30.32-40.22	37.7-43.8
CaO	1.88-5.89	3.3-5.7
MgO	4.91-8.60	6.6-7.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.55-9.94	5.8-7.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.19-2.99	2.2-4.90
MnO	0.33-0.42	0.4-0.5
C	1.50-5.30	0.02-0.06

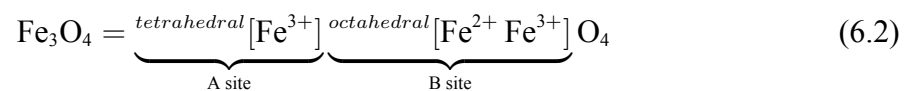
### 6.1.2 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα βαθμών αναγωγής των 20 δειγμάτων ΠΕΚ δείχνονται στο Σχήμα 6.1. Ο βαθμός αναγωγής υπολογίστηκε σύμφωνα με την σχέση:

$$B.A. = \frac{Fe^{2+}}{Fe_{tot}} \cdot 100 \quad (6.1)$$

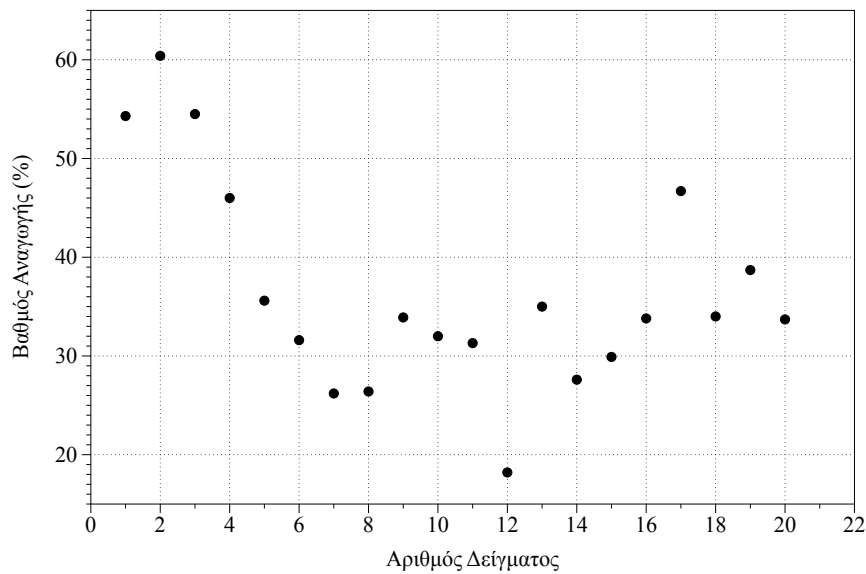
όπου  $Fe^{2+}$  και  $Fe_{tot}$  η κατά βάρος περιεκτικότητα του δισθενούς σιδήρου και ολικού σιδήρου αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα Mössbauer των δειγμάτων #4 και #14 οι αναλύσεις των οποίων πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Επιστήμης των Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος. Στα δύο διαγράμματα φαίνονται οι διαφορετικές φάσεις του σιδήρου οι οποίες διαχωρίζονται σε μαγνητικές ( $Ox$ ) και σε μη μαγνητικές ( $NM$ ). Ως  $Fe^{3+}$  ορίζεται ο τρισθενής σίδηρος, ως  $Fe^{2+}$  ο δισθενής και ως ( $Fe^{2.5+}$ ) ορίζονται οι ενδιάμεσες φάσεις του σιδήρου όπως ο μαγνητίτης. Ο μαγνητίτης ( $Fe_3O_4$ ) λόγω της δομής του μπορεί να γραφτεί ως:

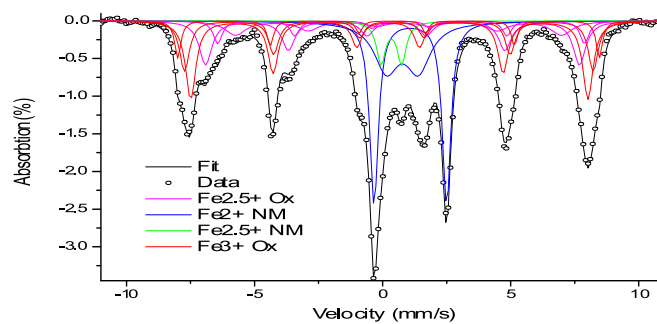


όπου A και B site είναι οι διαφορετικές θέσεις των ιόντων σιδήρου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στην κυψελίδα του μαγνητίτη ευρίσκονται 8 τετράεδρα τρισθενούς σιδήρου  $Fe^{3+}$  (A site) και 16 οκτάεδρα εκ των οποίων τα 8 είναι  $Fe^{2+}$  και τα 8 είναι  $Fe^{3+}$  (B site) και συνεπώς 32 άτομα O. Επίσης, όπως είναι εμφανές από την ως άνω σχέση, κατά την οξείδωση του μαγνητίτη σε αιματίτη, μόνο το B site οξειδώνεται του οποίου το μέσο σθένος είναι 2.5+. Για αυτό, στις αναλύσεις Mössbauer, η αναφορά στην φάση του μαγνητίτη γίνεται με την εισαγωγή μόνο του σθένους του B site, δηλαδή σθένος ίσο με 2.5+ [56, 144].

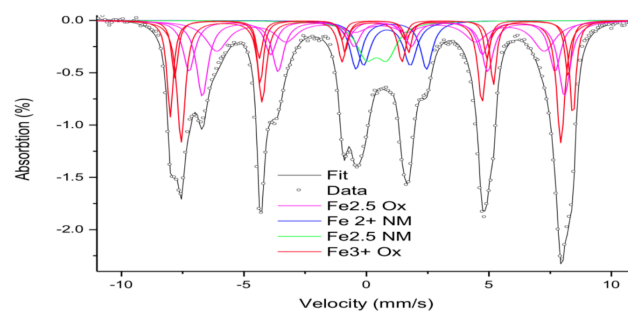
Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας της κάθε φάσης του σιδήρου πραγματοποιείται από την ολοκλήρωση της υπό-φασματικής περιοχής. Συνεπώς, συγκρίνοντας τα δυο αυτά διαγράμματα, είναι εμφανές ότι το δείγμα #4 έχει υψηλότερη περιεκτικότητα μη μαγνητικού δισθενούς σιδήρου.



Σχήμα 6.1: Βαθμός αναγωγής των 20 δειγμάτων ΠΕΚ.



(α)

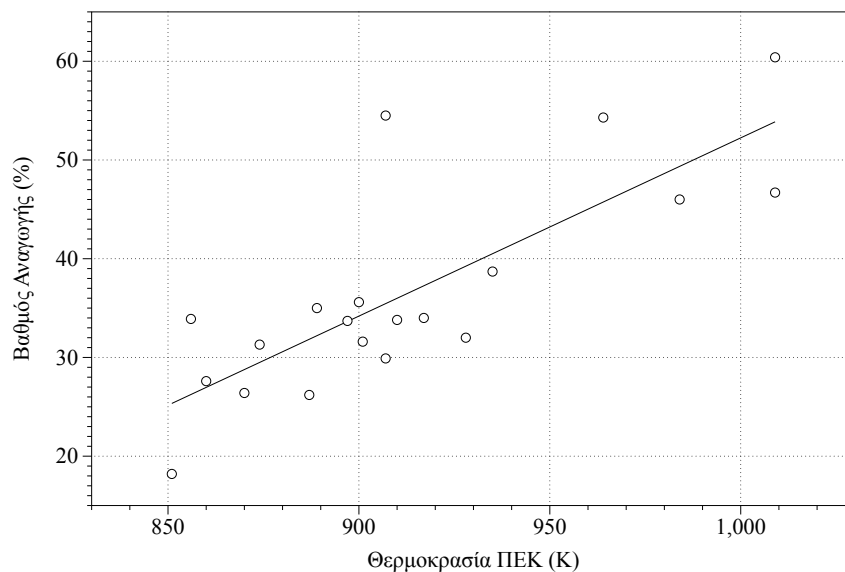


(β)

Σχήμα 6.2: Φάσματα Mössbauer των δειγμάτων (α) #4 και (β) #14. Ox: Μαγνητικά οξείδια σιδήρου. NM: μη μαγνητικές φάσεις σιδήρου.

Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζεται ο βαθμός αναγωγής (%) δειγμάτων ΠΕΚ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία τους, η οποία μετρήθηκε μέσω της χρήσης οπτικού πυρόμετρου υπέρυθρης ακτινοβολίας κατά την τροφοδοσία τους (μέσω των σιλό τροφοδοσίας) στην Η/Κ. Μετρή-

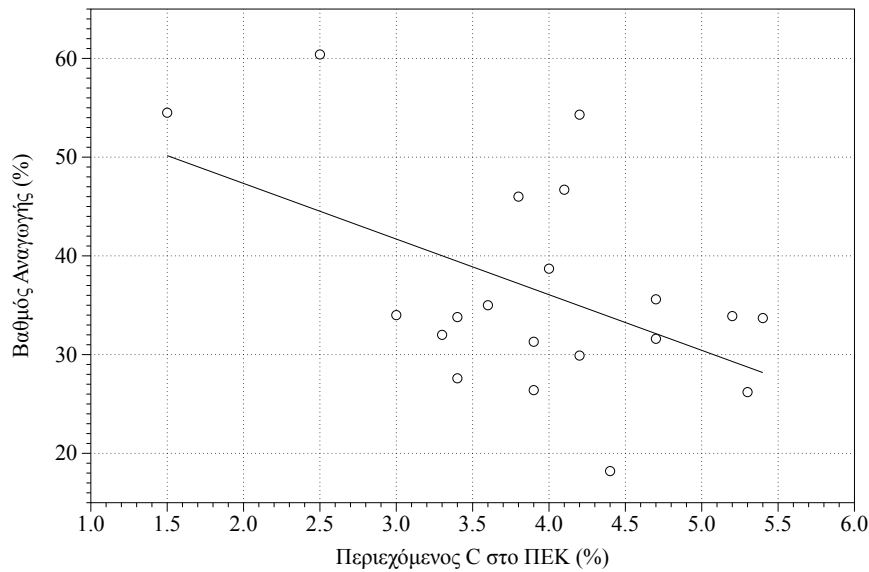
θηκε ότι η θερμοκρασία εισόδου των δειγμάτων ΠΕΚ κατά την τροφοδοσία της H/K είναι περίπου 100 K μικρότερη από την θερμοκρασία εξόδου από τις περιστροφικές καμίνους (Π/Κ) και εξαρτάται από τον χρόνο παραμονής του ΠΕΚ στους κάδους (μπεν) τροφοδοσίας. Όπως προαναφέρθηκε, ο βαθμός αναγωγής των δειγμάτων υπολογίστηκε μέσω της σχέσης  $B.A. = Fe^{2+}/Fe_{tot} \%$  (Εξίσωση 6.1). Ο χαμηλότερος και ο υψηλότερος βαθμός αναγωγής προσδιορίστηκε για τις ακραίες θερμοκρασίες 850 K και 1009 K ίσως με 18.2 % και 60.4 % αντίστοιχα. Συνεπώς, η αύξηση της θερμοκρασίας των δειγμάτων ΠΕΚ ευνοεί τον βαθμό αναγωγής τους.



**Σχήμα 6.3:** Βαθμός αναγωγής δειγμάτων ΠΕΚ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

Κύριο χαρακτηριστικό (παράμετρος) της διεργασίας αναγωγικής φρύξης είναι η θερμοκρασία εξαγωγής του φρύγματος (ΠΕΚ). Παρόλ' αυτά, εκτός από τις απόλυτες τιμές θερμοκρασίας εξόδου του φρύγματος, είναι απαραίτητος και ο έλεγχος της διατήρησης των θερμοκρασιών εντός όλων των ζωνών της Π/Κ (ζώνη ξήρανσης, προθέρμανσης και αναγωγής στα προκαθορισμένα επίπεδα). Ο βαθμός αναγωγής των ΠΕΚ συνδέεται άμεσα με τον περιεχόμενο C (% κ.β.). Στο ίδιο Σχήμα είναι εμφανές ότι η αύξηση του βαθμού αναγωγής οδηγεί στην μείωση του περιεχόμενου C στο φρύγμα. Η θερμοκρασία του φρύγματος και ο υπολειπόμενος άνθρακας, είναι κυρίαρχες παράμετροι για την λειτουργία της H/K. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες υλικού τροφοδοσίας οδηγούν σε μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας για την τήξη του ΠΕΚ και ευνοούν τις ενδόθερμες αναγωγικές αντιδράσεις των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου. Επίσης, η ελάττωση του περιεχόμενου C στο φρύγμα οδηγεί στην μείωση των λειτουργικών προβλημάτων (πιο ομαλή (αθόρυβη) λειτουργία και παραγωγή μικρότερου

όγκου αναγωγικών αερίων).

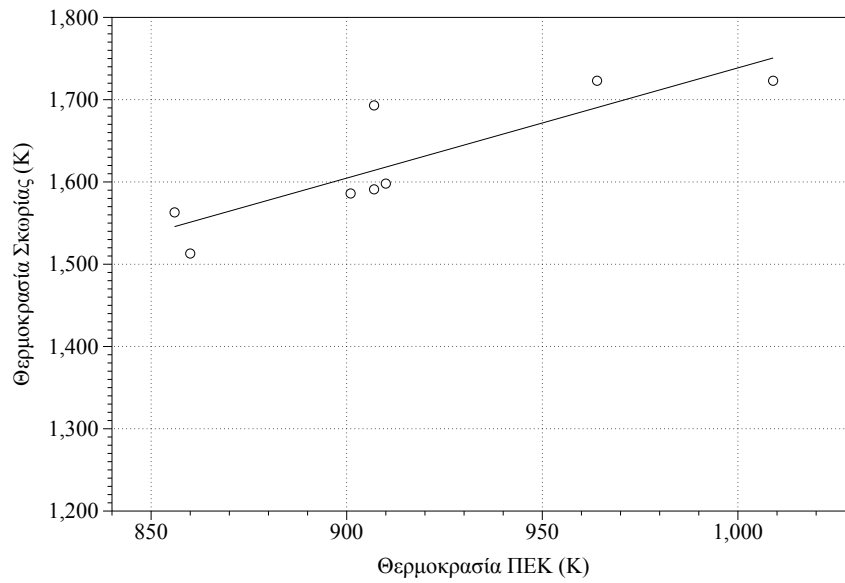


**Σχήμα 6.4:** Βαθμός αναγωγής ΠΕΚ σε συνάρτηση με τον περιεχόμενο υπολειπόμενο άνθρακα.

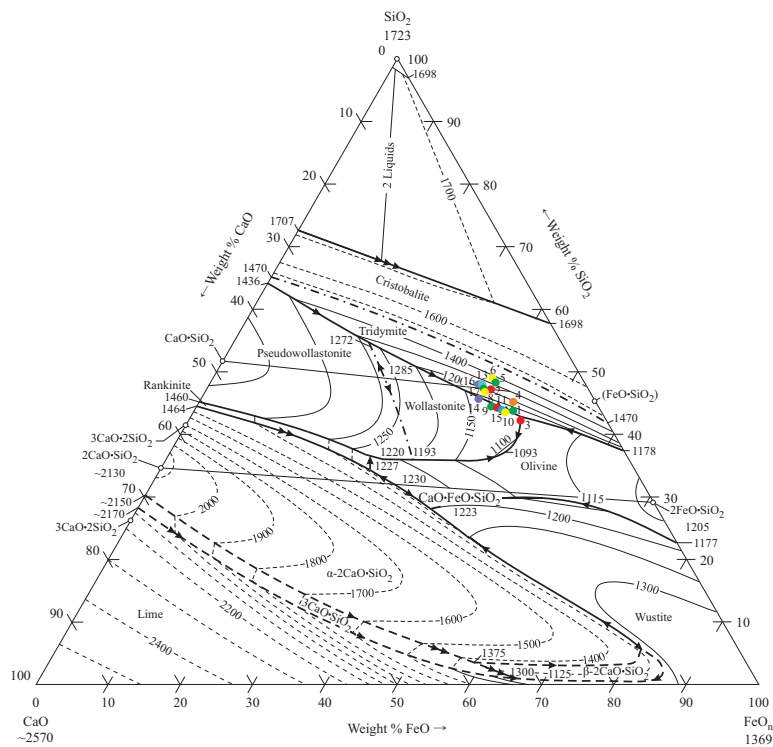
Οι υψηλότερες θερμοκρασίες υλικού τροφοδοσίας ΠΕΚ της καμίνου, οδηγούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες σκωρίας (Σχήμα 6.5). Η ελάχιστη θερμοκρασία σκωρίας προσδιορίστηκε σε 1513 K για θερμοκρασία ΠΕΚ 860 K ενώ η μέγιστη προσδιορίστηκε σε 1723 K για αντίστοιχη θερμοκρασία ΠΕΚ ίση με 1091 K. Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας τήξης της σκωρίας και του ΠΕΚ επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης τριφασικών διαγραμμάτων στα οποία θεωρείται ότι τα οξείδια ασβεστίου και μαγνησίου ( $\text{CaO}$  και  $\text{MgO}$  αντίστοιχα) επηρεάζουν την θερμοκρασία τήξης με τον ίδιο τρόπο. Συνεπώς, στην περιεκτικότητα του  $\text{CaO}$  προστίθεται και η περιεκτικότητα του  $\text{MgO}$  αφού πρώτα μετατραπεί σε ισοδύναμη μάζα  $\text{CaO}$ . Οι θερμοκρασίες τήξης των σκωριών κυμαίνονται στο εύρος 1373 – 1673 K (Σχήμα 6.6) ενώ των δειγμάτων ΠΕΚ 1473 – 1793 K (Σχήμα 6.7).



6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των Η/Κ

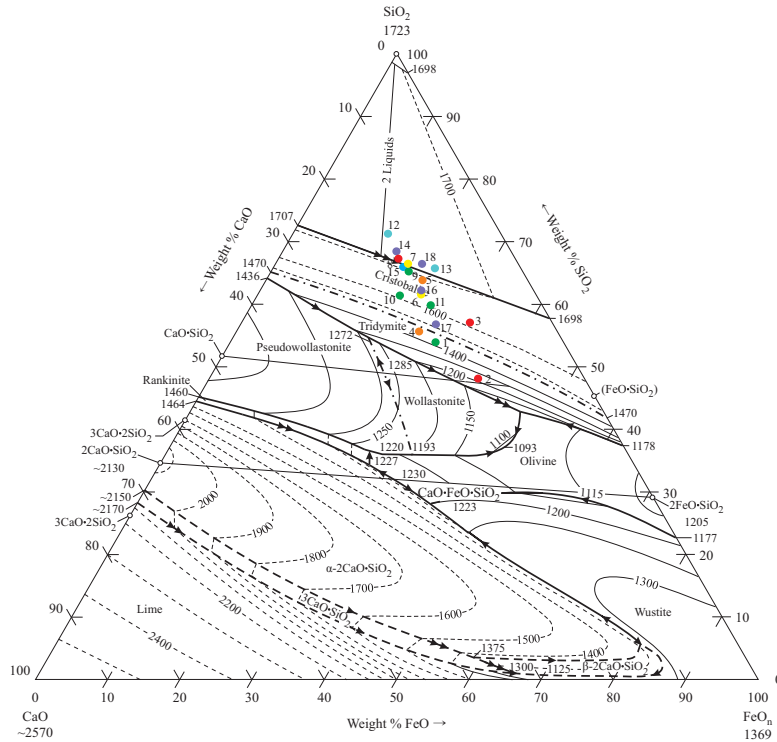


Σχήμα 6.5: Θερμοκρασία σκωρίας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ΠΕΚ.



Σχήμα 6.6: Τριφασικό διάγραμμα προσδιορισμού θερμοκρασιών τήξης των δειγμάτων σκωρίας ( $^{\circ}C$ ).

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των Η/Κ

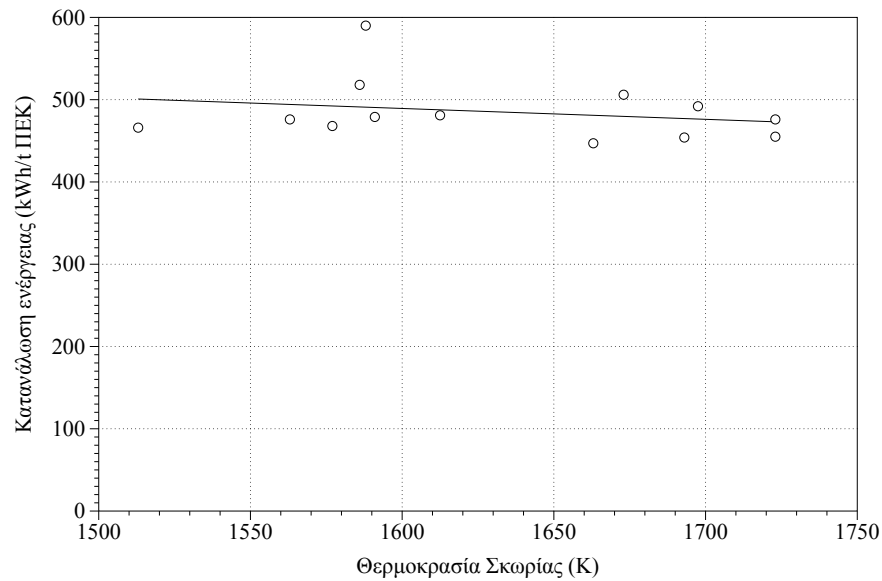


**Σχήμα 6.7:** Τριφασικό διάγραμμα προσδιορισμού θερμοκρασιών τήξης των δειγμάτων ΠΕΚ (°C).

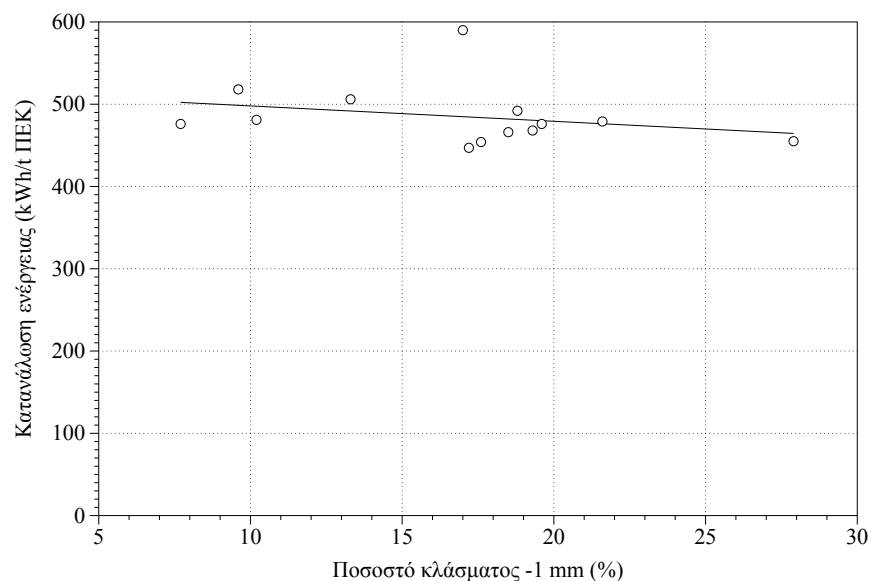
Στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας των σκωριών στην κατανάλωση ενέργειας. Είναι εμφανές ότι η αύξηση της θερμοκρασίας της σκωρίας (υπερθέρμανση) οδηγεί σε μείωση της κατανάλωσης ενέργειας εκφραζόμενη ως kWh/t ΠΕΚ.

Η απαιτούμενη ενέργεια για την λειτουργία της Η/Κ επηρεάζεται σημαντικά από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υλικού τροφοδοσίας (ΠΕΚ). Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζεται η μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας σε συνάρτηση με την αύξηση του λεπτομερούς ποσοστού (-1 mm) των δειγμάτων ΠΕΚ. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η αύξηση του ποσοστού των λεπτομερών, σε συνδυασμό με χαμηλές θερμοκρασίες ΠΕΚ, μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλες απώλειες ενέργειας, καθώς και σε λειτουργικά προβλήματα όπως φωτιές εντός του λουτρού της Η/Κ.

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των Η/Κ

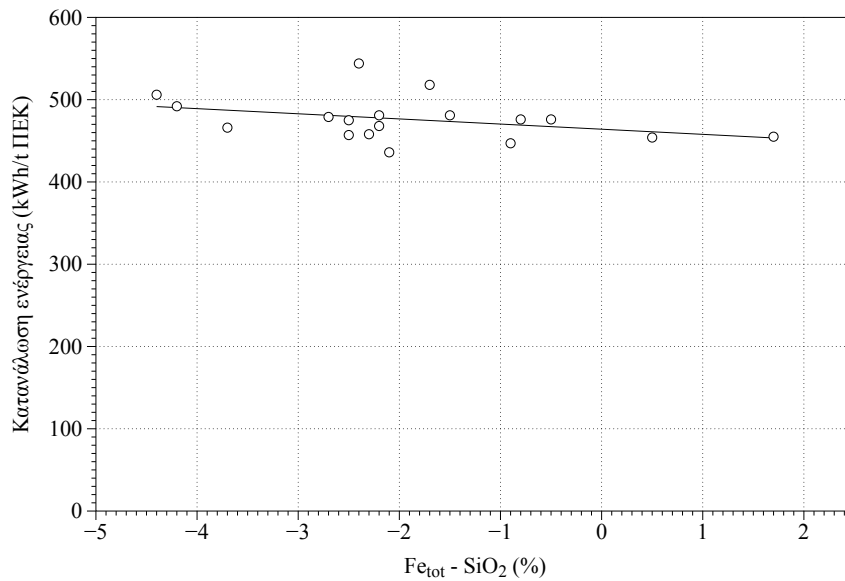


Σχήμα 6.8: Κατανάλωση ενέργειας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία σκωρίας.



Σχήμα 6.9: Κατανάλωση ενέργειας σε συνάρτηση με το ποσοστό λεπτομερών του Π.Ε.Κ.

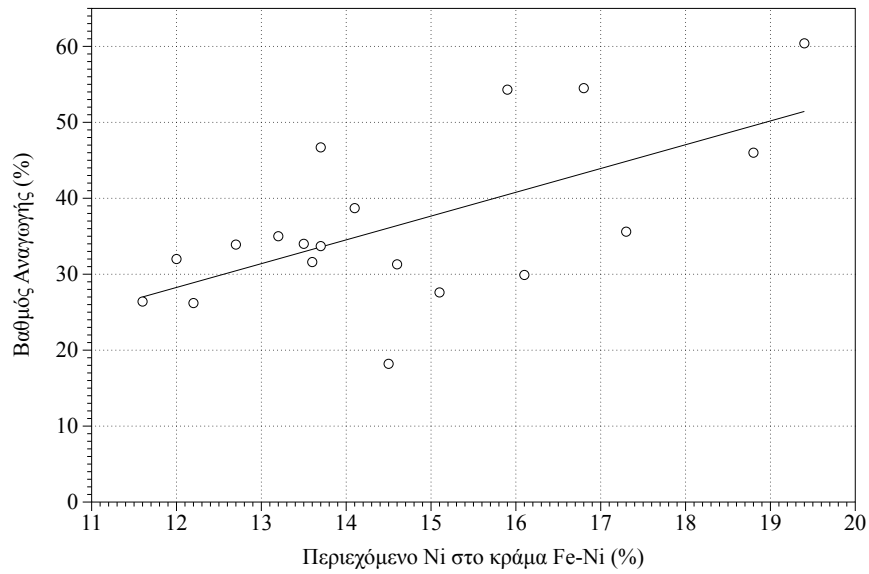
Μια κύρια παράμετρος η οποία εξετάζεται στα δείγματα Π.Ε.Κ, είναι η σχετική περιεκτικότητα των δειγμάτων σε σίδηρο (Fe) και χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ). Από το Σχήμα 6.10 είναι εμφανές ότι η αύξηση του ολικού Fe σε συνάρτηση με την μείωση του  $\text{SiO}_2$  οδηγεί σε μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του Π.Ε.Κ σε  $\text{SiO}_2$  σε συνάρτηση με την μείωση σε Fe, οδηγεί σε αύξηση της τιμής του ιξώδους της σκωρίας με αποτέλεσμα τον αφρισμό της σκωρίας.



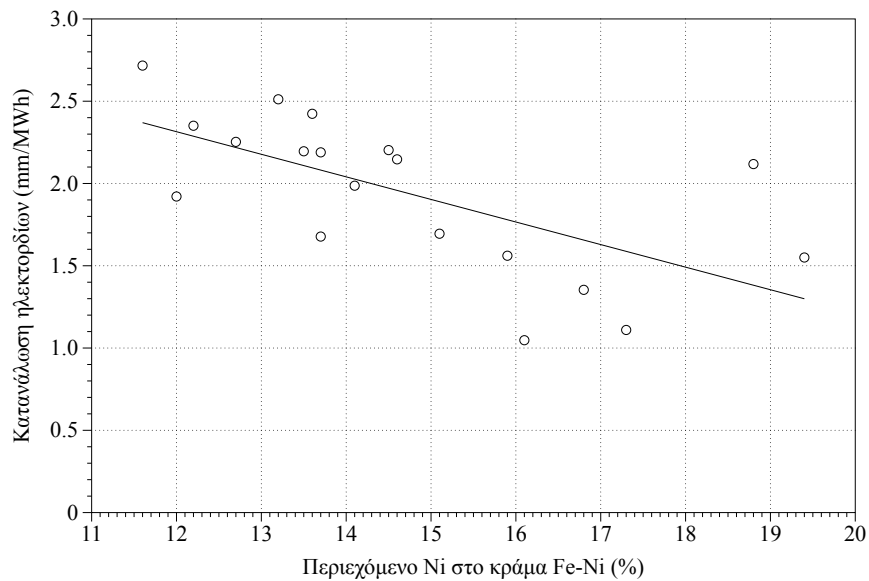
**Σχήμα 6.10:** Κατανάλωση ενέργειας σε συνάρτηση με το ποσοστό Fe–SiO<sub>2</sub>.

Μεταξύ άλλων, η οικονομική αποδοτικότητα της διεργασίας αναγωγικής τήξης εξαρτάται από την κατανάλωση των ηλεκτροδίων η οποία συσχετίζεται με το περιεχόμενο (Ni) στο παραγόμενο Fe–Ni. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 6.11 παρουσιάζεται η ευνοϊκή επίδραση του βαθμού αναγωγής του ΠΕΚ στο περιεχόμενο Ni εντός του κράματος Fe–Ni. Η υψηλότερη περιεκτικότητα του κράματος Fe–Ni σε Ni οδηγεί στην αύξηση της περιεκτικότητας της σκωρίας σε Fe το οποίο οδηγεί σε μείωση της αντίστασής της στο ηλεκτρικό ρεύμα (αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας) καθώς και στην μείωση του ιξώδους της. Οι παράμετροι αυτοί ευνοούν την αποδοτικότερη λειτουργία της ηλεκτρικής καμίνου καθώς απαιτεί μικρότερη εμβάπτιση των ηλεκτροδίων (Σχήμα 6.12). Στα Σχήματα 6.12 και 6.13 αντίστοιχα, φαίνεται η κατανάλωση των ηλεκτροδίων εκφραζόμενη σε mm ολίσθησης/MWh σε συνάρτηση με το ποσοστό Ni στο κράμα Fe–Ni και το ποσοστό Fe στην σκωρία αντίστοιχα. Η μείωση του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων στην σκωρία (λόγω της αύξησης του περιεχόμενου Fe), οδηγεί στην μείωση της κατανάλωσης τους καθώς και στην αύξηση του ρεύματος που διέρχεται από τα ηλεκτρόδια.

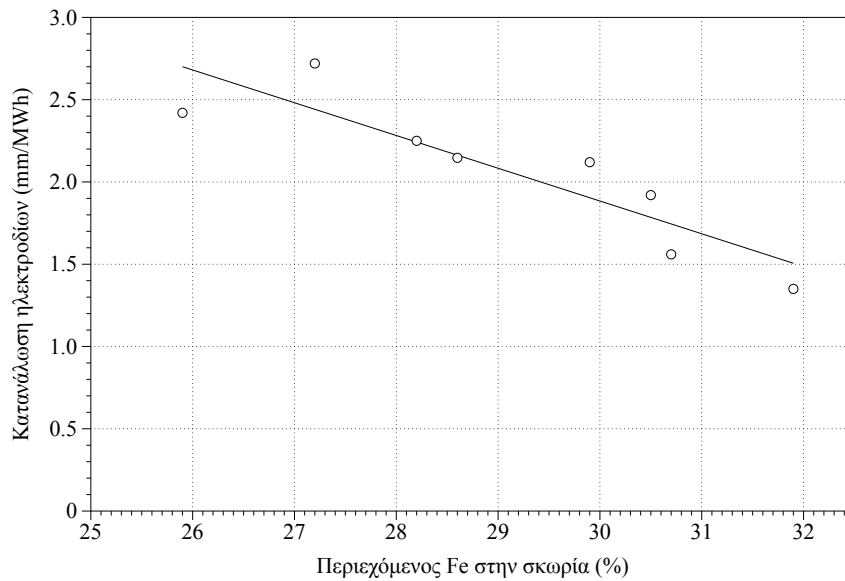
6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των Η/Κ



Σχήμα 6.11: Βαθμός αναγωγής ΠΕΚ σε συνάρτηση με το περιεχόμενο Ni στο σιδηρονικέλιο.



Σχήμα 6.12: Κατανάλωση ηλεκτροδίων σε συνάρτηση με το περιεχόμενο Ni στην παραγωγή σιδηρονικελίου.



**Σχήμα 6.13:** Κατανάλωση ηλεκτροδίων σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα Fe στην σκωρία.

Στον Πίνακα 6.2 συνοψίζονται η επίδραση των κύριων παραμέτρων όπως η θερμοκρασία ΠΕΚ και περιεκτικότητα Fe στην σκωρία στον βαθμό αναγωγής των δειγμάτων και στην κατανάλωση ενέργειας και ηλεκτροδίων αντίστοιχα.

**Πίνακας 6.2:** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα.

Αύξηση σε	Βαθμός Αναγωγής	Κατανάλωση Ηλ. Ενέργειας	Κατανάλωση Ηλεκτροδίων
Θερμοκρασία ΠΕΚ	↑	↓	—
Περιεκτικότητα C ΠΕΚ	↓	↑	—
Περιεκτικότητα ΠΕΚ Fe–SiO <sub>2</sub>	—	↓	↓
Fe στην σκωρία	—	↓	↓
Ni στο κράμα Fe–Ni	—	↓	↓
Βαθμός Αναγωγής	—	↓	—

## 6.2 Αποτελέσματα Reverse Monte Carlo (RMC)

### 6.2.1 Δομή βραχείας τάξεως ρευστής σκωρίας

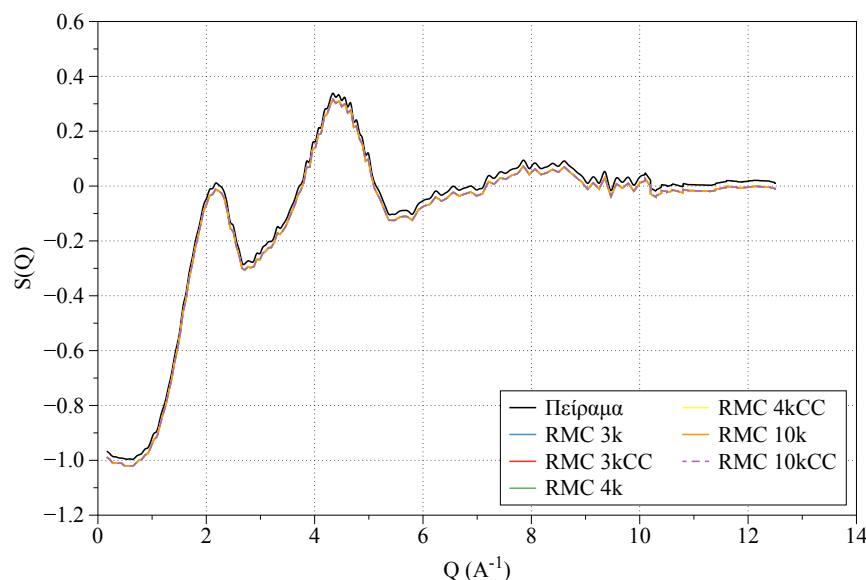
Όπως προαναφέρθηκε, ο όρος δομή βραχείας τάξεως (short-range order) αναφέρεται στη δομή (ενδοατομικές αποστάσεις) η οποία μπορεί να παρατηρηθεί σε ένα υλικό εξετάζοντας ενδοατομικές αποστάσεις 5 – 6 Å μεταξύ ενός ατόμου αναφοράς με άλλα άτομα [130]. Ο προσδιορισμός της δομής βραχείας τάξεως σε ρευστή σκωρία πραγματοποιήθηκε μέσω προσομοιώσεων Reverse Monte Carlo (Ενότητα 5.4). Στην παρούσα ανάλυση εξετάστηκε το Δείγμα 2 (βλ. Πίνακα 5.1), καθ' όσον προσέδωσε το πιο υαλώδες φάσμα ακτίνων Χ μετά την απότομη ψύξη του κατά το πείραμα της αεροδυναμικής αιώρησης. Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά των προσομοιώσεων.

Αρχικά, εξετάστηκε η επίδραση του πλήθους των ατόμων (3000-10000) και ο περιορισμός της τετραεδρικής συνδιάταξης του Si στη δομή βραχείας τάξεως. Αναφορικά με τον τετραεδρικό περιορισμό συνδιάταξης, στα κατιόντα Si του συστήματος, ετέθη ο σχηματισμός τετραέδρων SiO<sub>4</sub> (4 άτομα O γειτνιάζοντα στα κατιόντα Si). Το ποσοστό που αναγράφεται, αντιπροσωπεύει το λόγο των ατόμων που υπολογίστηκε να ικανοποιούν τον περιορισμό. Η ατομική πυκνότητα (number density) σε όλες τις περιπτώσεις διατηρήθηκε σταθερή, προκειμένου η τελική πυκνότητα του συστήματος να είναι ίση με την πειραματικά υπολογισθείσας πυκνότητα των 2940 kg/m<sup>3</sup>. Το πεδίο "RMC fit" αντιπροσωπεύει τη διαφορά ελαχίστων τετραγώνων μεταξύ του πειραματικού και του θεωρητικά προσδιορισθέντος συντελεστή δομής περιγράφοντας την σύγκλιση της μεθόδου RMC. Οι τιμές στο πεδίο "RMC fit" κυμαίνονται στο εύρος 94.96 – 95.44 οι οποίες είναι ικανοποιητικές (τιμές άνω του 90% είναι αποδεκτές).

**Πίνακας 6.3:** Αποτελέσματα προσομοιώσεων RMC τήγματος σκωρίας.

Όνομασία	Αριθμός Ατόμων	Περιορισμός Συνδιάταξης	Διάσταση κελιού (Å)	Αριθμητική Πυκνότητα (Ατομα/Å <sup>3</sup> )	Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	RMC fit (%)
RMC3k	3000	-	34.072776	0.075916	2943.74	95.11
RMC3kCC	3000	SiO <sub>4</sub> , 94.82 %	34.072776	0.075916	2943.74	95.17
RMC4k	4000	-	37.495698	0.075916	2942.06	94.96
RMC4kcc	4000	SiO <sub>4</sub> , 96.63 %	37.495698	0.075916	2942.06	95.27
RMC10k	10000	-	50.882710	0.075916	2940.86	95.10
RMC10kcc	10000	SiO <sub>4</sub> , 96.96 %	50.882710	0.075916	2940.86	95.44

Η σύγκριση μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού συντελεστή δομής των προσομοιώσεων του Πίνακα 6.3 δίδεται στο Σχήμα 6.14. Είναι εμφανές ότι, η διακριτική ικανότητα της ακτινοβολίας επέτρεψε την ανίχνευση τάξης μικρής εμβέλειας (TME) έως τα 13 Å<sup>-1</sup> (για μεγαλύτερες τιμές του διανύσματος σκέδασης ο συντελεστής δομής, S(Q), παρουσίαζε υψηλό θόρυβο και ήταν, ως εκ τούτου, μη προσπελάσιμος).

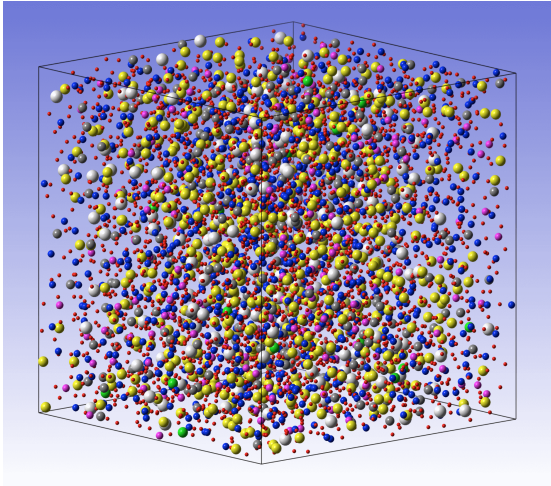


**Σχήμα 6.14:** Σύγκριση μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού συντελεστή δομής.

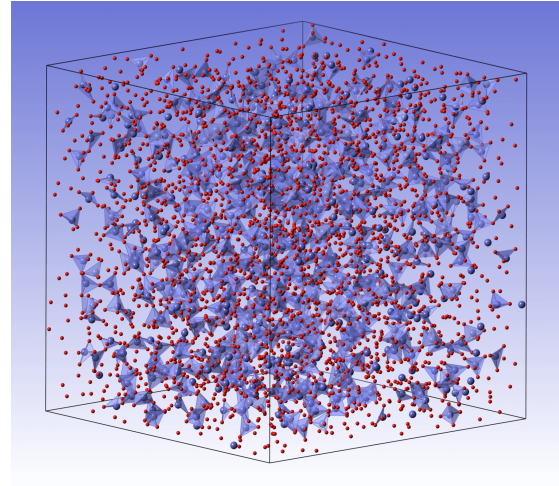
Ο κυβικός όγκος ελέγχου RMC για την προσομοίωση με κωδικό RMC3K (Πίνακας 6.3) δίδεται στο Σχήμα 6.15α. Τα τετράεδρα SiO<sub>4</sub> τα οποία σχηματίζονται εντός του τήγματος σκωρίας, φαίνονται στο Σχήμα 6.15β. Τα χρώματα των ατόμων στα Σχήματα 6.15α και



6.15β είναι ως ακολούθως: κίτρινο-Fe, μπλε-Si, ροζ-Al, λευκό-Ca, γκρι-Mg, πράσινο-Cr και κόκκινο-O.



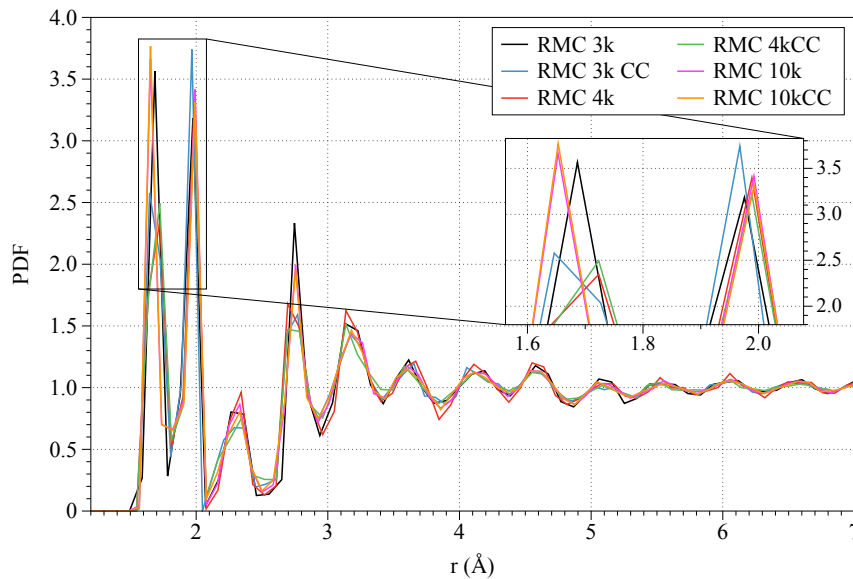
(α) Κυψελίδα προσομοίωσης



(β) Τετράεδρα πυριτίου

**Σχήμα 6.15:** Κυβικός όγκος ελέγχου RMC για την προσομοίωση με κωδικό RMC4k (βλ. Πίνακα 6.3).

Από τον μετασχηματισμό Fourier (βλ. θεωρία στην Ενότητα 5.2.4.8) των θεωρητικών συντελεστών δομής (Σχήμα 6.14) προσδιορίστηκε η συνάρτηση κατανομής ζεύγους (PDF). Σύμφωνα με το Σχήμα 6.16 είναι ορατή η ύπαρξη δομής έως ενδοατομικών αποστάσεων 7 Å. Η ενδοατομική απόσταση που αφορά συνδέσεις κοντινότερων ατομικών γειτόνων (nearest neighbours) χαρακτηρίζεται από το ελάχιστο της πρώτης κορυφής εντός της RMC, το οποίο (ελάχιστο) προσδιορίστηκε στα 2.048 Å. Συνεπώς οι ομοιοπολικοί δεσμοί εντός του τήγματος υφίστανται και εκτείνονται έως και σε αποστάσεις 2.048 Å.



**Σχήμα 6.16:** Συνάρτηση κατανομής ζεύγους για τις προσομοιώσεις RMC που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3.

### Σύνδεση ατόμων Si

Η επισκόπηση των δεδομένων από την τοπολογική ανάλυση των προσομοιώσεων RMC ανέδειξε ότι το κυριότερο χαρακτηριστικό της TME (short range order) ήταν η παρουσία τετραέδρων ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) ανεξαρτήτως της ενεργοποίησης του αντίστοιχου περιορισμού στη μέθοδο (π.χ. βλ. προσομοιώσεις με την ένδειξη RMC3k, RMC4k και RMC10k στον Πίνακα 6.3). Η θεωρητικά υπολογιζόμενη απόσταση (μήκος δεσμού) Si-O βρέθηκε ίση με 1.70 Å (Πίνακας 6.4), τιμή που βρίσκεται σε συμφωνία με πειραματικές παρατηρήσεις [10, 17, 39, 109, 174, 181], με προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής [10, 49, 109, 164, 174, 181], και με υπολογισμούς από βασικές αρχές [165] πυριτικών τηγμάτων οι οποίες τοποθετούν το μήκος δεσμού Si-O στην περιοχή 1.55 – 1.72 Å.

**Πίνακας 6.4:** Ενδοατομικές αποστάσεις (Å) μεταξύ ζευγών ενδιαφέροντος εντός του πρώτου κελύφους συνδιάταξης.

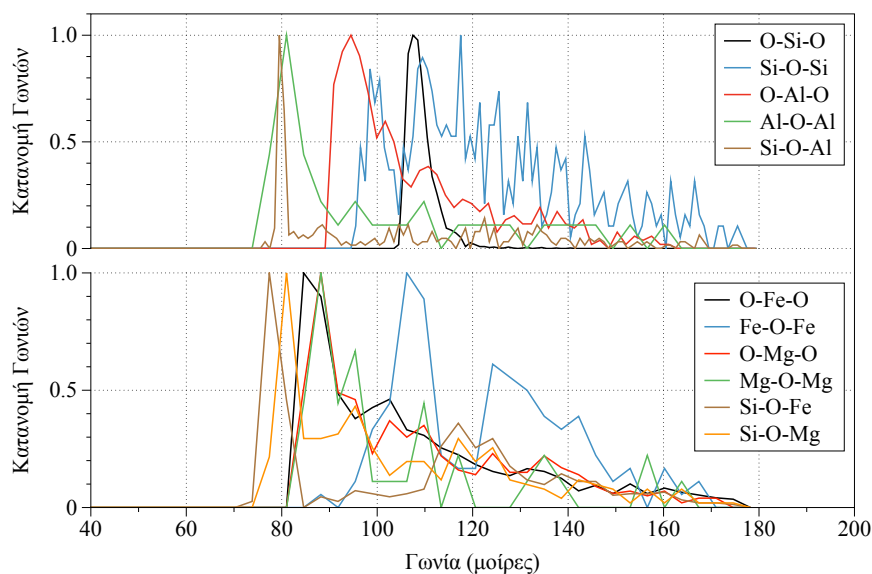
Ζεύγος	RMC3k	RMC3kCC	RMC4k	RMC4kCC	RMC10k	RMC10kCC
Si-O	1.72	1.72	1.71	1.71	1.65	1.69
Al-O	1.86	1.86	1.85	1.85	1.86	1.85
Cr-O	1.86	1.86	1.85	1.85	1.86	1.85
Cu-O	1.86	1.86	1.85	1.85	1.86	1.85
Mg-O	1.93	1.93	1.92	1.92	1.93	1.93
Fe-O	2.00	2.00	1.99	1.99	2.00	2.02
Ca-O	2.35	2.35	2.34	2.34	2.35	2.35
Fe-Si	2.35	2.35	2.34	2.34	2.35	2.32
O-O	2.77	2.77	2.76	2.76	2.77	2.76
Si-Si	2.56	2.98	2.55	2.55	2.98	3.03
Fe-Fe	3.12	3.26	3.18	3.18	3.26	3.29

Η επαυξημένη τιμή του μήκους δεσμών Si-O σε σχέση με το βιβλιογραφικό μέσο όρο των 1.62 – 1.65 Å που απαντώνται στα πυριτικά τήγματα πιθανώς οφείλεται στην παρουσία των Al, Ca [123, 180] ή/και άλλων κατιόντων παρεμβαλλομένων στο Si. Από συνδυασμένες μελέτες κλασικής μοριακής δυναμικής και XRD τηγμάτων CaO–SiO<sub>2</sub> στα οποία η θέση της κορυφής Si-O (στο διάγραμμα συνάρτησης κατανομής ζευγών) ευρέθη να επηρεάζεται από τη συγκέντρωση CaO [180]. Σαφώς, όλες οι προσομοιώσεις RMC της παρούσας μελέτης κατέδειξαν την τετραεδρική συναρμογή του Si, όπως αυτή παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.6.

Η κατανομή γωνιών των δεσμών του τήγματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.17. Η κατανομή της γωνίας O-Si-O παρουσιάζει κορυφή (δηλ. μέγιστο) στις 107.5°, όπως φαίνεται και στα δεδομένα του Πίνακα 6.5, τιμή που παραπέμπει σε ένα ελαφρώς παραμορφωμένο τετράεδρο (σημειώνεται ότι η γωνία του κανονικού τετραέδρου είναι ίση με 109.4°). Η κατανομή γωνιών Si-O-Si είναι επίσης χαρακτηριστική της τετραεδρικής συνδιάταξης των ατόμων Si και στην παρούσα μελέτη παρουσίασε διάφορες κορυφές (δηλ. πολλά μέγιστα), χαρακτηριστικό το οποίο καταδεικνύει την ύπαρξη διακοπτόμενων πυριτικών αλυσίδων. Αντιθέτως, στην κατανομή γωνιών O-Al-O το μέγιστο παρουσιάζεται σε εύρος γωνιών 93 – 105°. Λόγω του γεγονότος ότι το Al δημιουργεί τετράεδρα, με αριθμό συναρμογή 3.87 – 3.94 (βλ. Πί-

νακα 6.6), από την κατανομή των γωνιών προκύπτει ότι τα τετράεδρα που σχηματίζει είναι παραμορφωμένα. Τέλος, στο Σχήμα 6.17 παρουσιάζεται και η κατανομή γωνιών των ατόμων Fe, Si και Mg συνδεδεμένα με άτομα O.

Στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζονται αναλυτικά οι γωνίες των δεσμών O-Si-O, O-Al-O, O-Cr-O, O-Mg-O και O-Fe-O αντίστοιχα. Οι γωνίες που αναγράφονται, αποτελούν στρουγυλοποίηση της θεωρητικά υπολογισμένης γωνίας στην πλησιέστερη ακέραια τιμή. Ο κωδικός της προσομοίωσης αναφέρεται στην πρώτη γραμμή (επικεφαλίδα).



**Σχήμα 6.17:** Κατανομή γωνιών (α) για τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  (β) για τα άτομα Fe, Si και Mg συνδεδεμένα με άτομα O.

**Πίνακας 6.5:** Κατανομή της γωνίας δεσμών (μοίρες) για ομάδα επιλεγμένων στοιχείων.

Γωνία	RMC3k	RMC3kCC	RMC4k	RMC4kCC	RMC10k	RMC10kCC
O-Si-O	108	108	108	109	108	108
O-Al-O	105	95	94	95	97	93
O-Cr-O	96	92	95	94	98	94
O-Mg-O	89	88	88	89	88	88
O-Fe-O	105	87	87	87	87	87

Στον Πίνακα 6.6 παρουσιάζεται η ποσοστιαία συναρμογή των κύριων ατόμων που απαρτίζουν την κυψελίδα προσομοίωσης με το O καθώς και ο αριθμός μέσης συνδιάταξης ο οποίος

αναγράφεται ως (CN). Αναφορικά με το Si, είναι εμφανές ότι όλες οι προσομοιώσεις χρησιμοποιώντας 3000-10000 άτομα καθώς και μέσω της χρήσης του περιορισμού τετραεδρικής συνδιάταξης για το Si, έδωσαν αριθμό μέσης συνδιάταξης ίσο με 3.88-3.96. Συνεπώς, το Si εντός του τήγματος της σκωρίας, συναρμόζεται τετραεδρικά, δημιουργώντας πυριτικές αλυσίδες. Ομοίως, το ίδιο προκύπτει και στην περίπτωση του Al, όπου ο μέσος αριθμός μέσης συνδιάταξης είναι 3.87 – 3.91. Το Cr είναι σε όλες τις περιπτώσεις τετραεδρικά συναρμοζόμενο, ενώ ο αριθμός μέσης συνδιάταξης των Fe και Mg είναι περίπου ίσος με 3.

Στον Πίνακα 6.7 παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά συνδιάταξης κατιόντων με άτομα οξυγόνου. Τα αναγραφόμενα ποσοστά εκφράζουν το λόγο των ατόμων οξυγόνου σε συναρμογή, στο εκάστοτε στοιχειώδες σύμπλεγμα, ως προς το συνολικό αριθμό ατόμων οξυγόνου στον όγκου ελέγχου RMC. Για κάθε τύπο συνδιάταξης (στοιχειώδες σύμπλεγμα) τα ποσοστά που αναγράφονται αποτελούν επίσης το μέσο όρο όλων των προσομοιώσεων RMC και έχουν επίσης στρογγυλοποιηθεί (ως προς τις αρχικές τιμές των μέσων όρων) στην πλησιέστερη ακέραια τιμή. Κύριο χαρακτηριστικό είναι ότι το 15% των ατόμων οξυγόνου είναι ενωμένα σε γωνίες τετραέδρου SiO<sub>4</sub> ενώ το 14% ενώνει τετράεδρα Si με άτομα Fe τα οποία έχουν αριθμό συνδιάταξης 3. Τα άτομα O τα οποία συμμετέχουν σε πυριτικές αλυσίδες είναι 10% ενώ αδέσμευτα είναι περίπου 5%.

**Πίνακας 6.6:** Ποσοστά συνδιάταξης κατιόντων με 1 έως και 5 άτομα Ο καθώς και αριθμός μέσης συνδιάταξης τους.

Δεσμός	RMC3k	RMC3kCC	RMC4k	RMC4kCC	RMC10k	RMC10kCC
Fe-O	2.92	3.90	2.68	3.90	3.80	3.60
Fe-2O	19.16	27.60	21.70	23.65	20.07	23.00
Fe-3O	46.10	37.34	40.48	44.14	44.74	45.02
Fe-4O	30.20	30.20	33.90	26.58	29.33	27.19
Fe-5O	-	-	-	1.46	1.85	-
Fe CN	3.05	2.97	3.08	2.97	3.05	2.97
Si-3O	8.76	5.17	13.65	3.73	11.74	3.03
Si-4O	91.24	94.83	86.34	96.63	88.25	96.96
Si CN	3.91	3.95	3.86	3.96	3.88	3.96
Mg-O	-	2.29	-	4.57	-	2.51
Mg-2O	15.27	20.61	8.57	30.85	11.44	21.96
Mg-3O	54.96	46.57	48.00	46.85	55.63	51.94
Mg-4O	29.01	30.53	40.57	17.14	34.55	23.11
Mg-5O	-	-	2.28	-	1.14	-
Mg CN	3.12	3.05	3.35	2.75	3.24	2.97
Al-3O	11.22	13.27	8.39	5.34	8.56	12.84
Al-4O	88.78	86.74	91.60	94.65	91.43	87.15
Al CN	3.89	3.87	3.91	3.94	3.91	3.87
Cr-4O	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Cr CN	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00

**Πίνακας 6.7:** Κύρια χαρακτηριστικά συνδιάταξης κατιόντων με άτομα οξυγόνου.

Τύπος συνδιάταξης	% ατόμων
Μη συνδεδεμένα άτομα O σε γωνίες τετραέδρων SiO <sub>4</sub>	15
Άτομα O μεταξύ γωνιών τετραέδρων SiO <sub>4</sub> και ατόμων Fe με βαθμό συνδιάταξης 3	14
Άτομα O που ενώνουν τετράεδρα SiO <sub>4</sub>	10
Άτομα O ενωμένα με 1 άτομο Fe το οποίο ενώνεται με οποιοδήποτε άτομο εκτός O ή είναι μη δεσμευμένο	7
Άτομα O που συνδέουν τετράεδρα SiO <sub>4</sub> – AlO <sub>4</sub>	5
Άτομα O που ενώνουν τετράεδρα SiO <sub>4</sub> με ένα άτομο Mg με βαθμό συνδιάταξης 3	5
Αδέσμευτα άτομα O	5
Άτομα O ενωμένα με 2 άτομα Fe	3
Άτομα O ενωμένα με 1 άτομο Mg	3
Μη συνδεδεμένα O που βρίσκονται στην γωνία AlO <sub>4</sub> τετραέδρων	2
Άτομα O ενωμένα με 1 άτομο Fe και 1 άτομο Mg	2

### Σύνδεση ατόμων Al

Η παρουσία του Al σε όξινο περιβάλλον σχετίζεται κυρίως με τη διακοπή των πυριτικών αλυσίδων [114, 128]. Η θεωρία αυτή ενισχύεται από την παρουσία ποσοστού 5% των ατόμων O, τα οποία κατά πάσα πιθανότητα δρουν ως συνδέτες (corner-sharing) μεταξύ τετραέδρων Si και Al (Πίνακας 6.7). Τα κατιόντα Al βρέθηκαν να είναι στο σύνολο τους (90.06%) συναρμοζόμενα σε τετράεδρα, (AlO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup>, όπως φαίνεται και από τη συναρμογή τύπου Al-4O και τον αριθμό μέσης συνδιάταξης (CN), 3.90 (Πίνακας 6.6). Μια επιπρόσθετη ένδειξη της τετραεδρικής συνδιάταξης του Al είναι η μέγιστη κορυφή της κατανομής γωνιών O-Al-O στις 94.5° (Σχήμα 6.17), το οποίο υποδηλώνει την τετραεδρική παραμόρφωση με μέσο μήκος δεσμού Al-O ίσο με 1.85 Å [123, 132, 165]. Στο Σχήμα 6.17 είναι εμφανές ότι η γωνία Al-O-Al, χαρακτηριστική της διασύνδεσης τετράεδρων, είναι 81° και υποδεικνύει σύνδεση ακμής (edge-sharing) των δόκιμων μονάδων AlO<sub>4</sub>. Η αντικατάσταση των ατόμων Si από το Al και η παρουσία του δεύτερου ως τροποποιητή δικτύων (network-former) είναι εμφανής από την κατανομή των γωνιών Si-O-Al καθώς και από την κορυφή της κατανομής στις 79.5°. Η τελευταία τιμή υποδηλώνει τον (κατά πιθανότητα) τερματισμό αλυσίδων που σχηματίζουν πυριτικά τετράεδρα, από AlO<sub>4</sub> [121, 176].

Η αντικατάσταση των μονάδων (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> από τετράεδρα (AlO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup> συνοδεύεται και από περίσσια αρνητικού φορτίου, το οποίο παρατηρήθηκε να εξουδετερώνεται από την αναδιάταξη και παρουσία των ατόμων Fe και Mg [121]. Ο σίδηρος αναδεικνύει την τάση να διατηρεί δύο έως τέσσερα συναρμοζόμενα άτομα O (σε ποσοστά 22.53%, 42.96% και 29.57% των ατό-

μων O αντίστοιχα) με μέσο αριθμό συνδιάταξης 3.01 (Πίνακας 6.6).

### **Σύνδεση ατόμων Fe**

Η σύνδεση των ατόμων Fe με τετράεδρα SiO<sub>4</sub> εμπεριείχε συνδέσεις κατά ποσοστό 14% ατόμων O όπως αναδεικνύεται και στον Πίνακα 6.7 ενώ το 3% των οξυγόνων λειτουργεί ως συνδέτες μεταξύ των ατόμων Fe. Η ενδοατομική απόσταση μεταξύ των ατόμων Fe-Fe υπολογίστηκε σε 3.18 Å (Πίνακας 6.4). Στο Σχήμα 6.17 παρουσιάζεται η κατανομή της γωνίας O-Fe-O, με μέγιστη κορυφή στις 84.6°, υποδηλώνοντας συναρμογή με 2 ή 3 άτομα, ενώ η κορυφή της γωνίας Fe-O-Fe στις 106.2° υποδηλώνει σύνδεση γέφυρας (O bridge) μεταξύ γειτονικών ατόμων. Η κορυφή της κατανομής γωνιών Si-O-Fe στις 77.4° υποδηλώνει σύνδεση γέφυρας μεταξύ των πυριτικών τετραέδρων και ατόμων Fe (Σχήμα 6.17).

### **Σύνδεση ατόμων Mg**

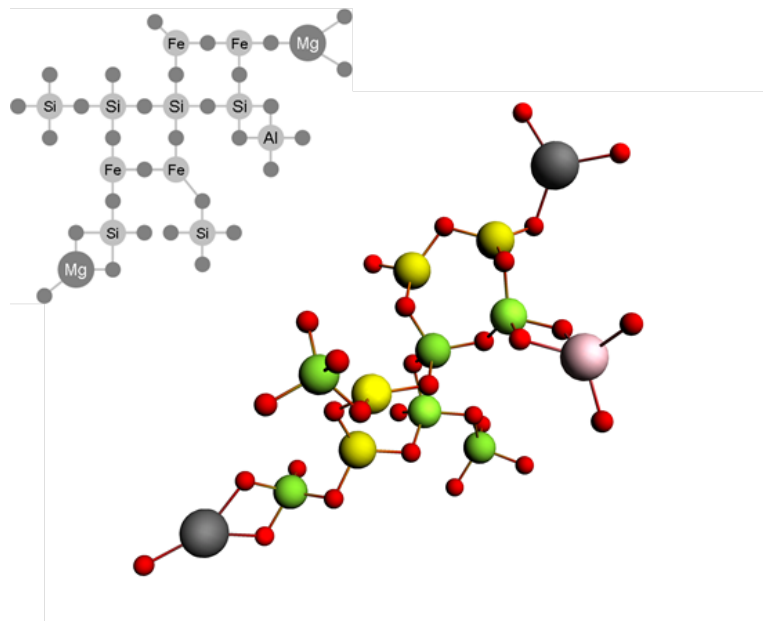
Τα κατιόντα Mg παρουσιάζουν αυξημένη τάση συνδιάταξης με τα τετράεδρα πυριτίου μέσω γέφυρας O, όπως αυτό υποδηλώνεται από την κορυφή της κατανομής της γωνίας Si-O-Mg στις 81.1° (βλ. Σχήμα 6.17). Το Mg είναι εν δυνάμει περισσότερο σημαντικό από το Fe όσον αφορά τη συνεισφορά του κατά το σχηματισμό των παρεμβλλόμενων πολυέδρων του στις αλουμινοπυριτικές αλυσίδες. Αυτό συμβαίνει διότι ενώ η συγκέντρωση Fe είναι σχεδόν εξάπλασια από αυτή του Mg (βλ. Πίνακα 5.1), το ποσοστό των ατόμων O που συνδέουν πολυέδρα Mg (5% του πλήθους των O, Πίνακας 6.7, είναι μόλις το ένα τρίτο αυτού που συνδέουν πολυέδρα Fe (15% του πλήθους των O). Η κορυφή της κατανομής της γωνίας O-Mg-O στις 88.2° (βλ. Σχήμα 6.17) και ο αριθμός μέσης συνδιάταξης, ίσος με 3.08 (βλ. Πίνακα 6.6) υποδηλώνουν ως επί το πλείστον συναρμογή 3 ατόμων γύρω από το Mg. Ωστόσο, υφίσταται και ένα ικανό ποσοστό ατόμων Mg, ίσο με 29.15%, τα οποία εμφανίζουν αριθμό συνδιάταξης ίσο με 4 αλλά δε μετέχουν στο σχηματισμό αλυσίδων [123, 132]. Είναι επίσης αξιοσημείωτο το γεγονός ότι - σε φαινομενική αντίθεση με τη σχετικά χαμηλή συγκέντρωση του - το Mg εμφάνισε και συμπλέγματα πολυέδρων του όπως αυτό υποδηλώνεται από την κορυφή της γωνίας Mg-O-Mg στις 88.2°.

### **Σύνδεση ατόμων Cr και Ca**

Τα κατιόντα Cr ήταν καθ' ολοκληρία συναρμοζόμενα σε τετράεδρα με τέσσερα άτομα O (Πίνακας 6.6), η δε τετραεδρική στερεοδιάταξη του Cr σε τήγματα είναι σε συμφωνία με



πειραματικές παρατηρήσεις [8]. Ωστόσο, τα τετράεδρα Cr δεν μετείχαν στη διακοπή των πυριτικών αλυσίδων. Σε κάποια αντιστοιχία, τα άτομα Ca παρουσιάστηκαν ως μη συναρμοζόμενα εντός του 1ου φλοιού συνδιάταξης. Μια πιθανή εξήγηση για το γεγονός αυτό είναι η παρουσία των Fe και Mg, τα οποία λόγω του υψηλού τους φορτίου και της μικρής ιοντικής τους ακτίνας τείνουν να καταλαμβάνουν κατά προτίμηση τις θέσεις αντικατάστασης των ατόμων Si, όπως επιβεβαιώνεται και από μελέτες σκέδασης Raman [123]. Με βάση την τοπολογική ανάλυση που παρουσιάστηκε, δημιουργήθηκε ένα ιδεατό ατομικό σύμπλεγμα του τήγματος σκωρίας (Σχήμα 6.18). Το σύμπλεγμα αποτελείται από πέντε τετράεδρα Si, τα τρία εκ των οποίων σχηματίζουν μια πυριτική αλυσίδα η οποία τερματίζεται σε ένα πολύεδρο  $AlO_4$ . Άτομα Fe και Mg εναλλάσσονται ως συνδετικά μεταξύ πυριτικών αλυσίδων. Στο άνω αριστερά σχήμα (ασπρόμαυρο σχήμα) παρουσιάζονται οι βασικές συνδέσεις μεταξύ ατόμων όπως αυτές προκύπτουν από την τοπολογική ανάλυση των αποτελεσμάτων RMC (οι κύκλοι με σκούρο γκρι χρώμα χωρίς ένδειξη είναι άτομα O). Στα κάτω δεξιά παρουσιάζεται η ενδεικτική στερεοδιάταξη του πλέον πιθανού συμπλέγματος (Fe-κίτρινο, Si-πράσινο, Al-ροζ, Mg-γκρι, O-κόκκινο).



**Σχήμα 6.18:** Ιδεατή απεικόνιση του πλέον πιθανού ατομικού συμπλέγματος εντός του τήγματος σκωρίας.

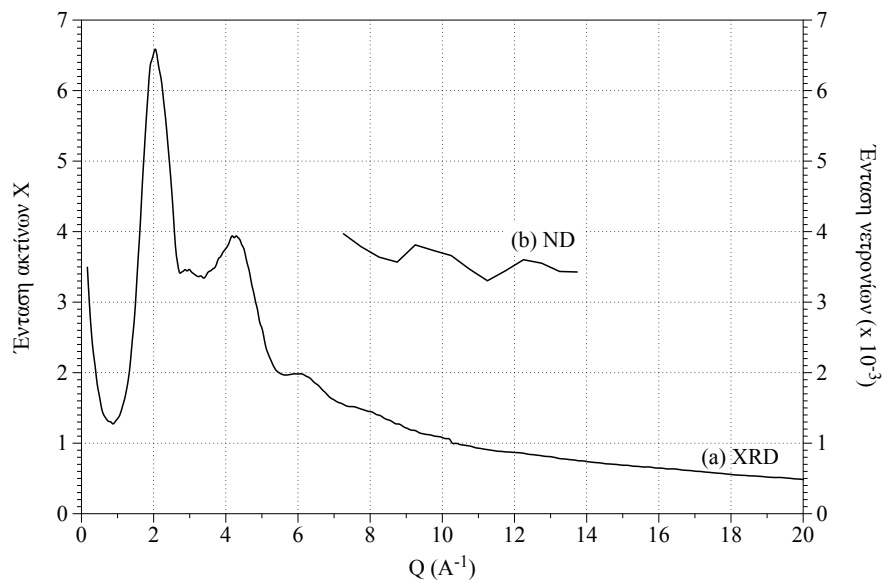
## 6.2.2 Δομή βραχείας τάξεως υαλώδους σκωρίας

Η ανίχνευση της άμορφης δομής βραχείας τάξεως είναι πιο πολύπλοκη όσο ο αριθμός των συστατικών του τήγματος αυξάνει. Οι αλουμινοπυριτικές σκωρίες αποτελούν ενδεικτικά τέτοια συστήματα, τα οποία εγείρουν δυσκολίες που σχετίζονται τόσο με τη δυνατότητα περίθλασης σε υψηλές θερμοκρασίες όσο και με την πολλαπλότητα στο ρόλο των κατιόντων του τήγματος [4]. Η τάση για την αντιμετώπιση των δυσκολιών στο χαρακτηρισμό της δομής αυτών των συστημάτων είναι η επίκληση της φαινομενολογίας, όπως π.χ. η διασύνδεση των ιδιοτήτων του τήγματος με τις ιοντικές ακτίνες (κατιόντων), και με την οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων (αν και η τελευταία για σημαντικά στοιχεία μετάπτωσης όπως ο Fe δε μπορεί να προσδιορισθεί με ακρίβεια στο τήγμα) [69]. Κατ'αυτόν τον τρόπο, μεσοσκοπικές ιδιότητες του τήγματος όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνδέονται με τη συγκέντρωση του (ferric)  $Fe^{3+}$  και ως εκ τούτου, με την οξειδοαναγωγική ισορροπία  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  [55, 122, 163]. Η τελευταία επηρεάζεται από την κινητικότητα (διάχυση) όλων ανεξαιρέτως των κατιόντων [85, 122, 178]. Πειραματικά, έχει επιβεβαιωθεί ότι ο  $Fe^{3+}$  σαφώς απαντάται με τετραεδρική σύνταξη - ως προς αντικαταστάτες οξυγόνου - όταν η αναλογία  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ξεπεράσει το 1:1 [27]. Επιπροσθέτως, θεωρείται ότι όταν ο  $Fe^{2+}$  συντάσσεται οκταεδρικά, δρα ως τροποποιητής δικτύων (network modifier), ενώ όταν συντάσσεται τετραεδρικά δρα ως δημιουργός δικτύων (network former) [55, 85]. Αυτές οι παρατηρήσεις αναδεικνύουν τη σημασία της συγκέντρωσης των ατόμων οξυγόνου ως διαθέσιμων αντικαταστατών σε συνδέσεις γέφυρας (BO) ή μη συνδεόμενων οξυγόνων (NBO) - δηλαδή τερματικών οξυγόνων τα οποία δε συνδέουν πολυέδρα κατιόντων μεταξύ τους.

Η ενδογενής δυσκολία της υψηλής θερμοκρασίας κατά τη μελέτη του τήγματος, ωστόσο, δημιουργεί εύλογα το ερώτημα σχετικά με το εάν και κατά πόσο η δομή βραχείας τάξης, της επίσης άμορφης υάλου σκωρίας, σχετίζεται με αυτήν του τήγματος. Στην περίπτωση που κάτι τέτοιο θα είχε ισχύ, θα καθίστατο προσφορότερη η ανάλυση ευαισθησίας χαρακτηριστικών της υάλου και η μετάθεση των αποτελεσμάτων στο τήγμα. Ακολουθώντας, εξετάζεται η ως άνω συσχέτιση για την υαλώδη κατάσταση του τήγματος που χαρακτηρίστηκε στην παράγραφο 6.2.1 [4, 5]. Ο χαρακτηρισμός της δομής βραχείας τάξεως της υάλου έγινε με περίθλαση ακτίνων X υψηλής ενέργειας και περίθλαση νετρονίων.

Το δείγμα υάλου σκωρίας το οποίο μελετήθηκε μέσω περίθλασης ακτίνων X και νετρονίων είναι το Δείγμα 2 (βλ. Πίνακα 5.1). Ο λόγος εξέτασης του δείγματος 2, είναι ότι το ακτινο-

διάγραμμα καθώς και ο συντελεστής δομής ο οποίος προσδιορίστηκε μετά την ταχεία ψύξη των δειγμάτων προσδίδει πλήρη υαλώδη μορφή (Σχήματα 5.11 και 5.12 αντίστοιχα). Η πυκνότητα του δείγματος 2 μετά την ταχεία ψύξη του κατά το πείραμα της αεροδυναμικής αιώρησης, προσδιορίστηκε σε  $3440 \text{ kg/m}^3$ , σε γενική συμφωνία με τη βιβλιογραφία [4]. Στην παρούσα προσομοίωση RMC (προσδιορισμός της δομής υαλώδους σκωρίας) χρησιμοποιήθηκαν 3001 άτομα (ο αριθμός ατόμων κάθε στοιχείου ήταν Fe: 308, Si: 445, Al: 98, Mg: 131, Ca: 42, Cr: 32 και O: 1945), εντός κυβικού όγκου ελέγχου με ακμή ίση προς  $32.9426 \text{ \AA}$ . Στον όγκο ελέγχου είχαν επίσης επιβληθεί περιοδικές συνοριακές συνθήκες και η αριθμητική πυκνότητα (number density) του συστήματος ήταν ίση με  $0.084 \text{ άτομα/\AA}^3$ . Στο Σχήμα 6.19 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων X καθώς και περίθλασης νετρονίων.



**Σχήμα 6.19:** Διαγράμματα περίθλασης (α) Ακτίνων X (β) Νετρονίων.

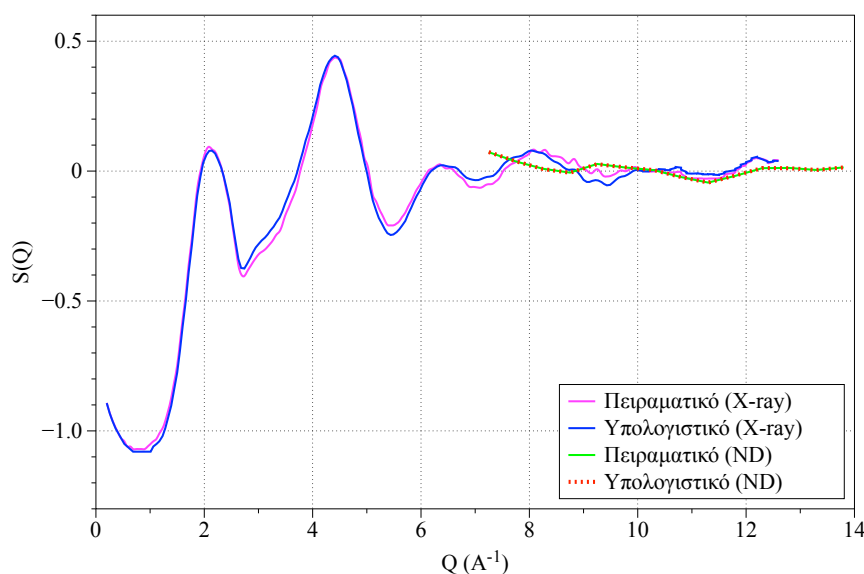
Οι βασικές συνθήκες των προσομοιώσεων RMC δίδονται στον Πίνακα 6.8. Πραγματοποιήθηκαν δυο ξεχωριστές αναλύσεις RMC, στην πρώτη χρησιμοποιήθηκαν καθ' ολοκληρίαν δεδομένα περίθλασης ακτίνων X και δείχνεται ως RMCG, ενώ στην δεύτερη χρησιμοποιήθηκαν επιπροσθέτως και δεδομένα περίθλασης νετρονίων και συμβολίζεται ως RMCG2. Στις προσομοιώσεις δεν ετέθησαν περιορισμοί στην συναρμογή των κατιόντων. Η ένδειξη RMC fit αναφέρεται στη διαφορά ελαχίστων τετραγώνων μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού συντελεστή δομής (Πίνακας 6.8).

Από τα δεδομένα προκύπτει ότι ο επιπλέον περιορισμός της περίθλασης νετρονίων υπεισέ-

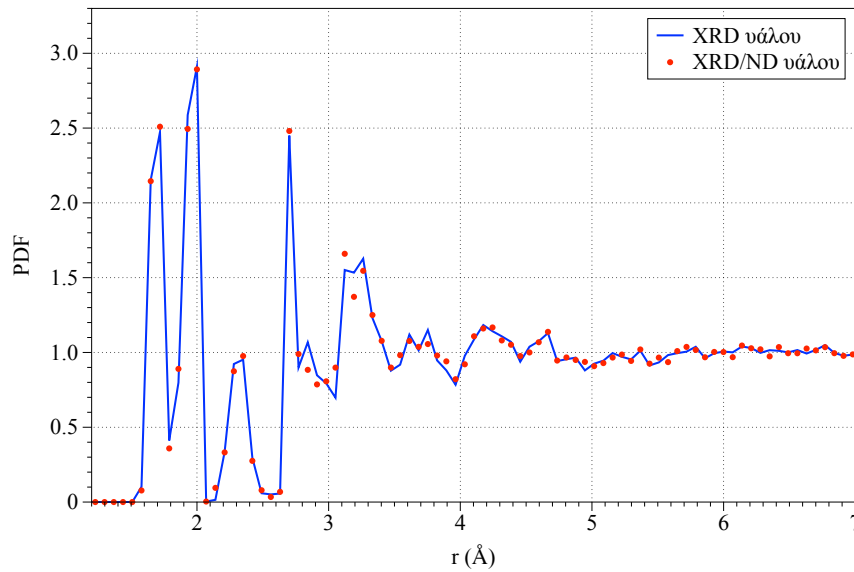
φερε βελτίωση στη σύγκλιση της προσομοίωσης RMC (ολικό RMC fit 95.4% αντί 93.3%). Στο Σχήμα 6.20 παρουσιάζεται η σύγκριση μεταξύ του ολικού συντελεστή δομής όπως προσδιορίστηκε πειραματικά καθώς και μέσω προσομοιώσεων RMC. Είναι εμφανές ότι οι καμπύλες οι οποίες αναφέρονται στην περίθλαση νετρονίων ταυτίζονται γεγονός το οποίο υποδηλώνει την επιτυχή προσαρμογή. Επίσης, η περίθλαση ακτίνων X είχε διακριτική ικανότητα έως και  $12 \text{ \AA}^{-1}$ . Η καμπύλη η οποία εμφανίζεται στα  $0.7 \text{ \AA}^{-1}$  στο σχήμα του συντελεστή δομής (Σχήμα 6.19), υποδεικνύει δομή ευρείας τάξεως (long-range order). Αντιθέτως, η δομή βραχείας τάξεως (short range order) της υάλου ήταν ορατή εκ του σχήματος του συντελεστή δομής  $S(Q)$  έως τα  $11.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Ομοίως, η περίθλαση νετρονίων είχε διακριτική ικανότητα έως  $14 \text{ \AA}^{-1}$ . Στο Σχήμα 6.21 παρουσιάζεται η ολική συνάρτηση κατανομής ζευγών (PDF) όπως προσδιορίστηκε από τον μετασχηματισμού Fourier των προσομοιώσεων RMC χρησιμοποιώντας ( $\alpha$ ) τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X ( $\beta$ ) τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X και νετρονίων.

**Πίνακας 6.8:** Δεδομένα των προσομοιώσεων RMC για την υαλώδη σκωρία.

Όνομασία	Αριθμός Ατόμων	Περιορισμός Συνδιάταξης	Μήκος κελιού (Å)	Αριθμητική Πυκνότητα (Ατομα/Å <sup>3</sup> )	Ποκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	X-ray RMC fit (%)	ND RMC fit (%)	Ολικό RMC fit (%)
RMCG	3000	-	32.94266	0.084	3250	93.3	-	93.3
RMCG2	3000	-	34.94266	0.084	3250	93.3	97.5	95.4



**Σχήμα 6.20:** Ολικός συντελεστής δομής από πειράματα και προσομοίωση RMC.

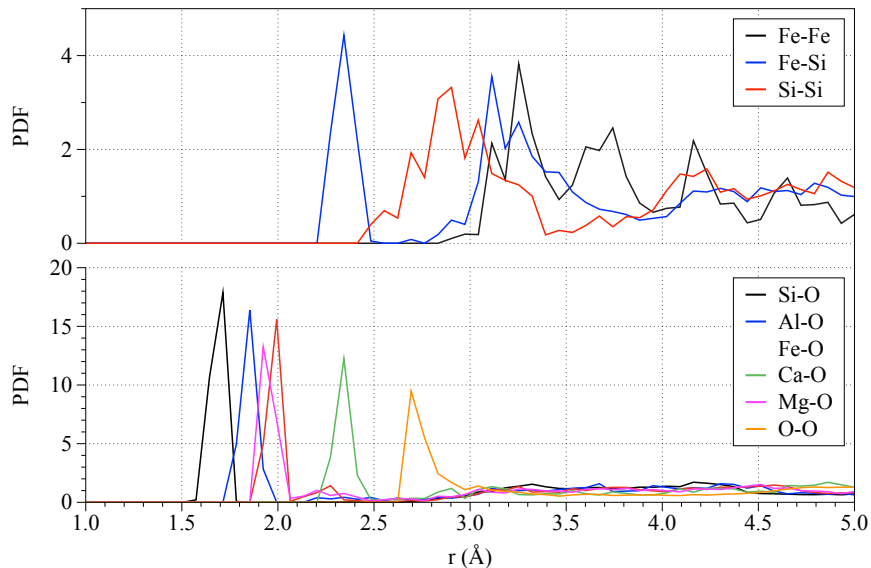


**Σχήμα 6.21:** Ολική συνάρτηση κατανομής ζευγών (PDF) της υάλου από μεθόδους περίθλασης ακτίνων X και συνδυασμού περίθλασης ακτίνων X και νετρονίων.

Στο Σχήμα 6.22 παρουσιάζονται οι μερικές συναρτήσεις κατανομής ζευγών (partial PDF), όπως υπολογίστηκαν από τον συνδυασμό περίθλασης ακτίνων X και νετρονίων. Οι ενδοατομικές αποστάσεις εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης δίδονται στον Πίνακα 6.9, ενώ οι βασικές γωνίες μεταξύ ατόμων δίδονται στον Πίνακα 6.10. Από τα δεδομένα του Σχήματος 6.21, προκύπτει ότι η δομή βραχείας τάξεως (ενδοατομικές αποστάσεις) είναι ορατή έως τα 6 Å.

Στον Πίνακα 6.9 πραγματοποιείται η σύγκριση των κύριων ενδοατομικών αποστάσεων όπως προέκυψαν για τις δύο προσομοιώσεις RMCG και RMCG2 (παρουσιάζονται ως GlassG και GlassG2 αντίστοιχα) οι οποίες αφορούν αποτελέσματα Reverse Monte Carlo (RMC) τήγματος και υάλου σκωρίας. Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων δεν παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις στις ενδοατομικές αποστάσεις των δύο προσομοιώσεων, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι μέσω της χρήσης των δεδομένων περίθλασης ακτίνων X, προσδιορίστηκε με ακρίβεια η δομή. Επίσης, στην τελευταία στήλη παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές οι οποίες προέκυψαν κυρίως από την ανάλυση αλουμινοπυριτικών συστημάτων. Οι μερικές κατανομές ζευγών (partial PDF) των Si-Si και Fe-Fe παρουσιάστηκαν ως ελαφρώς υποεκτιμημένα σε σχέση με βιβλιογραφικές τιμές. Επίσης, η κατανομή γωνιών O-Si-O με κορυφή στις  $107^\circ$  υποδεικνύει μικρές παραμορφώσεις τετραέδρων. Σε αντίθεση, έντονες παραμορφώσεις τετραέδρων υποδηλώνονται από τις κατανομές των γωνιών O-Al-O, O-Cr-O, O-Mg-O και O-Fe-O με μέγιστες κορυφές στις γωνίες  $93^\circ$ ,  $93 - 95^\circ$ ,  $87^\circ$  και  $87^\circ$ .

αντίστοιχα (βλ. Πίνακα 6.10). Επίσης, οι γωνίες Si-O-Si και Al-O-Al (οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της σύνδεσης μεταξύ πολυέδρων) με τιμές  $117^\circ - 119^\circ$  και  $77^\circ$ , αντιστοίχως, υποδηλώνουν συνδέσεις γωνίας (corner) και ακμής/έδρας (edge/face) μεταξύ τετραέδρων.



**Σχήμα 6.22:** Συναρτήσεις κατανομής δεσμών (partial PDF) της υάλου σκωρίας χρησιμοποιώντας μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X και νετρονίων.

**Πίνακας 6.9:** Ακτίνες (Å) του πρώτου φλοιού συνδιάταξης για συγκεκριμένες μερικές συναρτήσεις κατανομής ζευγών (PDFs) των προσομοιώσεων RMCG και RMCG2.

Ζεύγος	GlassG	GlassG2	Βιβλιογραφία Υάλων
Si-O	1.71	1.71	1.6 [46, 48, 68, 90, 155, 155, 185]
Al-O	1.85	1.85	1.69-1.82 [46, 78, 90, 99, 100, 125, 127, 155]
Cr-O	1.85	1.85	-
Mg-O	1.92	1.92	2 [4]
Fe-O	1.99	1.99	-
Ca-O	2.35	2.35	2.3-3.1 [78, 90, 125]
Fe-Si	2.35	2.35	-
O-O	2.70	2.70	2.59-2.85 [68, 78, 90, 99, 100, 127, 155]
Si-Si	2.84	2.84	3.08-3.2 [48, 62, 68, 76, 78, 155, 155]
Fe-Fe	3.26	3.26	4.1-4.4 [45]

**Πίνακας 6.10:** Κατανομή της γωνίας δεσμών (μοίρες) υάλου σκωρίας.

Γωνία	GlassG	GlassG2	Βιβλιογραφική τιμή
O-Si-O	107	107	109 [68]
O-Al-O	93	93	107.6-109.5 [46, 48, 78]
O-Cr-O	93	95	-
O-Mg-O	87	87	-
O-Fe-O	87	87	-
Si-O-Si	117	119	120-180 [68]
Al-O-Al	77	77	-

Η ενεργοποίηση του επιπρόσθετου περιορισμού περίθλασης νετρονίων (ταυτόχρονη χρήση δεδομένων περίθλασης ακτίνων X και περίθλασης νετρονίων), είχε μια μη συντεταγμένη επίδραση επί των μερικών συναρτήσεων κατανομής ζευγών (PDF). Γενικά, όμως, φάνηκε να οδηγεί σε αύξηση του αριθμού συνδιάταξης των βασικών κατιόντων, τόσο αυτών που δημιουργούν δίκτυα (network-forming) όσο και αυτών που μεταβάλλουν τα δίκτυα (network modifying). Επίσης, ο επιπρόσθετος περιορισμός της περίθλασης νετρονίων, οδήγησε στην αύξηση του μέσου αριθμού συνδιάταξης των Al-O, Si-O και Fe-O. Αντιθέτως με την περίπτωση των πολυέδρων με κέντρο το Mg, τα πολύεδρα με κέντρο ιόντα Si και Al επέδειξαν αύξηση του αριθμού μέσης συνδιάταξης τους από το 3 στο 4 κατά 12% του αριθμού των αντικαταστατών O. Εν τέλει, η χρήση των δεδομένων περίθλασης νετρονίων επέδρασε στην αύξηση του αριθμού συνδιάταξης του Si από 3.91 σε 3.92 και του Al από 3.89 σε 3.94. Στην περίπτωση των ιόντων Fe, η επίδραση της περίθλασης νετρονίων ήταν προς την κατεύθυνση της μείωσης του αριθμού συνδιάταξης από το 5 στο 3 και στο 4 [55, 122]. Στην περίπτωση του Mg, τα ποσοστά αριθμού συνδιάταξης 3 και 4, παρέμειναν ίδια και ίσα με 21.3% και 65.6% αντίστοιχα, ενώ το ποσοστό των ατόμων με αριθμό συνδιάταξης 5, μειώθηκε από το 12.2% σε 10.7%. Τα Cr και Al φάνηκαν να διατηρούν την τετραεδρική τους συναρμογή αμετάβλητη.

Στον Πίνακα 6.11 παρουσιάζεται το ατομικό περιβάλλον των ατόμων οξυγόνου. Κάθε χαρακτηριστικό συνδιάταξης (Coordination feature) εκφράζεται ως ποσοστό των ατόμων που συμμετέχουν σε αυτό προς το συνολικό αριθμό ατόμων οξυγόνου. Ως γενική παρατήρηση μπορεί να ειπωθεί ότι η περίθλαση νετρονίων αποκαλύπτει μειωμένο αριθμό από γέφυρες

οξυγόνου (bridging oxygens) κατά 7% σε σύγκριση με τον αριθμό που προβλέπεται μέσω της κατ' αποκλειστικότητα χρήσης των δεδομένων περίθλασης ακτίνων X. Το γεγονός αυτό συνδέεται με την αύξηση των μη συναρμοζόμενων O (uncoordinated O) κατά 17% καθώς και την αύξηση των O που συνδέουν τα άτομα Fe-Al κατά 13%. Τα μη συνδεδεμένα O (NBO) δεν μεταβλήθηκαν μεταξύ των δύο προσομοιώσεων.

**Πίνακας 6.11:** Ατομικό περιβάλλον οξυγόνου, προερχόμενο από προσομοιώσεις RMC.

Χαρακτ. Συνδιάταξης	GlassG	GlassG2	Χαρακτ. Συνδιάταξης	GlassG	GlassG2
1 Fe, 1 Si	15.7	16.0	1 Mg	2.7	2.7
1 Si	9.2	9.8	1 Si, 2 Fe	2.6	2.5
2 Si	9.0	9.1	1 Si, 1 Fe, 1 Al	2.5	2.4
1 Fe	6.8	6.4	1 Fe, 1 Al	2.3	2.6
1 Fe, 2 Si	5.0	4.7	—	1.7	2.1
1 Si, 1 Mg	4.7	4.5	2 Si, 1 Mg	1.6	1.5
2 Fe	4.7	4.9	2 Si, 1 Al	1.5	1.4
1 Si, 1 Al	4.5	4.6	1 Al	1.2	1.1
1 Fe, 1 Si, 1 Mg	3.8	3.1	1 Si, 1 Mg, 1 Al	1.2	1.1
1 Fe, 1 Mg	3.4	3.6			

Για λόγους πληρότητας, στο Παράρτημα Α, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δεσμών (Πίνακας Α.1), κατανομής γωνιών (Πίνακας Α.2) καθώς και συνδιάταξης των κατιόντων με άτομα O (Πίνακας Α.3) για τα υαλώδη δείγματα 1 και 3 αντίστοιχα. Τα δείγματα αυτά, δεν αξιολογήθηκαν αναλυτικά στην παρούσα εργασία, καθόσον, στα ακτινοδιαγράμματα τους μετά την ταχεία ψύξη τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ανιχνεύτηκαν ημί-κρυσταλλικές φάσεις, ανάλυση των οποίων δεν εμπίπτει στην παρούσα μελέτη.

### 6.2.3 Συγκριτική μελέτη τήγματος και υαλός σκωρίας

Εντός του αλουμινοπυριτικού τήγματος της σκωρίας της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου (H/K) υφίστανται συνέργειες μεταξύ κατιόντων που εξαρτώνται από το φορτίο και την ιοντική τους ακτίνα καθώς και την ηλεκτρονική τους δομή (δηλ. τα ατομικά τους τροχιακά) [69].

Στην παρούσα ενότητα, παρουσιάζεται μια συγκριτική μελέτη μεταξύ της δομής (βραχείας



τάξεως) του τήγματος σκωρίας που ανιχνεύθηκε στην ενότητα 6.2.1 και της υαλώδους φάσης της ίδιας σκωρίας. Επιπροσθέτως, γίνεται μια εκτίμηση της ενεργειακής σταθερότητας στοιχειωδών συμπλεγμάτων τα οποία απαρτίζουν τη δομή τήγματος και υάλου με χρήση της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) με έμφαση στην επίδραση της οξειδωτικής βαθμίδας των ιόντων Fe και της παρουσίας των ατόμων Mg στην εν λόγω σταθερότητα.

### 6.2.3.1 Μέθοδος Reverse Monte Carlo

Η αναπαράσταση της φασματοσκοπικά αποδεκτής ατομικής δομής έγινε με χρήση της μεθόδου Reverse Monte Carlo (Reverse Monte Carlo - RMC) όπως αυτή εφαρμόζεται στο λογισμικό RMC\_POT [52]. Ο στοιχειώδης όγκος RMC ήταν κατά πάγια πρακτική κυβικός, με περιοδικές συνθήκες και περιείχε 3001 άτομα, τα οποία σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της σκωρίας παρέπεμπαν σε αριθμητική πυκνότητα του υλικού ίση με  $0.084 \text{ άτομα}/\text{\AA}^3$ , τιμή που μεταφράζεται σε πυκνότητα ίση με την πειραματικά προσδιοριζόμενη (βλ. ενότητα 6.2.1). Ο αριθμός ατόμων που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση RMC για κάθε ατομικό είδος παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.12.

**Πίνακας 6.12:** Αριθμός ατόμων έκαστου ατομικού είδους που συμμετείχαν στην προσομοίωση RMC.

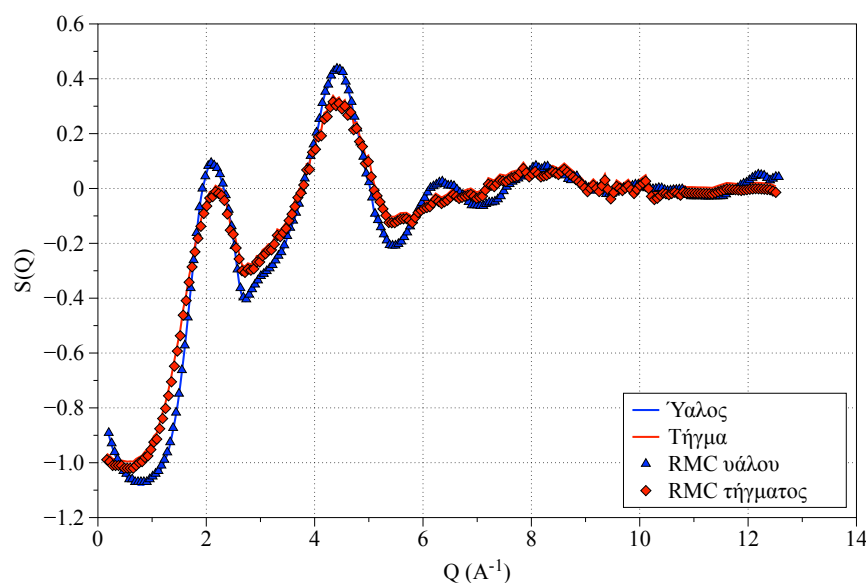
Fe	Si	Al	Mg	Ca	Cr	O
308	445	98	131	42	32	1945

### 6.2.3.2 Αποτελέσματα της σύγκρισης μεταξύ τήγματος και υάλου σκωρίας

Τα στοιχεία των προσομοιώσεων RMC για το τήγμα και την ύαλο της σκωρίας δίνονται στον Πίνακα 6.13 ενώ η σύγκριση μεταξύ του θεωρητικού (από RMC) και πειραματικού συντελεστή δομής και για τις δύο φάσεις πραγματοποιείται στο Σχήμα 6.23. Η διακριτική ικανότητα περίθλασης ακτίνων X είναι έως τα  $12 \text{ \AA}^{-1}$ . Σε αντίθεση με την καμπύλη του τήγματος, στην καμπύλη του συντελεστή δομής της υάλου παρατηρείται η παρουσία μιας προ-κορυφής (pre-peak) έως τα  $0.7 \text{ \AA}^{-1}$ , η οποία υποδηλώνει τη ύπαρξη δομής μακράς τάξεως (long-range order). Η ύπαρξη δομής βραχείας τάξεως (short-range order) στην ύαλο ανιχνεύθηκε έως και την ενδοατομική απόσταση των  $11.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

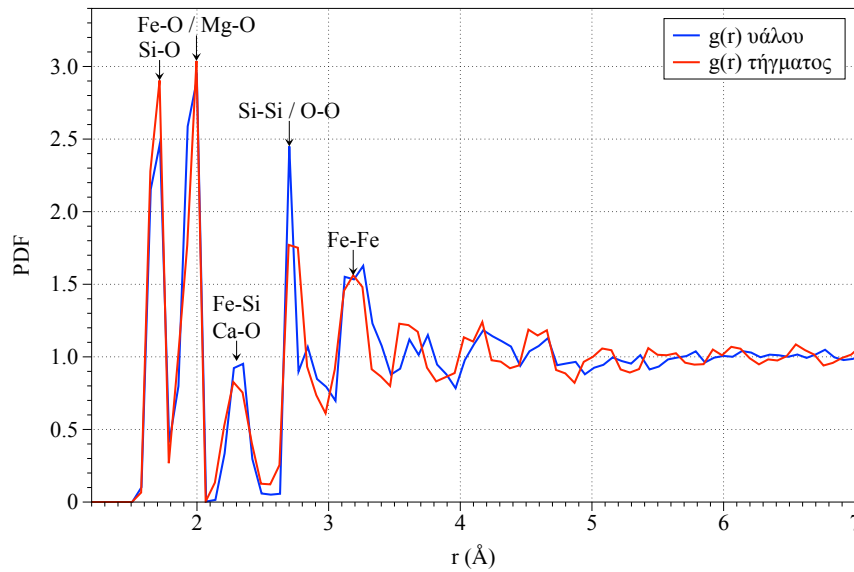
**Πίνακας 6.13:** Δεδομένα προσομοιώσεων RMC για την ύαλο σκωρίας (χαρακτηρίζεται ως RMCG) σε αντιδιαστολή με το τήγμα σκωρίας (RMCL) [4].

Όνομασία	Αριθμός Ατόμων	Περιορισμός Συνδιάταξης	Μήκος κελιού (Å)	Αριθμητική Πυκνότητα (Ατομα/Å <sup>3</sup> )	Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	RMC fit (%)
RMCG	3001	-	32.94266	0.084	3260	93.3
RMCL	3001	-	34.07278	0.076	2940	95.1



**Σχήμα 6.23:** Πειραματικά (γραμμές) και θεωρητικά δεδομένα (από προσομοιώσεις RMC, σημεία) του ολικού συντελεστή δομής της υάλλου και του τήγματος σκωρίας.

Στο Σχήμα 6.24 παρουσιάζεται η ολική συνάρτηση κατανομής ζευγών (PDF), η οποία προέκυψε από μετασχηματισμό Fourier του ολικού συντελεστή δομής,  $S(Q)$ . Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται και οι κυριότερες μερικές συναρτήσεις κατανομής ζευγών (PDF), οι οποίες απαρτίζουν τη δομή βραχείας τάξεως. Οι κυριότερες ενδοατομικές αποστάσεις εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης δίδονται στον Πίνακα 6.14, και οι κατανομές γωνιών εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης για τις κυριότερες μερικές συναρτήσεις κατανομής ζευγών (partial PDF) παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.15. Από τα δεδομένα του Σχήματος 6.24 προκύπτει ότι η δομή βραχείας τάξεως εκτείνεται μέχρι την ενδοατομική απόσταση των 6 Å.



**Σχήμα 6.24:** Ολική συνάρτηση κατανομής ζεύγους,  $g(r)$ , της υάλου και του τήγματος ως μετασχηματισμός Fourier των συντελεστών δομής.

Στον Πίνακα 6.14 παρουσιάζονται οι ενδοατομικές αποστάσεις μεταξύ ζευγών ενδιαφέροντος εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης για την υάλου και το τήγμα σκωρίας. Οι μερικές PDF Si-Si και Fe-Fe είναι σχετικά υποεκτιμημένες σε σχέση με τη βιβλιογραφία που όμως δεν αναφέρεται σε ίδια συστήματα σκωριών με αυτά της παρούσης διατριβής, αλλά εν γένει χαρακτηρίζουν ορθώς το τήγμα σκωρίας. Εντός της ατομικής δομής, τα τετράεδρα Si είναι σχεδόν ιδανικής γεωμετρίας, όπως αυτή κρίνεται με βάση τη γωνία O-Si-O ( $107^\circ$ ). Εν αντιθέσει, παρατηρήθηκε παραμόρφωση στα πολύεδρα Cr ( $93^\circ$ ), Fe ( $87^\circ$ ), Al ( $93^\circ$ ) και Mg ( $87^\circ$ ) με βάση τη σχετικά μικρή τιμή των γωνιών τους (βλ. Πίνακα 6.15). Οι διασυνδέσεις τύπου Si-O-Si και Al-O-Al με γωνίες  $120 - 180^\circ$  και  $77^\circ$ , αντίστοιχα, υποδηλώνουν δεσμούς μέσω κορυφής (corner-sharing, η πρώτη γωνία) και ακμής ή έδρας (edge/face-sharing, η δεύτερη γωνία).

**Πίνακας 6.14:** Ενδοατομικές αποστάσεις (Å) μεταξύ ζευγών ενδιαφέροντος εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης για την ύαλο και το τήγμα σκωρίας σε σύγκριση με βιβλιογραφικές τιμές.

Ζεύγος	Ύαλος	Βιβλιογραφία υάλων	Τήγμα [4]	Βιβλιογραφία τηγμάτων [4]
Si-O	1.71	1.60 [46, 48, 68, 90, 155, 156, 184]	1.72	1.60-1.65
Al-O	1.85	1.69-1.82 [46, 78, 90, 99, 100, 125, 127, 156]	1.86	1.72-2.90
Cr-O	1.85	-	1.86	-
Mg-O	1.92	2.00 [4]	1.93	1.81-2.00
Fe-O	1.99	-	2.00	2.00
Ca-O	2.35	2.30-3.10 [78, 90, 125]	2.35	2.31-2.50
Fe-Si	2.35	-	2.35	-
O-O	2.70	2.59-2.85 [68, 78, 90, 99, 100, 127, 155]	2.77	2.35-3.20
Si-Si	2.84	3.08-3.20 [48, 62, 68, 76, 78, 155, 156]	2.56	2.50-3.17
Fe-Fe	3.26	4.10-4.40 [44]	3.12	-

**Πίνακας 6.15:** Κατανομή γωνιών (μοίρες) για τα κυριότερα ζεύγη ενδοατομικών αποστάσεων της ύαλου και του τήγατος σκωρίας και σύγκριση με βιβλιογραφικές τιμές.

Γωνία	Ύαλος	Βιβλιογραφία Υάλων	Τήγμα [4]	Βιβλιογραφία Τηγμάτων
O-Si-O	107	109 [68]	108	105 [71]
O-Al-O	93	107.6-109.5 [46, 48, 78]	95	95 [61]
O-Cr-O	93	-	95	-
O-Mg-O	87	-	88	-
O-Fe-O	87	-	87	-
Si-O-Si	120-180 [68]	118	144 [71]	
Al-O-Al	77	-	81	115 [61]

Στον Πίνακα 6.16 παρουσιάζεται σύγκριση των κύριων χαρακτηριστικών συνδιάταξης της ύαλου και του τήγατος εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης. Με τον όρο πρώτο φλοιό συνδιάταξης αναφερόμαστε στις ενδοατομικές αποστάσεις μέχρι του πρώτου ελαχίστου το οποίο παρατηρείται στο διάγραμμα της ολικής συνάρτησης κατανομής ζευγών (PDF). Ουσιαστικά οι αποστάσεις αυτές αναφέρονται στα άτομα που είναι απευθείας συνδεδεμένα μεταξύ τους.

Η μετάβαση από την υαλώδη κατάσταση στο τήγμα συνοδεύεται από αύξηση του αριθμού

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των H/K

συνδιάταξης των κατιόντων από άτομα οξυγόνου (Πίνακας 6.16). Σημαντικό χαρακτηριστικό αποτελεί και η συναρμογή του Fe από άτομα O, η οποία είναι κατά 80% αριθμού συνδιάταξης 4 ή 5 (βλ. Πίνακα 6.16) και είναι σε γενική συμφωνία με τη βιβλιογραφία [55, 122]. Παρεμφερής συναρμογή παρατηρήθηκε και για τα κατιόντα Mg. Τόσο για το Fe όσο και για το Mg, παρατηρήθηκε αριθμός συνδιάταξης ίσος με 3, πιθανώς ενδεικτικός μιας παραμορφωμένης τριγωνικής γεωμετρίας (trigonal planar). Τα κατιόντα Cr και Al εντός της υάλου παρέμειναν σταθερά συναρμοζόμενα με 4 άτομα O.

**Πίνακας 6.16:** Χαρακτηριστικά ατομικής προσαρμογής (CN) εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης.

Τήγμα					Υάλος				
Δεσμός	CN	%	CN	%	Δεσμός	CN	%	CN	%
Si-O	3	8.30	3	8.70	Al-O	3	6.10	3	11.20
Si-O	4	91.60	4	91.20	Al-O	4	92.80	4	88.70
Fe-O	1	-	1	2.90	Mg-O	2	-	2	15.20
Fe-O	2	-	2	19.10	Mg-O	3	21.30	3	54.90
Fe-O	3	18.50	3	46.10	Mg-O	4	65.60	4	29.00
Fe-O	4	65.50	4	30.10	Mg-O	5	12.20	5	-
Fe-O	5	14.20	5	-	Cr-O	4	100.00	4	100.00

Το περιβάλλον ατόμων O στην υάλου σε σύγκριση με το τήγμα παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.17. Η ταχεία στερεοποίηση κατά την αεροδυναμική αιώρηση οδήγησε σε αισθητή μείωση των μη συνδεόμενων οξυγόνων (NBO) καθώς και των ατόμων O τα οποία δεν είναι συναρμοζόμενα εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης. Πιο συγκεκριμένα τα άτομα O που δε γεφύρουν κατιόντα (δηλ. τα NBO's) μειώθηκαν από το 14.6% στο 9.2%, ενώ τα άτομα O τα μη συναρμοζόμενα με άλλα άτομα μειώθηκαν από το 5.5% στο 1.8%. Επίσης, η μετάβαση από το τήγμα προς την υάλου οδήγησε σε μικρή αύξηση των οξυγόνων γεφύρωσης (BO) που συνέδεαν συνδυασμούς ατόμων Fe-Si, Fe-2Si και Si-Mg-Al, ενώ οδήγησε σε αισθητή αύξηση των οξυγόνων γεφύρωσης που συνέδεαν συνδυασμούς Fe-Fe, Fe-Si-Mg, Fe-Mg, Si-2Fe. Οι τελευταίες είναι και οι συνδέσεις οι οποίες αποτελούν τη δομή μακράς τάξεως (long-range order) του υλικού. Ένα χαρακτηριστικό της δομής βραχείας τάξης, ήταν η σταθερότητα του αριθμού συνδιάταξης για τις μερικές συναρτήσεις κατανομής ζευγών Fe-Fe και Fe-Mg, ίσος

με 3 και 1 αντιστοίχως για την ύαλο και το τήγμα. Αντιθέτως, η συναρμογή του ζεύγους Fe-Si αυξάνεται κατά μία μονάδα προς την τιμή 3 κατά την ψύξη του τήγματος. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.17, μόλις το 9% των οξυγόνων σχετίζονται με συναρμογή των ατόμων Al, ενώ η πλειονότητα των ατόμων O είναι συνδεδετικά μεταξύ Fe, Si και Mg, τόσο στην ύαλο όσο και στο τήγμα.

**Πίνακας 6.17:** Περιβάλλον ατόμων O με βάση προσομοιώσεις RMC, για την ύαλο και το τήγμα σκωρίας.

Χαρακτ. συνδιάταξης	Ύαλος	Τήγμα	Χαρακτ. συνδιάταξης	Ύαλος	Τήγμα
1 Fe, 1 Si	15.7	13.8	1 Mg	2.7	2.6
1 Si	9.2	14.6	1 Si, 2 Fe	2.6	1.8
2 Si	9.0	9.8	1 Si, 1 Fe, 1 Al	2.5	1.7
1 Fe	6.8	7.0	1 Fe, 1 Al	2.3	2.1
1 Fe, 2 Si	5.0	3.9	—	1.8	5.5
1 Si, 1 Mg	4.7	4.9	2 Si, 1 Mg	1.6	1.7
2 Fe	4.7	2.9	2 Si, 1 Al	1.5	1.6
1 Si, 1 Al	4.5	4.6	1 Al	1.2	2.4
1 Fe, 1 Si, 1 Mg	3.8	2.3	1 Si, 1 Mg, 1 Al	1.2	0.8
1 Fe, 1 Mg	3.4	2.2			

Η ενέργεια δεσμών ενός αριθμού συμπλεγμάτων Si, Fe και Mg τα οποία αφέθηκαν να συγκλίνουν μέσω DFT παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.18. Ως μεταβλητή την οξειδωτική βαθμίδα του Fe και με βάση τα δεδομένα υπολογίστηκε η μέση (πιθανή) οξειδωτική κατάσταση του Fe. Ο υπολογισμός αυτός έγινε με βάση το λόγο  $(2 \cdot E_b^{2+} + 3 \cdot E_b^{3+}) / \Sigma E_b$ , όπου τα  $E_b^{2+}$  και  $E_b^{3+}$  εκφράζουν το σύνολο της δεσμικής ενέργειας των συμπλεγμάτων που ευνοούν το δισθενή και τρισθενή Fe αντιστοίχως και  $\Sigma E_b$  είναι το σύνολο της δεσμικής ενέργειας των προσομοιώσεων 1 έως και 41. Με αυτόν τον τρόπο η μέση οξειδωτική βαθμίδα του σιδήρου προσδιορίστηκε ίση με 2.28. Παρομοίως, η μέση οξειδωτική βαθμίδα των συμπλεγμάτων Fe τα οποία περιβάλλονται από συμπλέγματα Si και Mg (προσομοιώσεις 42 έως και 47) υπολογίστηκε σε 2.31.

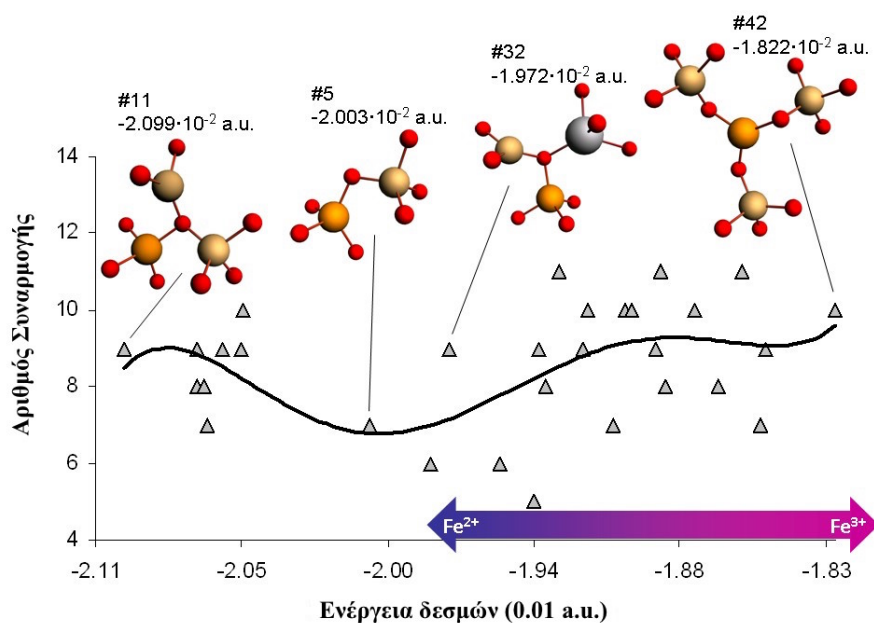
Στο Σχήμα 6.25 δίνεται μέσω υπολογισμών DFT, ο υπολογισμός του πλέον πιθανού αριθμού συνδιάταξης των συμπλεγμάτων του Πίνακα 6.18 ως συνάρτηση της δεσμικής ενέργειας.

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των H/K

Όπως προκύπτει από τα δεδομένα, τα πλέον πιθανά από ενεργειακής άποψης συμπλέγματα περιέχουν δισθενή σίδηρο και είναι αυτά που τερματίζουν πυριτικές αλυσίδες. Τα συμπλέγματα περιλαμβάνουν έως και άτομα του δεύτερου φλοιού συνδιάταξης (βλ. Γκρι τρίγωνα) για δεδομένα του 6.13. Τα χρώματα έχουν ως εξής: πορτοκαλί - Fe, φαιό - Si, γκρι - Mg και κόκκινο - O.

**Πίνακας 6.18:** Υπολογισμός ενέργειας δεσμών μέσω DFT (Hartree/αριθμό ηλεκτρονίων κάθε συμπλέγματος) για επιλεγμένα πολύεδρα ως προς την οξειδωτική βαθμίδα του Fe.

		Ενέργεια δεσμών ( $10^{-2} a.u.$ )				Ενέργεια δεσμών ( $10^{-2} a.u.$ )	
Δείκτης	Σύμπλεγμα	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	Δείκτης	Σύμπλεγμα	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$
1	$SiO_3, FeO_3$	-1.833	-1.939	25	$SiO_3, MgO_3, FeO_3$	-1.851	-1.782
2	$SiO_3, FeO_4$	-1.954	-1.980	26	$SiO_3, MgO_3, FeO_4$	-1.867	-1.579
3	$SiO_3, FeO_5$	-1.908	-1.890	27	$SiO_3, MgO_3, FeO_5$	-1.849	-1.495
4	$SiO_4, FeO_3$	-1.952	-1.940	28	$SiO_4, MgO_3, FeO_3$	-1.881	-1.887
5	$SiO_4, FeO_4$	-2.003	-1.964	29	$SiO_4, MgO_3, FeO_4$	-1.892	-1.873
6	$SiO_4, FeO_5$	-1.873	-1.934	30	$SiO_4, MgO_3, FeO_5$	-1.918	-1.638
7	$2SiO_3, FeO_3$	-2.066	-2.058	31	$SiO_3, MgO_4, FeO_5$	-1.800	-1.754
8	$2SiO_3, FeO_4$	-2.068	-2.052	32	$SiO_3, MgO_4, FeO_5$	-1.972	-1.716
9	$2SiO_3, FeO_5$	-2.053	-1.866	33	$SiO_3, MgO_4, FeO_5$	-1.803	-1.818
10	$SiO_4, SiO_3, FeO_3$	-2.070	-2.055	34	$SiO_4, MgO_4, FeO_5$	-1.937	-1.904
11	$SiO_4, SiO_3, FeO_4$	-2.099	-2.072	35	$SiO_4, MgO_4, FeO_5$	-1.903	-1.857
12	$SiO_4, SiO_3, FeO_5$	-2.053	-1.688	36	$SiO_4, MgO_4, FeO_5$	-1.890	-1.883
13	$2SiO_4, FeO_3$	-2.061	-2.056	37	$SiO_3, MgO_5, FeO_5$	-1.920	-1.696
14	$2SiO_4, FeO_4$	-2.071	-1.711	38	$SiO_3, MgO_5, FeO_5$	-1.901	-1.833
15	$Fe^{2+}O_3, FeO_3$	-1.735	-1.720	39	$SiO_3, MgO_5, FeO_5$	-1.858	-1.840
16	$Fe^{2+}O_3, FeO_4$	-1.758	-1.759	40	$SiO_4, MgO_5, FeO_5$	-1.876	-1.656
17	$Fe^{2+}O_3, FeO_5$	-1.777	-1.780	41	$SiO_4, MgO_5, FeO_5$	-1.929	-1.796
18	$Fe^{3+}O_3, FeO_3$	-1.720	-1.735	42	$SiO_3, 3SiO_4$	-1.822	-1.806
19	$Fe^{3+}O_3, FeO_4$	-1.578	-1.758	43	$SiO_3, 2SiO_4, MgO_3$	-1.665	-1.679
20	$Fe^{3+}O_3, FeO_5$	-1.550	-1.771	44	$SiO_3, SiO_4, 2MgO_3$	-1.298	-1.370
21	$Fe^{2+}O_4, FeO_4$	-1.800	-1.797	45	$SiO_4, 3SiO_4$	-1.813	-1.732
22	$Fe^{3+}O_4, FeO_5$	-1.785	-1.803	46	$SiO_4, 3SiO_4, MgO_4$	-1.695	-1.633
23	$Fe^{2+}O_5, FeO_5$	-1.683	-1.414	47	$SiO_4, 2SiO_4, 2MgO_4$	-1.507	-1.474
24	$Fe^{3+}O_5, FeO_5$	-1.414	-1.678				



Σχήμα 6.25: Υπολογισμός του πλέον πιθανού αριθμού συνδιάταξης ως συνάρτηση της δεσμικής ενέργειας μέσω DFT.

### 6.3 Αποτελέσματα Μοριακής Δυναμικής

Προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής (MD) πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να προσδιορισθούν δομικές και δυναμικές ιδιότητες. Για την πραγματοποίηση αυτών των αναλύσεων χρησιμοποιούνται δυναμικά (όπως Lennard-Jones, Buckingham, Morse κ.α.) στα οποία είναι απαραίτητη η γνώση των παραμέτρων τους. Παρόλο που βιβλιογραφικά έχει γίνει μεγάλο εύρος αναλύσεων όπου γίνεται η σύζευξη προσομοιώσεων Reverse Monte Carlo και μοριακής δυναμικής, στις αναλύσεις αυτές οι παράμετροι των δυναμικών είναι γνωστές και μέσω των αναλύσεων μοριακής δυναμικής δημιουργούνται οι αρχικές θέσεις των ατόμων προκειμένου να βελτιστοποιηθούν μέσω των αναλύσεων RMC [50, 53, 54, 63, 110, 111, 131, 134, 135]. Στην παρούσα διδακτορική εργασία, είναι η πρώτη φορά όπου τα αποτελέσματα RMC χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής (ακριβώς το ανάποδο από τις προηγούμενες αναλύσεις). Πιο συγκεκριμένα, από τα δομικά αποτελέσματα RMC πραγματοποιήθηκε η εύρεση καθώς και η βελτιστοποίηση υπαρχόντων παραμέτρων δυναμικού προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής ώστε να προσδιοριστούν εν συνεχεία οι ιδιότητες του συστήματος σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.



### 6.3.1 Δομή βραχείας τάξεως

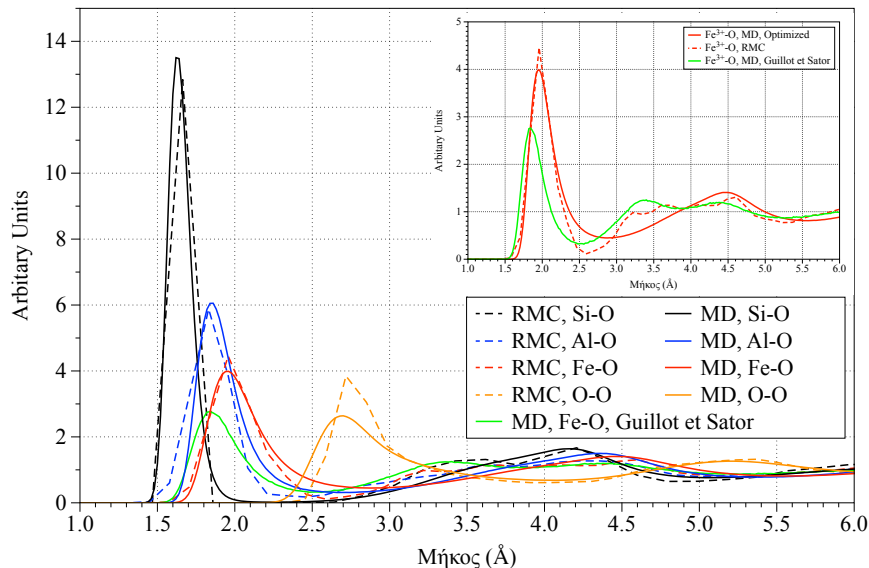
Για τον προσδιορισμό της δομής βραχείας τάξεως (short-range order) σε μεταλλουργικές σκωρίες υψηλών θερμοκρασιών, χρησιμοποιείται η συνάρτηση κατανομής ζευγών  $g_{ij}(r)$ . Οι εξισώσεις μέσω των οποίων προσδιορίζεται η συνάρτηση κατανομής ζευγών καθώς και ο αριθμός προσαρμογής  $CN$  δίνονται από τις σχέσεις

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{\rho} \frac{n(r)}{V} = \frac{V}{N_i N_j} \sum_j \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (6.3)$$

$$CN_{ij}(r) = \frac{4\pi N_j}{V} \int_0^r r^2 g_{ij}(r) dr \quad (6.4)$$

όπου  $N_i$  και  $N_j$  είναι οι αριθμοί των ιόντων  $i$  και  $j$  αντίστοιχα,  $V$  είναι ο όγκος του κελιού προσομοίωσης και το  $n(r)$  δείχνει τον μέσο αριθμό των ιόντων  $j$  τα οποία βρίσκονται κοντά στο ιόν  $i$  εντός σφαιρικού κελιού με φλοιό  $r \pm \Delta r/2$  [189]. Για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής, χρησιμοποιήθηκαν οι βελτιστοποιημένες παράμετροι των παραμέτρων του δυναμικού (βλ. Ενότητα 5.5.2). Στο Σχήμα 6.26 παρουσιάζεται η υπολογιζόμενη συνάρτηση κατανομής ζευγών στους 1773.15 K σε σύγκριση με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων RMC [4]. Στην καμπύλη Si-O παρατηρείται ότι η θέση της μέγιστης κορυφής είναι μετατοπισμένη κατά 0.04 Å. Παρόλ' αυτά, επειδή η μετατόπιση είναι μικρή, και λόγω ότι ο δεσμός Si-O είναι πλήρως μελετημένος, δεν πραγματοποιήθηκαν μεταβολές στις παραμέτρους του δυναμικού, προκειμένου να ταυτιστούν οι θέσεις των κορυφών τους. Επίσης, παρουσιάζεται η σύγκριση των κατανομών για το ζεύγος Fe-O, μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων (RMC), των αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας την τιμή του δυναμικού όπως δόθηκε από τους Guillot και Sator (2007) και μέσω της χρήσης της βελτιστοποιημένης τιμής του δυναμικού [59]. Είναι σαφές, ότι η καμπύλη όπως προκύπτει μέσω της χρήσης της τιμής του δυναμικού των Guillot και Sator αποκλίνει σημαντικά από την πειραματική (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή στο Σχήμα 6.26). Η διαφορά μεταξύ της θέσης των μέγιστων κορυφών για τα ζεύγη Al-O, O-O και Fe-O (χρησιμοποιώντας την βελτιστοποιημένη τιμή δυναμικού για το ζεύγος Fe-O) είναι σχεδόν αμελητέα (0.01 Å). Επίσης, επειδή για τον προσδιορισμό των συναρτήσεων κατανομής ζευγών μέσω των προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής χρησιμοποιήθηκε όλο το εύρος προσομοίωσης (16 ns), συνεπώς υπήρχε μια πληρέστερη δειγματοληψία, είναι πιο ομοιόμορφη η στατιστική των συναρτή-

σεων κατανομής ζευγών σε όλους τους φλοιούς προσαρμογής (coordination shells). Η θέση των μέγιστων κορυφών των δεσμών Si-O, Al-O, Fe-O και O-O, η οποία αντιστοιχεί στο πιο πιθανό μήκος δεσμών είναι ίση με 1.62 Å, 1.86 Å, 1.96 Å και 2.7 Å αντίστοιχα [3, 4, 5, 80]. Ομοίως η θέση της μέγιστης κορυφής των ζευγών Fe-Fe και Si-Si παρατηρήθηκε στα 3.38 Å και 3.12 Å αντίστοιχα, σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [4, 5, 80].



**Σχήμα 6.26:** Κατανομές PDF όπως προσδιορίστηκαν από προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής και RMC.

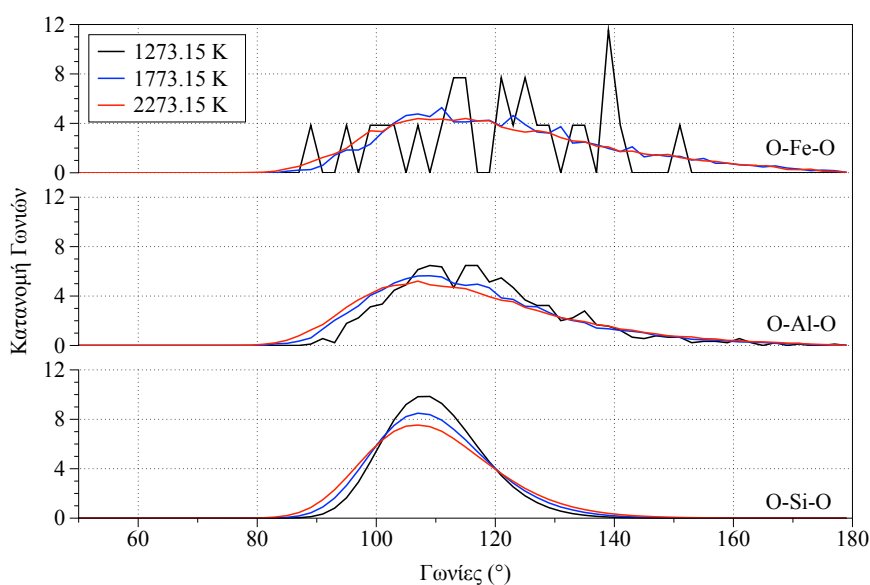
Στον Πίνακα 6.19 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του βαθμού συνδιάταξης εντός του πρώτου ελαχίστου της πρώτης κορυφής της συνάρτησης κατανομής ζευγών, για όλο το εύρος θερμοκρασιών εξέτασης με θερμοκρασιακό βήμα 200 K. Τα κατιόντα τα οποία δημιουργούν δίκτυα, όπως τα Si και Al, έχουν κατά κύριο λόγο αριθμό μέσης συνδιάταξης σε σχέση με τους συνδέτες O ίσο με 4, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από την περίθλαση ακτίνων X σε τήγματα σκωριών [3, 4, 80]. Στην περίπτωση του Al και Fe, ο μέσος αριθμός συνδιάταξης είναι 3.7-4.6 και 4.0-4.9 αντίστοιχα (ο χαμηλότερος αριθμός συνδιάταξης αντιστοιχεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες). Και στις δύο περιπτώσεις, από τις ακραίες θερμοκρασίες (1273.15 K και 2273.15 K) είναι εμφανές ότι οι αριθμοί συνδιάταξης 2-, 3- και 4- αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ οι αριθμοί συνδιάταξης 5- και 6- μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτή η τάση συνδιάταξης σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι σε συμφωνία με την βιβλιογραφία, καθώς όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μειώνεται ο πολυμερισμός της σκωρίας [165, 190].

**Πίνακας 6.19:** Ολικοί αριθμοί συνδιάταξης των κύριων στοιχείων της σκωρίας εντός του πρώτου ελαχίστου του RDF.

		Θερμοκρασία (K)						
		1273.15	1473.15	1673.15	1773.15	1873.15	2073.15	2273.15
	CN	% του κάθε χαρακτηριστικού						
Si-O	3	0.1	-	0.1	0.3	0.3	-	0.52
	4	99.58	99.06	98.74	98.74	97.7	96.97	97.7
	5	0.2	0.8	1.14	0.8	1.67	2.40	1.67
Al-O	2	-	-	-	-	-	1.74	2.32
	3	-	8.72	7.55	4.65	9.88	16.27	27.90
	4	43.02	70.34	65.11	65.11	57.55	68.02	58.72
	5	49.41	18.60	23.83	16.16	27.90	12.79	9.88
	6	7.55	1.74	3.48	2.90	2.90	0.58	0.58
	6	7.55	1.74	3.48	2.90	2.90	0.58	0.58
Fe-O	1	-	-	-	-	-	-	1.95
	2	1.69	2.21	2.73	4.55	5.59	6.63	19.63
	3	15.99	21.84	27.82	30.68	32.25	34.33	48.24
	4	56.17	53.44	54.74	51.23	49.28	46.16	28.21
	5	23.53	21.06	14.43	12.35	11.83	11.44	1.82
	6	2.60	1.43	-	0.53	-	-	-

Εντός του πρώτου φλοιού προσαρμογής υπολογίστηκαν οι κατανομές γωνιών O-Si-O, O-Al-O και O-Fe-O, χρησιμοποιώντας 1600 καρέ (frames) με χρονικό βήμα 100 ps στο σύνολο του χρόνου προσομοίωσης των 16 ns. Στο Σχήμα 6.27 παρουσιάζονται οι κατανομές γωνιών O-Si-O, O-Al-O και O-Fe-O για θερμοκρασίες 1273.15 K, 1773.15 K και 2273.15 K αντίστοιχα. Προκύπτει ότι η θέση της μέγιστης κορυφής O-Si-O για τις ως άνω θερμοκρασίες εξέτασης 1273.15 K, 1773.15 K και 2273.15 K είναι στις 107 – 109°, 107° και 107° αντίστοιχα. Συνεπώς, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τα τετράεδρα πυριτίου είναι τέλεια δομημένα καθώς η γωνία μεταξύ O-Si-O είναι κοντά στην γωνία την οποία έχουν τα τέλεια τετράεδρα (109.5°). Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, οι κατανομές μετακινούνται προς χαμηλότερες γωνίες, γεγονός το οποίο οφείλεται και στον αποπολυμερισμό του τήγματος. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.19 όπου παρατηρείται μια μείωση του 4-βαθμού συνδιάταξης των ατόμων πυριτίου σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συνεπώς, παρα-

τηρείται και μείωση στο ύψος της κορυφής η οποία βρίσκεται στις  $109^\circ$ . Η κατανομή των O-Al-O γωνιών είναι πιο διευρυμένη και το μέγιστο είναι χαμηλότερο σε σύγκριση με το μέγιστο της κορυφής O-Si-O γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι τα τετράεδρα αλουμινίου [AlO<sub>4</sub>] έχουν ακανόνιστο σχήμα [183]. Για τις ίδιες θερμοκρασίες εξέτασης (όπως και προηγουμένως) η θέση της πρώτης μέγιστης κορυφής είναι στις  $109^\circ$ ,  $107^\circ$  και  $107^\circ$  σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [4, 5, 61, 80]. Στην περίπτωση της κατανομής γωνιών O-Fe-O στους 1273.15 K, η θέση της μέγιστης κορυφής παρατηρείται στις γωνίες  $115^\circ$ ,  $121^\circ$ ,  $125^\circ$  και  $138^\circ$ . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (1773.15 K και 2273.15 K), οι υψηλότερες κορυφές μετατοπίζονται γύρω από τις  $109^\circ$ .



**Σχήμα 6.27:** Κατανομή γωνιών O-Si-O, O-Al-O και O-Fe-O για θερμοκρασίες 1273.15K, 1773.15K και 2273.15K αντίστοιχα.

Τα ανιόντα οξυγόνου ταξινομούνται σε συνδεόμενα οξυγόνα (bridging oxygens), μη συνδεόμενα οξυγόνα (non-bridging oxygens) και ελεύθερα/μη προσαρμοζόμενα οξυγόνα σύμφωνα με τα κατιόντα με τα οποία είναι συνδεδεμένα εντός του πρώτου φλοιού προσαρμογής. Τα συνδεόμενα οξυγόνα υποδηλώνουν τα οξυγόνα που ενώνουν δύο τετράεδρα (για παράδειγμα τετράεδρα Si και Al), τα μη συνδεόμενα οξυγόνα αναφέρονται στα οξυγόνα τα οποία είναι ενωμένα μόνο με ένα τετράεδρο και τα ελεύθερα ή μη συνδεδεμένα οξυγόνα αναφέρονται στα οξυγόνα τα οποία είναι συνδεδεμένα με δύο κατιόντα. Το κλάσμα, αυτών των τριών τύπου οξυγόνων, είναι πολύ χρήσιμο, γιατί χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του βαθμού πολυμερισμού [189]. Το περιβάλλον των οξυγόνων της σιδηρο-αλουμινοπυριτικής σκωρίας

παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.20. Ως μια γενική παρατήρηση, οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής υποδήλωσαν αύξηση του ποσοστού των δεσμών Fe-O και Si-O σε σύγκριση με τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από τις προσομοιώσεις RMC [4, 5, 80]. Το γεγονός αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην διαφορά της χημικής σύστασης των δειγμάτων που εξετάστηκαν με τις δύο μεθόδους. Στην περίπτωση των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής το συνολικό βάρος του αθροίσματος των συστατικών Fe και Si είναι υψηλότερο κατά 5.89 % κ.β. Επίσης, η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί στην μείωση των δεσμευμένων οξυγόνων με το πυρίτιο κατά 9.12%. Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας από 1273.15 K σε 2273.15 K ο αριθμός των μη συνδεδεμένων οξυγόνων αυξάνεται. Πιο συγκεκριμένα, τα μη συνδεδεμένα O τα οποία είναι ενωμένα με ένα Si αυξάνονται κατά 9.12%, με τον Fe αυξάνονται κατά 2.38%, με το Mg κατά 0.35% και με το Al κατά 0.49%. Αυτό το χαρακτηριστικό υποδεικνύει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην καταστροφή των δακτυλίων εντός του τήγματος (Σχήμα 6.28). Την ίδια στιγμή τα συνδεδεμένα οξυγόνα που είναι ενωμένα με Si-Mg, 2Fe, Si-Al, Si-Fe-Al, Fe-Al και Si-Mg-Al είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα RMC. Τέλος, παρατηρείται ότι τα μη δεσμευμένα οξυγόνα προτιμούν να είναι ενωμένα με τετράεδρα πυριτίου ( $\text{SiO}_4$ ) παρά με τετράεδρα αλουμινίου ( $\text{AlO}_4$ ) [189].

**Πίνακας 6.20:** Περιβάλλον οξυγόνου σε σύγκριση με το περιβάλλον οξυγόνου όπως προσδιορίστηκε από τις προσομοιώσεις RMC [4, 5, 80].

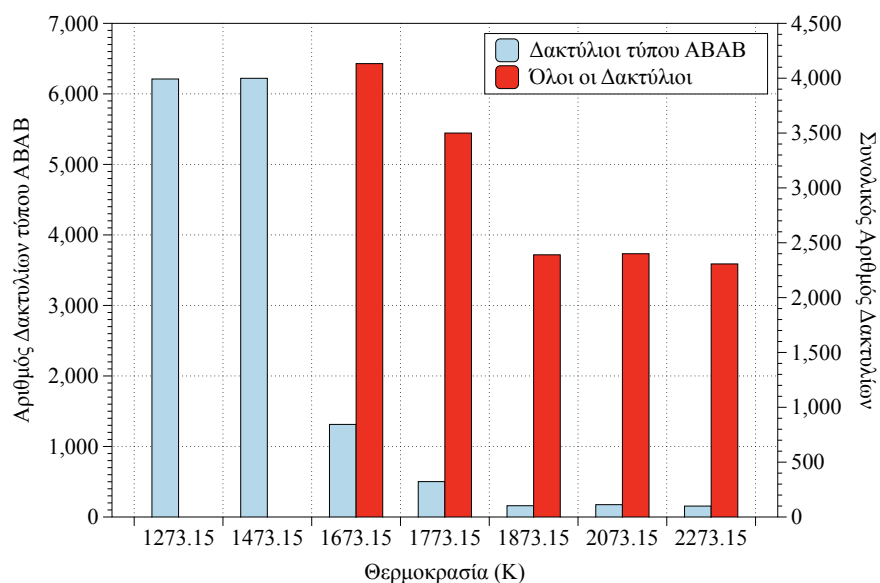
Χαρακτηριστικό Συνδιάταξης	Θερμοκρασία (K)					
	1273.15	1473.15	1673.15	1873.15	2073.15	2273.15
1Fe, 1Si	22.18	25.51	22.99	23.77	22.75	23.20
1Si	1.50	1.63	3.56	3.62	4.53	10.62
2Si	19.39	17.84	19.56	19.18	17.19	20.36
1Fe	0.16	0.10	0.72	0.69	0.69	2.54
1Fe, 2Si	0.77	1.04	1.10	0.93	1.47	1.15
1Si, 1Mg	0.42	2.92	4.26	4.02	4.48	5.36
2Fe	2.79	2.89	4.15	4.74	4.61	5.17
1Si, 1Al	5.55	5.52	5.90	5.31	5.74	6.38
1Fe, 1Si, 1Mg	6.30	5.84	5.01	4.08	3.91	2.73
1Fe, 1Mg	0.53	0.45	0.67	0.96	0.96	1.58
1Mg	0.02	-	0.03	0.03	-	0.37
1Si, 2Fe	6.73	6.60	4.37	3.38	3.43	2.17
1Si, 1Fe, 1Al	3.38	2.28	2.17	0.99	2.06	1.20
1Fe, 1Al	0.96	1.44	2.01	2.03	2.09	2.65
-	-	0.03	-	-	-	0.13
2Si, 1Mg	1.2	1.23	1.39	1.02	1.18	0.80
2Si, 1Al	0.26	0.26	0.26	0.45	0.13	0.45
1Al	0.02	0.10	0.10	0.08	0.08	0.51
1Si, 1Mg, 1Al	2.06	1.04	1.26	1.15	-	0.96

### 6.3.2 Δακτύλιοι

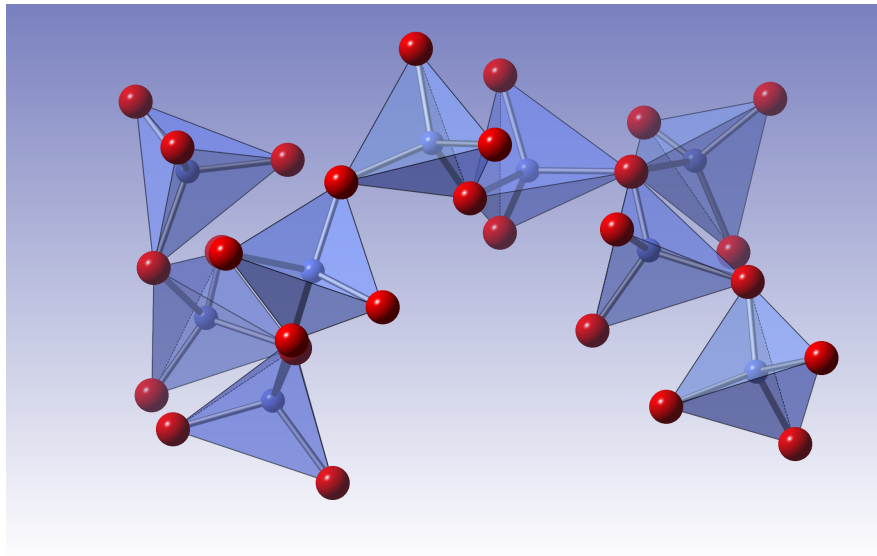
Στα πυριτικά συστήματα, οι δακτύλιοι οι οποίοι ανήκουν στην δομή ενδιάμεσης τάξης (medium range order), ορίζονται ως βρόγχοι σε συνδέσμους T-O (T = Si ή Al) και η κατανομή μεγέθους του δακτυλίου είναι ένα μέτρο της τάξης ενδιάμεσου εύρους (medium range order) [48]. Λόγω του γεγονότος ότι η σκωρία είναι σχεδόν πλήρως πολυμερισμένη σε χαμηλές θερμοκρασίες, μόνο οι δακτύλιοι τύπου ABAB (π.χ. Si-O-Si-O) εξετάστηκαν [95]. Στο Σχήμα 6.28

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των H/K

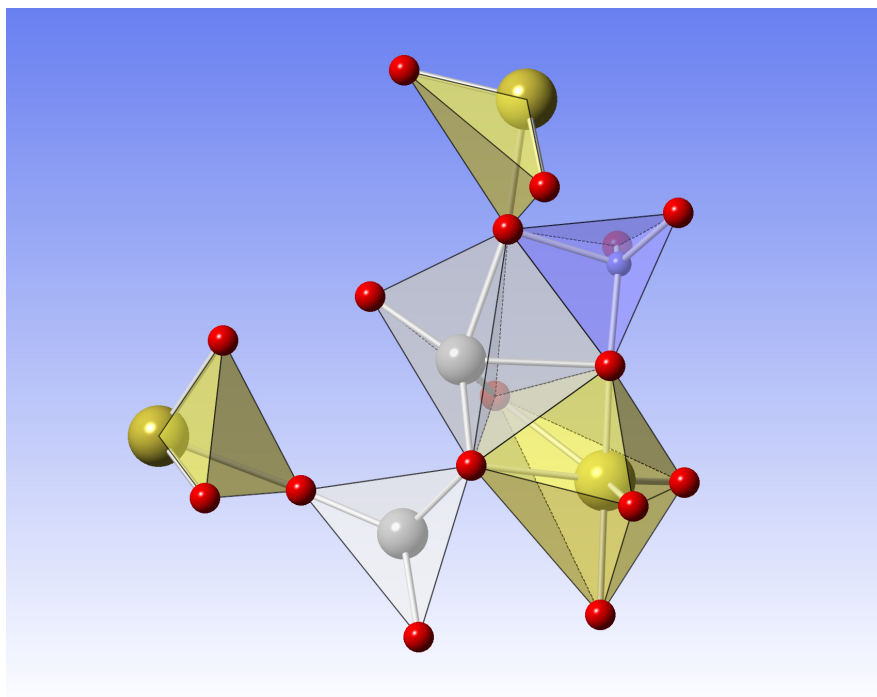
παρουσιάζεται η κατανομή του μεγέθους των δακτυλίων για όλο το εύρος θερμοκρασιών εξέτασης, η οποία εκτείνεται για δακτυλίους με μέγεθος 3 έως 30. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας τήξης της σκωρίας (1473 K) το μέγιστο μέγεθος δακτυλίων κυμαίνεται μεταξύ 6-10 ενώ για χαμηλότερες κυμαίνεται μεταξύ 24-30. Από την κατανομή των δακτυλίων, μεταξύ των θερμοκρασιών 1473.15 K και 1673.15 K παρατηρείται μεγάλη πτώση του αριθμού των δακτυλίων, το οποίο οφείλεται στην αλλαγή φάσης της σκωρίας. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (2273.15 K) οι δακτύλιοι τύπου ABAB καταστρέφονται (μόνο 155 δακτύλιοι παρατηρήθηκαν σε σύγκριση με τους 6211 δακτυλίους σε θερμοκρασία 1273.15 K). Σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας τήξης, π.χ. στους 1773.15 K και 2273.15 K, ο συνολικός αριθμός δακτυλίων (οποιοδήποτε τύπου [95]) είναι 3500 και 2307 αντίστοιχα. Στο Σχήμα 6.29 αποτυπώνεται μια πυριτική αλυσίδα τετραέδρων όπως προσδιορίστηκε εντός του τήγματος. Επίσης, στο Σχήμα 6.30 παρουσιάζεται μια πιο περίπλοκη αλυσίδα στην οποία παρουσιάζονται όλοι οι τρόποι σύνδεσης των τρι-τετραέδρων. Παρατηρείται ότι μπορούν να ενωθούν με κοινό οξυγόνο (corner-sharing), με κοινή πλευρά (edge sharing) και με κοινή επιφάνεια (face sharing).



Σχήμα 6.28: Κατανομή δακτυλίων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.



**Σχήμα 6.29:** Πυριτική αλυσίδα τετραέδρων όπως δημιουργήθηκε στους 1773.15 K (Κίτρινο - Fe, μπλέ - Si, Γκρι - Mg και Κόκκινο - O).



**Σχήμα 6.30:** Σιδηρο-αλουμινοπυριτική αλυσίδα όπως προσδιορίστηκε στους 1773 K.



### 6.3.3 Πυκνότητα, θερμοκρασία τήξης, συντελεστής θερμικής διαστολής και θερμοχωρητικότητα

Σύμφωνα με τις εξισώσεις οι οποίες παρουσιάζονται στην Ενότητα 6.3 υπολογίστηκαν η πυκνότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής και η θερμοχωρητικότητα. Η μεταβολή της πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.31. Σε θερμοκρασία δωματίου (273.15 K) η πυκνότητα η οποία υπολογίστηκε μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής είναι  $3353 \pm 14 \text{ kg/m}^3$ , σε πλήρη συμφωνία με εργαστηριακά αποτελέσματα [4, 5, 80]. Στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 1473.15 – 1773.15 K (σύνηθες θερμοκρασιακό εύρος σκωρίας εντός της H/K) η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ  $3083.2 \pm 11$  και  $2966.0 \pm 12 \text{ kg/m}^3$ ; η χαμηλότερη τιμή πυκνότητας είναι σε συμφωνία με την πειραματική μέτρηση  $2940 \text{ kg/m}^3$  η οποία προσδιορίστηκε κατά το πείραμα της αεροδυναμικής αιώρησης.

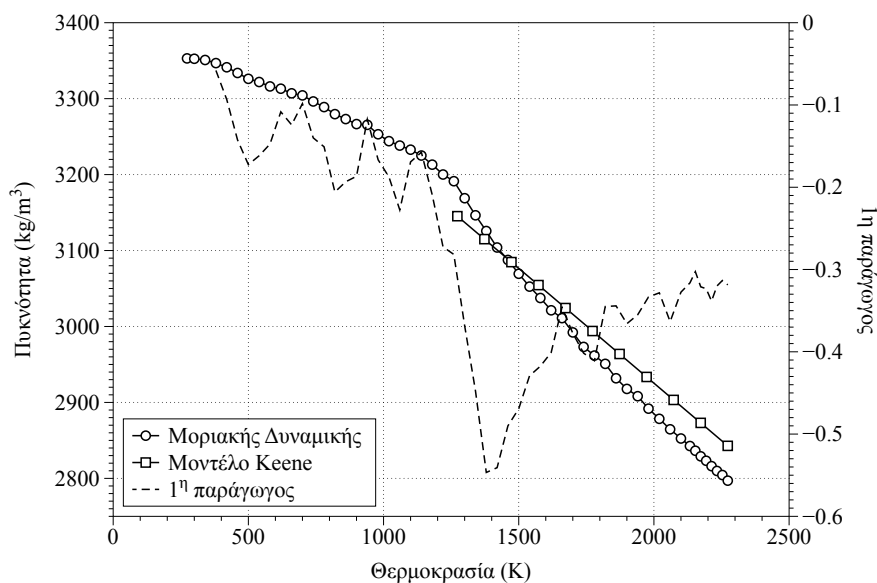
Οι τιμές της πυκνότητας οι οποίες προσδιορίστηκαν μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής είναι σε συμφωνία με αυτές οι οποίες προσδιορίζονται μέσω του εμπειρικού μοντέλου του Keene (μέσο σχετικό σφάλμα 1.2%) [1, 112, 114]. Επειδή, το μέσο σχετικό σφάλμα μεταξύ των τιμών της πυκνότητας οι οποίες προσδιορίστηκαν μέσω του εμπειρικού μοντέλου των Mills και Keene (βλ. Ενότητα 4.1.3) ήταν κατά μέσο όρο 5% για αυτό δεν παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.31.

Από την πρώτη παράγωγο της κατανομής της πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, υπολογίστηκε ότι η θερμοκρασία τήξης της σκωρίας είναι 1380 K. Η τιμή αυτή είναι αποδεκτή καθώς η θερμοκρασία εξόδου της σκωρίας στην ηλεκτρική κάμινο κυμαίνεται στο εύρος 1513 – 1730 K. Επίσης, η τιμή αυτή είναι σε σχετική συμφωνία με την θερμοκρασία τήξης η οποία προσδιορίστηκε ίση με 1473 K με το εμπειρικό μοντέλο μέσω της Εξίσωσης 4.3 στην Ενότητα 4.1.2. Αντίθετα, η θερμοκρασία τήξης προσδιορίστηκε σε 1760 K με το εμπειρικό μοντέλο το οποίο περιγράφεται μέσω της Εξίσωσης 4.2, τιμή η οποία δεν είναι αποδεκτή.

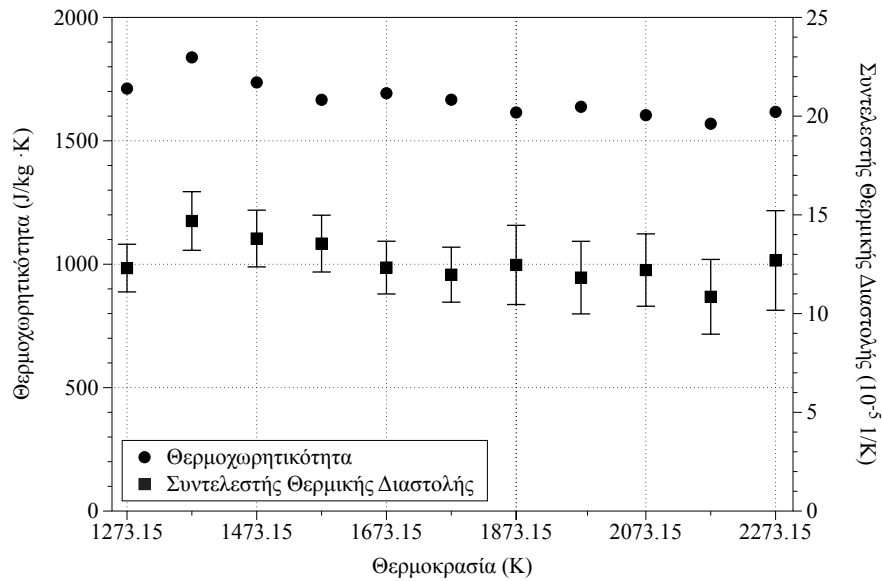
Στο Σχήμα 6.32 παρουσιάζεται η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας καθώς και του συντελεστή θερμικής διαστολής σε συνάρτηση με την θερμοκρασία όπως υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις των υποκεφαλαίων 4.2.6 και 4.2.5 αντίστοιχα. Επειδή η τυπική απόκλιση της θερμοχωρητικότητας είναι  $< 2\%$  δεν παρουσιάζεται στο ως άνω Σχήμα. Η συμπεριφορά τους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία είναι όμοια. Στο εύρος των θερμοκρασιών 1273 – 2273 K,

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των H/K

ο συντελεστής θερμικής διαστολής προσδιορίστηκε μεταξύ  $(10.85 \pm 1.9) \times 10^{-5} - (14.69 \pm 1.5) \times 10^{-5} \text{ 1/K}$  με μέση τιμή  $12.60 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$ . Ομοίως η θερμοχωρητικότητα προσδιορίστηκε στο εύρος  $1569.21 \pm 23 - 1837.97 \pm 23 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$  με μέση τιμή  $1668.58 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ . Σύμφωνα με το εμπειρικό μοντέλο των Mills και Keene (βλ. Ενότητα 4.1.4) η θερμοχωρητικότητα υπολογίστηκε σε  $1295 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ . Σε ένα απλοποιημένο μοντέλο, η θερμοχωρητικότητα των ρευστών σχετίζεται με το ιξώδες. Η μείωση της θερμοχωρητικότητας σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας ερμηνεύεται ως η προοδευτική απώλεια της ρευστής διατμητικής αντίστασης [43, 161].



**Σχήμα 6.31:** Μεταβολή της πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία μέσω μοριακής δυναμικής και με την χρήση του εμπειρικού μοντέλου Keene.

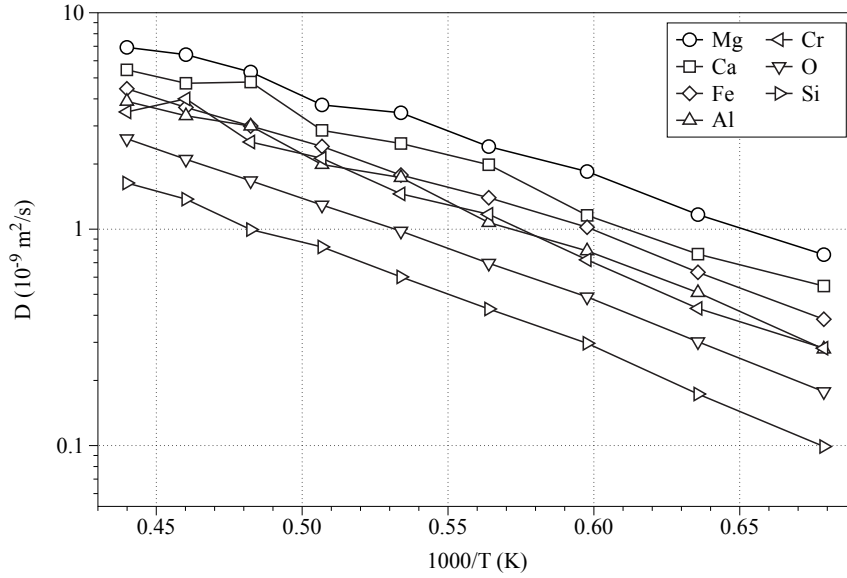


**Σχήμα 6.32:** Μεταβολή της θερμοχωρητικότητας και του συντελεστή θερμικής διαστολής σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

### 6.3.4 Συντελεστής διάχυσης και αυτοδιάχυσης

Στο Σχήμα 6.33 παρουσιάζονται οι συντελεστές αυτοδιάχυσης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Επειδή η τυπική απόκλιση των τιμών οι οποίες προσδιορίστηκαν είναι μικρότερες του 1% γι' αυτό δεν παρουσιάζονται στο Σχήμα. Με τον όρο συντελεστή αυτοδιάχυσης αναφερόμαστε στις μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις ενός επισημασμένου ατόμου κατά την διάρκεια ενός συγκεκριμένου χρόνου (βλέπε Ενότητα 4.2.3). Είναι εμφανές ότι το Mg και το Ca παρουσιάζουν τους υψηλότερους συντελεστές διάχυσης και τους χαμηλότερους παρουσιάζει το O και το Si ( $D_{Mg} > D_{Ca} > D_{Fe} > D_{Al} > D_{Cr} > D_O > D_{Si}$ ). Όμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και από τον Zheng et al. (2014) όπου προσδιόρισε ότι  $D_{Ca} > D_{Al} > D_O > D_{Si}$  [190]. Το υπόβαθρο στο οποίο στηρίζεται το γεγονός ότι το Si και O έχουν το χαμηλότερο συντελεστή αυτοδιάχυσης, είναι η δημιουργία πυριτικών αλυσίδων εντός της σκωρίας. Η διάχυση του O εξαρτάται και από την σχετική συγκέντρωση Si και Al και μπορεί να θεωρηθεί ότι επειδή τα O, Al και Si έχουν τους χαμηλότερους συντελεστές αυτο-διάχυσης, το O κινείται μαζί με το Si και Al ως μέρος των τετράεδρων Al και Si [154]. Ο αριθμός των οξυγόνων σχηματισμού αλυσίδων στο σύστημα (Si, Al, O) είναι πολύ σημαντική παράμετρος; όσο πιο πυριτικό είναι το τήγμα τόσο μικρότεροι είναι οι συντελεστές αυτο-διάχυσης με αποτέλεσμα να προκύπτουν χαμηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας και υψηλότε-

ρες τιμές ιξώδους [59]. Τέλος, η ολική διάχυση της σκωρίας προσδιορίστηκε ότι παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση με την θερμοκρασία ( $D_{1273.15} = (4.06 \pm 0.0142) \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  και  $D_{2273.15} = (3.1845 \pm 0.0641) \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ).



**Σχήμα 6.33:** Συντελεστές αυτοδιάχυσης των στοιχείων Fe, Si, Al, Mg, Ca, Cr και O σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

### 6.3.5 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

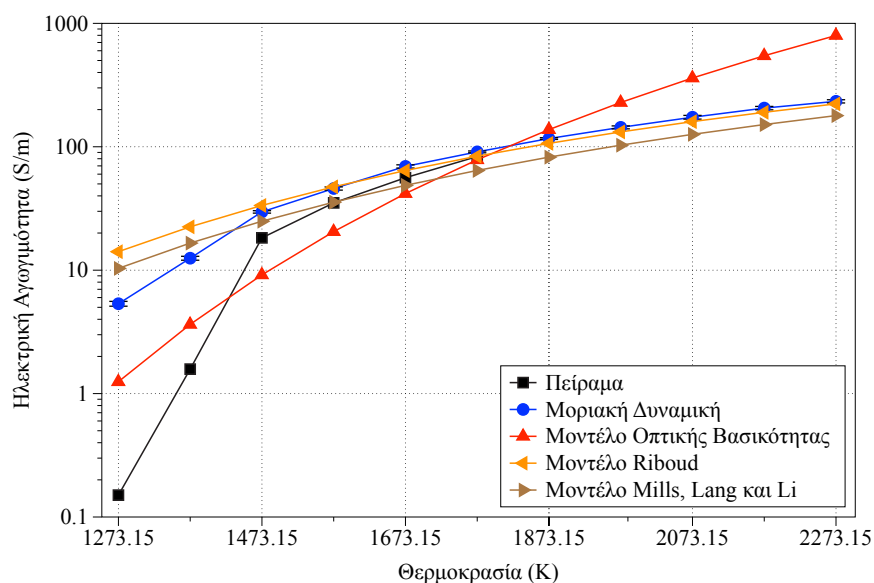
Μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής και χρησιμοποιώντας την εξίσωση Nernst-Einstein (βλ. Ενότητα 4.2.4) προσδιορίστηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας.

$$\sigma_{NE} = \frac{1}{Vk_B T} \sum_s z_s D_{self} \quad (6.5)$$

όπου  $\sigma_{NE}$  η ιοντική αγωγιμότητα,  $N_s$  ο αριθμός των ατόμων στο κελί προσομοίωσης,  $T$  η θερμοκρασία,  $z_s$  το ηλεκτρικό φορτίο,  $k_B$  η σταθερά Boltzmann,  $D_{self}$  ο συντελεστής αυτοδιάχυσης και  $V$  ο όγκος του κελιού προσομοίωσης.

Τα αποτελέσματα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.34 και συγκρίνονται με πειραματικές μετρήσεις σκωρίας όμοιας χημικής σύστασης καθώς και μέσω τιμών όπως υπολογίστηκαν μέσω της χρήσης εμπειρικών μοντέλων (βλ. Ενότητα 4.1.7). Είναι εμφανές ότι η χρήση της εξίσωσης Nernst-Einstein (ιοντική αγωγιμότητα) για τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για θερμοκρασίες μικρό-

τερες του σημείου τήξης (1473.15 K) υπερεκτιμά την αγωγιμότητα (σύγκριση πειράματος με αποτέλεσμα μοριακής δυναμικής). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η σκωρία λειτουργεί ως ημιαγωγός όπου υπερισχύει η ηλεκτρονιακού τύπου ηλεκτρική αγωγιμότητα με αποτέλεσμα η χρήση της εξίσωσης Nernst-Einstein η οποία υπολογίζει την ιοντικού τύπου ηλεκτρική αγωγιμότητα να αστοχεί [70]. Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ηλεκτρική αγωγιμότητα επειδή η σκωρία απο-πολυμερίζεται [59]. Το εύρος των τιμών της μοριακής δυναμικής και του πειράματος είναι σε πλήρη συμφωνία με την βιβλιογραφία (10 – 150 S/m) [60]. Η ισχυρή εξάρτηση μεταξύ της αγωγιμότητας και του λόγου μη δεσμευμένων οξυγόνων προς το συνολικό αριθμό οξυγόνων (NBO/O) υποδεικνύει ότι η διάχυση κατά μήκος των μη δεσμευμένων οξυγόνων είναι πιο αποτελεσματική [58]. Συνεπώς, ο αποπολυμερισμός της σκωρίας ο οποίος σχετίζεται με τις οδούς των μη δεσμευμένων οξυγόνων εξηγεί την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Στην υπό μελέτη περίπτωση, η αύξηση των μη δεσμευμένων οξυγόνων στο εύρος 1473.15 K έως 2273.15 K που προσδιορίστηκε από το περιβάλλον των ατόμων (δομικά χαρακτηριστικά) είναι 646% (1.83% και 13.67% αντίστοιχα).

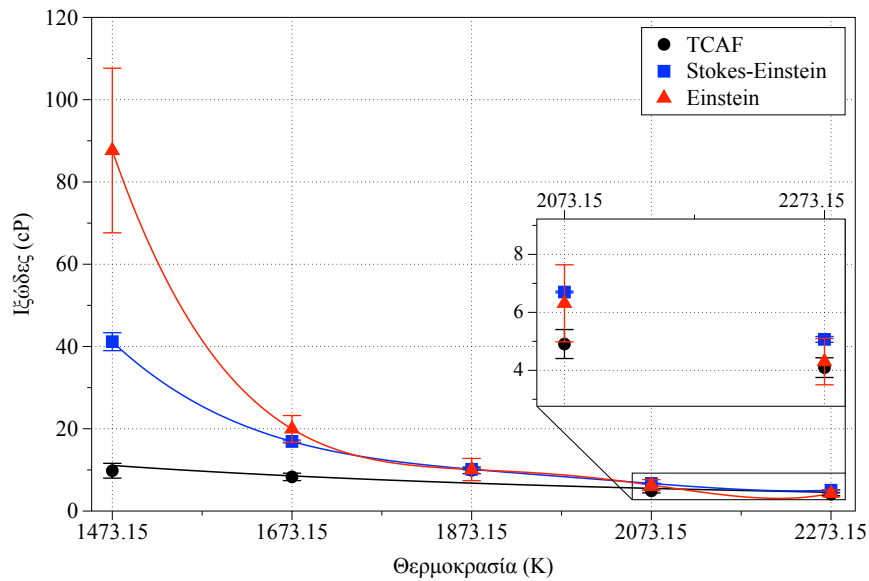


Σχήμα 6.34: Κατανομή ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

### 6.3.6 Ιξώδες

Η πιο απαιτητική ιδιότητα για τον προσδιορισμό της μέσω μοριακής δυναμικής είναι το ιξώδες. Προκειμένου να μειωθούν οι αβεβαιότητες στον υπολογισμό της, πραγματοποιήθη-

καν πολύ μεγάλες προσομοιώσεις συνολικού χρόνου 16 ns. Το διατμητικό ιξώδες της σκωρίας υπολογίστηκε μέσω των μοντέλων *tranverse current autocorrelations functions* (TCAF), Einstein και StokesEinstein όπως παρουσιάστηκε και στην Ενότητα 4.2.2 μέσω των εξισώσεων 4.38, 4.39 και 4.40 αντίστοιχα. Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής χρησιμοποιώντας 6000-162000 άτομα και μέγιστη απόσταση υπολογισμού δυνάμεων Coulomb (Coulomb cutoff) μεταξύ 1.2 – 2.2 nm. Στους 2173.15 K το ιξώδες μέσω της μεθόδου TCAF προσδιορίστηκε σε 7.79 – 8.23 cP. Λόγω της πολύ μικρής διαφοράς στις τιμές του ιξώδους όπως προσδιορίστηκαν, θεωρείται ότι η χρήση των 6000 ατόμων με μέγιστη απόσταση υπολογισμού δυνάμεων Coulomb ίση με 2.0 nm είναι επαρκής. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 1473.15 K, το ιξώδες το οποίο προσδιορίστηκε είναι πολύ υψηλό  $1359 \pm 366$  cP το οποίο αποδεικνύει ότι η σκωρία είναι στην ημίρευστη κατάσταση. Το ιξώδες σχετίζεται με τον βαθμό πολυμερισμού γι' αυτό σε υψηλές θερμοκρασίες το ιξώδες μειώνεται λόγω της αύξησης των μη δεσμευμένων οξυγόνων (NBOs). Σε υψηλές θερμοκρασίες όπου η σκωρία συμπεριφέρεται ως Νευτώνειο ρευστό, η χρήση των τριών μοντέλων προσέδωσε όμοια αποτελέσματα (π.χ. Einstein  $4.3 \pm 0.8$ , Stokes-Einstein  $5.06 \pm 0.09$  και TCAF  $4.09 \pm 0.34$  cP) [35, 97, 119, 143]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, κοντά στην θερμοκρασία στερεοποίησης, η σκωρία δεν συμπεριφέρεται ως Νευτώνειο ρευστό και γι' αυτό μόνο τα μοντέλα Stokes-Einstein και Einstein είναι σε συμφωνία (π.χ. Einstein  $87.64 \pm 20$ , Stokes-Einstein  $32.78 \pm 2$  και TCAF  $9.8 \pm 1.8$  cP). Η σύγκριση των αποτελεσμάτων του ιξώδους δίνεται στο Σχήμα 6.35. Το ιξώδες το οποίο προσδιορίστηκε στους 1673.15 και 1873.15 K είναι  $13.48 \pm 0.3 - 19.47 \pm 3.25$  cP και  $9.9 \pm 0.8 - 10.14 \pm 0.1$  cP ενώ στους 2273.15 K κυμαίνεται στο εύρος  $4.09 \pm 0.34 - 5.06 \pm 0.1$  cP [77]. Η μελέτη της τιμής του ιξώδους στους 1773.15 K μέσω της χρήσης των εμπειρικών μοντέλων Riboud, Mills-Long-Li, Mills & Shridhar, Ray & Pal, Urbain, Forsbacka και Lida (για λεπτομέρειες βλ. Ενότητα 4.1.5) προσέδωσε πολύ μεγάλο εύρος τιμών 0.15 – 6475 Pa·s (4 τάξεις μεγέθους) συνεπώς η σύγκριση της με τα αποτελέσματα μοριακής δυναμικής δεν είναι δυνατή.



**Σχήμα 6.35:** Μεταβολή του ξώδους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία όπως προσδιορίστηκε μέσω της χρήσης των τριών μαθηματικών μοντέλων.

### 6.3.7 Δυνατότητα μεταφοράς του δυναμικού

Το δυναμικό το οποίο δημιουργήθηκε έχει δυνατότητα μεταφοράς (potential transferability), όταν οι συστάσεις στις οποίες εφαρμοστεί είναι, στα εύρη των μέσων συστάσεων σκωριών όπως αυτές παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.1 και 6.21. Με τον όρο δυνατότητα μεταφοράς του δυναμικού αναφερόμαστε στην ικανότητα του δυναμικού να προβλέψει σωστά τόσο δομικής (structural) όσο και δυναμικές (transport properties) ιδιότητες. Οι παράμετροι των στοιχείων Si, Al, Mg, Ca και O έχουν δυνατότητα μεταφοράς σε υψηλότερα εύρη χημικών συγκεντρώσεων, καθ' όσον έχουν εφαρμοστεί σε μεγαλύτερο εύρος πυριτικών τμημάτων από τους Guillot και Sator [59].

Στον Πίνακα 6.21 παρουσιάζονται οι χημικές συστάσεις (δείγματα 1 έως 4) καθώς και τα εύρη των θερμοκρασιών στα οποία υπολογίστηκε, μέσω μοριακής δυναμικής, ότι μπορεί το δυναμικό να προβλέψει σωστά δομικές και δυναμικές ιδιότητες (structural and transport properties). Η χημική σύσταση του δείγματος 1, όπως έχει αναλυθεί και στην Ενότητα της βελτιστοποίησης του δυναμικού, χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να προσδιοριστούν και επαληθευτούν όλες οι παράμετροι του δυναμικού. Σε όλες τις περιπτώσεις η θέση της μέγιστης κορυφής των συναρτήσεων κατανομής ζευγών (PDF), είναι σε πλήρη συμφωνία τα πειραματικά αποτελέσματα (RMC), παρόλ' αυτά, όπως είναι αναμενόμενο υπάρχουν μικρές διαφο-

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των H/K

ροποιήσεις του βαθμούς συνδιάταξης λόγω των διαφορετικών στοιχειομετριών (δείγματα 2 έως 4). Πιο συγκεκριμένα, από τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής στο Δείγμα 1, η πυκνότητα η οποία προσδιορίστηκε ισούται με  $2956 \pm 16 \text{ kg/m}^3$  η οποία είναι σε πλήρη συμφωνία με την πειραματικά υπολογιζόμενη  $2940 \text{ kg/m}^3$ . Για το ζεύγος Fe–O, χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους του δυναμικού όπως τις όρισαν οι Guillot και Sator, η προβλεφθείσα τιμή της πυκνότητας ήταν  $3010.95 \pm 11.7 \text{ kg/m}^3$ . Συνεπώς, κρίθηκε απαραίτητη η βελτιστοποίηση της τιμής των παραμέτρων του δυναμικού για το ζεύγος Fe-O, προκειμένου να προβλεφθεί με ακρίβεια η θέση της μέγιστης κορυφής της κατανομής ζεύγους Fe–O καθώς και της πυκνότητας της σκωρίας.

**Πίνακας 6.21:** Συγκέντρωση (κ.β. %) δειγμάτων προσομοιώσεων, μέσης σύστασης σκωριών και θερμοκρασίες εξέτασης μέσω μοριακής δυναμικής.

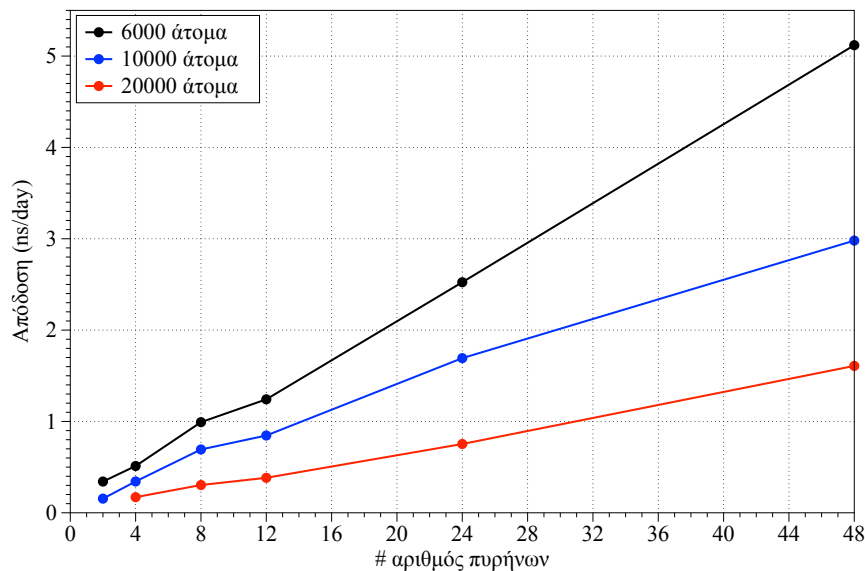
Ατομα	Μέση σύσταση (% κ.β.)	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4
Fe	24.47-32.51	26.52	29.41	29.92	29.93
Si	18.11-19.44	19.16	18.42	18.73	18.74
Al	3.16-3.92	3.38	3.17	3.22	3.22
Mg	3.85-5.07	4.26	3.86	3.93	3.93
Ca	2.60-4.23	2.59	2.63	2.68	2.68
Cr	1.60-2.60	2.65	1.69	1.60	2.60
Cu	0.02-0.04	0.10	0.02	0.02	0.02
O	35.55-41.70	41.34	40.81	39.88	38.88
Χαμηλή Θερμοκρασία		273	273	-	-
Υψηλή Θερμοκρασία		1773	2273	1773	1773
Βήμα Θερμοκρασίας		-	5	-	-
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα		-	90.92	90.87	91.93

Προκειμένου να εξεταστεί η δυνατότητα μεταφοράς του δυναμικού, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον δύο προσομοιώσεις στις οποίες εξετάστηκε η σύσταση της σκωρίας του Δείγματος 2, μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα Cr (ελάχιστη έως μέγιστη όπως προσδιορίστηκε από τις μέσες συστάσεις σκωριών). Προσδιορίστηκε ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα των περιπτώσεων 3 και 4 (βλ. Πίνακα 6.21) είναι  $90.87 \pm 1.3 \text{ S/m}$  και  $91.93 \pm 1.5 \text{ S/m}$  αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι η απόκλιση μεταξύ των τιμών είναι 0.05% και 0.57% σε σύ-



γκριση με την τιμή  $90.92 \pm 1.5$  S/m η οποία αναφέρεται στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του Δείγματος 2. Λόγω αυτών των αποτελεσμάτων, καθώς και του γεγονότος ότι το δυναμικό το οποίο δημιουργήθηκε προβλέπει τόσο δομικές ιδιότητες (πυκνότητα, συναρτήσεις κατανομής ζευγών) όσο και δυναμικές ιδιότητες (ιξώδες, ηλεκτρική αγωγιμότητα) σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (όπου εμπεριέχονται ρευστές και στερεές φάσεις σκωρίας) έχει τουλάχιστον δυνατότητα μεταφοράς (transferability) τουλάχιστον στο εύρος που ορίζεται στον Πίνακα 6.21.

Λόγω του γεγονότος ότι πραγματοποιήθηκαν πολυάριθμες προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής εξετάστηκαν ο βέλτιστος αριθμός πυρήνων ο οποίος προσέδιδε την βέλτιστη επιτάχυνση των υπολογισμών. Στο Σχήμα 6.36 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των δοκιμών κλιμάκωσης.



Σχήμα 6.36: Αποτελέσματα δοκιμών κλιμάκωσης (απόδοση (ns/day) σε συνάρτηση με τον αριθμό πυρήνων).

## 6.4 Αποτελέσματα κβαντικής μοριακής δυναμικής (QMD)

Προκειμένου να επαληθευτούν περαιτέρω η δομή βραχείας τάξης (short-range order) όπως προέκυψε από τις προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής, καθώς και να εξεταστεί το φορτίο (effective charge) του κάθε οξειδίου, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις κβαντικής μοριακής δυναμικής μέσω του υπολογιστικού πακέτου ανοιχτού κώδικα CP2K. Στον Πίνακα

6.22 δίδονται η ακριβής χημική σύσταση της σκωρίας η οποία χρησιμοποιήθηκε καθώς και ο αριθμός ατόμων του κάθε στοιχείου.

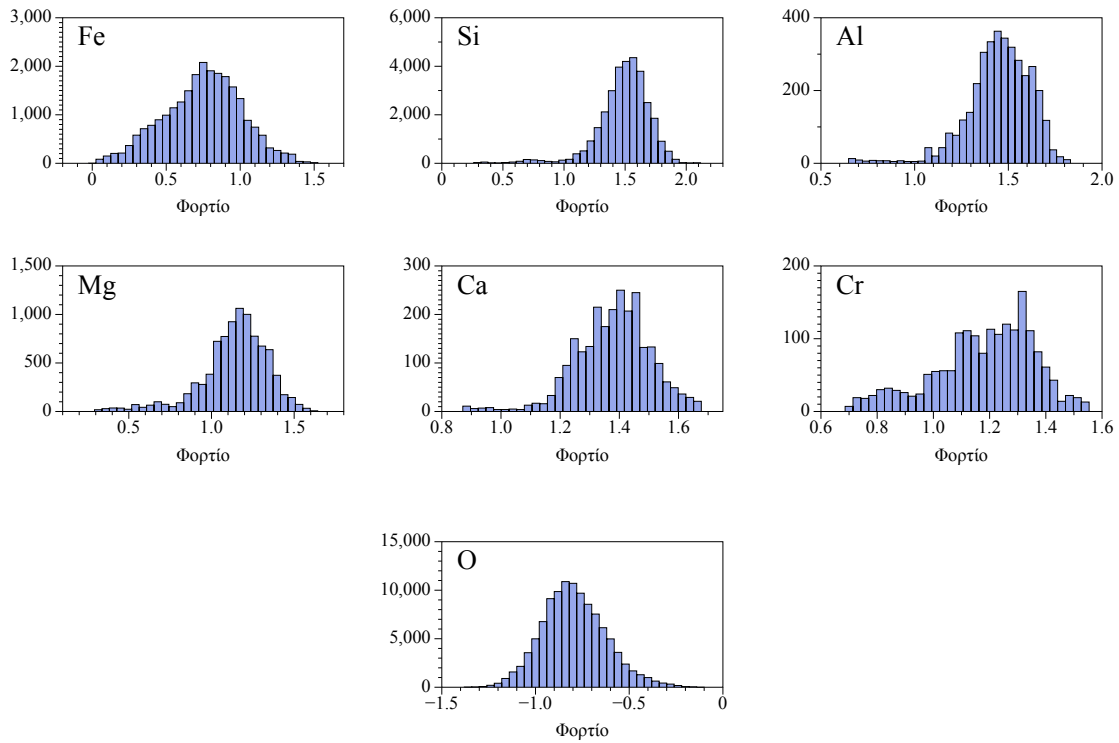
**Πίνακας 6.22:** Χημική σύσταση σκωρίας και αριθμός ατόμων στο κελί προσομοίωσης.

Συστατικό	% κ.β.	Αριθμός Ατόμων
Fe <sup>2+</sup>	26.41	58
Fe <sup>3+</sup>	3.67	9
Si	19.9	87
Al	2.14	10
Mg	5.04	25
Ca	2.26	7
Cr	2.32	5
Cu	0.04	0
O	39.02	300

Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις κβαντικής μοριακής δυναμικής σε δείγμα σιδηρο αλουμινοπυριτικής σκωρίας χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Born-Oppenheimer και Quickstep DFT. Ως σύνολο βάσης (basis sets) χρησιμοποιήθηκαν τροχιακά τύπου Gauss (DZV για στοιχεία Fe και Cr και DZVP για τα στοιχεία Si, Mg, Al, Ca και O). Ως αποκοπή των επίπεδων κυμάτων (planewaves) ορίστηκαν τα 800 Ry, και για την επίλυση της ενέργειας Exchange-Correlation χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος προσέγγισης γενικευμένης κλίσης (General Gradient Approximation). Η αρχική εικασία της ηλεκτρονιακής πυκνότητας βασίστηκε στα ατομικά τροχιακά. Το σύστημα εμπεριείχε 501 άτομα με 3640 ηλεκτρόνια σε κυβικό κελί πλευράς 19.0764 Å<sup>3</sup>. Για την εφαρμογή σταθερής θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε ο θερμοστάτης Nosé και το σύστημα επιλύθηκε για χρονικό διάστημα 1 ps στο κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT).

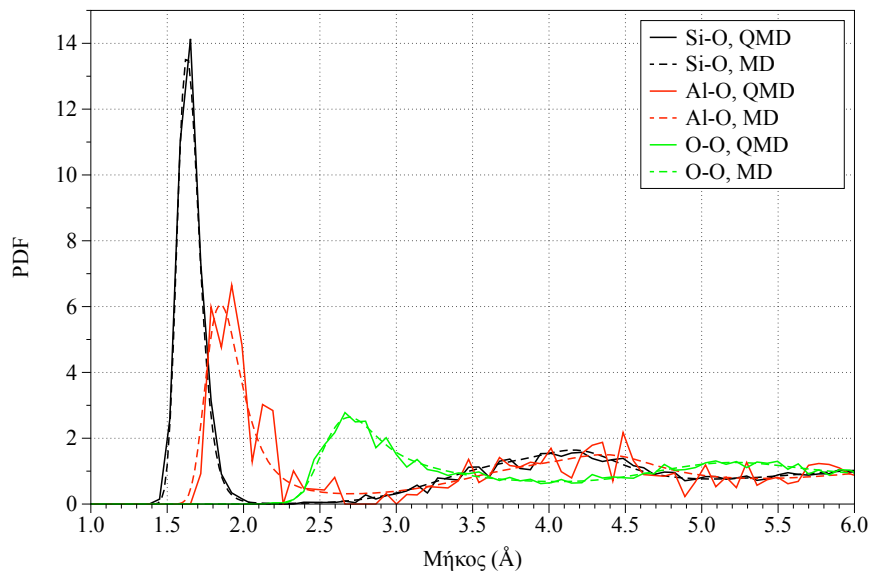
Στο Σχήμα 6.37 παρουσιάζονται οι κατανομές των φορτίων (effective charges) για όλα τα στοιχεία τα οποία μελετήθηκαν. Τα ιστογράμματα προέκυψαν από όλο τον χρόνο προσομοίωσης (1ps). Από τα ιστογράμματα, προσδιορίστηκε και ο μέσος όρος των φορτίων για όλα τα στοιχεία ο οποίος είναι: Fe = 0.7476, Si = 1.4882, Al = 1.4494, Mg = 1.1390, Ca = 1.3785, Cr = 1.1803 και O = -0.7936. Τα ανωτέρω φορτία, συγκρίνοντας τα με τα αντίστοιχα τα οποία προέκυψαν από βιβλιογραφικές αναφορές (βλ. Πίνακα 5.2) προκύπτει ότι έχουν διαφορο-

ποιήσεις. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητο σε μελλοντική έρευνα, προκειμένου να εξελιχθεί το συγκεκριμένο βελτιστοποιημένο εμπειρικό δυναμικό, να εξεταστεί η επίδραση του φορτίου των ατόμων (effective charges) στις δομικές (πυκνότητα, δομή βραχείας τάξης) και δυναμικές ιδιότητες (ιξώδες, ηλεκτρική αγωγιμότητα) της σκωρίας.



**Σχήμα 6.37:** Κατανομή φορτίων για τα στοιχεία της σκωρίας.

Στο Σχήμα 6.38 παρουσιάζονται οι κατανομές των δεσμών Si-O, Al-O και O-O όπως προσδιορίστηκαν από προσομοιώσεις κβαντικής μοριακής δυναμικής (QMD) και κλασικής μοριακής δυναμικής (MD). Οι θέσεις των κορυφών (εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης) για τους ανωτέρω δεσμούς όπως προσδιορίστηκαν μέσω κβαντικής μοριακής δυναμικής είναι 1.64 Å, 1.79 – 1.92 Å και 2.67 Å σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής (1.62 Å, 1.86 Å και 2.70 Å).



**Σχήμα 6.38:** Κατανομές PDF όπως προσδιορίστηκαν μέσω QMD και MD.

Στον Πίνακα 6.23 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά ατομικής συνδιάταξης εντός του πρώτου ελαχίστου της πρώτης κορυφής της συνάρτησης κατανομής ζευγών. Ο αριθμός μέσης συνδιάταξης αναγράφεται ως CN. Είναι εμφανές, ότι το Si εντός του τήγματος της σκωρίας έχει αριθμό συνδιάταξης 4 (συναρμόζεται τετραεδρικά δημιουργώντας πυριτικές αλυσίδες και δακτυλίους). Ομοίως το ίδιο προκύπτει και στην περίπτωση του Al, όπου ο μέσος αριθμός συνδιάταξης είναι 4.2. Ο μέσος αριθμός συνδιάταξης του Fe είναι 2.73.

Στον Πίνακα 6.24 παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά συνδιάταξης κατιόντων με άτομα οξυγόνου. Τα αναγραφόμενα ποσοστά εκφράζουν το λόγο των ατόμων οξυγόνου σε συναρμογή στο εκάστοτε στοιχειώδες σύμπλεγμα ως προς το συνολικό αριθμό ατόμων οξυγόνου στον όγκο ελέγχου QMD. Κύριο χαρακτηριστικό είναι ότι το 24.33% των ατόμων οξυγόνου είναι ενωμένα σε γωνίες τετραέδρου  $\text{SiO}_4$  ενώ το 17.67% ενώνει τετράεδρα Si με άτομα Fe.

**Πίνακας 6.23:** Χαρακτηριστικά ατομικής συνδιάταξης όπως προσδιορίστηκαν από την προσομοίωση QMD.

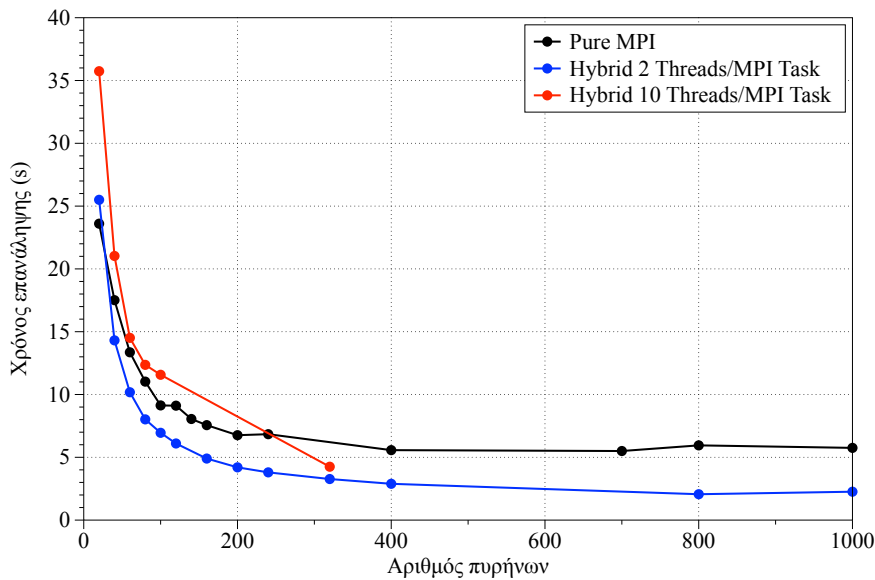
Δεσμός	CN	Δεσμός	CN	Δεσμός	CN
Fe-1O	11.94	Mg-1O	4.00	Si-1O	-
Fe-2O	28.36	Mg-2O	12.00	Si-2O	-
Fe-3O	34.33	Mg-3O	28.00	Si-3O	-
Fe-4O	23.88	Mg-4O	44.00	Si-4O	100.00
Fe-5O	-	Mg-5O	8.00	Si-5O	-
Fe CN	2.73	Mg CN	3.48	Si CN	4.00
Al-3O	10.00	Cr-2O	-		
Al-4O	70.00	Cr-3O	40.00		
Al-5O	10.00	Cr-4O	60.00		
Al-6O	10.00	Cr-5O	-		
Al CN	4.20	Cr CN	3.60		

**Πίνακας 6.24:** Περιβάλλον ατόμων O με βάση την προσομοίωση QMD.

Χαρακτ. Συνδιάταξης	QMD	Χαρακτ. Συνδιάταξης	QMD
1 Fe, 1 Si	17.67	1 Mg	0.00
1 Si	6.67	1 Si, 2 Fe	8.00
2 Si	24.33	1 Si, 1 Fe, 1 Al	1.33
1 Fe	1.00	1 Fe, 1 Al	1.00
1 Fe, 2 Si	1.00	—	0.00
1 Si, 1 Mg	7.00	2 Si, 1 Mg	2.00
2 Fe	1.00	2 Si, 1 Al	0.33
1 Si, 1 Al	5.67	1 Al	0.33
1 Fe, 1 Si, 1 Mg	5.67	1 Si, 1 Mg, 1 Al	0.67
1 Fe, 1 Mg	0.67		

Επειδή, οι υπολογιστικές απαιτήσεις για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων κβαντικής μοριακής δυναμικής ήταν ιδιαίτερα απαιτητικές, πραγματοποιήθηκε εξέταση προκειμένου να προσδιοριστούν οι βέλτιστες ρυθμίσεις αναφορικά με την χρήση της μεθόδου πα-

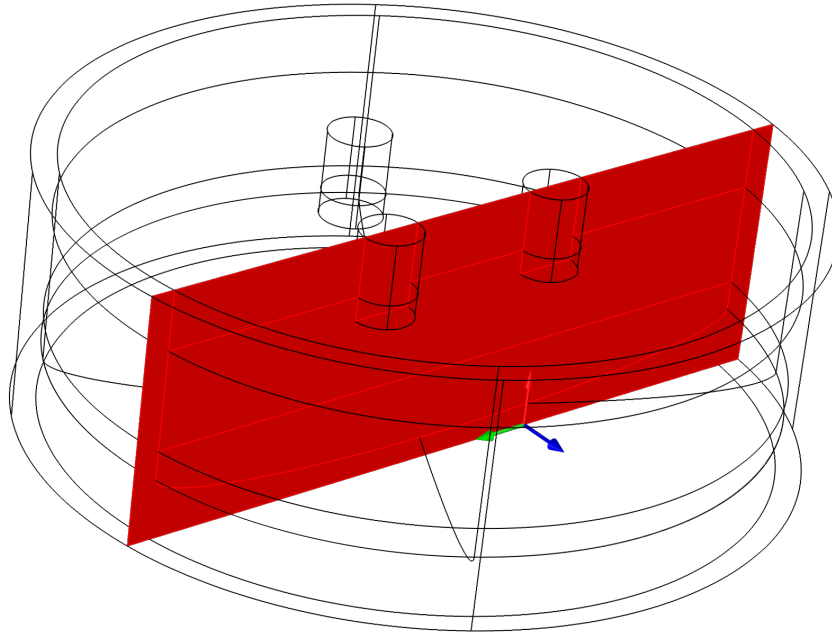
ραλληλοποίησης Message Passing Interface (MPI) ή της μεθόδου Open Multi-Processing (OpenMP). Δοκιμές κλιμάκωσης (scalability tests) πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας 1, 2 και 10 ανά MPI task (βλ. Σχήμα 6.39). Η μέγιστη επιτάχυνση ( $15.81X$ ) επιτεύχθηκε όταν χρησιμοποιήθηκαν 2 thread ανά MPI task χρησιμοποιώντας 1000 πυρήνες (50 υπολογιστικούς κόμβους). Χρησιμοποιώντας 10 υπολογιστικούς κόμβους (200 πυρήνες) η μέγιστη επιτάχυνση μεταξύ της χρήσης 1, 2 και 10 thread ανά MPI task ήταν  $5X$ ,  $8.5X$  και  $5.2X$  αντίστοιχα, συγκρίνοντας τους χρόνους με αυτόν ο οποίος υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας 20 πυρήνες με 10 thread ανά MPI task.



**Σχήμα 6.39:** Αποτελέσματα δοκιμών κλιμάκωσης (χρόνος επανάληψης (iteration) σε συνάρτηση με τον αριθμό πυρήνων χρησιμοποιώντας 1, 2 και 10 thread ανά MPI task.

## 6.5 Αποτελέσματα υπολογιστικής ρευστομηχανικής (CFD)

Οι ιδιότητες της σκωρίας όπως προσδιορίστηκαν μέσω εμπειρικών μαθηματικών σχέσεων καθώς και προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου για την πραγματοποίηση προσομοιώσεων υπολογιστικής ρευστομηχανικής. Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις δύο και τριών διαστάσεων όπως αναλύθηκε στην Ενότητα 5.7. Η δισδιάστατη γεωμετρία αναφέρεται σε ένα κατακόρυφο επίπεδο το οποίο διέρχεται από το μέσο των δύο ηλεκτροδίων (βλ. Σχήμα 6.40).



**Σχήμα 6.40:** Όψη της τρισδιάστατης ηλεκτρικής καμίνου καθώς και του δισδιάστατου επιπέδου μελέτης.

### 6.5.1 Αρχικές προσομοιώσεις δύο διαστάσεων

Οι αρχικές προσομοιώσεις δύο διαστάσεων υπό μόνιμες και χρονικά μεταβαλλόμενες συνθήκες πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας "Ρευστοδυναμική προσομοίωση ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου" στο ΔΠΜΣ "Υπολογιστική Μηχανική" [194]. Επειδή η ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας δεν ήταν γνωστή, καθώς και δεν υπήρχε απαγωγή θερμότητας από το σύστημα μελέτης, το εύρος τιμών το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν ιδιαιτέρως μικρό (0.04 – 10 S/m). Παρόλ' αυτά, εξετάστηκε αρχικά η επίδραση της δύναμης Lorentz και των φυσαλίδων CO στην ανάδευση του λουτρού και η επίδραση του ηλεκτρικού δυναμικού, του σχήματος των ηλεκτροδίων και της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας στην τήξη του λουτρού. Οι οριακές τιμές οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν δίνονται στο Σχήμα 5.19 χρησιμοποιώντας σταθερή τιμή εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού δυναμικού και οι γεωμετρίες των ηλεκτροδίων δίνονται στο Σχήμα 5.20.

#### 6.5.1.1 Δύναμη Lorentz

Αρχικά εξετάστηκε αν, σε μόνιμες συνθήκες η δύναμη Lorentz κατά την μοντελοποίηση της διεργασίας παραγωγής σιδηρονικελίου, έχει σημαντική επίδραση στην ανάδευση της σκω-

ρίας, αγνοώντας ότι στην πραγματικότητα το προς μελέτη σύστημα υπερβαίνει την θερμοκρασία Curie, δηλαδή την κρίσιμη θερμοκρασία μετατροπής ενός σιδηρομαγνητικού υλικού σε παραμαγνητικό. Στο λογισμικό ANSYS FLUENT v15.0, στην μέθοδο ηλεκτρικού δυναμικού του μαγνητοϋδροδυναμικού μοντέλου, δεν μπορεί να υπολογιστεί το επαγόμενο μαγνητικό πεδίο το οποίο δημιουργείται από το ηλεκτρικό δυναμικό, συνεπώς η μοντελοποίηση του προβλήματος πραγματοποιήθηκε μέσω της χρήσης εξωτερικού μαγνητικού επαγόμενου πεδίου [194].

Χρησιμοποιώντας τιμές εξωτερικού επαγόμενου πεδίου 10 – 100 φορές υψηλότερες από τις πραγματικές (0.3 – 3 T) [116, 117, 137] και μεταβάλλοντας το ιξώδες της σκωρίας στο εύρος 0.002 - 0.2 kg/(m·s), προσδιορίστηκε ότι το εξωτερικό επαγόμενο μαγνητικό πεδίο μπορεί να αμεληθεί όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.25 [14, 25, 145, 175].

**Πίνακας 6.25:** Αποτελέσματα προσομοιώσεων προσδιορισμού της επίδρασης του εξωτερικού επαγόμενου πεδίου στην ανάδευση του λουτρού.

$B$ (T)	$\eta_{slag}$ (kg/(m·s))	$\eta_{feni}$ (kg/(m·s))	$V$ (V)	$j$ (A/m <sup>2</sup> )	$F$ (N/m <sup>3</sup> )	$U_{average}$ (m/s)	$U_{max}$ (m/s)
3	0.2	10 <sup>-4</sup>	494	3.93·10 <sup>4</sup>	46 - 1.77·10 <sup>4</sup>	6.9·10 <sup>-3</sup>	0.21
0.3	0.2	10 <sup>-4</sup>	458	1.7·10 <sup>4</sup>	6.8 - 1.36·10 <sup>2</sup>	18·10 <sup>-4</sup>	0.08
3	0.002	10 <sup>-4</sup>	363	2.59·10 <sup>4</sup>	25 - 2.59·10 <sup>4</sup>	8·10 <sup>-3</sup>	0.26
0.3	0.002	10 <sup>-4</sup>	505	2.46·10 <sup>4</sup>	7.86 - 1.57·10 <sup>2</sup>	3.2·10 <sup>-3</sup>	0.097

Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος (A/m<sup>2</sup>) καθώς και οι μέγιστες ταχύτητες (m/s) παρουσιάστηκαν στην διεπιφάνεια της σκωρίας με το σιδηρονικέλιο. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην μεγάλη διαφορά ηλεκτρικής αγωγιμότητας του σιδηρονικελίου ( $\sigma = 750.000$  S/m) σε σύγκριση με της σκωρίας. Από τα ανωτέρω αποτελέσματα του Πίνακα 6.25, προκύπτει ότι το ιξώδες, καθώς και η εξωτερική ένταση του μαγνητικού πεδίου, δεν έχουν σημαντική επίδραση στην ανάδευση λουτρού της σκωρίας, εξαιτίας της πολύ μικρής τιμής ηλεκτρικής αγωγιμότητας [74, 146]. Προσδιορίστηκε ότι η δύναμη Lorentz θα είχε σημαντική επίδραση στην ανάδευση του λουτρού μόνο στην περίπτωση κατά την οποία η ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας ήταν μεγαλύτερη των 2000 S/m. Υπολογίστηκε ότι η τιμή της μαγνητικής διαπερατότητας των υλικών (0.1 – 1 H/m) δεν έχει σημαντική επίδραση στην τιμή της δύναμης Lorentz, συνεπώς και στην ηλεκτρομαγνητική ανάδευση.



### 6.5.1.2 Φυσαλίδες μονοξειδίου του άνθρακα

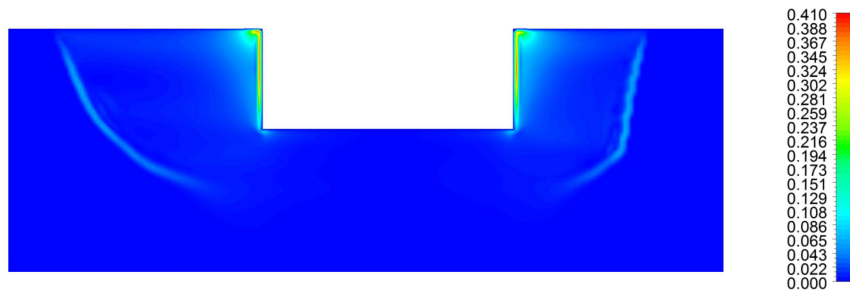
Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των φυσαλίδων CO στην ανάδευση του λουτρού, πραγματοποιήθηκε μια χρονικά μεταβαλλόμενη ανάλυση χρησιμοποιώντας σταθερή τιμή ηλεκτρικού δυναμικού ίση με 400 V, με τιμή θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας ίση με 5 W/(m·K) και 6 S/m αντίστοιχα [194]. Ο ρυθμός έκλυσης φυσαλίδων CO υπολογίστηκε από την κατανάλωση ηλεκτροδίων κατά την διαδικασία των βιομηχανικών δοκιμών (βλ. Ενότητα 6.1) και ήταν ίσος με 0.21 t/h.

Στα Σχήματα 6.41 και 6.42 παρουσιάζεται η κατανομή της συγκέντρωσης των φυσαλίδων CO ( $\text{kg/m}^3$ ) καθώς και οι ταχύτητες οι οποίες αναπτύσσονται στην ευρύτερη περιοχή του ηλεκτροδίου την χρονική στιγμή  $t = 5000$  s. Λόγω της πολύ μικρής τιμής της πυκνότητας των φυσαλίδων CO ( $\rho_{\text{CO}} = 1.1233 \text{ kg/m}^3$ ) σε σύγκριση με της σκωρίας και λόγω του φαινομένου της άνωσης, οι φυσαλίδες CO οι οποίες παράγονται από την κατανάλωση των ηλεκτροδίων δεν διαχέονται στο λουτρό της σκωρίας αλλά κινούνται στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια [194]

Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται και μέσω του Σχήματος 6.42, όπου παρ' όλο που παρατηρούνται έντονες μεταβολές στις ταχύτητες κοντά στο ηλεκτρόδιο με μέγιστη ταχύτητα τα 0.41318 m/s, όσο απομακρυνόμαστε από αυτό οι μεταβολές είναι αμελητέες [16, 142, 146, 151, 194].



**Σχήμα 6.41:** Συγκέντρωση φυσαλίδων CO στην περιοχή γύρω από ένα ηλεκτρόδιο ( $\text{kg/m}^3$ )

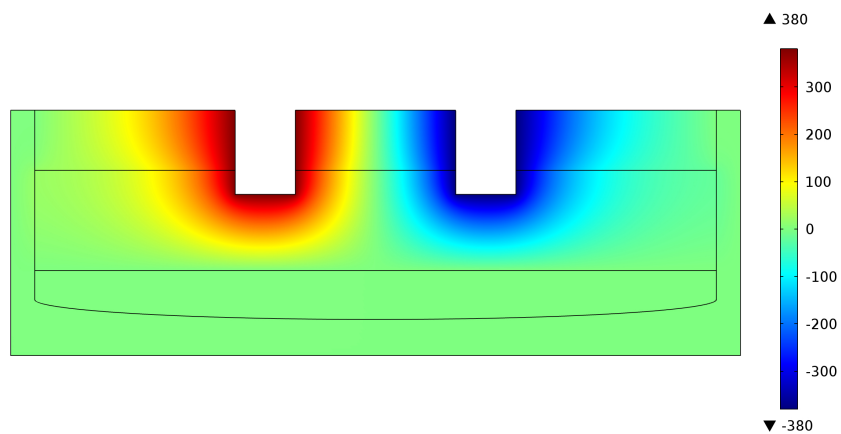


**Σχήμα 6.42:** Κατανομή ταχυτήτων στην ευρύτερη περιοχή του ηλεκτροδίου παρουσία φυσαλίδων CO (m/s).

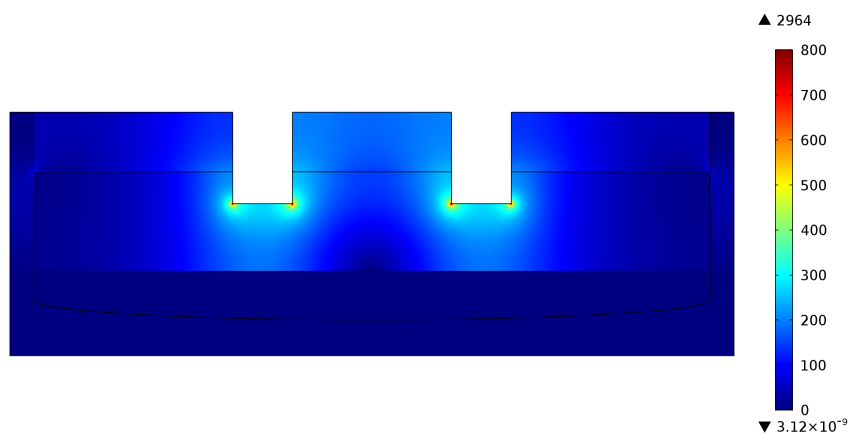
### 6.5.1.3 Ανάλυση υπό μόνιμες συνθήκες

Για την ανάλυση σε μόνιμες συνθήκες, χρησιμοποιήθηκε σταθερή τιμή ηλεκτρικού δυναμικού στα δύο ηλεκτρόδια, ίση με 380 V και  $-380$  V αντίστοιχα. Στις προσομοιώσεις αυτές, προκειμένου να γίνει εφικτή η μελέτη της επίδρασης της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας της σκωρίας στο φαινόμενο της τήξης, το εύρος τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας κυμάνθηκε μεταξύ 0.04 S/m έως 0.07 S/m. Στην συνέχεια, προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας στην παραγωγή θερμότητας μέσω του φαινομένου Joule, το σύστημα εξετάστηκε με την χρήση υψηλότερων τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας στο εύρος 0.04 S/m έως 3 S/m.

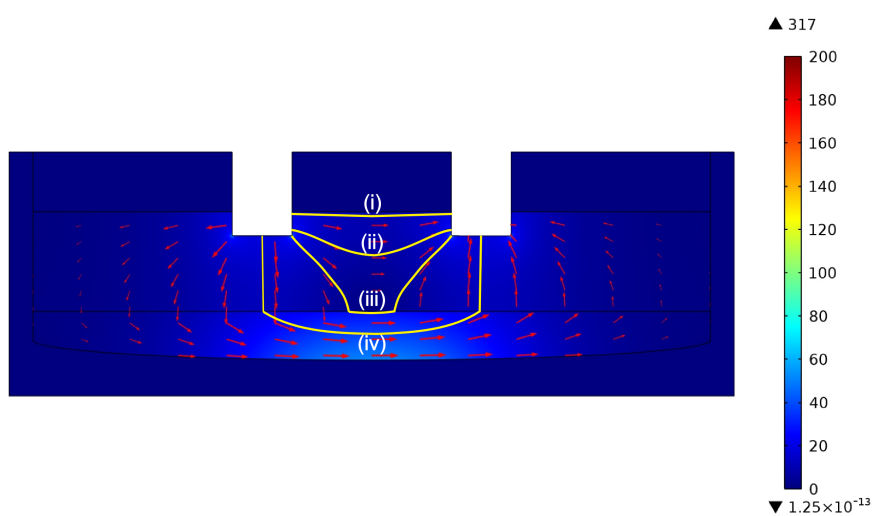
Στα Σχήματα 6.43, 6.44 και 6.45 παρουσιάζεται η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου (V), της έντασης του ηλεκτρικού δυναμικού (V/m) και της πυκνότητας ρεύματος ( $A/m^2$ ), αντίστοιχα, για τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας ίση με 0.04 S/m. Προκύπτει ότι η κύρια ποσότητα του ρεύματος διέρχεται διαμέσω του σιδηρονικελίου, ενώ ένα ελάχιστο ποσό διέρχεται από τη σκωρία. Επίσης παρατηρούνται οι τέσσερις πιθανές διαδρομές ηλεκτρικού ρεύματος, όπως αυτές διατυπώθηκαν από τους Jia et al. (1991). Μελετώντας και διαφορετικά βάθη εμπάπτισης στο εύρος 0.4 m έως 0.8 m, αποδείχθηκε ότι με τη μείωση του ποσοστού βάθους εμπάπτισης των ηλεκτροδίων, μειώνεται το ποσοστό ρεύματος το οποίο διέρχεται διαμέσω του σιδηρονικελίου, το οποίο είναι σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές [73].



Σχήμα 6.43: Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού (V)



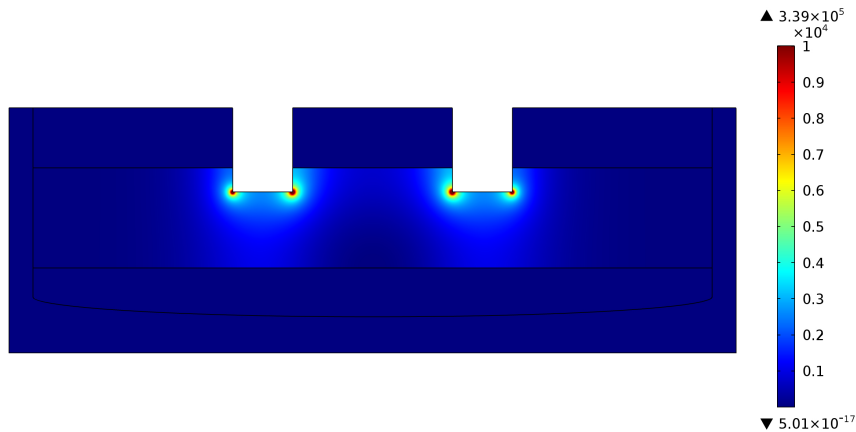
Σχήμα 6.44: Κατανομή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου (V/m)



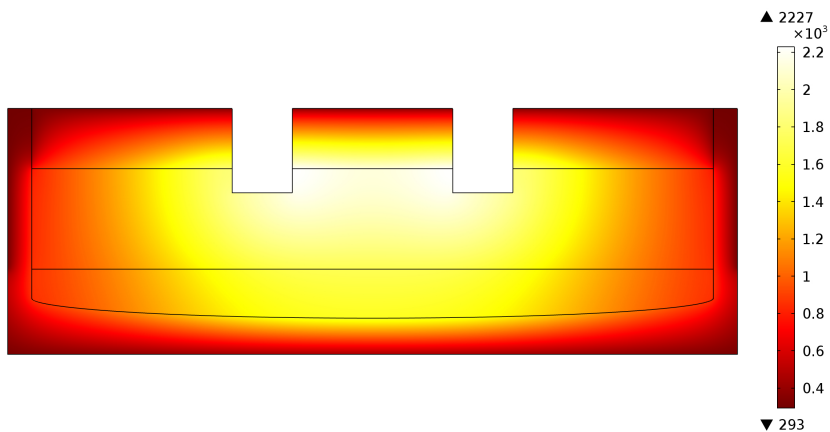
Σχήμα 6.45: Κατανομή πυκνότητας ρεύματος ( $A/m^2$ )

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των H/K

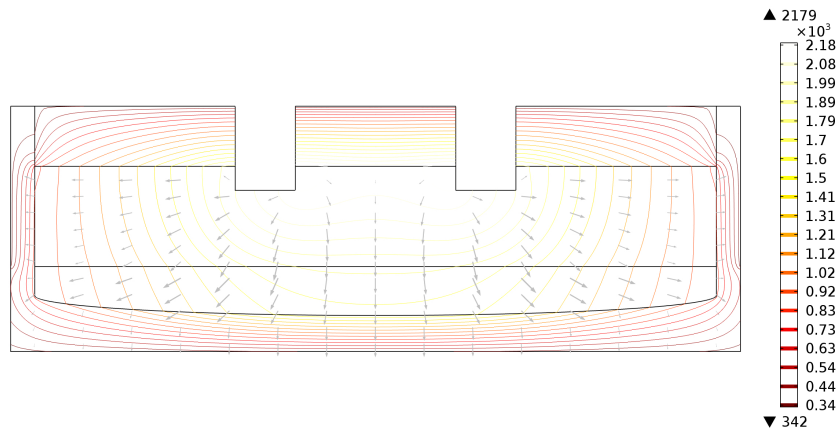
Στο Σχήμα 6.46 παρουσιάζεται η κατανομή της θερμότητας Joule ( $\text{W}/\text{m}^3$ ). Παρατηρείται ότι η μέγιστη θερμότητα, ίση με  $3.39 \cdot 10^5 \text{ W}/\text{m}^3$ , εμφανίζεται στις γωνίες των ηλεκτροδίων, ενώ έχει μηδενική τιμή στην περιοχή του σιδηρονικελίου. Στα σημεία εμφάνισης της μέγιστης τιμής της, η θερμοκρασία η οποία αναπτύσσεται υπό μόνιμες συνθήκες στην ηλεκτρική κάμινο είναι  $2227 \text{ K}$  όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.47 και 6.48 (κατανομή θερμοκρασιών και ισοθερμοκρασιών αντίστοιχα).



Σχήμα 6.46: Κατανομή θερμότητας Joule ( $\text{W}/\text{m}^3$ )



Σχήμα 6.47: Κατανομή θερμοκρασιών (K)



**Σχήμα 6.48:** Κατανομή ισοθερμοκρασιών (K)

Στο Σχήμα 6.49 παρουσιάζεται η κατανομή της τήξης της σκωρίας και του σιδηρονικελίου. Η κλίμακα αναφέρεται στο κλάσμα μάζας ρευστού της σκωρίας και του σιδηρονικελίου, συνεπώς οι αριθμοί μηδέν και ένα αντιστοιχούν στο πλήρως στερεοποιημένο και τηγμένο υλικό αντίστοιχα.

Στο σχήμα 6.50 παρουσιάζεται η κατανομή των ταχυτήτων οι οποίες αναπτύσσονται στην περιοχή της σκωρίας. Ως οριακή συνθήκη μεταξύ σκωρίας και πυρότουβλων ορίστηκε συνθήκη μη ολίσθησης (no-slip) ενώ στην άνω επιφάνεια η οποία αντιπροσωπεύει την διεπιφάνεια σκωρίας-αέρα ορίστηκε συνθήκη ολίσθησης (slip). Η μέγιστη ταχύτητα είναι 1.1 m/s και παρουσιάζεται στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια ενώ στην περιοχή ανάμεσα στα ηλεκτρόδια η μέγιστη ταχύτητα είναι περίπου 0.6 m/s. Οι τιμές των ταχυτήτων είναι πολύ υψηλές λόγω της προσομοίωσης υπό μόνιμες συνθήκες (δημιουργούνται υψηλότερες θερμοκρασιακές διαφορές συνεπώς και υψηλότερες διαφορές στην τιμή της πυκνότητας της σκωρίας) καθώς και της μεταβαλλόμενης, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, τιμής του ιξώδους. Για την περιγραφή της τιμής του ιξώδους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες σχέσεις.

- $\mu = 500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  για  $T < \text{Θερμοκρασία τήξης της σκωρίας } (T_{melt})$
- $\mu(T) = 1.3794T - 0.1759$  για  $T_{melt} < T < 2000 \text{ K}$
- $\mu = 0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  για  $T > 2000 \text{ K}$

Στην ρευστή φάση, ο προσδιορισμός του μηχανισμού της ροής (μεταφορά συναγωγής ή διά-

χυσης) γίνεται μέσω του υπολογισμού του αριθμού Péclet

$$Pe = Re \cdot Pr \quad (6.6)$$

όπου  $Re$  ο αριθμός Reynolds και  $Pr$  ο αριθμός Prandtl. Οι αδιάστατοι αριθμοί Reynolds και Prandtl υπολογίζονται σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$Re = \frac{u \cdot L}{\nu} \quad (6.7\alpha)$$

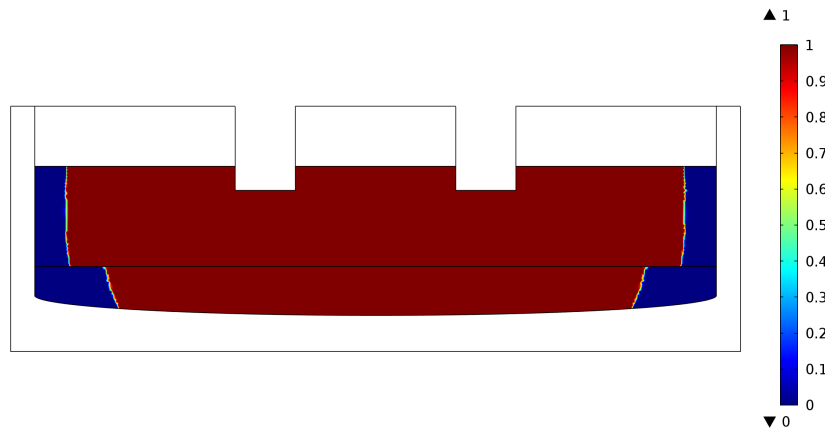
$$Pr = \frac{Cp \cdot \mu}{k} \quad (6.7\beta)$$

όπου  $u$  είναι η ταχύτητα (m/s),  $L$  είναι το χαρακτηριστικό μήκος (m),  $\nu$  είναι το κινηματικό ιξώδες ( $m^2/s$ ),  $Cp$  είναι η θερμοχωρητικότητα ( $J/(kg \cdot K)$ ),  $\mu$  είναι το δυναμικό ιξώδες ( $kg/(m \cdot s)$ ) και  $k$  είναι η θερμική αγωγιμότητα ( $W/(m \cdot K)$ ). Ο αριθμός Reynolds δείχνει τον λόγο των δυνάμεων αδρανείας ως προς τις ιξώδεις δυνάμεις και ο αριθμός Prandtl δείχνει τον λόγο του ιξώδους ρυθμού διάχυσης ως προς τον ρυθμό της θερμικής διάχυσης.

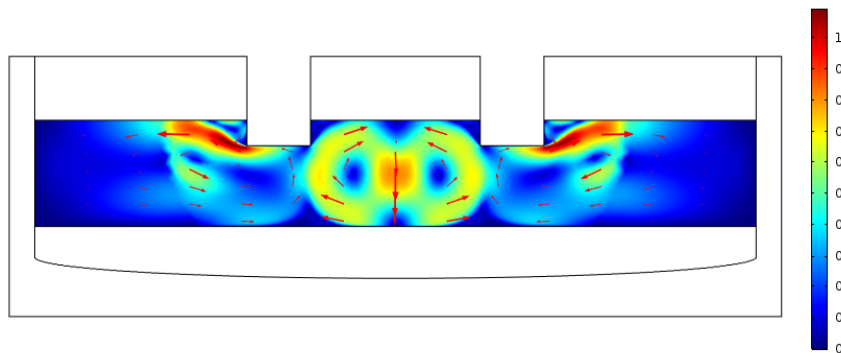
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.26, οι αριθμοί Péclet είναι ιδιαίτερα υψηλοί, γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός μεταφοράς μεταξύ συναγωγής υπερισχύει σε σύγκριση με τον μηχανισμό διάχυσης. Επιπροσθέτως, η ανάδευση του λουτρού η οποία οφείλεται στην συναγωγή έχει σημαντική επίδραση στην μεταφορά της θερμότητας. Λόγω της δυσκολίας υπολογισμού της κλίμακας μήκους (length scale) σύνθετων γεωμετριών όπως της H/K οι αδιάστατες τιμές των κελιών υπολογίστηκαν.

**Πίνακας 6.26:** Τιμές αδιάστατων αριθμών

	<b>Péclet</b>	<b>Prandtl</b>	<b>Reynolds</b>
Μέση τιμή	5845.3	65913	21.53
Μέγιστη τιμή	28728	178860	125.36



Σχήμα 6.49: Κατανομή τήξης

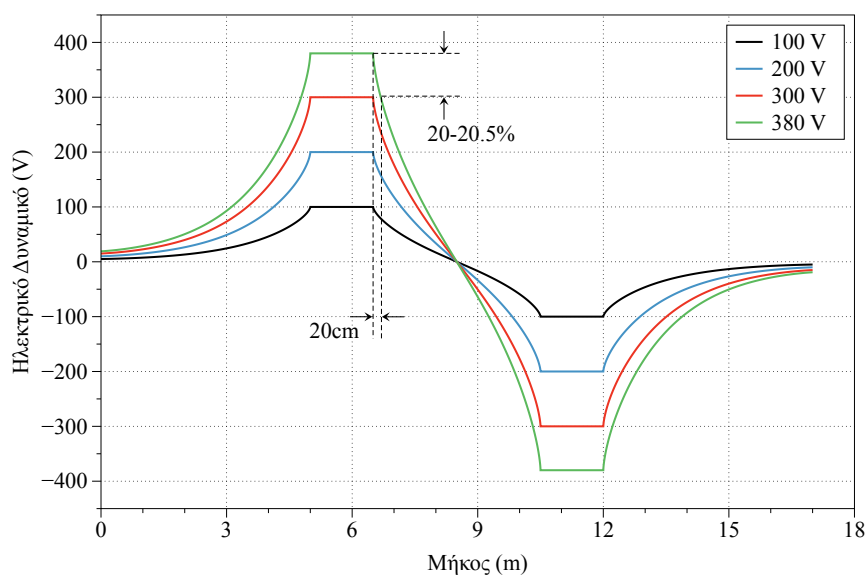


Σχήμα 6.50: Κατανομή ταχυτήτων (m/s)

#### 6.5.1.4 Παραμετρική ανάλυση

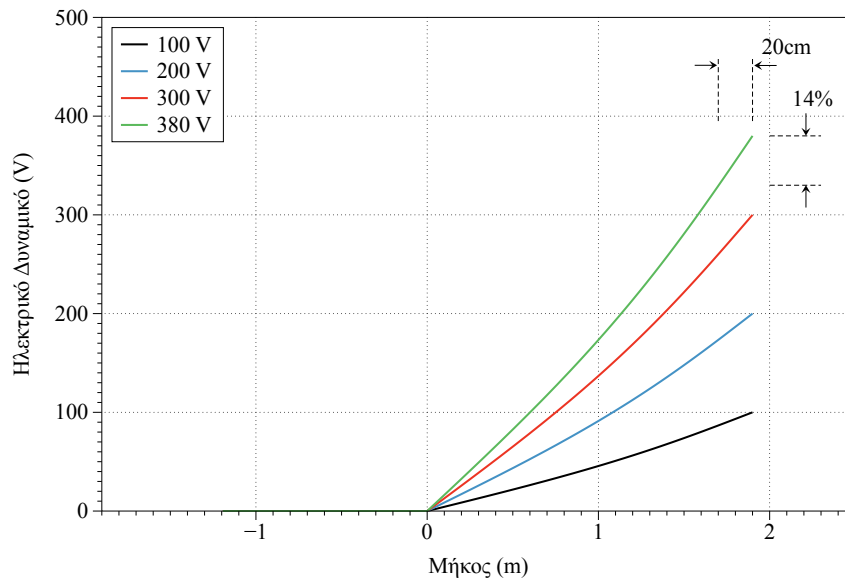
Κατά την παραμετρική ανάλυση σε μόνιμες συνθήκες, εξετάστηκε η επίδραση του ηλεκτρικού δυναμικού, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας, της θερμικής αγωγιμότητας της σκωρίας καθώς και του σχήματος των ηλεκτροδίων, στην κατανομή της θερμότητας λόγω του φαινομένου Joule και στην κατανομή του ποσοστού ρευστής φάσης της σκωρίας και του σιδηρονικελίου. Για την σύγκριση των αποτελεσμάτων, δημιουργήθηκαν δύο τομές, μια οριζόντια τομή με συντεταγμένες από  $x_1 = 0$  m έως  $x_2 = 17$  m και  $y = 1.88$  m και μια κατακόρυφη με συντεταγμένες από  $x_1 = 1.9$  m έως  $x_2 = -1.193$  m και  $y = 5.75$  m. Η οριζόντια τομή διέρχεται ελαφρώς χαμηλότερα από την κάτω επιφάνεια των ηλεκτροδίων, ώστε οι τιμές της λύσης να είναι ανεξάρτητες της πύκνωσης στις γωνίες των ηλεκτροδίων. Η κατακόρυφη γραμμή διατρέχει τον άξονα  $y$  ακριβώς στον άξονα του αριστερού ηλεκτροδίου και καταλήγει στην κάτω επιφάνεια του σιδηρονικελίου.

Στα Σχήματα 6.51 και 6.52 παρουσιάζεται η κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού κατά μήκος των δύο ανωτέρω τομών, για ορθογωνικής διατομής ηλεκτρόδια. Όπως και σε άλλες βιβλιογραφικές αναφορές, σε απόσταση 20 cm από τα ηλεκτρόδια παρατηρήθηκε πτώση τάσης 20 – 20.52% κατά τον οριζόντιο άξονα και 14% κατά τον κατακόρυφο άξονα [14, 15, 145]. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μεγάλη διαφορά ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ ηλεκτροδίων και σκωρίας. Κατά την μετάβαση από το στρώμα της σκωρίας προς το στρώμα του σιδηρονικελίου, δεν παρουσιάζεται κάτι αντίστοιχο, καθώς το σιδηρονικέλιο έχει πολύ υψηλότερη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας (περίπου 700000 φορές μεγαλύτερη) από την σκωρία [15].



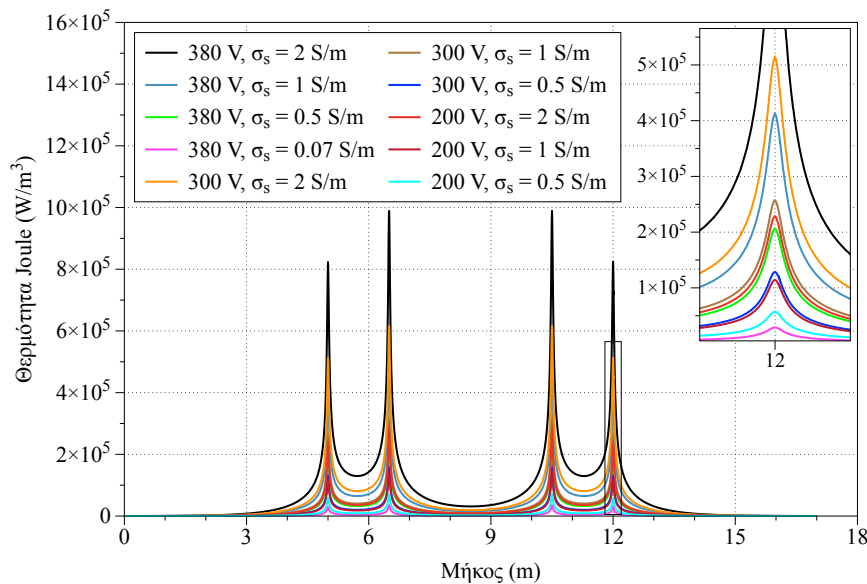
**Σχήμα 6.51:** Κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού κατά μήκος του οριζόντιου άξονα





**Σχήμα 6.52:** Κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού κατά μήκος του κατακόρυφου άξονα

Στο Σχήμα 6.53 παρουσιάζεται η κατανομή της θερμότητας Joule ( $W/m^3$ ) κατά μήκος του οριζόντιου άξονα. Παρατηρούμε ότι η θερμότητα Joule αυξάνεται με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, καθώς και με την αύξηση της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας. Παρόλα αυτά, παρατηρούμε ότι, σε ορισμένες περιπτώσεις, η χρήση υψηλότερης τιμής ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας και χαμηλότερης τιμής ηλεκτρικού δυναμικού, οδηγεί σε μεγαλύτερη θερμότητα Joule σε σύγκριση με την αντίθετη περίπτωση. Συνεπώς, από ενεργειακής απόψεως, είναι προτιμότερη η προσπάθεια δημιουργίας σκωρίας με υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Στις γωνίες των ηλεκτροδίων η μέγιστη θερμότητα Joule για τιμές ηλεκτρικού δυναμικού ίση με 380 V και τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας 0.04 – 0.07 S/m ήταν  $1.64 \cdot 10^5$  –  $4.1 \cdot 10^5$ , ενώ για τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας 0.5 – 3 S/m ήταν  $1.07 \cdot 10^7$  –  $6.435 \cdot 10^7$  [15, 28, 150, 175].

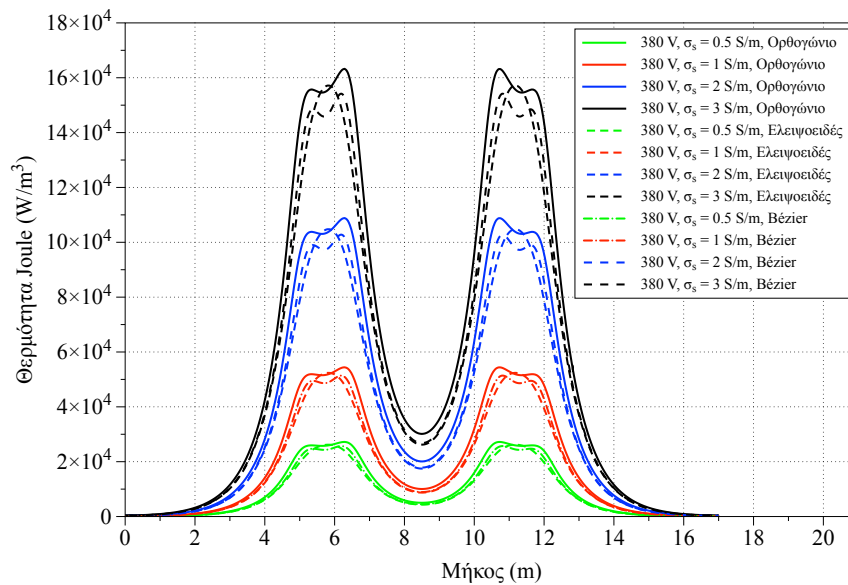


**Σχήμα 6.53:** Κατανομή της θερμότητας Joule κατά μήκος του οριζόντιου άξονα σε συνάρτηση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας και το ηλεκτρικό δυναμικό

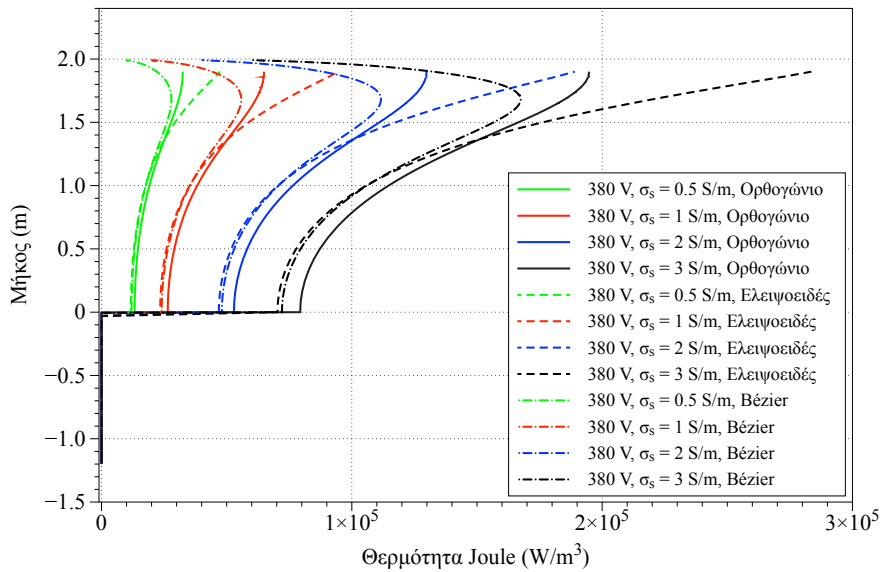
Στο Σχήμα 6.54 παρουσιάζεται η κατανομή της θερμότητας Joule κατά μήκος του οριζόντιου άξονα και για σταθερό ύψος  $y = 1.4$  m. Ο λόγος που στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε χαμηλότερο κατακόρυφο ύψος, είναι για μην υπάρχουν οι πολύ ακραίες τιμές θερμότητας Joule στις γωνίες των ηλεκτροδίων, ώστε να είναι ευκολότερη η σύγκριση των αποτελεσμάτων. Από τα αποτελέσματα του ανωτέρω σχήματος, προκύπτει ότι με την χρήση ελλειψοειδούς διατομής ηλεκτροδίων, προκύπτει πιο ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας Joule, ενώ οι μικρότερες τιμές παρουσιάζονται μέσω της χρήσης τραπεζοειδούς μορφής ηλεκτροδίων και του τέταρτου τύπου ηλεκτροδίων (ορθογωνικής διατομής και τραπεζοειδούς διατομής με καμπύλες ακμές (Bézier)). Συγκρίνοντας τις τιμές θερμότητας Joule μεταξύ της ελλειψοειδούς διατομής ηλεκτροδίων και του τέταρτου τύπου (τραπεζοειδούς διατομής με καμπύλες ακμές (Bézier)), δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στην θερμότητα Joule (μέγιστη απόκλιση 1.82%). Τέλος, για ένταση ηλεκτρικού δυναμικού ίση με 380 V και ηλεκτρική αγωγιμότητα σκωρίας ίση με 3 S/m, η μέγιστη θερμότητα Joule μειώθηκε σε  $9.22 \cdot 10^5$ . Η μείωση αυτή επηρεάζει άμεσα το ποσοστό ρευστής φάσης της σκωρίας, όπως θα αναλυθεί στην συνέχεια.

Στο Σχήμα 6.55 παρατηρούμε ότι μέσω της χρήσης ελλειψοειδούς διατομής ηλεκτροδίων, η κατανομή της θερμότητας Joule στον κατακόρυφο άξονα είναι πιο ομοιόμορφη. Η χρήση τόσο του τρίτου όσο και του τέταρτου τύπου ηλεκτροδίων (τραπεζοειδούς και τραπεζοειδούς με καμπύλες ακμές (Bézier) αντίστοιχα) οδηγεί σε πολύ μεγάλες διακυμάνσεις της κατανο-

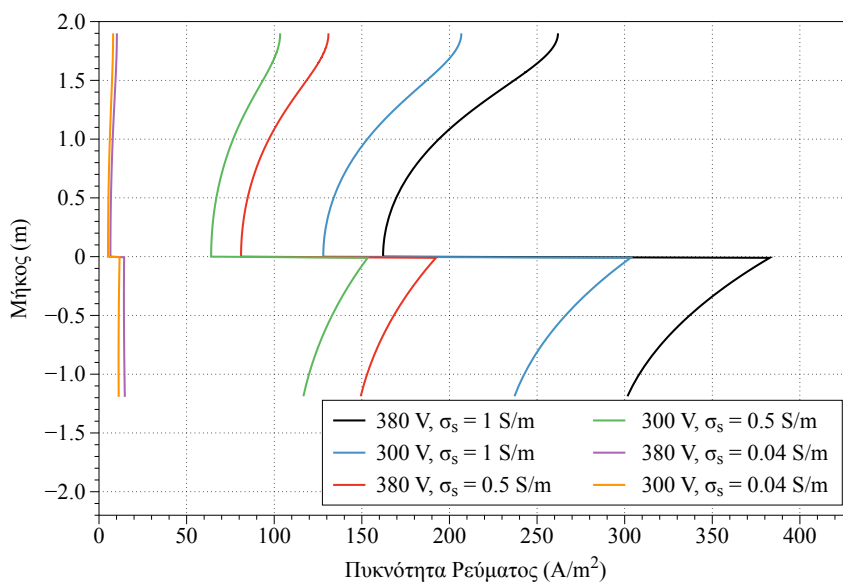
μής της θερμότητας Joule, οι οποίες οδηγούν σε διαταραχή της τήξης. Επίσης, αποδεικνύεται ότι οι μέγιστες τιμές θερμότητας Joule παρουσιάζονται στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια συνεπώς κυρίως στην περιοχή της σκωρίας. Παρόλα αυτά, στο Σχήμα 6.56 όπου παρουσιάζεται η κατακόρυφη κατανομή της πυκνότητας ρεύματος για ορθογωνικής διατομής ηλεκτρόδια, παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσό του ηλεκτρικού ρεύματος διακινείται μέσω του σιδηρονικελίου. Όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, τόσο μεγαλύτερο ποσό ρεύματος διατρέχει μέσω της περιοχής του σιδηρονικελίου.



**Σχήμα 6.54:** Κατανομή της θερμότητας Joule κατά μήκος του οριζόντιου άξονα σε συνάρτηση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας και το σχήμα των ηλεκτροδίων



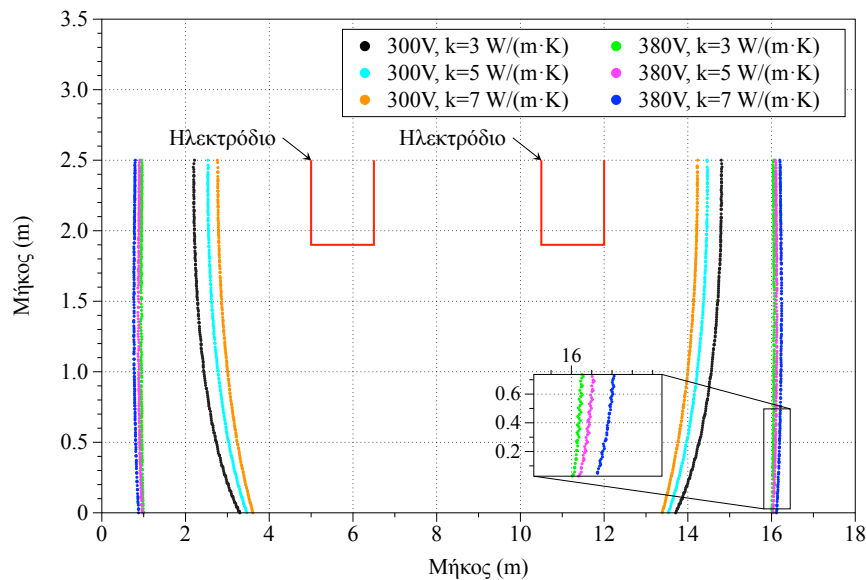
**Σχήμα 6.55:** Κατακόρυφη κατανομή της θερμότητας Joule σε συνάρτηση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας και το σχήμα των ηλεκτροδίων



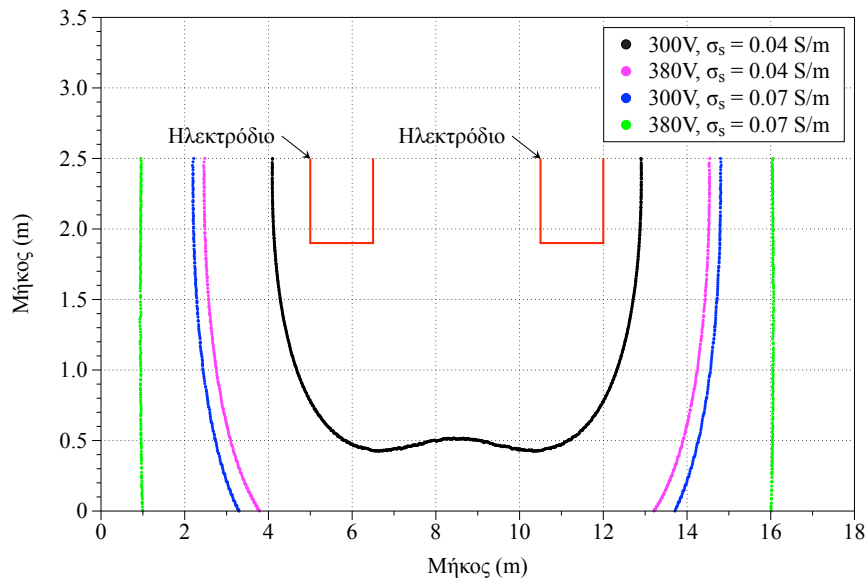
**Σχήμα 6.56:** Κατακόρυφη κατανομή της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτρικού δυναμικού και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας

Στα σχήματα 6.57 έως 6.62 παρουσιάζονται για κάθε περίπτωση οι ισογραμμές ρευστού υλικού οι οποίες αντιπροσωπεύουν το όριο μεταξύ τηγμένου και στερεοποιημένου υλικού. Ο οριζόντιος και ο κατακόρυφος άξονας μήκους αναφέρονται στο πλάτος και ύψος αντίστοιχα της εκάστοτε περιοχής της ηλεκτρικής καμίνου (σκωρίας ή σιδηρονικελίου). Εξετάζεται η επίδραση του σχήματος των ηλεκτροδίων, του ηλεκτρικού δυναμικού, της θερμικής και ηλε-

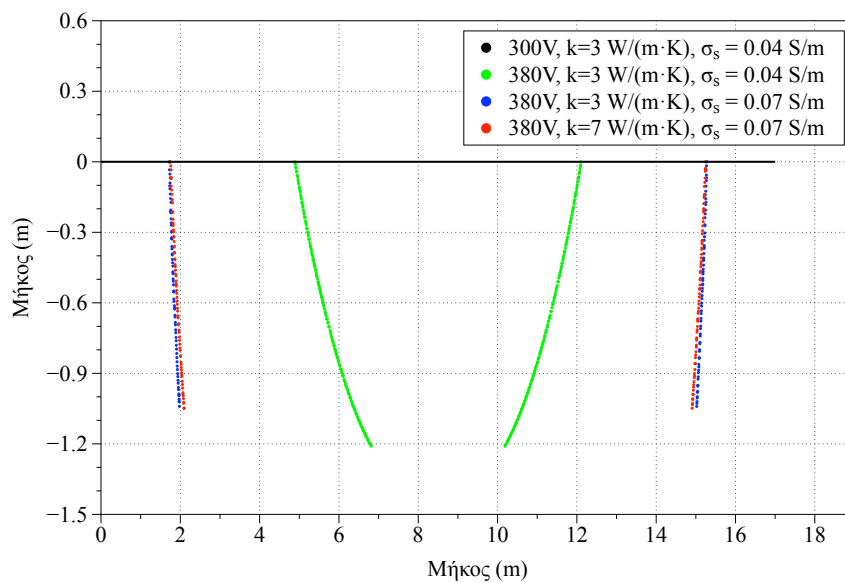
κτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας, στο πλάτος τήξης της σκωρίας καθώς και του σιδηρονικελίου. Αρχικά, στο Σχήμα 6.57 παρατηρούμε ότι για χαμηλής έντασης τιμή ηλεκτρικού δυναμικού, η τήξη ευνοείται με την μείωση της θερμικής αγωγιμότητας της σκωρίας. Στο Σχήμα 6.58 παρατηρούμε ότι η τήξη ευνοείται με την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας. Η αλλαγή των θερμοφυσικών ιδιοτήτων της σκωρίας έχει άμεση επίδραση και στην τήξη της μάζας του σιδηρονικελίου. Στο Σχήμα 6.59, παρατηρούμε ότι η αύξηση της τιμής του ηλεκτρικού δυναμικού και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας καθώς και η μείωση της θερμικής αγωγιμότητας της σκωρίας ευνοούν το φαινόμενο της τήξης. Στα Σχήματα 6.60 και 6.61 παρατηρούμε ότι με την αύξηση του βάθους εμφάπτισης των ηλεκτροδίων ευνοείται η τήξη της σκωρίας καθώς και του σιδηρονικελίου. Τέλος, στο Σχήμα 6.62 παρατηρούμε την συσχέτιση του πλάτους τήξης της σκωρίας σε σύγκριση με το σχήμα των ηλεκτροδίων. Είναι εμφανές, ότι με την χρήση ηλεκτροδίων ορθογωνικής διατομής, αυξάνεται ελαφρώς το πλάτος της ρευστής σκωρίας, λόγω της υψηλότερης θερμότητας Joule η οποία αναπτύσσεται στις γωνίες των ηλεκτροδίων. Παρόλα αυτά, ενώ η θερμότητα Joule είναι δύο τάξεις μεγαλύτερη στα ορθογωνικής διατομής ηλεκτρόδια, η μεταβολή του πλάτους τήξης δεν είναι τόσο σημαντική.



**Σχήμα 6.57:** Μεταβολή του πλάτους τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το ηλεκτρικό δυναμικό και την θερμική αγωγιμότητα της σκωρίας

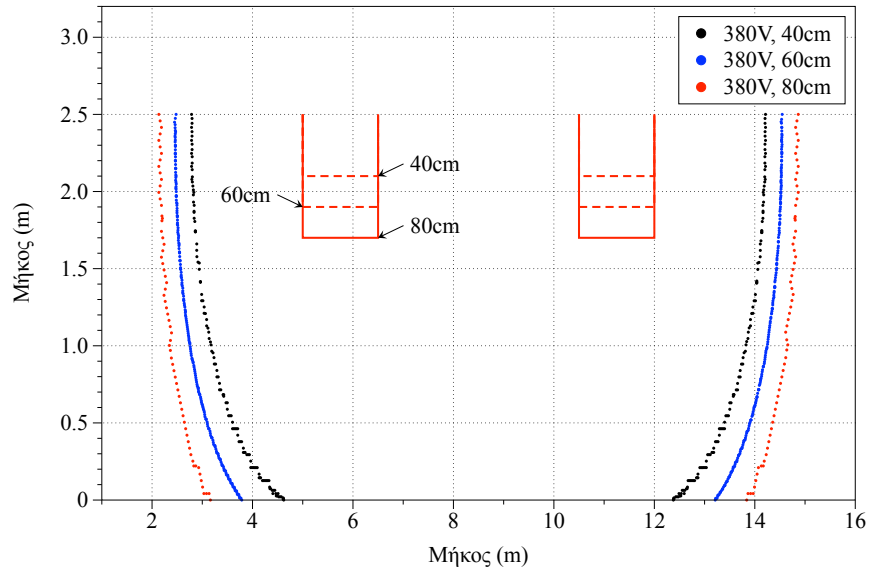


**Σχήμα 6.58:** Μεταβολή του πλάτους τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το ηλεκτρικό δυναμικό και την ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας

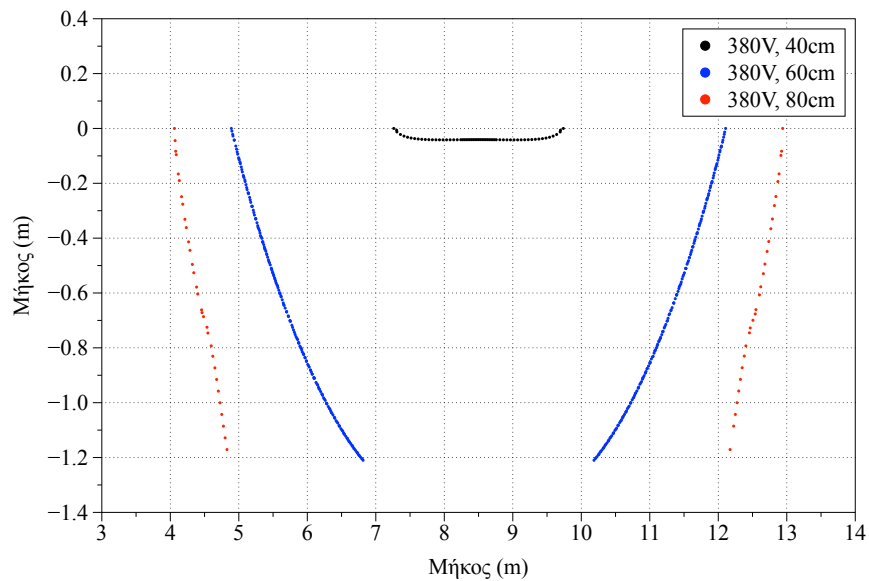


**Σχήμα 6.59:** Μεταβολή του πλάτους τήξης του σιδηρονικελίου σε συνάρτηση με το ηλεκτρικό δυναμικό, την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα της σκωρίας

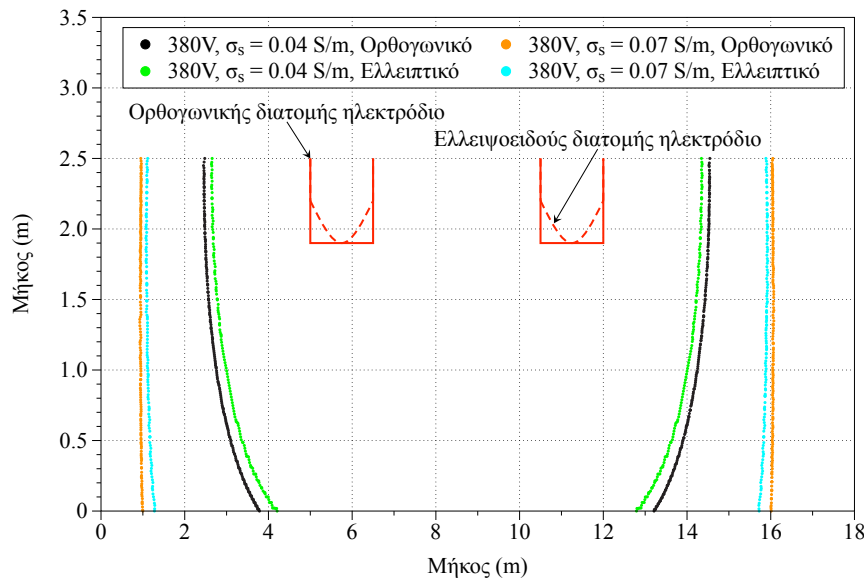
6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των Η/Κ



Σχήμα 6.60: Μεταβολή του πλάτους τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων



Σχήμα 6.61: Μεταβολή του πλάτους τήξης του σιδηρονικελίου σε συνάρτηση με το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων



**Σχήμα 6.62:** Μεταβολή του πλάτους τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το σχήμα των ηλεκτροδίων και την ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας

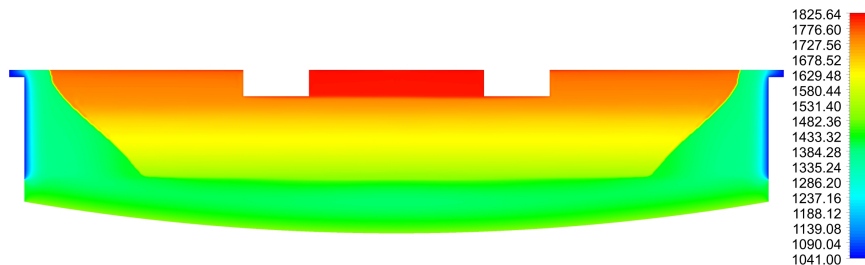
#### 6.5.1.5 Χρονικά μεταβαλλόμενη ανάλυση

Προκειμένου από την χρονικά μεταβαλλόμενη ανάλυση να προκύψουν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση των ιδιοτήτων της σκωρίας, του σχήματος των ηλεκτροδίων καθώς και του βάθους εμβάπτισης αυτών στην κατανομή των θερμοκρασιών και της τήξης του λουτρού, συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα από όλες τις περιπτώσεις την χρονική στιγμή των 20000 s. Ο λόγος για τον οποίο δεν επιτράπηκε στο προς μελέτη σύστημα να φτάσει σε μόνιμες συνθήκες ήταν γιατί υπό μόνιμες συνθήκες υπολογίστηκε ότι οι θερμοκρασίες υπερβαίνουν τους 5000 K το οποίο οδηγεί σε πλήρη τήξη της περιοχής της σκωρίας καθώς και του σιδηρονικελίου. Η τόσο μεγάλη αύξηση των θερμοκρασιών είναι λογική γιατί από την μοντελοποίηση απουσιάζει η εκροή της σκωρίας μέσω της οποίας κατά την λειτουργία της ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου αποβάλλεται σημαντικό ποσό θερμότητας από το σύστημα. Στα Σχήματα 6.63 και 6.65 - 6.67 παρουσιάζεται η κατανομή των θερμοκρασιών, της τήξης, της πυκνότητας και των ταχυτήτων, αντίστοιχα, για την χρονική στιγμή  $t = 19470$  s, της προσομοίωσης με τιμή θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας  $5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  και  $6 \text{ S}/\text{m}$  αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι η μέγιστη θερμοκρασία προσεγγίζει τους  $1825.64 \text{ K}$  στην περιοχή ενδιάμεσα των ηλεκτροδίων, η οποία είναι σε πλήρη συμφωνία με βιομηχανικές μετρήσεις, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο μεταλλουργικό εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ. Στα Σχήματα 6.64 και 6.65 με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται η περιοχή της ρευστής σκω-

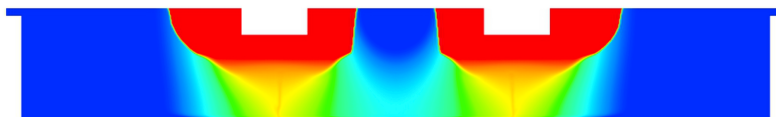


ρίας, ενώ με μπλέ χρώμα παρουσιάζεται η περιοχή της στερεής σκωρίας. Μεταξύ αυτών των δύο περιοχών όπως φαίνεται εντονότερα στο Σχήμα 6.64, το οποίο αναφέρεται στην χρονική στιγμή  $t = 12357$  s, υπάρχει η ημίρρευστη περιοχή (mushy zone), η οποία διακρίνεται από τους ενδιάμεσους χρωματισμούς.

Στο Σχήμα 6.66, παρουσιάζεται η κατανομή της πυκνότητας ( $\text{kg/m}^3$ ) στην περιοχή της σκωρίας. Λόγω των διαφορετικών θερμοκρασιών της σκωρίας, παρατηρείται μεταβολή της πυκνότητας από  $2875 \text{ kg/m}^3$  (στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια) έως  $3175 \text{ kg/m}^3$  (στα τοιχώματα της καμίνου). Η διακύμανση αυτή, οδηγεί στην ανάπτυξη φαινομένων πλευστότητας, μέσω των οποίων πραγματοποιείται η ανάδευση του λουτρού της σκωρίας, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.67. Την συγκεκριμένη χρονική στιγμή, η μέγιστη ταχύτητα παρατηρείται στην διεπιφάνεια της ρευστής με την στερεή σκωρία με μέτρο  $0.0842 \text{ m/s}$ . Στην περιοχή μεταξύ των ηλεκτροδίων παρατηρούνται δύο ανακυκλοφορίες, μία αριστερόστροφη και μία δεξιόστροφη. Η μορφή αυτών οφείλεται στο φαινόμενο της πλευστότητας λόγω των θερμοκρασιακών μεταβολών, οι οποίες οδηγούν στην μεταβολή της τιμής της πυκνότητας της σκωρίας. Αντίστοιχο φαινόμενο παρατηρείται και στις περιοχές μεταξύ των ηλεκτροδίων και των τοιχωμάτων του φούρνου [73].



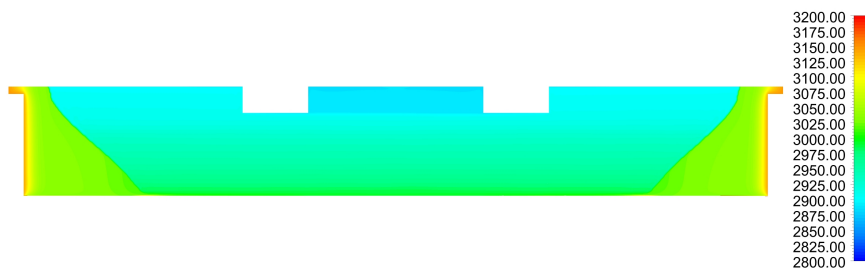
Σχήμα 6.63: Κατανομή θερμοκρασιών (K)



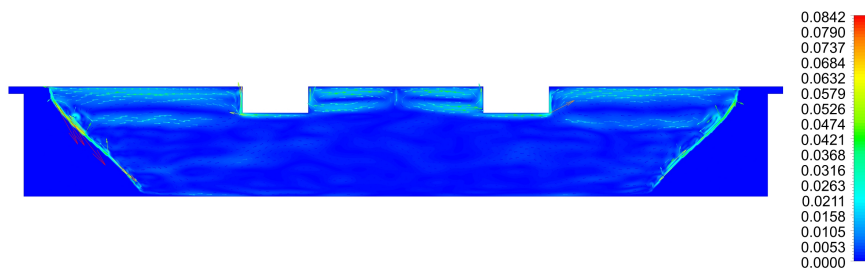
Σχήμα 6.64: Κατανομή τήξης στην περιοχή της σκωρίας



Σχήμα 6.65: Κατανομή τήξης στην περιοχή της σκωρίας

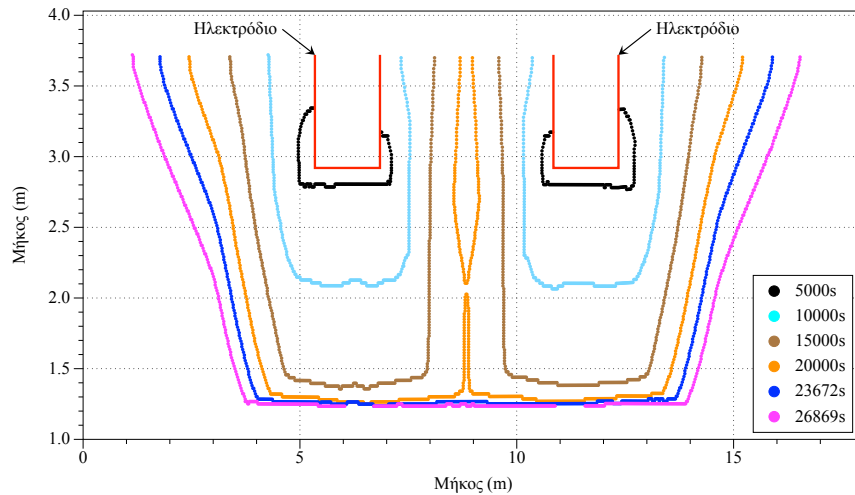


Σχήμα 6.66: Κατανομή πυκνότητας στην περιοχή της σκωρίας ( $\text{kg/m}^3$ )



Σχήμα 6.67: Κατανομή ταχυτήτων στην περιοχή της σκωρίας ( $\text{m/s}$ )

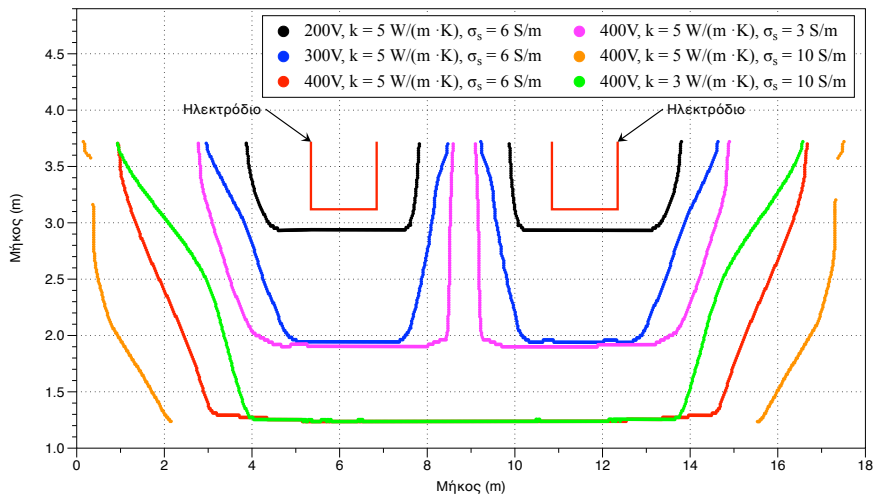
Στο Σχήμα 6.68, παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη της τήξης για την περίπτωση όπου η εμβαπτιση των ηλεκτροδίων είναι 80 cm και η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας είναι  $7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$   $6 \text{ S/m}$  αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι αρχικά το φαινόμενο της τήξης εξελίσσεται εντονότερα προς τον κατακόρυφο άξονα. Στην συνέχεια το φαινόμενο της τήξης εξαπλώνεται προς τα τοιχώματα της καμίνου και την διεπιφάνεια σκωρίας και σιδηρονικελίου.



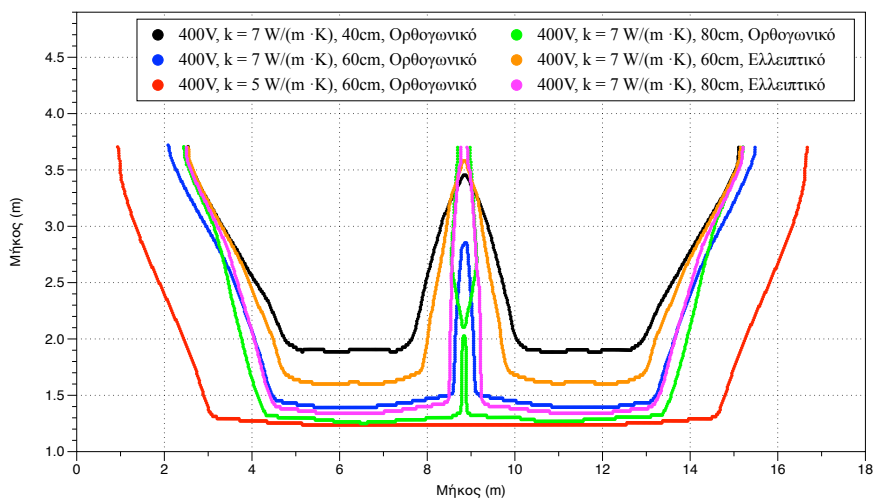
**Σχήμα 6.68:** Κατανομή της τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με τον χρόνο

Στο Σχήμα 6.69 παρουσιάζεται η μεταβολή του πλάτους τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το ηλεκτρικό δυναμικό και την θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας. Παρατηρούμε ότι το φαινόμενο της τήξης ευνοείται από την αύξηση της τιμής του ηλεκτρικού δυναμικού και την αύξηση της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας. Επίσης, για υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας (10 S/m), το φαινόμενο της τήξης ευνοείται από την αύξηση της τιμής της θερμικής αγωγιμότητας της σκωρίας. Αντιθέτως, στο Σχήμα 6.70, όπου παρουσιάζονται οι προσομοιώσεις για σταθερή τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας ίση με 6 S/m, παρατηρούμε ότι για μικρότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας (6 S/m αντί για 10 S/m), το φαινόμενο της τήξης ευνοείται από την μείωση της τιμής της θερμικής αγωγιμότητας της σκωρίας. Επίσης, παρατηρούμε ότι η αύξηση του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων ευνοεί το φαινόμενο της τήξης. Η χρήση ορθογωνικής διατομής ηλεκτροδίων σε σύγκριση με τα ηλεκτρόδια ελλειψοειδούς διατομής, οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού της ρευστής σκωρίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αυξημένη τιμή θερμότητας Joule η οποία αναπτύσσεται στις γωνίες των ηλεκτροδίων, όπως παρουσιάστηκε και από τις προσομοιώσεις υπό μόνιμες συνθήκες μέσω του λειτουργικού COMSOL Multiphysics v4.4.

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των H/K



**Σχήμα 6.69:** Μεταβολή της κατανομής της τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το ηλεκτρικό δυναμικό και την θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας



**Σχήμα 6.70:** Μεταβολή του πλάτους τήξης της σκωρίας σε συνάρτηση με το σχήμα και το βάθος εμφάνισης των ηλεκτροδίων

Στους Πίνακες 6.27 και 6.28 παρουσιάζονται οι μέγιστες και οι μέσες ταχύτητες οι οποίες αναπτύσσονται στην περιοχή της σκωρίας. Το μέγιστο εύρος των ταχυτήτων, το οποίο παρατηρείται στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια και στην διεπαφή της ρευστής με την στερεή σκωρία, κυμαίνεται μεταξύ 0.02828 – 0.132044 m/s [14, 19, 24, 26, 74, 117, 146, 175, 177], με μέσες ταχύτητες στο εύρος μεταξύ 0.0001842 – 0.004877 m/s [14, 34, 74, 124, 146, 175]. Παρατηρούμε ότι η αύξηση της τιμής του ηλεκτρικού δυναμικού καθώς και της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας οδηγεί σε αύξηση της μέσης και μέγιστης ταχύτητας. Επίσης, για μικρότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας (6 S/m) η ταχύτητα της

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των H/K

σκωρίας αυξάνεται μέσω της μείωσης της θερμικής αγωγιμότητάς της, ενώ για υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας (10 S/m) η συσχέτιση αυτή αντιστρέφεται. Τέλος, από τις τιμές του Πίνακα 6.28 παρατηρούμε ότι η χρήση ορθογωνικής διατομής ηλεκτροδίων οδηγεί σε υψηλότερες ταχύτητες στην περιοχή της σκωρίας.

**Πίνακας 6.27:** Παρουσίαση μέσης και μέγιστης ταχύτητας των προσομοιώσεων του Σχήματος 6.69

Ηλεκτρικό Δυναμικό (V)	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/m)	Θερμική Αγωγιμότητα (W/(m·K))	Βάθος Εμβάπτισης (m)	Μέγιστη Ταχύτητα (m/s)	Μέση Ταχύτητα (m/s)
200	6	5	60	0.028280	0.0001842
300	6	5	60	0.080630	0.0010910
400	6	5	60	0.101007	0.0028190
400	3	5	60	0.059011	0.0009019
400	10	5	60	0.094644	0.0048036
400	10	3	60	0.097567	0.0031210

**Πίνακας 6.28:** Παρουσίαση μέσης και μέγιστης ταχύτητας των προσομοιώσεων του Σχήματος 6.70

Ηλεκτρικό Δυναμικό (V)	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/m)	Θερμική Αγωγιμότητα (W/(m·K))	Τύπος Ηλεκτροδίου	Βάθος Εμβάπτισης (m)	Μέγιστη Ταχύτητα (m/s)	Μέση Ταχύτητα (m/s)
400	6	7	Ορθογωνικό	40	0.065259	0.0011744
400	6	7	Ορθογωνικό	60	0.096284	0.0018950
400	6	7	Ορθογωνικό	80	0.132044	0.0048770
400	6	7	Ελλειψοειδές	60	0.066564	0.0010670
400	6	7	Ελλειψοειδές	80	0.073790	0.0015572

Στον Πίνακα 6.29 παρουσιάζονται οι μέγιστες και οι μέσες τιμές των θερμοκρασιών και της θερμότητας Joule στο στρώμα της σκωρίας και του σιδηρονικελίου. Αρχικά, παρατηρούμε ότι η χρήση ελλειψοειδούς διατομής ηλεκτροδίων σε σύγκριση με τα ηλεκτρόδια ορθογωνικής διατομής, οδηγεί σε μικρότερες τιμές θερμότητας Joule. Η χρήση υψηλής τιμής ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας οδηγεί σε υψηλότερες θερμότητες Joule Η μέγιστη θερμότητα

Joule υπολογίστηκε σε  $7.43 \cdot 10^6 \text{ W/m}^3$  [15, 28, 150, 175], η οποία έδωσε και την μέγιστη θερμοκρασία ίση με 2173.3 K.

Η αύξηση του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων, παρ' όλο που οδηγεί στη μείωση της θερμότητας Joule στην περιοχή της σκωρίας, οδηγεί σε αύξηση της μέσης θερμότητας Joule στην περιοχή της σκωρίας. Επίσης, όπως είναι αναμενόμενο, αυξάνεται η μέγιστη θερμότητα Joule στην περιοχή του σιδηρονικελίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι περισσότερο ρεύμα κινείται μέσω του στρώματος του σιδήρου, με άμεσο αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος συνεπώς και την αύξηση της θερμότητας Joule η οποία οδηγεί σε υπερθέρμανση του στρώματος του σιδηρονικελίου [12, 15, 73, 75, 98, 138].

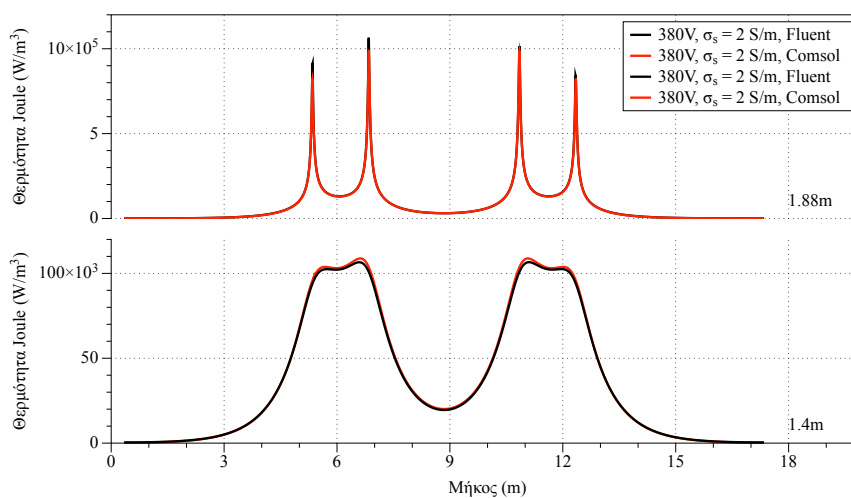
Η χρήση μικρότερης τιμής θερμικής αγωγιμότητας της σκωρίας, οδηγεί σε αύξηση της μέγιστης θερμοκρασίας στο λουτρό της σκωρίας και συνεπώς και του σιδηρονικελίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την ελάττωση της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του σιδηρονικελίου (εξαρτάται από την θερμοκρασία), με αποτέλεσμα την ελάττωση της θερμότητας Joule στο στρώμα του σιδηρονικελίου.

**Πίνακας 6.29:** Παρουσίαση της μέσης και μέγιστης θερμοκρασίας και θερμότητας Joule στις περιοχές της σκωρίας και του σιδηρονικελίου

Παράμετροι					Αποτελέσματα					
Ηλεκτρικό Δυναμικό (V)	Ηλεκτρ. Αγωγιμ. σκωρίας (S/m)	Θερμική Αγωγιμ. σκωρίας (W/(m·K))	Τύπος Ηλεκτρ. Εμβάπτισης Ηλεκτρ. (m)	Βάθος Εμβάπτισης Ηλεκτρ. (m)	Μέγιστη Θερμοκρ. σκωρίας (K)	Μέση Θερμοκρ. σκωρίας (K)	Μέγιστη Θερμότητα Joule σκωρίας (W/m <sup>3</sup> )	Μέση Θερμότητα Joule σκωρίας (W/m <sup>3</sup> )	Μέγιστη Θερμότητα Joule μετάλλου (W/m <sup>3</sup> )	Μέση Θερμότητα Joule μετάλλου (W/m <sup>3</sup> )
400	3	5	Ορθογ.	60	1608.4	1452.4	2217769.7	50901.6	84467.0	21.07
400	10	5	Ορθογ.	60	2120.4	1808.1	7385625.3	169673.3	38771.9	19.30
200	6	5	Ορθογ.	60	1502.4	1410.2	1120303.3	25489.8	20528.5	3.24
300	6	5	Ορθογ.	60	1670.4	1520.3	2518792.1	57357.8	48078.7	7.23
400	6	5	Ορθογ.	60	1825.6	1605.9	4435311.4	101815.0	61125.6	13.47
400	10	3	Ορθογ.	60	2173.3	1686.0	7430762.1	169676.2	90967.3	50.54
400	6	7	Ορθογ.	40	1796.1	1375.5	4573024.0	89342.0	76694.2	10.22
400	6	7	Ορθογ.	60	1774.8	1409.7	4475257.3	101925.3	87206.5	12.78
400	6	7	Ορθογ.	80	1756.1	1453.3	4464280.0	115916.2	120432.3	16.26
400	6	7	Ελλειψ.	60	1797.3	1393.5	1444542.4	95597.3	73278.5	34.39
400	6	7	Ελλειψ.	80	1795.0	1433.0	1408522.0	108888.7	89097.2	42.84

### 6.5.1.6 Σύγκριση αποτελεσμάτων Fluent και Comsol

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο της Μεθοδολογίας, λόγω της έλλειψης μοντέλων επικύρωσης του ηλεκτρομαγνητικού μοντέλου του λογισμικού ANSYS Fluent v15.0, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου αυτού μεταξύ των δύο κωδίκων υπολογιστικής ρευστοδυναμικής. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 6.71 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κατανομής της θερμότητας Joule κατά μήκος του οριζόντιου άξονα για σταθερές τιμές  $y_1 = 1.4 \text{ m}$  και  $y_2 = 1.88 \text{ m}$  αντίστοιχα. Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στην επίλυση του ηλεκτρομαγνητικού μοντέλου από τους δύο υπολογιστικές κώδικες.



Σχήμα 6.71: Σύγκριση κατανομών θερμότητας Joule μεταξύ Fluent και Comsol

### 6.5.2 Τελικές προσομοιώσεις δύο και τριών διαστάσεων

Στον Πίνακα 6.30 παρουσιάζονται τα κύρια δεδομένα των τελικών προσομοιώσεων δύο και τριών διαστάσεων στις οποίες οι ιδιότητες υλικών οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από εργαστηριακές δοκιμές, από προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής και από την χρήση εμπειρικών μοντέλων. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας της σκωρίας υπολογίστηκε μέσω εμπειρικών μοντέλων ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας ( $\sigma$ ) προσδιορίστηκε πειραματικά και μέσω προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής. Οι σταθερές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας (10 – 60 S/m) είναι στο εύρος των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας οι οποίες υπολογίζονται για το θερμοκρασιακό εύρος 1273 – 1773 K. Οι πρώτες 12 προσομοιώσεις αναφέρονται σε ανάλυση δύο διαστάσεων όπου χρησιμοποιήθηκε σταθερή τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας



και εξετάστηκε η επίδραση της θερμικής της αγωγιμότητας καθώς και το βάθος εμφάνισης των ηλεκτροδίων στις ταχύτητες που δημιουργούνται. Οι προσομοιώσεις με αύξοντα αριθμό (A/A) 13 και 14 αναφέρονται σε διδιάστατες αναλύσεις, χρησιμοποιώντας μεταβλητή τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία καθώς και εναλλασσόμενη τιμή ηλεκτρικού δυναμικού συχνότητας 5 Hz. Τέλος, προσομοίωση τριών διαστάσεων (A/A 15) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας εναλλασσόμενη τιμή ηλεκτρικού δυναμικού συχνότητας 5 Hz. Οι υπολογιστικοί κώδικες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για την ρευστοδυναμική προσομοίωση της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου είναι το ANSYS Fluent και το COMSOL Multiphysics.

**Πίνακας 6.30:** Παρουσίαση των κύριων δεδομένων των προσομοιώσεων.

A/A	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/m)	Θερμική Αγωγιμότητα (W/(m·K))	Βάθος Εμβάπτισης (m)	A/A	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/m)	Θερμική Αγωγιμότητα (W/(m·K))	Βάθος Εμβάπτισης (m)
1	10	0.1	40	9	60	0.1	40
2	10	1	40	10	60	1	40
3	10	0.1	60	11	60	0.1	60
4	10	1	60	12	60	1	60
5	30	0.1	40	13	$\sigma(T)^*$	0.1	40
6	30	1	40	14	$\sigma(T)^*$	1	60
7	30	0.1	60	15	$\sigma(T)^*$	1	60
8	30	1	60				

$$* \sigma(T) = 5.34 \text{ S/m } (T < T_{melt})$$

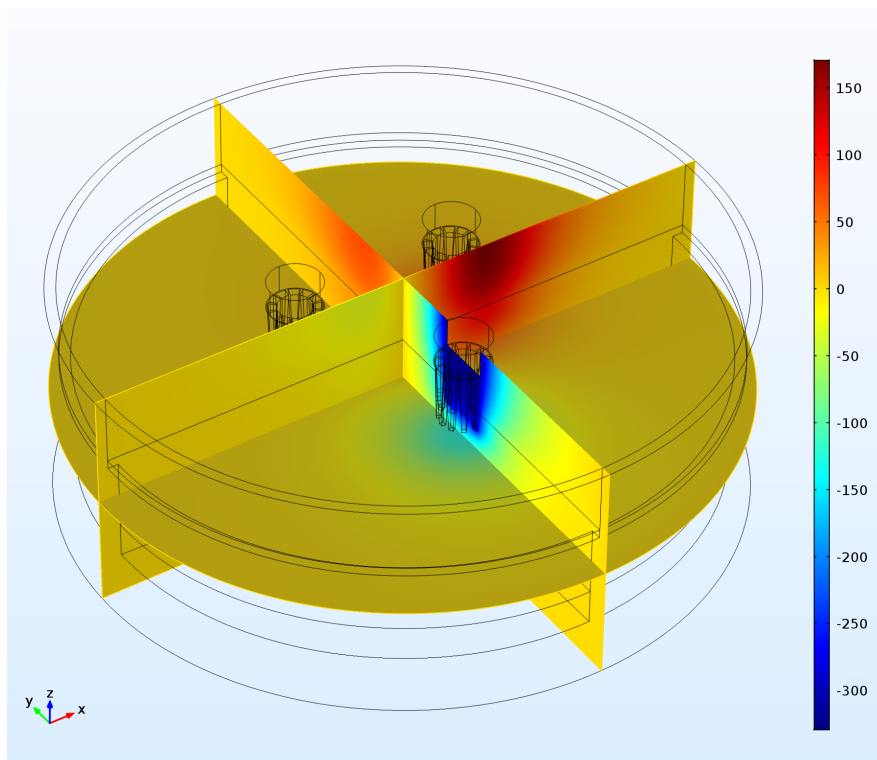
$$\sigma(T) = 427.32 - 0.866T + 0.000414T^2 - 7.57 \cdot 10^{-8}T^3 \text{ (} T > T_{melt} \text{)}$$

### 6.5.2.1 Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος

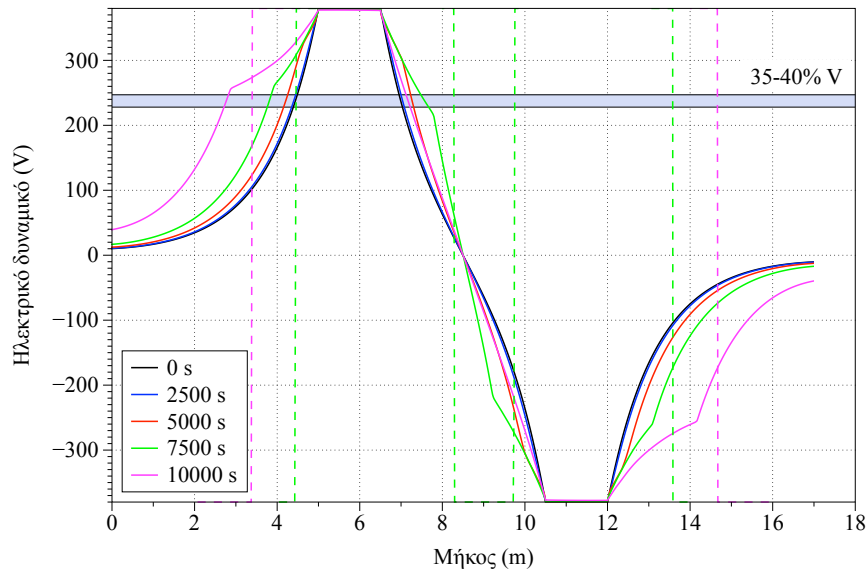
Στο Σχήμα 6.72 παρουσιάζεται η κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού εντός της καμίνου από την επίλυση του μοντέλου τριών διαστάσεων. Την συγκεκριμένη χρονική στιγμή (0.02 s) τα τρία ηλεκτρόδια έχουν τιμές ηλεκτρικού δυναμικού ίσες με  $-330 \text{ V}$ ,  $330 \text{ V}$  και  $0 \text{ V}$  αντίστοιχα. Από την κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού είναι εμφανές ότι στο μεγαλύτερο μέρος της καμίνου η τιμή του ηλεκτρικού δυναμικού είναι ίση με μηδέν και μόνο οι κοντινές περιοχές στα ηλεκτρόδια επηρεάζονται από την εφαρμοζόμενη τάση. Η κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού είναι όμοια με αυτή που προκύπτει από τις προσομοιώσεις δύο διαστάσεων [79].

Στο Σχήμα 6.73 παρουσιάζεται η κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού για την περίπτωση 13 (Πί-

νακας 6.30) για τις χρονικές στιγμές των 0 s, 2500 s, 5000 s, 7500 s και 10000 s αντίστοιχα. Για την παρουσίαση των κατανομών, δημιουργήθηκε μια οριζόντια τομή κατά τη διάμετρο της καμίνου με συντεταγμένες  $x_1 = 0$  m έως  $x_2 = 17$  m για σταθερό  $y = 1.7$  m. Η εφαρμοζόμενη τάση των δύο ηλεκτροδίων δίνεται από την σχέση  $V = 380\sin(\omega t + \phi)$ . Λόγω της μεταβαλλόμενης ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία παρατηρούνται μεταβολές στην κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού σε συνάρτηση με τον χρόνο. Τις χρονικές στιγμές των 0 s και 2500 s, εμφανίζεται πτώση τάσης ίση με 35 – 40% σε απόσταση 50 cm από τα ηλεκτρόδια ενώ την χρονική στιγμή των 10000 s η ίδια πτώση τάσης εμφανίζεται σε απόσταση 2.3 m από την κάθετη ακμή του αριστερού ηλεκτροδίου. Τέλος, τις χρονικές στιγμές των 0 και 2500 s σε απόσταση 20 cm από της πλευρές των ηλεκτροδίων υπολογίστηκε πτώση τάσης ίση με 20 % σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές [14, 16, 145].



**Σχήμα 6.72:** Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού εντός της ηλεκτρικής καμίνου.



Σχήμα 6.73: Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού σε συνάρτηση με τον χρόνο.

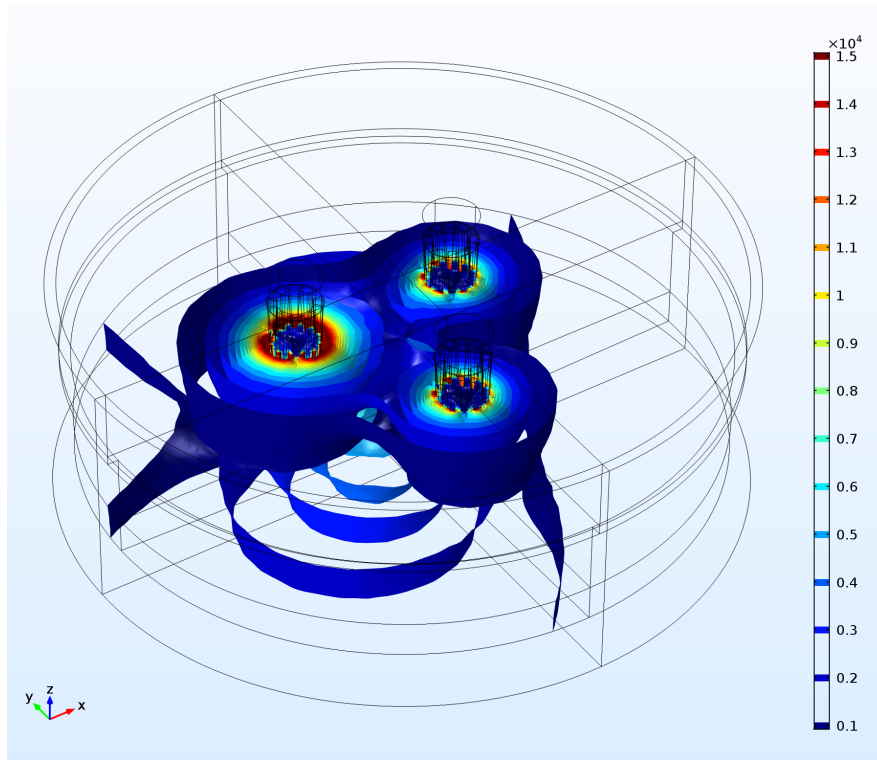
Η πυκνότητα ρεύματος είναι ένα φυσικό μέγεθος το οποίο σχετίζεται με την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου ( $J = \sigma \cdot E$ , όπου  $J$  η πυκνότητα ρεύματος  $A/m^2$ ,  $\sigma$  η ηλεκτρική αγωγιμότητα και  $E$  η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου). Στο Σχήμα 6.74 το οποίο αναφέρεται την χρονική στιγμή 0.015 s παρουσιάζονται οι ισο-επιφάνειες της πυκνότητας ρεύματος στο εύρος  $0.1 - 1.5 \cdot 10^4 A/m^2$ . Τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή, το αριστερό ηλεκτρόδιο έχει αρνητική τιμή ηλεκτρικού δυναμικού ίση με  $-380 V$  και τα άλλα δύο έχουν θετική τιμή ηλεκτρικού δυναμικού ίση με  $190 V$ . Είναι εμφανές ότι οι υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος εμφανίζονται στις περιοχές κοντά στα τρία ηλεκτρόδια εντός του στρώματος της σκωρίας. Παρόλ' αυτά ισοεπιφάνειες πυκνότητας ρεύματος εμφανίζονται και στο στρώμα του σιδηρονικελίου υποδηλώνοντας ροή ρεύματος εντός του στρώματος του.

Στο Σχήμα 6.75 παρουσιάζεται η κατανομή της πυκνότητας ρεύματος κατά μήκος της κάθετης τομής στον κύριο άξονα της καμίνου στην διεπιφάνεια αέρα σκωρίας κατά την διάρκεια μιας χρονικής περιόδου. Συνολικά έχουν αποτυπωθεί οι χρονικές στιγμές των 0 s, 0.005 s, 0.01 s και 0.015 s αντίστοιχα. Από τις δύο χρονικές στιγμές των 0.005 s (πάνω δεξιά) και 0.015 s (κάτω δεξιά) είναι εμφανές ότι το ηλεκτρικό ρεύμα κινείται από το ηλεκτρόδιο με την θετική τιμή ηλεκτρικού δυναμικού προς τα ηλεκτρόδια με την αρνητική τιμή του ηλεκτρικού δυναμικού. Στο Σχήμα 6.76 παρουσιάζονται οι τέσσερις διαδρομές του ρεύματος κατά την κάθετη τομή, μεταξύ της σκωρίας, μεταξύ του σιδηρονικελίου και μεταξύ και των δύο στρωμάτων όπως αναφέρθηκαν αναλυτικά στην Ενότητα 2.1.3. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τα

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των Η/Κ

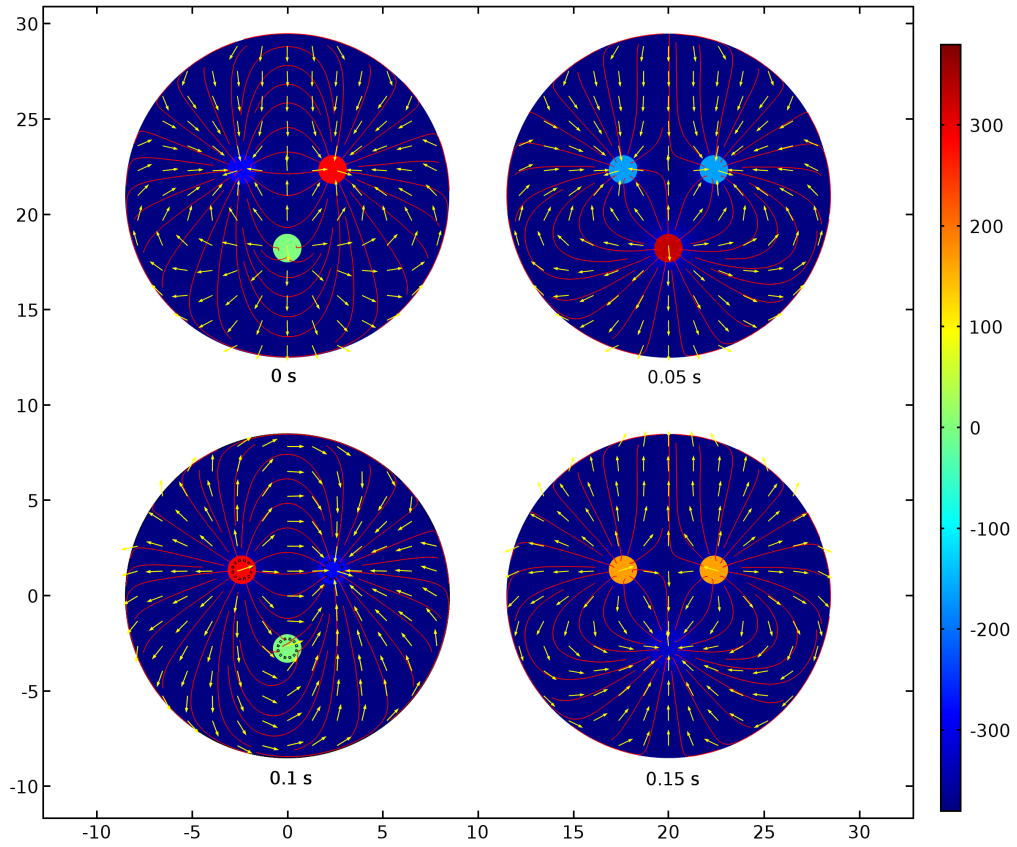
---

οποία προέκυψαν από την διδιάστατη επίλυση του προβλήματος για βάθος εμβάπτισης 60 cm, το 76.7 % του ρεύματος διέρχεται μέσω του στρώματος του σιδηρονικελίου και το 23.3 % μέσω του στρώματος της σκωρίας.

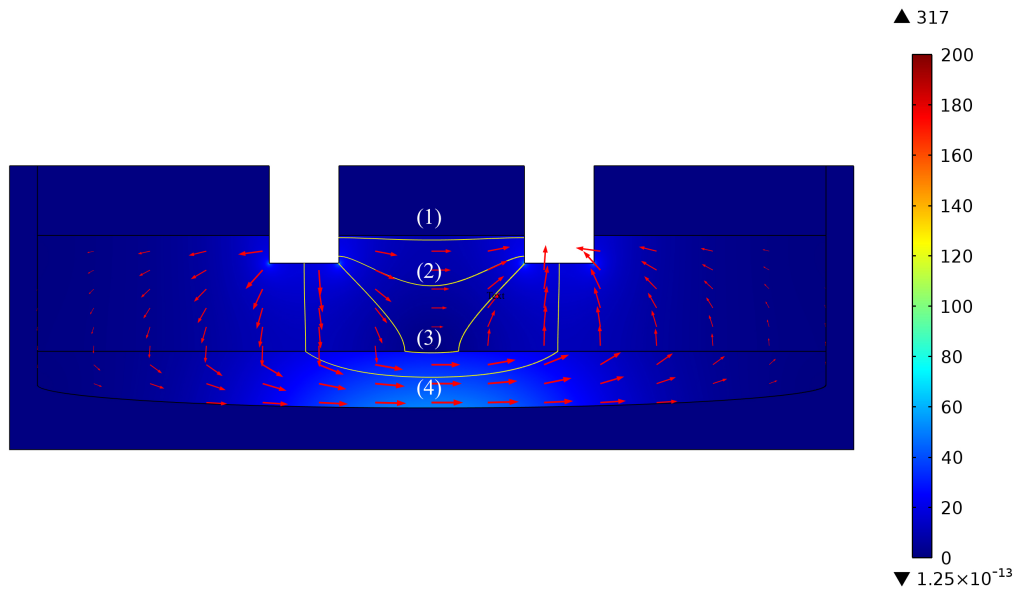


**Σχήμα 6.74:** Ισο-επιφάνειες πυκνότητας ρεύματος.

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των H/K



Σχήμα 6.75: Ροή πυκνότητας ρεύματος.



Σχήμα 6.76: Ροή πυκνότητας ρεύματος κατά την κάθετη τομή.

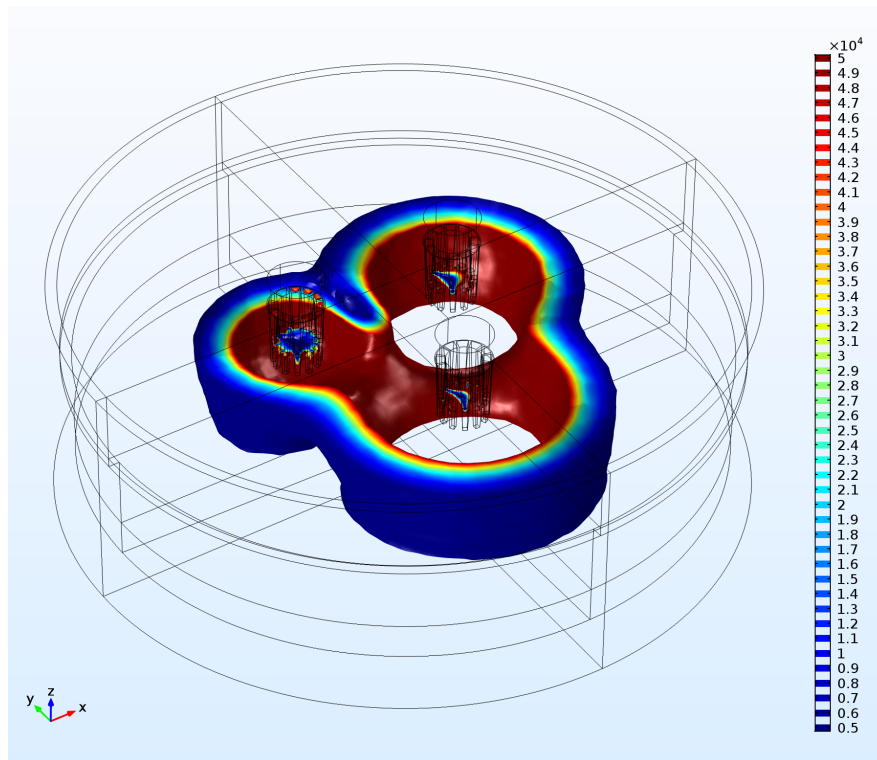
### 6.5.2.2 Κατανομή θερμότητας Joule

Η κατανομή της θερμότητας Joule έχει όμοια συμπεριφορά με την κατανομή της πυκνότητας ρεύματος καθώς οι δύο αυτές ποσότητες είναι αλληλένδετες. Η μελέτη της κατανομής της θερμότητας Joule είναι ιδιαίτερα σημαντική καθ' όσον είναι ο παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται το φαινόμενο της τήξης.

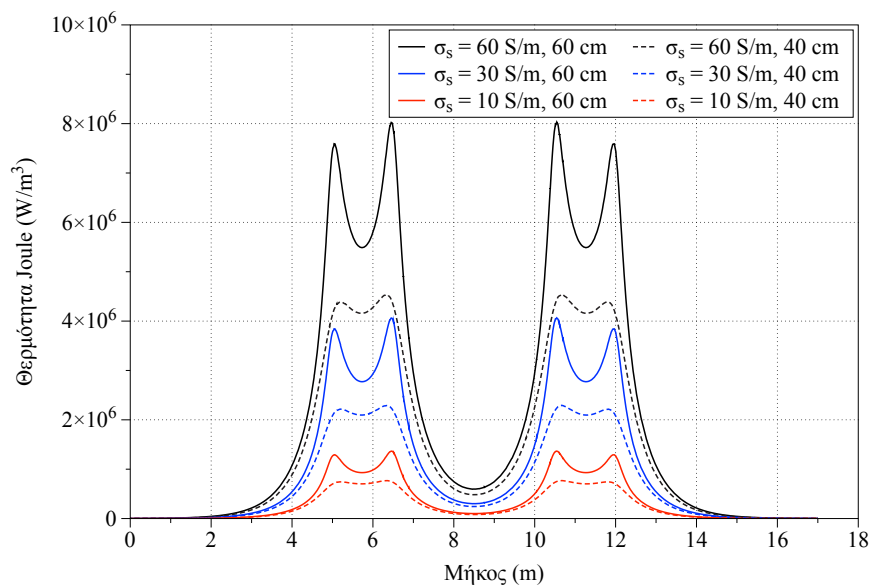
Όσο υψηλότερη θερμότητα Joule παράγεται τόσο αυξάνονται οι θερμοκρασίες εντός της καμίνου με αποτέλεσμα την ταχεία τήξη των υλικών τροφοδοσίας. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν σε μεγαλύτερες διακυμάνσεις πυκνότητας με αποτέλεσμα την πιο έντονη ανάδευση του λουτρού λόγω του φαινομένου της άνωσης. Στο Σχήμα 6.77 παρουσιάζονται ισο-επιφάνειες θερμότητας Joule κατά την χρονική στιγμή των 0.007 s. Είναι εμφανές ότι οι υψηλότερες τιμές παρουσιάζονται στην περιοχή του σιδηρονικελίου και κοντά στα ηλεκτρόδια.

Στο Σχήμα 6.78 παρουσιάζεται η κατανομή θερμότητας Joule σε συνάρτηση με το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων (40 cm και 60 cm) και την ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας (10 S/m, 30 S/m και 60 S/m). Για την σύγκριση των αποτελεσμάτων δημιουργήθηκε μια τομή στην δισδιάστατη γεωμετρία της καμίνου με συντεταγμένες  $x_1 = 0$  m έως  $x_2 = 18$  m και σταθερή τιμή  $y = 1.2$  m. Είναι εμφανές ότι η αύξηση της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας οδηγεί σε υψηλότερες τιμές θερμότητας Joule. Η αύξηση του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων οδηγεί σε υψηλότερες τιμές θερμότητας Joule σε χαμηλότερα στρώματα της σκωρίας [194].

6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των H/K



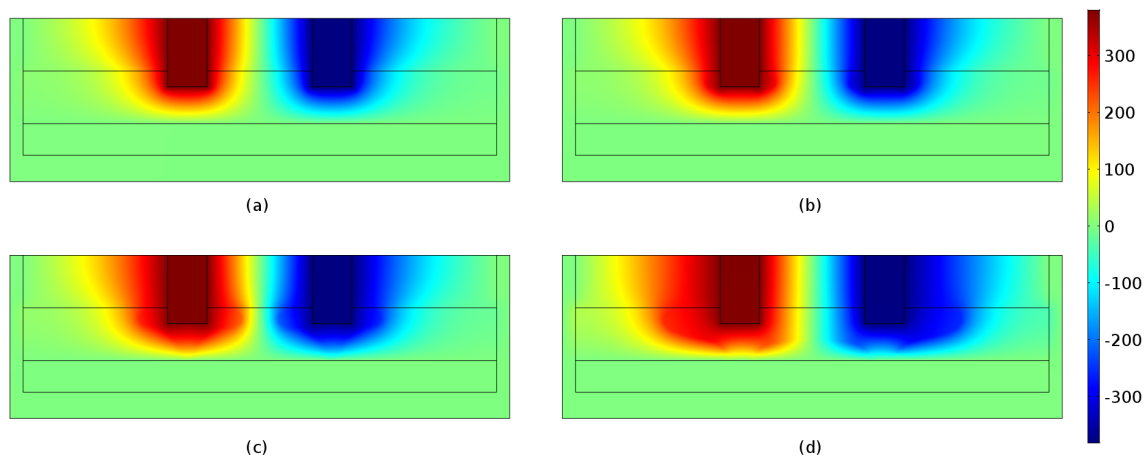
Σχήμα 6.77: Ισο-επιφάνειες θερμότητας Joule.



Σχήμα 6.78: Κατανομή θερμότητας Joule σε συνάρτηση με το βάθος εμφάνισης και την ηλεκτρική αγωγιμότητα σκωρίας.

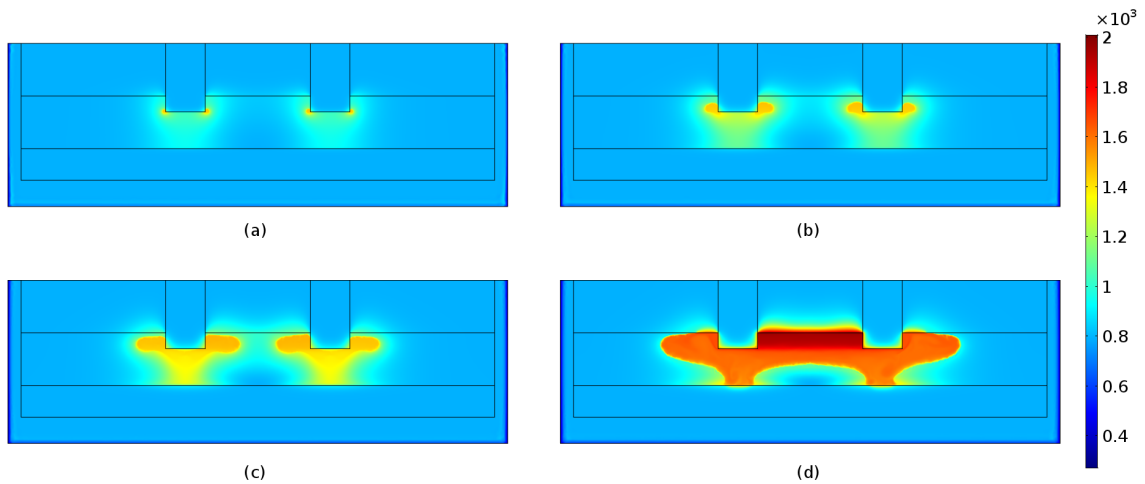
### 6.5.2.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Όπως προαναφέρθηκε, πραγματοποιήθηκαν χρονικά μεταβαλλόμενες (time dependent) προσομοιώσεις προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση της θερμικής αγωγιμότητας της σκωρίας καθώς και του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων στην κατανομή ταχυτήτων, θερμοκρασιών και της τήξης του λουτρού. Στα Σχήματα 6.79 και 6.80 παρουσιάζονται οι κατανομές του ηλεκτρικού δυναμικού και της θερμοκρασίας για τις χρονικές στιγμές 2500, 5000, 7500 και 10000 s αντίστοιχα. Λόγω της μεταβαλλόμενης ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία παρατηρούνται μεταβολές στην κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού σε συνάρτηση με το χρόνο. Οι κατανομές θερμοκρασιών (Σχήμα 6.80) συνδέονται άμεσα με την κατανομή των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας (Σχήμα 6.81). Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την αύξηση της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας και αντιστρόφως. Την χρονική στιγμή των 10000 s η θερμοκρασία η οποία εμφανίζεται στην ευρύτερη περιοχή των εμβαπτισμένων ηλεκτροδίων είναι  $\approx 2000$  K, σε συμφωνία με τις βιομηχανικές μετρήσεις. Είναι εμφανές ότι η τηγμένη σκωρία τις πρώτες χρονικές στιγμές εμφανίζεται στις περιοχές ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και μεταξύ των ηλεκτροδίων και του στρώματος του σιδηρονικελίου. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει τις πιο προτιμητέες διαδρομές από τις οποίες διέρχεται το ηλεκτρικό ρεύμα (βλ. Σχήμα 6.76).

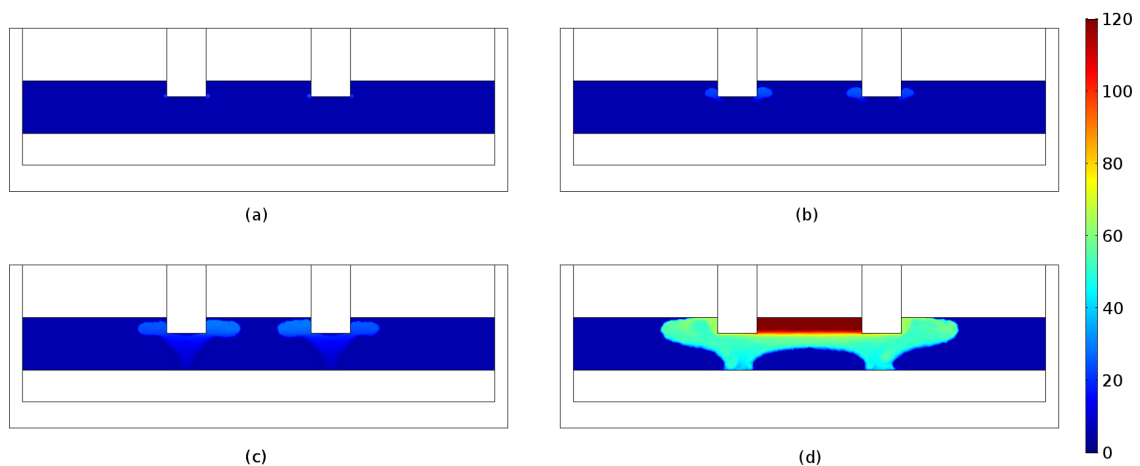


**Σχήμα 6.79:** Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού (V) στην Η/Κ για τις χρονικές στιγμές (α) 2500 s, (β) 5000 s, (γ) 7500 s και (δ) 10000 s αντίστοιχα.



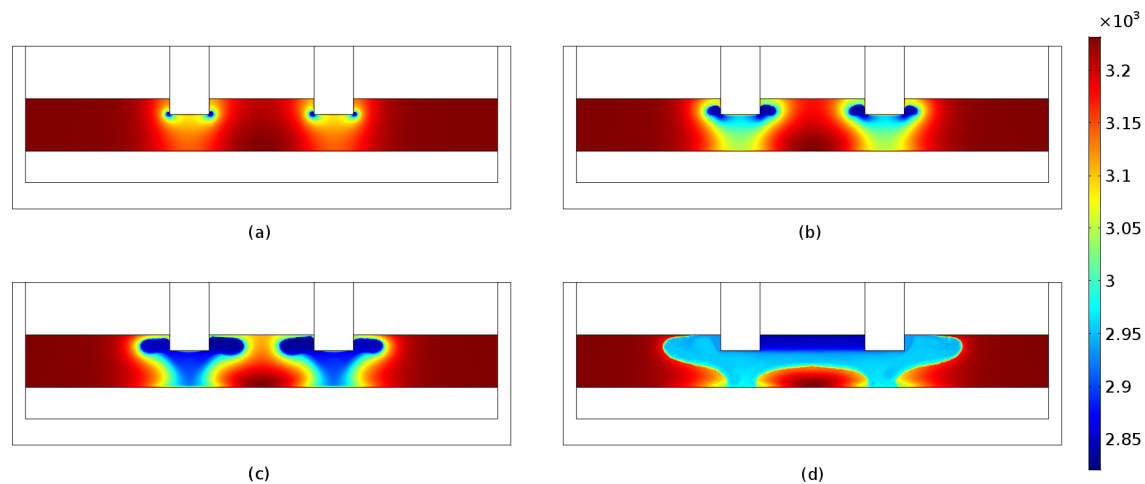


**Σχήμα 6.80:** Κατανομή θερμοκρασιών (K) στην Η/Κ για τις χρονικές στιγμές (α) 2500 s, (β) 5000 s, (γ) 7500 s και (δ) 10000 s αντίστοιχα.



**Σχήμα 6.81:** Κατανομή τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας (S/m) στην περιοχή της σκωρίας για τις χρονικές στιγμές (α) 2500 s, (β) 5000 s, (γ) 7500 s και (δ) 10000 s αντίστοιχα.

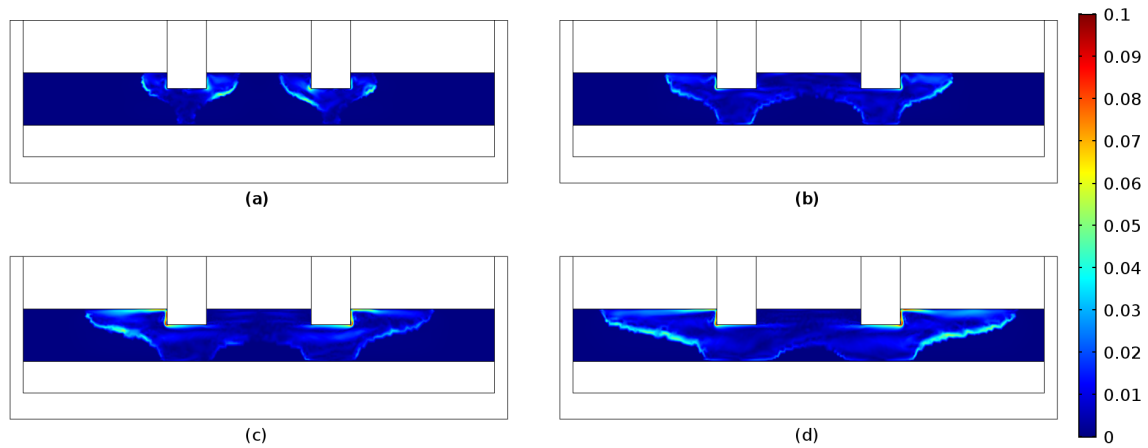
Λόγω των διαφορετικών θερμοκρασιών της σκωρίας, παρατηρείται μεταβολή της πυκνότητας από  $2800 \text{ kg/m}^3$  στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια έως  $3300 \text{ kg/m}^3$  στα τοιχώματα της καμίνου (Σχήμα 6.82). Η διακύμανση αυτή, οδηγεί στην ανάπτυξη φαινομένων άνωσης, μέσω των οποίων πραγματοποιείται η ανάδευση του λουτρού της σκωρίας. Το φαινόμενο της τήξης ευνοείται από την αύξηση της τιμής του ηλεκτρικού δυναμικού και την αύξηση της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας.



**Σχήμα 6.82:** Κατανομή της πυκνότητας στην περιοχή της σκωρίας ( $\text{kg/m}^3$ ) για τις χρονικές στιγμές (α) 2500 s, (β) 5000 s, (γ) 7500 s και (δ) 10000 s αντίστοιχα.

Το εύρος των ταχυτήτων, το οποίο παρατηρείται στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια και στην διεπαφή της ρευστής με την στερεή σκωρία, κυμαίνεται μεταξύ 0.025 – 0.53 m/s [14, 19, 24, 26, 74, 117, 146, 175, 177], με μέσες ταχύτητες στο εύρος μεταξύ 0.0002 – 0.028 m/s [14, 34, 74, 124, 146, 175]. Στο Σχήμα 6.83 παρουσιάζεται η κατανομή των ταχυτήτων τις χρονικές στιγμές των 2000, 3000, 4000 και 5000 s αντίστοιχα. Οι μέγιστες ταχύτητες ίσες με 0.1 m/s παρουσιάζονται στην διεπαφή στερεής με ρευστής σκωρίας και στις περιοχές κοντά στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Η αύξηση της τιμής του ηλεκτρικού δυναμικού καθώς και της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας οδηγεί σε αύξηση της μέσης και μέγιστης ταχύτητας. Όπως φαίνεται στα αποτελέσματα του Πίνακα 6.31 στις προσομοιώσεις με A/A 1-12, η αύξηση της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας οδηγεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το φαινόμενο αυτό δεν επηρεάζεται από την χρήση εναλλασσόμενης τάσης καθώς και μεταβαλλόμενης τιμής ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας (βλ. προσομοιώσεις με A/A 13-14 στον Πίνακα 6.31). Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, στην προσομοίωση η οποία πραγματοποιήθηκε σε 3 διαστάσεις, οι ταχύτητες είναι εμφανώς μικρότερες σε αντίθεση με αυτές που υπολογίστηκαν από τις προσομοιώσεις 2 διαστάσεων. Το γεγονός αυτό πιθανώς οφείλεται στο ότι η μέση προσδιδόμενη θερμότητα είναι εμφανώς μικρότερη (βλ. Πίνακα 6.33) συνεπώς οι κατανομές των θερμοκρασιών είναι πιο ομοιόμορφες το οποίο οδηγεί σε μικρότερες διακυμάνσεις στην πυκνότητα άρα και σε ελάττωση του φαινομένου της άνωσης. Παρόλο αυτά και στις τρεις αυτές περιπτώσεις, η ταχύτητα της σκωρίας έχει καθοριστικό ρόλο στην μετάδοση της θερμότητας καθ' όσον οι αριθμοί Péclet (βλ.

Εξίσωση 6.6) είναι ιδιαίτερα μεγαλύτεροι της μονάδας (231.3 – 920959.35). Επίσης, η αντιμετώπιση της ροής θεωρώντας ότι είναι στρωτή, αποδείχθηκε σωστή επιλογή, καθ' όσον οι αριθμοί Reynolds (βλ. Εξίσωση 6.7α) για τις τελευταίες τρεις περιπτώσεις κυμαίνονται στο εύρος 0.44 – 4.079. Στον Πίνακα 6.32 αναφέρονται αναλυτικά τα αποτελέσματα αυτών των αδιάστατων αριθμών.



**Σχήμα 6.83:** Κατανομή ταχυτήτων για τις χρονικές στιγμές (α) 1000 s, (β) 2000 s, (γ) 3000 s και (δ) 4000 s αντίστοιχα.

**Πίνακας 6.31:** Παρουσίαση της μέσης και μέγιστης ταχύτητας για τις 15 προσομοιώσεις.

A/A	Μέση	Μέγιστη	A/A	Μέση	Μέγιστη
	Ταχύτητα (m/s)	Ταχύτητα (m/s)		Ταχύτητα (m/s)	Ταχύτητα (m/s)
1	0.0001	0.016	9	0.0008	0.109
2	0.0002	0.029	10	0.0009	0.084
3	0.0007	0.035	11	0.0108	0.117
4	0.0004	0.025	12	0.0105	0.121
5	0.0027	0.082	13	0.028	0.33
6	0.0035	0.086	14	0.030	0.53
7	0.0046	0.097	15	0.0002	0.03
8	0.0044	0.110			

$$* \sigma(T) = 5.34 \text{ S/m } (T < T_{melt})$$

$$\sigma(T) = 427.32 - 0.866T + 0.000414T^2 - 7.57 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (T > T_{melt})$$

**Πίνακας 6.32:** Αδιάστατοι αριθμοί των προσομοιώσεων 13-15.

Αδιάστατος αριθμός	Αριθμός προσομοίωσης		
	13	14	15
Reynolds	3.769	4.079	0.44
Prandtl	223468	22580	526
Péclet	842252	920959	231

Στον Πίνακα 6.33 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των θερμοκρασιών και της θερμότητας Joule στο στρώμα της σκωρίας και του σιδηρονικελίου. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα αυτού προκύπτει ότι η χρήση υψηλής τιμής ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας οδηγεί σε υψηλότερες τιμές θερμότητας Joule. Η μέση θερμότητα Joule υπολογίστηκε σε  $2.30 \cdot 10^5 - 2.61 \cdot 10^6 \text{ W/m}^3$  [15, 28, 150, 175].

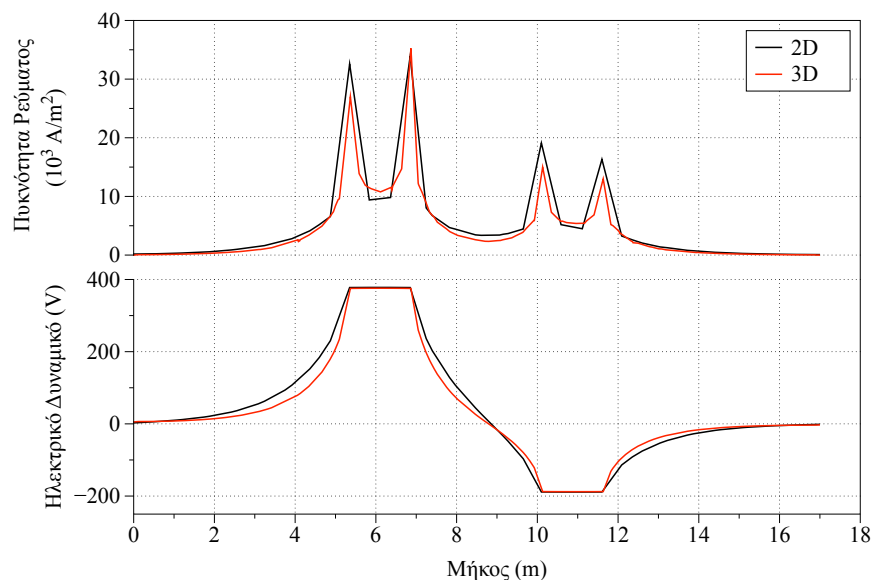
Η αύξηση του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων, οδηγεί σε αύξηση της μέσης θερμότητας Joule τόσο στην περιοχή της σκωρίας όσο και στην περιοχή του σιδηρονικελίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι περισσότερο ρεύμα κινείται μέσω του στρώματος του σιδηρονικε-

λίου, το οποίο οδηγεί σε παραγωγή μεγαλύτερου ποσού θερμότητας Joule (λόγω της αύξησης της πυκνότητας ρεύματος) με συνέπεια την αύξηση των θερμοκρασιών εντός του στρώματος [12, 15, 73, 75, 98, 138].

Μέσω των εμπειρικών σχέσεων (βλ. Ενότητα 4.1.6) προσδιορίστηκε ότι η θερμική αγωγιμότητα των σκωριών κυμαίνεται στο εύρος  $0.1 - 1 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από τις προσομοιώσεις υπολογιστικής ρευστομηχανικής, η αλλαγή της θερμικής αγωγιμότητας της σκωρίας σε αυτό το εύρος δεν οδηγεί σε σημαντικές διαφοροποιήσεις στην μέση θερμοκρασία σκωρίας.

#### 6.5.2.4 Σύγκριση δισδιάστατης και τρισδιάστατης ανάλυσης

Στο Σχήμα 6.84 συγκρίνεται η κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού (V) και της πυκνότητας ρεύματος ( $\text{A/m}^2$ ) μεταξύ των περιπτώσεων της δισδιάστατης και τρισδιάστατης ανάλυσης. Σ' αυτές τις περιπτώσεις, στα αριστερά βρίσκεται το ηλεκτρόδιο με θετική τιμή ηλεκτρικού δυναμικού ( $V = 380 \text{ V}$ ) και στα δεξιά το ηλεκτρόδιο με την αρνητική τιμή ηλεκτρικού δυναμικού ( $V = -190 \text{ V}$ ). Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις από την σύγκριση των αποτελεσμάτων.



**Σχήμα 6.84:** Σύγκριση ηλεκτρικού δυναμικού (V) και πυκνότητας ρεύματος  $\text{A/m}^2$  μεταξύ δισδιάστατης και τρισδιάστατης επίλυσης.

**Πίνακας 6.33:** Παρουσίαση της μέσης και μέγιστης θερμοκρασίας και θερμότητας Joule στις περιοχές της σκωρίας και του σιδηρονικελίου.

Παράμετροι				Αποτελέσματα		
A/A	Ηλεκτρ. Αγωγιμ. σκωρίας (S/m)	Θερμική Αγωγιμ. σκωρίας (W/(m·K))	Βάθος Εμβάπτισης Ηλεκτρ. (m)	Μέση Θερμοκρ. σκωρίας (K)	Μέση Θερμότητα Joule σκωρίας (W/m <sup>3</sup> )	Μέση Θερμότητα Joule μετάλλου (W/m <sup>3</sup> )
1	10	0.1	40	938.46	1.96·10 <sup>5</sup>	14.321
2	10	1	40	937.16	1.96·10 <sup>5</sup>	143.321
3	10	0.1	60	964.11	2.30·10 <sup>5</sup>	19.314
4	10	1	60	962.45	2.30·10 <sup>5</sup>	19.314
5	30	0.1	40	1225.0	5.84·10 <sup>5</sup>	128.09
6	30	1	40	1223.4	5.84·10 <sup>5</sup>	128.09
7	30	0.1	60	1299.8	6.85·10 <sup>5</sup>	172.52
8	30	1	60	962.45	6.85·10 <sup>5</sup>	172.52
9	60	0.1	40	1655.1	1.15·10 <sup>6</sup>	507.61
10	60	1	40	1652.6	1.15·10 <sup>6</sup>	507.61
11	60	0.1	60	1802.9	1.35·10 <sup>6</sup>	682.33
12	60	1	60	1800.0	1.35·10 <sup>6</sup>	682.33
13	$\sigma(T)^*$	0.1	40	1360	2.53·10 <sup>6</sup>	20079.53
14	$\sigma(T)^*$	1	60	1421.09	2.61·10 <sup>6</sup>	61802.43
15	$\sigma(T)^*$	1	60	1062.4	1905.7	0.2743

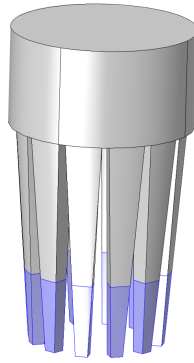
$$* \sigma(T) = 5.34S/m \quad (T < T_{melt})$$

$$\sigma(T) = 427.32 - 0.866T + 0.000414T^2 - 7.57 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (T > T_{melt})$$

### 6.5.2.5 Έλεγχος Ηλεκτρικής αγωγιμότητας σκωρίας

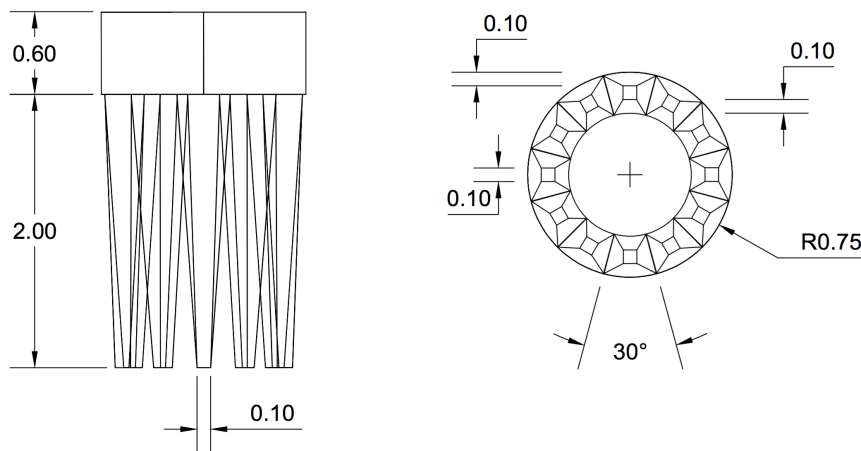
Για τον έλεγχο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας πραγματοποιήθηκαν χρονικά μεταβαλλόμενες προσομοιώσεις χρησιμοποιώντας εναλλασσόμενο δυναμικό και όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτική γεωμετρία ηλεκτροδίων.

Το ηλεκτρόδιο του Σχήματος 6.85 αναπαραστά την γεωμετρία του πραγματικού ηλεκτροδίου (Σχήμα 3.1) όπως αποτυπώθηκε κατά την διαδικασία συντήρησης της H/K της ΛΑΡΚΟ.



**Σχήμα 6.85:** Διαστάσεις ηλεκτροδίου.

Τα κύρια γεωμετρικά χαρακτηριστικά αυτού παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.86. Επειδή το πλάτος των ακίδων του ηλεκτροδίου δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια από πειραματικές παρατηρήσεις όπως η φωτογραφία του Σχήματος (3.1), πραγματοποιήθηκε επιπλέον μια παραμετρική ανάλυση εξετάζοντας την επίδραση του πλάτους της κάθε πτυχής του ηλεκτροδίου. Επιπροσθέτως, εξετάστηκε η ποσότητα του ρεύματος η οποία διέρχεται σε συνάρτηση με το βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων.



**Σχήμα 6.86:** Σχηματική απεικόνιση του ηλεκτροδίου σε τρεις διαστάσεις.

Τα ηλεκτρόδια της ηλεκτρικής καμίνου ανάλογα με την απόστασή τους από το στρώμα του σιδηρονικελίου λειτουργούν σε διάταξη αντίστασης αστέρα καθώς και σε διάταξη αντίστασης δέλτα. Η ίδια συνάρτηση ηλεκτρικού δυναμικού εφαρμόζεται στα τρία ηλεκτρόδια με

μια αλλαγή φάσης ίση με  $120^\circ$ . Η τάση η οποία εφαρμόζεται στα τρία ηλεκτρόδια είναι:

$$V = V_0 \sin(\omega t) \quad (6.8\alpha)$$

$$V = V_0 \sin(\omega t + 120\pi/180) \quad (6.8\beta)$$

$$V = V_0 \sin(\omega t + 240\pi/180) \quad (6.8\gamma)$$

όπου  $V_0$  ο όρος του συνεχούς ρεύματος ηλεκτρικού δυναμικού ίσος με 380 V,  $\omega$  είναι η γωνιακή συχνότητα ( $\omega = 2\pi f$ ),  $f$  η εφαρμοζόμενη συχνότητα (ίση με 50 Hz) και  $t$  ο χρόνος (s).

Προκειμένου να επαληθευτούν τα πειραματικά αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας (βλ. Ενότητα 5.3) καθώς και τα αποτελέσματα προσδιορισμού της μέσω προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής (βλ. Ενότητα 6.3.5), πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις υπολογιστικής ρευστομηχανικής μέσω των οποίων προσδιορίστηκαν οι τιμές της μέσης ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας. Στις προσομοιώσεις αυτές, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας και υπολογίστηκε το ρεύμα το οποίο διέρχεται από τις εμβαπτισμένες επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Ο υπολογισμός αυτός πραγματοποιήθηκε μέσω της ολοκλήρωσης της πυκνότητας ρεύματος στις εξωτερικές εμβαπτιζόμενες επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Ως πιο αντιπροσωπευτική τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας ορίστηκε εκείνη η οποία έδωσε ισοδύναμο ρεύμα στο εύρος 68 – 72 kA δηλαδή όσο το πραγματικό ρεύμα το οποίο διέρχεται από τα ηλεκτρόδια (Πίνακας 6.34).

Είναι εμφανές, ότι η αύξηση της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας, οδηγεί στην αύξηση του διερχόμενου ρεύματος από τις εμβαπτιζόμενες επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Επίσης, από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.34, προκύπτει ότι η μέση ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας είναι μεγαλύτερη των 10 S/m καθ' όσον το διερχόμενο ρεύμα από τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων είναι πολύ μικρότερο από τις βιομηχανικές μετρήσεις (68 – 72 kA). Συνεπώς, η μέση τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας, επαληθεύει ανεξαρτήτως του μήκους πλευράς των ηλεκτροδίων και του βάθους εμβάπτισης τους (40 – 60 cm) τις βιομηχανικές μετρήσεις, είναι 30 – 40 S/m. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα μοριακής δυναμικής στα οποία προσδιορίστηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία μέσω της σχέσης των Nernst-Einstein. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας προσδιορίστηκε στο εύρος 10 – 90 S/m για θερμοκρασιακό εύρος



6. Συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και ανάλυσης από βασικές αρχές για την περιγραφή της λειτουργίας των H/K

1273 – 1773 K (βλ. Ενότητα 6.3.5).

**Πίνακας 6.34:** Προσδιορισμός διερχόμενου ρεύματος σε συνάρτηση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας.

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα Σκωρίας (S/m)	Μήκος πλευράς Ηλεκτροδίου (cm)	Βάθος Εμβάπτισης (cm)	Μέσες τιμές στην περιοχή της σκωρίας		
			Ρεύμα (A)	Πυκνότητα Ρεύματος (A/m <sup>2</sup> )	Θερμότητα Joule (W/m <sup>3</sup> )
10	8	40	18547	174.99	18804.76
		60	29012	203.56	22744.38
	10	40	17809	180.69	19576.76
		60	27494	207.66	23507.24
	12	40	17226	185.69	20255.57
		60	26511	213.43	24207.57
30	8	40	50299	512.54	53797.24
		60	78550	594.23	64526.81
	10	40	48651	531.02	56327.00
		60	74621	610.95	67117.33
	12	40	47020	546.60	58540.52
		60	72870	626.33	69456.38
40	8	40	66074	675.44	70083.14
		60	102865	781.84	83747.05
	10	40	64033	700.98	73581.52
		60	98441	805.06	87351.14
	12	40	61941	723.39	76620.67
		60	95740	826.13	90609.52



# 7

## Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

### 7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή επιχειρήθηκε η εφαρμογή μεθόδων υπολογιστικής ρευστομηχανικής για την προσομοίωση της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου παραγωγής σιδηρονικελίου από λατεριτικά σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα. Για την επίτευξη του στόχου, αναλύθηκε λεπτομερώς η λειτουργία της H/K εμβαπτισμένου τόξου και προσδιορίστηκαν οι ιδιότητες των υλικών που συμμετέχουν στην λειτουργία της H/K με έμφαση στη μεταλλουργική σκωρία, οι ιδιότητες της οποίας καθορίζουν την τεχνικά ορθή και ενεργειακά αποδεκτή λειτουργία της H/K. Προκειμένου να βρεθούν οι θερμοφυσικές ιδιότητες της σκωρίας και η διακύμανση τους ακολουθήθηκαν πολλές διαφορετικές προσεγγίσεις συνδυάζοντας αφενός παραδοσιακές τεχνικές (εργαστηριακές δοκιμές και βιομηχανικές μετρήσεις) αλλά και μεθόδους ανάλυσης από βασικές αρχές (RMC - MD - QMD) που στην συνέχεια τροφοδοτούσαν δεδομένα στο σύστημα υπολογιστικής ρευστομηχανικής συνθέτοντας τελικά μια πολυεπίπεδη ανάλυση της λειτουργίας της H/K. Κατόπιν τούτου τα αποτελέσματα που παρήχθησαν και τα συμπεράσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στα παρακάτω:

#### *Δομή σκωρίας*

Προσδιορίστηκε αρχικά η δομή της σκωρίας (αποστάσεις ατόμων, αριθμός συνδιάταξης, γωνίες μεταξύ των ατόμων) στην ρευστή και στερεή κατάσταση, μέσω ανάστροφης μοντελοποίησης (inverse modelling) χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων

X και περίθλασης νετρονίων. Η περίθλαση υψηλής ενέργειας ακτίνων X πραγματοποιήθηκε σε τήγμα σκωρίας στην πειραματική διάταξη BL04B2 στο Spring-8 της Ιαπωνίας και η περίθλαση νετρονίων πραγματοποιήθηκε στο Wigner Research Centre for Physics - WRCP) στην Βουδαπέστη, Ουγγαρία. Ο υπολογιστικός κώδικας ανάστροφης μοντελοποίησης ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ήταν το RMC++ το οποίο εφαρμόζει την τεχνική Reverse Monte Carlo (RMC). Στις προσομοιώσεις RMC αρχικά εξετάστηκε η επίδραση του πλήθους των ατόμων (3000 – 10000) καθώς και η εφαρμογή του περιορισμού τετραεδρικής συνδιάταξης του Si στην δομή βραχείας τάξεως. Ως δομή βραχείας τάξεως ορίζονται οι ενδοατομικές αποστάσεις μέχρι τα 7 Å και η τετραεδρική συναρμογή του Si αναφέρεται στον εξαναγκασμό του συστήματος να ευρίσκονται γύρω από τα άτομα του Si εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης τέσσερα άτομα οξυγόνου.

Από τις αρχικές αναλύσεις ευρέθη ότι η χρήση 3000 ατόμων για τις προσομοιώσεις είναι ασφαλής καθώς και ότι δεν είναι απαραίτητη η εισαγωγή του βιβλιογραφικού περιορισμού της τετραεδρικής συνδιάταξης του Si. Ανεξαρτήτως του πλήθους των ατόμων εξέτασης, τα μήκη των δεσμών Si–O, Al–O, Fe–O και O–O είναι 1.65, 1.86, 2.00 και 2.77 Å αντίστοιχα, σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές. Εντός της ρευστής σκωρίας, παρουσιάζονται τετράεδρα Si, Al και Fe που αποδεικνύεται από τους αριθμούς μέσης συνδιάταξης καθώς και από το διάγραμμα της κατανομής γωνιών O–Si–O, O–Al–O και O–Fe–O το οποίο δίνει τιμές κοντά στις 109.4° γωνία η οποία αναφέρεται στην γωνία των τέλειων σχηματιζόμενων τετραέδρων. Για το τήγμα σκωρίας προσδιορίστηκε ότι το 15% των οξυγόνων ενώνει τετράεδρα SiO<sub>4</sub> γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει την ύπαρξη πυριτικών αλυσίδων εντός του τήγματος και το 14% των ατόμων οξυγόνου ενώνει τετράεδρα SiO<sub>4</sub> με άτομα Fe τα οποία έχουν βαθμό συνδιάταξης 3.

Λόγω της ενδογενούς δυσκολίας της υψηλής θερμοκρασίας κατά τη μελέτη του τήγματος, εξετάστηκε το εάν και κατά πόσο η δομή βραχείας τάξης της αμόρφου υάλου σκωρίας σχετίζεται με αυτήν του τήγματος. Η μετάβαση από την υαλώδη κατάσταση στο τήγμα συνοδεύεται από την αύξηση της συνδιάταξης των κατιόντων από άτομα οξυγόνου. Τα μήκη των κύριων δεσμών όπως Si–O, Al–O, Fe–O και O–O καθώς και οι γωνίες O–Si–O, O–Al–O και O–Fe–O είχαν αμελητέες διαφοροποιήσεις μεταξύ του τήγματος και υάλου σκωρίας. Κύρια διαφοροποίηση είναι η αισθητή μείωση των μη συνδεδεμένων οξυγόνων (NBO) τα οποία δεν είναι συναρμοζόμενα εντός του πρώτου φλοιού συνδιάταξης κατά την ταχεία στερεοποίηση του τήγματος σκωρίας. Πιο συγκεκριμένα τα άτομα O που δε γεφυρώνουν κα-

τιόντα (δηλ. τα NBOs) μειώθηκαν από 14.6% σε 9.2% ενώ τα μη συναρμοζόμενα με άλλα άτομα μειώθηκαν από το 5.5% στο 1.8%.

### **Ιδιότητες σκωρίας**

Εξαιτίας της δυσκολίας πραγματοποίησης πολλαπλών πειραμάτων προσδιορισμού των ιδιοτήτων της σκωρίας (στατικών και δυναμικών) στη ρευστή κατάσταση, οι ιδιότητες προσδιορίστηκαν μέσω προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής. Για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων αυτών χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό αλληλεπίδρασης Buckingham. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων του δυναμικού επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα της δομής βραχείας τάξης όπως προσδιορίστηκαν μέσω των προσομοιώσεων RMC καθώς και την πυκνότητα της ρευστής σκωρίας όπως υπολογίστηκε πειραματικά μέσω της αεροδυναμικής αιώρησης τήγματος.

Η τελική δομή βραχείας τάξεως η οποία ανήκει στις δομικές ιδιότητες, επαληθεύθηκε τόσο μέσω των πειραματικών αποτελεσμάτων (προσομοιώσεις RMC) όσο και μέσω των αποτελεσμάτων της κβαντικής μοριακής δυναμικής. Η πυκνότητα της σκωρίας στο εύρος 273.15 – 1773.15 K προσδιορίστηκε σε  $3353 \pm 14 - 2966 \pm 12 \text{ kg/m}^3$  σε συμφωνία με πειραματικές μετρήσεις. Από την πρώτη παράγωγο της πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία υπολογίστηκε ότι η θερμοκρασία τήξης είναι 1380 K σε σχετική συμφωνία με την θερμοκρασία τήξης της σκωρίας όπως υπολογίστηκε με βάση το τριφασικό διάγραμμα  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$ .

Ο μέσος συντελεστής θερμικής διαστολής και η θερμοχωρητικότητα στο θερμοκρασιακό εύρος 1273.15 – 2273.15 K υπολογίστηκε σε  $12.5 \cdot 10^{-5}$  και  $1668.6 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$  σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές.

Στο θερμοκρασιακό εύρος 1273.15 – 1773.15 K η ηλεκτρική αγωγιμότητα προσδιορίστηκε σε 10 – 150 S/m σε συμφωνία τόσο με την πειραματική μέτρηση η οποία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation Site Haute Température στο Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) όσο και με την χρήση των εμπειρικών μοντέλων Riboud, Mills-Lang-Li και οπτικής βασικότητας.

Στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος το ιξώδες προσδιορίστηκε σε  $12.14 \pm 2.0 - 87.64 \pm 20 \text{ cP}$ . Τέλος, βρέθηκε ότι χρησιμοποιώντας τις προσδιοριζόμενες παραμέτρους του δυναμικού αλληλεπίδρασης μπορούν να υπολογιστούν οι δομικές και δυναμικές ιδιότητες τηγμάτων σκωρίας για μεγάλο εύρος χημικών συστάσεων (highly transferable interatomic potential).

### **Υπολογιστική ρευστομηχανική**

Οι αρχικές προσομοιώσεις της υπολογιστικής ρευστομηχανικής που έγιναν κυρίως σε δύο διαστάσεις με τη χρήση του υπολογιστικού κώδικα ANSYS Fluent και COMSOL Multiphysics χρησιμοποιώντας ως παραμέτρους ιδιοτήτων σκωριών προσεγγιστικά βιβλιογραφικά δεδομένα από όμοια αλλά όχι ίδια συστήματα έδειξαν ότι

- Για βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων ίσο με 60 cm, η κύρια ποσότητα ρεύματος διέρχεται μέσω του στρώματος του σιδηρονικελίου. Με την αύξηση του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων αυξάνεται και το ποσοστό του ρεύματος το οποίο διέρχεται από το σιδηρονικέλιο.
- Από την επίλυση του μαθηματικού μοντέλου σε δύο διαστάσεις, για βάθος εμβάπτισης των ηλεκτροδίων ίσο με 60 cm υπολογίστηκε ότι το 76.7 % του ρεύματος διέρχεται μέσω του στρώματος του σιδηρονικελίου και το 23.3 % διέρχεται μέσω του στρώματος της σκωρίας. Συνεπώς, η προτιμητέα ροή ρεύματος είναι μέσω του σιδηρονικελίου λόγω της μειωμένης αντίστασης του στο ηλεκτρικό ρεύμα.
- Με την αύξηση του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων, παρόλο που μειώνεται η μέγιστη θερμότητα Joule στην περιοχή της σκωρίας, αυξάνεται η μέση θερμότητα Joule στην περιοχή της σκωρίας και του σιδηρονικελίου.
- Η αύξηση της τιμής του ηλεκτρικού δυναμικού καθώς και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σκωρίας οδηγεί στην αύξηση του ποσού της θερμότητας Joule η οποία εκλύεται από τα ηλεκτρόδια.
- Η μείωση της θερμικής αγωγιμότητας της σκωρίας, οδηγεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες στο στρώμα της σκωρίας και του σιδηρονικελίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του σιδηρονικελίου το οποίο οδηγεί στην ελάττωση της θερμότητας Joule στο στρώμα του σιδηρονικελίου.
- Η συνεισφορά των φυσαλίδων CO οι οποίες εκλύονται από την αναγωγή των ηλεκτροδίων καθώς και των δυνάμεων Lorentz είναι αμελητέα στην ανάδευση του λουτρού.

Οι τελικές προσομοιώσεις υπολογιστικής ρευστομηχανικής αναφέρονται σε χρονικά μεταβαλλόμενα συστήματα χρησιμοποιώντας ως δεδομένα εισόδου τις ιδιότητες οι οποίες προσδιορίστηκαν πειραματικά και μέσω προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής. Μέσω αυτών των προσομοιώσεων είναι εφικτή η μοντελοποίηση της λειτουργίας των ηλεκτρικών

καμίνων και πιο συγκεκριμένα η εύρεση των θερμοκρασιών και ταχυτήτων οι οποίες αναπτύσσονται εντός αυτής. Τα κύρια συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν είναι:

- Στο μεγαλύτερο μέρος της ηλεκτρικής καμίνου η τιμή του ηλεκτρικού δυναμικού είναι σχεδόν μηδενική. Μόνο οι περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια επηρεάζονται από την εφαρμοζόμενη τάση.
- Η πτώση τάσης σε απόσταση 20 – 50 cm από τις πλευρές των ηλεκτροδίων κυμαίνεται στο εύρος 20-40 % σε συμφωνία με βιβλιογραφικές τιμές.
- Προσδιορίστηκαν τέσσερις προτιμητέες διαδρομές ηλεκτρικού ρεύματος εντός του λουτρού.
- Η αύξηση του του βάθους εμβάπτισης των ηλεκτροδίων οδηγεί στην παραγωγή υψηλότερων ποσών θερμότητας σε χαμηλότερα στρώματα με αποτέλεσμα την αύξηση των θερμοκρασιών σε κατώτερα στρώματα.
- Οι τιμές των αδιάστατων αριθμών Péclet και Reynolds έδειξε ότι η ταχύτητα της σκωρίας έχει καθοριστικό ρόλο στην μετάδοση της θερμότητας και ότι η ροή της σκωρίας είναι στρωτή. Το εύρος των μέγιστων ταχυτήτων προσδιορίστηκε σε 0.025 – 0.53 m/s.
- Η ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας επαληθεύτηκε μέσω της ολοκλήρωσης της πυκνότητας ρεύματος στις εμβαπτιζόμενες επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Βρέθηκε ότι η μέση ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας στο εύρος 30 – 40 S/m.

Πέρα από τα συγκεκριμένα αποτελέσματα το μαθηματικό μοντέλο υπολογιστικής ρευστομηχανικής που δημιουργήθηκε αποδείχθηκε ένα χρήσιμο, δυναμικό και αξιόπιστο εργαλείο ανάλυσης της δυναμικής συμπεριφοράς των ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου, παρέχοντας τη δυνατότητα να αξιολογηθούν διαφορετικά σενάρια λειτουργίας της.

## 7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Καθώς η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή διακρίνεται σε τρεις μεγάλες θεματικές ενότητες, την ενότητα της ανάστροφης μοντελοποίησης (Reverse Monte Carlo), των προσομοιώσεων κλασικής μοριακής δυναμικής για την εξαγωγή ιδιοτήτων και των προσομοιώσεων υπολογιστικής ρευστομηχανικής, οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα κατηγοριοποιούνται σε αυτές τις κατηγορίες.

### ***Ανάστροφη μοντελοποίηση***

Οι προσομοιώσεις ανάστροφης μοντελοποίησης (Reverse Monte Carlo) χρησιμοποιούν δεδομένα περίθλασης προκειμένου να προσδιοριστεί η δομή ρευστών και στερεών τηγμάτων. Συνεπώς θα πρέπει να εξεταστεί η επίδραση επιπρόσθετων δεδομένων σκέδασης περίθλασης ακτίνων X υψηλής ενέργειας, περίθλασης νετρονίων και εκτεταμένης λεπτής υφής απορρόφησης ακτίνων X (Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) στην δομή βραχείας τάξης.

### ***Μοριακή δυναμική***

Μέσω των προσομοιώσεων κλασικής και κβαντικής μοριακής δυναμικής είναι εφικτός ο προσδιορισμός των θερμοφυσικών ιδιοτήτων σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Συνεπώς, προκειμένου το δυναμικό το οποίο δημιουργήθηκε να επεκταθεί για όλες τις σκωρίες ενδιαφέροντος, θα πρέπει να προσδιοριστούν οι παράμετροι του δυναμικού για τα στοιχεία Ti, Zr, Mn, Mo και Ni. Η εύρεση των παραμέτρων μπορεί να γίνει μέσω της μεθόδου η οποία περιγράφηκε στην συγκεκριμένη διατριβή καθώς και μέσω προσομοιώσεων κβαντικής μοριακής δυναμικής.

### ***Υπολογιστική ρευστομηχανική***

Η αναγωγή μεταλλευμάτων λατερίτη σε ηλεκτρικές καμίνους εμβαπτισμένου τόξου (H/K) είναι μια συνεχής διεργασία. Συνεπώς, ως μελλοντική έρευνα προτείνεται η προσομοίωση της λειτουργίας των H/K ενσωματώνοντας τις χημικές αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου καθώς και εισροής τροφοδούμενου υλικού και εκροής σκωρίας και σιδηρονικελίου.



# Παράρτημα Α

Στους ακόλουθους Πίνακες, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ακτίνων του πρώτου κελύφους συνδιάταξης, της κατανομής γωνιών δεσμών και ποσοστών διάφορων κατιόντων με το Ο, για τα υαλώδη δείγματα σκωρίας 1 και 3 όπως αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.

**Πίνακας Α.1:** Ακτίνα (Å) του πρώτου κελύφους συνδιάταξης για επιλεγμένα ζεύγη ατόμων

Δεσμός	Δείγμα 1	Δείγμα 3
Si-O	1.64	1.68
Al-O	1.89	1.81
Cr-O	1.89	1.81
Cu-O	1.86	1.86
Mg-O	1.89	1.93
Fe-O	2.01	1.93
Ca-O	2.37	2.31
Fe-Si	2.37	2.31
O-O	2.74	2.81
Si-Si	2.86	2.56
Fe-Fe	3.23	3.31

**Πίνακας Α.2:** Κατανομή της γωνίας δεσμών (μοίρες) για ομάδα επιλεγμένων ζευγών στοιχείων (partials - πρώτη στήλη). Οι γωνίες που αναγράφονται αποτελούν στρογγυλοποίηση της θεωρητικά υπολογισμένης γωνίας στην πλησιέστερη ακέραια τιμή.

Γωνία	Δείγμα 1	Δείγμα 3
<b>O-Si-O</b>	109	109
<b>O-Al-O</b>	95	95
<b>O-Cr-O</b>	97	97
<b>O-Mg-O</b>	89	89
<b>O-Fe-O</b>	89	89

**Πίνακας Α.3:** Ποσοστά συνδιάταξης διαφόρων κατιόντων με 1 έως και 5 άτομα Ο καθώς και αριθμός μέσης συνδιάταξης τους, CN, εντός του πρώτου φλοιού (κελύφους) συνδιάταξης για τα υαλώδη δείγματα 1 και 3.

Δεσμός	Δείγμα 1	Δείγμα 3	Δεσμός	Δείγμα 1	Δείγμα 3
<b>Fe-O</b>	2.19	2.41	<b>Mg-O</b>	1.61	-
<b>Fe-1O</b>	-	-	<b>Mg-1O</b>	8.87	2.07
<b>Fe-2O</b>	13.79	19.25	<b>Mg-2O</b>	37.1	16.55
<b>Fe-3O</b>	45.45	49.20	<b>Mg-3O</b>	39.52	51.72
<b>Fe-4O</b>	36.05	27.01	<b>Mg-4O</b>	12.90	28.97
<b>Fe-5O</b>	2.51	2.14	<b>Mg-5O</b>	-	0.69
<b>Fe CN</b>	3.22	3.07	<b>Mg CN</b>	2.53	3.09
<b>Si-1O</b>	-	1.02	<b>Al-1O</b>	-	-
<b>Si-2O</b>	-	17.83	<b>Al-2O</b>	-	11.11
<b>Si-3O</b>	26.43	69.26	<b>Al-3O</b>	12.9	63.33
<b>Si-4O</b>	73.57	11.89	<b>Al-4O</b>	87.10	25.56
<b>Si CN</b>	3.73	2.92	<b>Al CN</b>	3.87	3.14
<b>Cr-2O</b>	-	7.89			
<b>Cr-3O</b>	3.03	42.11			
<b>Cr-4O</b>	96.97	50			
<b>Cr CN</b>	3.97	3.42			

# Βιβλιογραφία

- [1] Alibert, M., Gaye, H., Geiseler, J., Janke, D., Keene, B., Kirner, D., Kowalski, M., Lehmann, J., Mills, K., Neuschütz, D., Parra, R., Saint-Jons, C., Spencer, P., Suza, M., Tmar, M., and Woermann, E. (1995). *Slag Atlas 2<sup>nd</sup> edn*, volume 111. Düsseldorf.
- [2] Als-Nielsen, J. and McMorrow, D. (2011). *Elements of modern X-ray physics*. John Wiley & Sons.
- [3] Antipas, G. and Karalis, K. (2014). The effect of annealing on the electronic stability of an amorphous  $Zr_{70}Pd_{30}$  alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 147(3):1092–1098.
- [4] Antipas, G., Temleitner, L., Karalis, K., Kohara, S., Pusztai, L., and Xenidis, A. (2012). A containerless study of short-range order in high-temperature Fe–Si–Al–Ca–Mg–Cr–Cu–Ni oxide systems. *Journal of Molecular Structure*, 1019:151–158.
- [5] Antipas, G., Temleitner, L., Karalis, K., Pusztai, L., and Xenidis, A. (2013). Atomic order and cluster energetics of a 17 wt% Si-based glass versus the liquid phase. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(45):454206.
- [6] Atkinson, K. J. W. (2002). *Atomic scale simulation of defects in bulk materials and monolayer surfaces*. PhD thesis, Imperial College of Science, Technology and Medicine.
- [7] Baerends, E., Ellis, D., and Ros, P. (1973). Self-consistent molecular hartree—fock—slater calculations i. the computational procedure. *Chemical Physics*, 2(1):41–51.
- [8] Beale, A. M., Grandjean, D., Kornatowski, J., Glatzel, P., de Groot, F. M., and Weckhuysen, B. M. (2006). Unusual coordination behavior of  $Cr^{3+}$  in microporous aluminophosphates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(2):716–722.

- [9] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6):3098.
- [10] Belashchenko, D. K., Gopengauz, I. E., Grytsenko, A. B., and Ostrovskij, O. I. (1992). Computational study on structure of non-crystalline oxides  $2\text{meosio}_2$  (me= mg, ca, sr, ba, fe). *ISIJ international*, 32(9):990–997.
- [11] Benmore, C. (2012). *A review of high-energy x-ray diffraction from glasses and liquids*, volume 2012. Hindawi Publishing Corporation.
- [12] Bertram, L., Schunk, P., Kempka, S., Spadafora, F., and Minisandram, R. (1998). The macroscale simulation of remelting processes. *JOM*, 50(3):18–21.
- [13] Bezuidenhout, J. (2008a). Computational fluid dynamic modelling of an electric smelting furnace in the platinum recovery process. Master's thesis, Stellenbosch University.
- [14] Bezuidenhout, J., Eksteen, J., and BRADSAW, S. (2006). Computational fluid dynamic modelling of a three-phase electric smelting furnace in the platinum smelting process. *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2:16.
- [15] Bezuidenhout, J., Eksteen, J., and Bradshaw, S. (2009). Computational fluid dynamic modelling of an electric furnace used in the smelting of pgm containing concentrates. *Minerals Engineering*, 22(11):995–1006.
- [16] Bezuidenhout, J. J. (2008b). *Computational Fluid Dynamic Modelling of an Electric Smelting Furnace in the Platinum Recovery Process*. PhD thesis, Stellenbosch University.
- [17] Bondarchuk, O., Goysa, S., Koval, I., Melnik, P., and Nakhodkin, M. (2009). On the short-range order of the  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) surface. *Applied Surface Science*, 255(12):6421–6425.
- [18] Boulet, B., Vaculik, V., and Wong, G. (1997). Control of non-ferrous electric arc furnaces. *IEEE Canadian review*, pages 1–13.
- [19] Bruckmann, G., Sick, G., and Schwerdtfeger, K. (1983). Slag movement in ESR of steel. *Metallurgical Transactions B*, 14(4):761–764.

- [20] Byrd, R. H., Lu, P., Nocedal, J., and Zhu, C. (1995). A limited memory algorithm for bound constrained optimization. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 16(5):1190–1208.
- [21] Caffery, G., Warnica, D., Molloy, N., and Lee, M. (1997). Temperature homogenisation in an electric arc furnace steelmaking bath. In *Proceedings of the International Conference on CFD in Mineral and Metal Processing and Power Generation*, pages 87–99.
- [22] Caleman, C., van Maaren, P. J., Hong, M., Hub, J. S., Costa, L. T., and van der Spoel, D. (2011). Force field benchmark of organic liquids: density, enthalpy of vaporization, heat capacities, surface tension, isothermal compressibility, volumetric expansion coefficient, and dielectric constant. *Journal of chemical theory and computation*, 8(1):61–74.
- [23] Carmona, M. and Cortés, C. (2014). Numerical simulation of a secondary aluminum melting furnace heated by a plasma torch. *Journal of Materials Processing Technology*, 214(2):334–346.
- [24] Choudhary, M. and Szekely, J. (1980). The modeling of pool profiles, temperature profiles and velocity fields in ESR systems. *Metallurgical Transactions B*, 11(3):439–453.
- [25] Choudhary, M. and Szekely, J. (1981). The effect of temperature dependent electrical conductivity on flow and temperature fields in slags in ESR systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 12(2):418–421.
- [26] Choudhary, M., Szekely, J., Medovar, B., and Emelyanenko, Y. G. (1982). The velocity field in the molten slag region of esr systems: a comparison of measurements in a model system with theoretical predictions. *Metallurgical Transactions B*, 13(1):35–43.
- [27] Cook, G. B., Cooper, R. F., and Wu, T. (1990). Chemical diffusion and crystalline nucleation during oxidation of ferrous iron-bearing magnesium aluminosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 120(1):207–222.
- [28] Darmana, D., Olsen, J. E., TANG, K., and Ringdalen, E. (2012). Modelling concept for submerged arc furnaces. In *Ninth International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries*. CSIRO Australia.

- [29] Davidson, P. A. (2001). *An introduction to magnetohydrodynamics*, volume 25. Cambridge university press.
- [30] Degel, R., Kempken, J., Kunze, J., and König, R. (2007). Design of modern large capacity ferri smelting plants. *INFACON IX*, 18:605–620.
- [31] Dellis, D. and Samios, J. (2010). Molecular force field investigation for sulfur hexafluoride: A computer simulation study. *Fluid Phase Equilibria*, 291(1):81–89.
- [32] Dellis, D., Skarmoutsos, I., and Samios, J. (2010). Molecular simulations of benzene and hexafluorobenzene using new optimized effective potential models: Investigation of the liquid, vapor-liquid coexistence and supercritical fluid phases. *Journal of Molecular Liquids*, 153(1):25–30.
- [33] Demiralp, E., Çağın, T., and Goddard III, W. A. (1999). Morse stretch potential charge equilibrium force field for ceramics: Application to the quartz-stishovite phase transition and to silica glass. *Physical review letters*, 82(8):1708.
- [34] Dilawari, A. and Szekely, J. (1977). A mathematical model of slag and metal flow in the ESR process. *Metallurgical Transactions B*, 8(1):227–236.
- [35] Duchesne, M. A., Macchi, A., Lu, D. Y., Hughes, R. W., McCalden, D., and Anthony, E. J. (2010). Artificial neural network model to predict slag viscosity over a broad range of temperatures and slag compositions. *Fuel Processing Technology*, 91(8):831–836.
- [36] Egami, T. and Billinge, S. J. (2003). *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials*, volume 16. Elsevier.
- [37] Ergun, S., Mentser, M., and Walker Jr, P. (1965). Chemistry and physics of carbon. *Ed. PL Walker, Jr*, 1:203.
- [38] Evrard, G. and Pusztai, L. (2005). Reverse Monte Carlo modelling of the structure of disordered materials with RMC++: a new implementation of the algorithm in C++. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(5):S1.
- [39] Fábrián, M., Sváb, E., Proffen, T., and Veress, E. (2008). Structure study of multi-component borosilicate glasses from high-q neutron diffraction measurement and rmc modeling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(28):3299–3307.

- [40] Ferroni, F. (2013). Magneto-hydrodynamic simulations of liquid metal flows in fusion reactors. Master's thesis, Imperial College London.
- [41] Fluent, A. (2013a). Magnetohydrodynamics (mhd) module manual.
- [42] Fluent, A. (2013b). Theory guide.
- [43] Forsblom, M. and Grimvall, G. (2005). Heat capacity of liquid Al: Molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 72(13):132204.
- [44] Fujiwara, T., Chen, H., and Waseda, Y. (1981). On the structure of Fe-B metallic glasses of hypereutectic concentration. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 11(6):1327.
- [45] Fujiwara, T., Chen, H., and Waseda, Y. (1982). Model calculation for the Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> alloy glass. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 37(6):611–612.
- [46] Ganster, P., Benoit, M., Delaye, J.-M., and Kob, W. (2007). Structural and vibrational properties of a calcium aluminosilicate glass: classical force-fields vs. first-principles. *Molecular Simulation*, 33(13):1093–1103.
- [47] Ganster, P., Benoit, M., Delaye, J.-M., and Kob, W. (2008). Surface of a calcium aluminosilicate glass by classical and ab initio molecular dynamics simulations. *Surface Science*, 602(1):114–125.
- [48] Ganster, P., Benoit, M., Kob, W., and Delaye, J.-M. (2004). Structural properties of a calcium aluminosilicate glass from molecular-dynamics simulations: A finite size effects study. *The Journal of chemical physics*, 120(21):10172–10181.
- [49] Gel'chinskii, B., Belashchenko, D., Dul'dina, E., and Lozovskii, E. (2011). Computer model for a multicomponent slag-forming mixture melt: Relation between its atomic structure and physicochemical properties. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2011(2):148–152.
- [50] Gereben, O. et al. (2013). Conformational analysis of bis (methylthio) methane and diethyl sulfide molecules in the liquid phase: reverse monte carlo studies using classical interatomic potential functions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(45):454201.

- [51] Gereben, O., Jóvári, P., Temleitner, L., and Pusztai, L. (2007). A new version of the rmc++ reverse monte carlo programme, aimed at investigating the structure of covalent glasses. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 9(10):3021–3027.
- [52] Gereben, O. and Pusztai, L. (2012). Rmc\_pot: A computer code for reverse monte carlo modeling the structure of disordered systems containing molecules of arbitrary complexity. *Journal of computational chemistry*, 33(29):2285–2291.
- [53] Gereben, O. and Pusztai, L. (2013). The liquid structure of tetrachloroethene: Molecular dynamics simulations and reverse monte carlo modeling with interatomic potentials. *The Journal of chemical physics*, 139(16):164509.
- [54] Gereben, O. and Pusztai, L. (2015). Understanding the structure of molecular liquids via combinations of molecular dynamics simulations and reverse monte carlo modeling: Handling information deficiency. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 407:213–219.
- [55] Giuli, G., Alonso-Mori, R., Cicconi, M. R., Paris, E., Glatzel, P., Eeckhout, S. G., and Scaillet, B. (2012). Effect of alkalis on the Fe oxidation state and local environment in peralkaline rhyolitic glasses. *American Mineralogist*, 97(2-3):468–475.
- [56] Gorski, C. A. and Scherer, M. M. (2010). Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder x-ray diffraction: A critical review. *American Mineralogist*, 95(7):1017–1026.
- [57] Gruener, G., Dembinski, K., Bouvier, A., Loup, J., and Odier, P. (1998). Measurements of conductivity in liquids. application to  $2\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *The European Physical Journal Applied Physics*, 4(01):101–106.
- [58] Gruener, G., Meneses, D. D. S., Odier, P., and Loup, J. (2001). Influence of the network on conductivity in ternary  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses and melts. *Journal of non-crystalline solids*, 281(1):117–124.
- [59] Guillot, B. and Sator, N. (2007a). A computer simulation study of natural silicate melts. Part I: Low pressure properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(5):1249–1265.
- [60] Guillot, B. and Sator, N. (2007b). A computer simulation study of natural silicate melts. Part II: High pressure properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(18):4538–4556.



- [61] Gutiérrez, G., Belonoshko, A. B., Ahuja, R., and Johansson, B. (2000). Structural properties of liquid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : A molecular dynamics study. *Physical Review E*, 61(3):2723.
- [62] Haile, S. and Wuensch, B. (2000). X-ray diffraction study of  $\text{K}_3\text{NdSi}_7\text{O}_{17}$ : a new framework silicate with a linear Si—O—Si bond. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 56(5):773–779.
- [63] Harsányi, I. and Pusztai, L. (2012). Hydration structure in concentrated aqueous lithium chloride solutions: A reverse monte carlo based combination of molecular dynamics simulations and diffraction data. *The Journal of chemical physics*, 137(20):204503.
- [64] He, B. B. (2011). *Two-dimensional X-ray diffraction*. John Wiley & Sons.
- [65] Hernandez-Morales, B. and Mitchell, A. (1999). Review of mathematical models of fluid flow, heat transfer, and mass transfer in electroslag remelting process. *Ironmaking & steelmaking*, 26(6):423–438.
- [66] Hess, B. (2002). Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics*, 116(1):209–217.
- [67] Ho, C. Y., Ackerman, M., Wu, K., Havill, T., Bogaard, R., Matula, R., Oh, S., and James, H. (1983). Electrical resistivity of ten selected binary alloy systems. *Journal of physical and chemical reference data*, 12(2):183–322.
- [68] Huang, C. and Cormack, A. (1990). The structure of sodium silicate glass. *The Journal of chemical physics*, 93(11):8180–8186.
- [69] Hudon, P. and Baker, D. R. (2002). The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. i. silicate systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303(3):299–345.
- [70] Hundermark, R. (2003). The electrical conductivity of melter type slags.
- [71] Hung, P., Hong, N., and Vinh, L. (2007). Diffusion and structure in silica liquid: a molecular dynamics simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(46):466103.
- [72] Isshiki, M., Ohishi, Y., Goto, S., Takeshita, K., and Ishikawa, T. (2001). High-energy X-ray diffraction beamline: BL04B2 at SPring-8. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 467:663–666.

- [73] Jardy, A., Ablitzer, D., and Jorget, S. (1986). Modelling of slag behaviour in a non-ferrous smelting electric furnace. In *The Reinhardt Schuhmann International Symposium on Innovative Technology and Reactor Design in Extraction Metallurgy*, pages 419–431.
- [74] Jardy, A., Ablitzer, D., and Wadier, J. (1991). Magneto-hydrodynamic and thermal behavior of electroslag remelting slags. *Metallurgical Transactions B*, 22(1):111–120.
- [75] Jiao, Q. and Themelis, N. (1991). Correlation of geometric factor for slag resistance electric furnaces. *Metallurgical Transactions B*, 22(2):183–192.
- [76] Jin, J., Sakida, S., Yoko, T., and Nogami, M. (2000). The local structure of sm-doped aluminosilicate glasses prepared by sol–gel method. *Journal of non-crystalline solids*, 262(1):183–190.
- [77] Kalisz, D. (2012). Viscosity calculations of mold slag in continuous casting. *Archives of Materials Science and Engineering*, 58(2):164–170.
- [78] Kang, E.-T., Lee, S.-J., and Hannon, A. C. (2006). Molecular dynamics simulations of calcium aluminate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 352(8):725–736.
- [79] Karalis, K., Karkalos, N., Cheimarios, N., Antipas, G., Xenidis, A., and Boudouvis, A. (2016). A cfd analysis of slag properties, electrode shape and immersion depth effects on electric submerged arc furnace heating in ferronickel processing. *Applied mathematical modelling*, page Under Review.
- [80] Karalis, K., Temleitner, L., Antipas, G., Pusztai, L., and Xenidis, A. (2014). Experimentally constrained atomic order probing of a Si–Al composite glass. *Philosophical Magazine*, 94(8):792–800.
- [81] Karki, K., Materny, A., and Roccatano, D. (2011). Study of structural and dynamic properties of liquid phenyltrimethoxysilane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(25):11864–11871.
- [82] Kazak, O. and Semko, O. (2010). Modelling vortex fields in metal smelting furnaces. *The International Journal of Multiphysics*, 4(4):351–358.
- [83] Keen, D. A. (2002). Reverse Monte Carlo refinement of disordered silica phases. In *Local Structure from Diffraction*, pages 101–119. Springer.

- [84] Kekkonen, M., Oghbasilasie, H., Louhenkilpi, S., et al. (2012). Viscosity models for molten slags. page 38.
- [85] Kelsey, K. E., Stebbins, J. F., Singer, D. M., Brown, G. E., Mosenfelder, J. L., and Asimow, P. D. (2009). Cation field strength effects on high pressure aluminosilicate glass structure: Multinuclear NMR and EXAFS results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(13):3914–3933.
- [86] Kennedy, M. W. (2012). Electric slag furnace dimensioning. In *International Smelting Technology Symposium: Incorporating the 6th Advances in Sulfide Smelting Symposium*, pages 279–290. John Wiley & Sons, Inc.
- [87] Köddermann, T., Ludwig, R., and Paschek, D. (2008). On the validity of Stokes–Einstein and Stokes–Einstein–Debye relations in ionic liquids and ionic-liquid mixtures. *ChemPhysChem*, 9(13):1851–1858.
- [88] Kohara, S., Itou, M., Suzuya, K., Inamura, Y., Sakurai, Y., Ohishi, Y., and Takata, M. (2007). Structural studies of disordered materials using high-energy X-ray diffraction from ambient to extreme conditions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(50):506101.
- [89] Kohara, S. and Suzuya, K. (2003). High-energy X-ray diffraction studies of disordered materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 199:23–28.
- [90] Kondratowicz, T. (2007). Structural changes in sodium-calcium-silicate glass after adding Si. *Optica Applicata*, 37(1-2).
- [91] Kormann, K. (2009). Numerical methods for quantum molecular dynamics.
- [92] LARCO (2015). Μετήσεις/Δοκιμές αναγωγικής τήξης σε ηλεκτρική κάμινο. *Report, Manfeni*.
- [93] Larsen, B. (2010). Søderberg electrodes and electrode paste. *Electrode management rules at LARCO*.
- [94] Larsen, H., Liping, G., and Bakken, J. (1995). A numerical model for the ac arc in the silicon metal furnace. *Tuset, Tveit, Page. INFACON*, 7.

- [95] Le Roux, S. and Petkov, V. (2010). ISAACS-interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems. *Journal of Applied Crystallography*, 43(1):181–185.
- [96] Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988). Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2):785.
- [97] Lee, S. U., Jung, J., and Han, Y.-K. (2005). Molecular dynamics study of the ionic conductivity of 1-n-butyl-3-methylimidazolium salts as ionic liquids. *Chemical physics letters*, 406(4):332–340.
- [98] Li, B., Wang, B., and Tsukihashi, F. (2013). Modeling of electromagnetic field and liquid metal pool shape in an electroslag remelting process with two series-connected electrodes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, pages 1–11.
- [99] Li, W. and Garofalini, S. H. (2004). Molecular dynamics simulation of lithium diffusion in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses. *Solid State Ionics*, 166(3):365–373.
- [100] Liška, M., Macháček, J., Perichta, P., Gedeon, O., and Pilát, J. (2008). Thermochemical modelling and ab initio molecular dynamics simulations of calcium aluminate glasses. *Ceramics-Silikáty*, 52(2):61–65.
- [101] Marx, D. and Hutter, J. (2000). Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation. *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, 1(301-449):141.
- [102] Mazda, F. F. (2013). *Electronics engineer's reference book*. Butterworth-Heinemann.
- [103] Mazumdar, D. and Evans, J. W. (2009). *Modeling of steelmaking processes*. CRC Press.
- [104] Mc Dougall, I. (2007). Finite element modelling of electric currents in ac submerged arc furnaces. In *INFACON IX*, pages 630–637.
- [105] Mc Dougall, I., Smith, C., Olmstead, B., and Gericke, W. (2004). A finite element model of a soderberg electrode with an application in casing design. *Proc. of INFACON X. Cape Town, South Africa*, pages 575–583.
- [106] McGreevy, R. and Howe, M. (1992). RMC: modeling disordered structures. *Annual Review of Materials Science*, 22(1):217–242.

- [107] McGreevy, R. and Pusztai, L. (1988). Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures. *Molecular Simulation*, 1(6):359–367.
- [108] McGreevy, R. L. (2001). Reverse Monte Carlo modelling. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(46):R877.
- [109] Mei, Q., Benmore, C., and Weber, J. (2007). Structure of liquid SiO<sub>2</sub>: a measurement by high-energy X-ray diffraction. *Physical review letters*, 98(5):057802.
- [110] Mile, V., Gereben, O., Kohara, S., and Pusztai, L. (2010). On the structure of aqueous cesium bromide solutions: Diffraction experiments, molecular dynamics simulations and Reverse Monte Carlo modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 157(1):36–42.
- [111] Mile, V., Gereben, O., Kohara, S., and Pusztai, L. (2012). On the structure of aqueous cesium fluoride and cesium iodide solutions: Diffraction Experiments, Molecular Dynamics Simulations, and Reverse Monte Carlo Modeling. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(32):9758–9767.
- [112] Mills, K. (2011). The estimation of slag properties. *Southern African Pyrometallurgy*, 7.
- [113] Mills, K. and Keene, B. (1987). Physical properties of BOS slags. *International Materials Reviews*, 32(1):1–120.
- [114] Mills, K., Yuan, L., and Jones, R. (2011). Estimating the physical properties of slags. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 111(10):649–658.
- [115] Mizuno, A., Matsumura, S., Watanabe, M., Kohara, S., and Takata, M. (2005). High-energy X-ray diffraction study of liquid structure of metallic glass-forming Zr<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> alloy. *Materials transactions*, 46(12):2799–2802.
- [116] Mölder, H., Järvi, J., Janson, K., Gordon, R., and Vaimann, T. (2011). A method for mixing molten metal and a compatible electric arc furnace. *Estonian Journal of Engineering*, 17(3):220–240.
- [117] Molder, H., Jarvi, J., Vaimann, T., and Gordon, R. (2012). Multi-electrode arc furnace technology with improved metal processing capability using current driven mixing. In

- Environment and Electrical Engineering (EEEIC), 2012 11th International Conference on*, pages 313–316. IEEE.
- [118] Morelhão, S. L. Computer simulation tools for x-ray analysis.
- [119] Muller, J. and Erwee, M. (2011). Blast furnace control using slag viscosities and liquidus temperatures with phase equilibria calculations. *Southern African Pyrometallurgy*, 6(9):309.
- [120] Myron, G. (2003). *Igneous and metamorphic petrology*. Blackwell.
- [121] Mysen, B. and Richet, P. (2005). *Silicate glasses and melts: properties and structure*, volume 10. Elsevier.
- [122] Mysen, B. O. (2006). The structural behavior of ferric and ferrous iron in aluminosilicate glass near meta-aluminosilicate joins. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 70(9):2337–2353.
- [123] Navrotsky, A., Geisinger, K., McMillan, P., and Gibbs, G. (1985). The tetrahedral framework in glasses and melts—inferences from molecular orbital calculations and implications for structure, thermodynamics, and physical properties. *Physics and Chemistry of Minerals*, 11(6):284–298.
- [124] Niloofar, A., Ola, W., Mikael, E., and Par, J. (2013). Mathematical modeling of scrap melting in an EAF using electromagnetic stirring. *ISIJ International*, 53(1):48–55.
- [125] Nukui, A., Shimizugawa, U., Inoue, S., Ozawa, H., Uno, R., Oosumi, K., and Makishima, A. (1992). A structural study of  $Y_2O_3$ – $Al_2O_3$ – $SiO_2$  glass employing partial RDFs obtained by anomalous scattering. *Journal of non-crystalline solids*, 150(1):376–379.
- [126] Palmer, B. J. (1994). Transverse-current autocorrelation-function calculations of the shear viscosity for molecular liquids. *Physical Review E*, 49(1):359.
- [127] Perichta, P., Liška, M., Macháček, J., and Gedeon, O. (2009). Md structural study of  $23Y_2O_3$ – $77Al_2O_3$  and  $23La_2O_3$ – $77Al_2O_3$  glasses. *Ceramics–Silikáty*, 53(1):52–54.

- [128] Petkov, V., Billinge, S., Shastri, S., and Himmel, B. (2000). Polyhedral units and network connectivity in calcium aluminosilicate glasses from high-energy x-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 85(16):3436.
- [129] Plsson, H. and r Jnsson, M. (2000). Finite element analysis of proximity effects in sderberg electrodes.
- [130] Popescu, M. (1997). Medium range order in chalcogenide glasses. In *Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics*, pages 215–232. Springer.
- [131] Pothoczki, S., Temleitner, L., and Pusztai, L. (2014). The structure of  $px_3$  ( $x= cl, br, i$ ) molecular liquids from x-ray diffraction, molecular dynamics simulations, and reverse monte carlo modeling. *The Journal of chemical physics*, 140(5):054504.
- [132] Price, D. L. (2010). *High-temperature levitated materials*. Cambridge University Press.
- [133] Pusztai, L. (1998). Structural modelling using the reverse monte carlo technique: Application to amorphous semiconductors. *Journal of non-crystalline solids*, 227:88–95.
- [134] Pusztai, L., Harsányi, I., Dominguez, H., and Pizio, O. (2008a). Assessing the level of consistency between diffraction experiments and interaction potentials: A combined molecular dynamics (md) and reverse monte carlo (rmc) approach. *Chemical Physics Letters*, 457(1):96–102.
- [135] Pusztai, L., Pizio, O., and Sokolowski, S. (2008b). Comparison of interaction potentials of liquid water with respect to their consistency with neutron diffraction data of pure heavy water. *The Journal of chemical physics*, 129(18):184103.
- [136] Quested, P., Brooks, R., Chapman, L., Morrell, R., Youssef, Y., and Mills, K. (2009). Measurement and estimation of thermophysical properties of nickel based superalloys. *Materials Science and Technology*, 25(2):154–162.
- [137] Ramírez, M., Garduño-Esquivel, J., and Trapaga, G. (2004). Mathematical modeling of a direct current electric arc: Part II. dimensionless representation of a direct current arc. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 35(2):373–380.

- [138] Ranganathan, S. and Godiwalla, K. (2001). Effect of preheat, bed porosity, and charge control on thermal response of submerged arc furnace producing ferrochromium. *Ironmaking & steelmaking*, 28(3):273–278.
- [139] Reynolds, Q. G., Hockaday, C. J., Jordan, D. T., and Barker, I. J. (2014). Arc detection in DC arc furnaces. In *Celebrating the Megascale: Proceedings of the Extraction and Processing Division Symposium on Pyrometallurgy in Honor of David GC Robertson*, page 157. John Wiley & Sons.
- [140] Ritchie, S. and Eksteen, J. (2011). Investigating the effect of slag bath conditions on the existence of multiphase emulsion zones in pgm smelting furnaces using computation fluid dynamics. *Minerals Engineering*, 24(7):661–675.
- [141] Rizescu, C.-Z., Stoian, E. V., Ittu, C., Ungureanu, D. N., and Bacinschi, Z. (2011). Heavy metals dust from electric arc furnace. In *2011 International Conference on Biomedical Engineering and Technology*, pages 137–141.
- [142] Scheepers, E., Adema, A., Yang, Y., and Reuter, M. (2006). The development of a CFD model of a submerged arc furnace for phosphorus production. *Minerals engineering*, 19(10):1115–1125.
- [143] Shahbazian, F., Sichen, D., Mills, K., and Seetharaman, S. (1999). Experimental studies of viscosities of some CaO–CaF<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> slags. *Ironmaking & steelmaking*, 26(3):193–199.
- [144] Sharma, V. K., Klingelhofer, G., and Nishida, T. (2013). *Mossbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology*. John Wiley & Sons.
- [145] Sheng, Y., Irons, G., and Tisdale, D. (1998a). Transport phenomena in electric smelting of nickel matte: Part I. electric potential distribution. *Metallurgical and materials transactions B*, 29(1):77–83.
- [146] Sheng, Y., Irons, G., and Tisdale, D. (1998b). Transport phenomena in electric smelting of nickel matte: Part II. mathematical modeling. *Metallurgical and materials transactions B*, 29(1):85–94.
- [147] Sherrill, C. D. (2005). The born-oppenheimer approximation. *School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology*.



- [148] Siegrist, T. (1997). Crystallographica—a software toolkit for crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 30(3):418–419.
- [149] Skinner, L. B., Benmore, C. J., and Parise, J. B. (2012). Area detector corrections for high quality synchrotron x-ray structure factor measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 662(1):61–70.
- [150] Snyders, C. (2008a). Modelling the thermal, electrical and flow profiles in a 6-in-line matte melting furnace. Master's thesis, Stellenbosch University.
- [151] Snyders, C. (2008b). *Modelling the thermal, electrical and flow profiles in a 6-in-line matte melting furnace*. PhD thesis, Stellenbosch University.
- [152] Software for Chemistry and Materials: Amsterdam Density Functional (ADF) program (2014).
- [153] Stebbins, J. F. and Xu, Z. (1997). NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *Nature*, 390(6655):60–62.
- [154] Tandia, A., Timofeev, N. T., Mauro, J. C., and Vargheese, K. D. (2011). Defect-mediated self-diffusion in calcium aluminosilicate glasses: A molecular modeling study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(7):1780–1786.
- [155] Taylor, M. and Brown, G. E. (1979a). Structure of mineral glasses—I. the feldspar glasses  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(1):61–75.
- [156] Taylor, M. and Brown, G. E. (1979b). Structure of mineral glasses—II. the  $\text{SiO}_2$   $\text{NaAlSiO}_4$  join. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(9):1467–1473.
- [157] Thijsse, B. J. (1984). The accuracy of experimental radial distribution functions for metallic glasses. *Journal of applied crystallography*, 17(2):61–76.
- [158] Thompson, J., Ilkyoung, J., and Simon, B. (2003). User's manual PDFgetX.
- [159] Thorpe, M. et al. (1998). *Local structure from diffraction*. Springer Science & Business Media.

- [160] Toby, B. and Egami, T. (1992). Accuracy of pair distribution function analysis applied to crystalline and non-crystalline materials. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 48(3):336–346.
- [161] Trachenko, K. (2008). Heat capacity of liquids: An approach from the solid phase. *Physical Review B*, 78(10):104201.
- [162] VandeVondele, J., Krack, M., Mohamed, F., Parrinello, M., Chassaing, T., and Hutter, J. (2005). Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach. *Computer Physics Communications*, 167(2):103–128.
- [163] Virgo, D. and Mysen, B. O. (1985). The structural state of iron in oxidized vs. reduced glasses at 1 atm: A  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study. *Physics and chemistry of minerals*, 12(2):65–76.
- [164] Vuilleumier, R., Sator, N., and Guillot, B. (2009). Computer modeling of natural silicate melts: What can we learn from ab initio simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(20):6313–6339.
- [165] Vuilleumier, R., Sator, N., and Guillot, B. (2011). Electronic redistribution around oxygen atoms in silicate melts by ab initio molecular dynamics simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(14):2555–2561.
- [166] Waasmaier, D. and Kirfel, A. (1995). New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 51(3):416–431.
- [167] Wagner, C. (1978). Direct methods for the determination of atomic-scale structure of amorphous solids (x-ray, electron, and neutron scattering). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 31(1):1–40.
- [168] Wang, F., Lou, Y., Chen, R., Song, Z., and Li, B. Numerical analysis on the multi-physics field in the ESR system with vibrating electrode. *TMS2015 Supplemental Proceedings*, pages 783–790.
- [169] Wang, L. (2009). *Experimental and modelling studies of the thermophysical and thermochemical properties of some slag systems*. PhD thesis, Royal Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Stockholm, Sweden.

- [170] Wang, Y., Yu, L., Zhang, L., Li, G., Tao, K., and Li, J. 3d mathematics model of formation and motion of metal droplets during Electro-Slag Remelting Process. *TMS2015 Supplemental Proceedings*, pages 1263–1270.
- [171] Warsi, Z. U. (2005). *Fluid dynamics: theoretical and computational approaches*. CRC press.
- [172] Waseda, Y. (2003). *Anomalous X-ray scattering for materials characterization: atomic-scale structure determination*, volume 179. Springer.
- [173] Waseda, Y., Matsubara, E., and Shinoda, K. (2011). *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. Springer Science & Business Media.
- [174] Waseda, Y. and Toguri, J. (1977). The structure of molten binary silicate systems CaO-SiO<sub>2</sub> and MgO-SiO<sub>2</sub>. *Metallurgical Transactions B*, 8(3):563–568.
- [175] Weber, V., Jardy, A., Dussoubs, B., Ablitzer, D., Rybéron, S., Schmitt, V., Hans, S., and Poisson, H. (2009). A comprehensive model of the electroslag remelting process: description and validation. *Metallurgical and materials transactions B*, 40(3):271–280.
- [176] Wiberg, N. (2001). Holleman-wiberg's inorganic chemistry. *Academic Press, New York*.
- [177] Widlund, O., Sand, U., Hjortstam, O., and Zhang, X. (2012). Modelling of electric arc furnaces (EAF) with electromagnetic stirring. *Västerås (Sweden): ABB*.
- [178] Wiedenroth, A. and Rüssel, C. (2004). The effect of mgo on the diffusivity of iron and the incorporation of iron in soda-magnesia-aluminosilicate melts. *Journal of non-crystalline solids*, 347(1):180–186.
- [179] Woolger, C. (1996). Invar nickel-iron alloy: 100 years on. *Materials world*, 4(6):332–333.
- [180] Wu, Y.-Q., Huang, S.-P., You, J.-L., and Jiang, G.-C. (2002). Molecular dynamics of structural properties of molten CaO-SiO<sub>2</sub> with varying composition. *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China(China)*, 12(6):1218–1223.

- [181] Wu, Y.-q., Jiang, G.-c., You, J.-l., Hou, H.-y., and Chen, H. (2004). Coordination properties and structural units distribution of Q T<sup>i</sup> in calcium aluminosilicate melts from md simulation. *Journal of Central South University of Technology*, 11(1):6–14.
- [182] Xia, J. and Ahokainen, T. (2004). Numerical modelling of slag flows in an electric furnace. *Scandinavian journal of metallurgy*, 33(4):220–228.
- [183] Xiang, Y., Du, J., Smedskjaer, M. M., and Mauro, J. C. (2013). Structure and properties of sodium aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics*, 139(4):044507.
- [184] Yang, Y., Xiao, Y., and Reuter, M. (2004). Analysis of transport phenomena in submerged arc furnace for ferrochrome production. In *Proceedings International Ferroalloy Congress*, pages 1–4.
- [185] Yuan, X. and Cormack, A. (2003). Si–O–Si bond angle and torsion angle distribution in vitreous silica and sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319(1):31–43.
- [186] Zhang, G.-H. and Chou, K.-C. (2010). Simple method for estimating the electrical conductivity of oxide melts with optical basicity. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(1):131–136.
- [187] Zhang, G.-H., Yan, B.-J., Chou, K.-C., and Li, F.-S. (2011). Relation between viscosity and electrical conductivity of silicate melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42(2):261–264.
- [188] Zhang, L., Sun, S., and Jahanshahi, S. (2001). Molecular dynamics simulations of silicate slags and slag-solid interfaces. *Journal of non-crystalline solids*, 282(1):24–29.
- [189] Zhang, S., Zhang, X., Liu, W., Lv, X., Bai, C., and Wang, L. (2014). Relationship between structure and viscosity of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-TiO<sub>2</sub> slag. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 402:214–222.
- [190] Zheng, K., Yang, F., Wang, X., and Zhang, Z. (2014). Investigation of self-diffusion and structure in calcium aluminosilicate slags by molecular dynamics simulation. *Materials Sciences and Applications*, 2014.

- 
- [191] Zhu, C., Byrd, R. H., Lu, P., and Nocedal, J. (1997). Algorithm 778: L-BFGS-B: Fortran subroutines for large-scale bound-constrained optimization. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, 23(4):550–560.
- [192] Αργυρίου, Σ. Λειτουργία Η/Κ εμβαπτισμένου τόξου. *Τεχνική Έκθεση*.
- [193] Ζευγώλης, Ε (2015). *Μεταλλουργία Σιδήρου. Θεωρία & Τεχνολογία*.
- [194] Καραλής, Κ. (2014). Ρευστοδυναμική προσομοίωση ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτισμένου τόξου. Master's thesis, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [195] Καρόζης, Σ. (2013). Πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων υγρών μιγμάτων με μοριακή προσομοίωση. Master's thesis, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [196] Ταμπούρης, Σ. Λειτουργικά χαρακτηριστικά ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου. *Τεχνική Έκθεση*.



# Ευρετήριο

- Εξίσωση Weymann, 55, 56  
Ηλεκτρόδια Söderberg, 33  
Θερμοχωρητικότητα, 67  
Μοντέλο  
    Keene, 52, 163  
    Keene και Mills, 52  
    Mills και Sridhar, 57  
    Ray και Pal, 59  
    Riboud, 54  
    Urbain, 55  
    Zhang et al., 63  
    Zhang και Chou, 63  
    Οπτικής βασικότητας, 56  
Νευτώνειο ρευστό, 4, 51  
αδιάστατος αριθμός  
    Prandl, 213  
    Péclet, 213  
    Reynolds, 213  
αεροδυναμική αιώρηση, 141  
αεροδυναμικής αιώρησης, 76  
αλουσίδα  
    πυριτική, 161  
αλυσίδα, 161  
ανάδευση λουτρού, 25  
αναγωγική τήξη, 11  
αντίσταση  
    σκωρίας, 22  
αντίσταση ηλεκτροδίων, 17  
βαθμός αναγωγής, 120  
βαθμός πολυμερισμού, 51  
βελτιστοποίηση δυναμικού, 105  
δακτύλιοι, 160  
δεσμική ενέργεια, 152  
διάχυση, 65  
    Einstein, 65  
διατήρηση ενέργειας, 37  
διατήρηση μάζας, 36  
διατήρηση ορμής, 36  
δομή βραχείας τάξεως, 129, 140, 142,  
    143, 147, 155  
    αριθμός συνδιάταξης, 133–135, 145,  
    150–152, 156  
    κατανομή γωνιών, 133, 137, 138,  
    148, 149, 157  
    κατανομή ζευγών, 131, 148, 155  
δομή ευρείας τάξεως, 142  
δυναμικό Buckingham, 104  
δύναμη Lorentz, 28, 35, 41

- ειδικό βάρος
  - σκωρίας, 73
- εναλλασσόμενο ρεύμα, 29
- ηλεκτρική αγωγιμότητα, 4, 96
  - Kubo, 66
  - Nernst-Einstein, 66
  - ηλεκτροδίων, 22, 30
  - σιδηρονικελίου, 23
  - σκωρίας, 62, 99, 166, 216
- ηλεκτρική αντίσταση, 30
- ηλεκτρική τάση, 17
- ηλεκτρικό δυναμικό, 30, 203
- ηλεκτρόδια
  - κατανάλωση πάστας, 27
- ηλεκτρόδια Söderberg, 12, 23
- θερμική αγωγιμότητα
  - ηλεκτροδίων, 22
  - σιδηρονικελίου, 23
  - σκωρίας, 61
- θερμοκρασία
  - ΠΕΚ, 121
  - σιδηρονικελίου, 17
  - σκωρίας, 17, 122
- θερμοκρασία Curie, 28
- θερμοκρασία ηλεκτροδίων, 210
- θερμοκρασία τήξης, 64
  - ΠΕΚ, 122
  - σιδηρονικελίου, 23
  - σκωρίας, 51, 122, 163
- θερμοχωρητικότητα
  - ηλεκτροδίων, 22
  - σιδηρονικελίου, 23
  - σκωρίας, 54, 163
- θερμότητα Joule, 31, 34, 208, 214
- ιξώδες, 4, 26, 64
  - Einstein, 64
  - Stokes-Einstein, 64
  - σιδηρονικελίου, 23
  - σκωρίας, 54, 168
- ισχύς, 13
- ισχύς καμίνου, 17
- κάμιнос
  - γεωμετρία, 112
  - συνοριακές τιμές, 112
  - συχνότητα, 112
- κατανάλωση ηλεκτροδίων, 126
- λανθάνουσα θερμότητα
  - σιδηρονικελίου, 23
- μέθοδος
  - Mössbauer, 119
  - Reverse Monte Carlo, 101
  - όγκου του ρευστού, 37
- μέθοδος Reverse Monte Carlo, 147
- μήκος δεσμών, 156
- μαγνητοϋδροδυναμικής, 39
- μετασχηματισμός Fourier, 77, 95, 131
- μοντελοποίηση
  - διακριτής φάσης, 44
  - τήξης, 42
- μοριακή δυναμική, 63, 103, 105, 107
- παράμετροι δυναμικού, 105
- πυκνότητα, 4, 64
  - ηλεκτροδίων, 22
  - σιδηρονικελίου, 23



- σκωρίας, 52, 141, 163  
φυσαλίδων CO, 179
- πυκνότητα ρεύματος, 32, 205
- ρεύμα ηλεκτροδίων, 17
- σκέδαση, 74
- Compton, 91, 92
- ακτίνων X, 76, 84
- σκωρίας, 80
- τήγματος σκωρίας, 80
- υάλου σκωρίας, 82
- απορρόφηση, 90, 93
- θόρυβος, 93
- νετρονίων, 83, 84
- ορυκτολογικές φάσεις, 80
- πόλωση, 90
- πόλωσης, 93
- συντελεστής ατομικής μορφής, 93
- σκέδαση ακτίνων X, 140
- σκέδαση νετρονίων, 140
- συνάρτηση κατανομής ζευγών, 95, 131, 142, 143, 148
- συναγωγή, 25
- συναρτησιακό της πυκνότητας (DFT), 111
- συνθήκες λειτουργίας, 17
- συντελεστής
- αυτοδιάχυσης, 64, 65, 165
- θερμικής διαστολής, 26, 67
- συντελεστής δομής, 87, 93, 96, 130, 147
- τήγματος σκωρίας, 82
- υάλου σκωρίας, 82, 141
- συντελεστής θερμικής διαστολής, 52
- σκωρίας, 164
- συχνότητα ρεύματος, 29
- ταχύτητα
- λουτρού, 28
- σκωρίας, 25
- ταχύτητα σκωρίας, 212
- τύρβη, 26
- υπολογιστικά συστήματα, 115
- υπολογιστική ρευστομηχανική, 111
- φυσαλίδες CO, 27
- χημική ανάλυση, 72, 118