

МЕТАЛУРГІЯ

УДК 669.041.8:628.4.043

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.4.1/24>**Волошин В.С.**

Приазовський державний технічний університет

Ткаленко І.

компанія AMCOM GROUP LLC, США

МЕТОДИКА ОЦІНКИ ВЗАЄМОДІЇ МЕТАЛУРГІЙНИХ ВІДХОДІВ ПРИ ЇХ РЕЦИКЛІНГУ

Робота присвячена вивченню оцінки ефективності технологічної взаємодії (далі просто «взаємодія») металургійних відходів з метою отримання з них товарної продукції. В її основі лежить метод використання багатовимірної матриці суміжності для впорядкованих металургійних відходів певним чином, критерієм впорядкованості для яких є термодинамічні показники: зміна ентропії системи з окремих відходів на корисний продукт, а також сумарна ентропія корисного продукту по відношенню до ентропії окремих вихідних відходів. У роботі досліджено 12 найбільш типових металургійних відходів, включаючи шлаки, шлами, пил і окалину з різних металургійних джерел. Встановлено досить тісний зв'язок багатокомпонентних металургійних відходів як сировини для товарної продукції за показниками їх ефективності на користь більш структурованих багатокомпонентних сумішей. Показано, що ефективність багатокомпонентних сумішей на основі металургійних відходів на прикладі технологій їх брикетування може зростати зі збільшенням складової вихідної відпрацьованої сировини. Структурні зміни у вигляді одного або двох компонентів у вихідній суміші є причиною іноді значних змін якості одержуваного продукту, в даному випадку брикету, його хімічних, механічних і термостійких властивостей. Склади брикетів, отримані шляхом аналізу більш складних матриць суміжності, дозволяють значно розширити номенклатуру можливої товарної продукції, яку отримують шляхом переробки відомих металургійних відходів. Запропонована чотирикомпонентна матриця суміжності підтверджує можливість створення, насамперед, не тільки стандартного брикету заданого складу з високою механічною міцністю на стиск (≥ 200 кг на брикет), температурною стійкістю (800–1000 °C) та хімічним складом (Fe 50–60%, C 10–15%), але й альтернативні комбінації формул сумішей, отриманих матричним шляхом. Вони мають забезпечувати децю вищі властивості, ніж «стандартний» брикет, що робить їх цілком придатними, але більш економічними як альтернатива для застосування в доменній плавці чи як самовідновлювальні брикети в електросталеплавильному виробництві.

Ключові слова: металургійні відходи, брикети, ентропія, зміна ентропії, компоненти, матриця суміжності.

Постановка проблеми. При всіх відомих можливостях, щодо рециклінгу металургійних відходів, ефективність вторинних продуктів їх переробки далека від потребуємої, знаходиться в широкому діапазоні і підлягає системному аналізу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Тверді металургійні відходи – шлаки, шлами, металургійний пил і шлак займають значну нішу мінеральних промислових втрат, обсяги яких у всьому

світі не тільки не зменшуються, але й мають тенденцію до систематичного збільшення [1, с. 825]. Одним з ефективних способів мінімізації твердих металургійних відходів є їх комплексна переробка і пов'язані з ними нові матеріали, сировинні та металізовані брикети, суміші, в'язучі речовини і заповнювачі [2, с. 53–61, 3, с. 28, 4, с. 21–25, с. 48]. Їх виробництво обумовлено широким спектром фізико-хімічних, гранулометричних та інших вивчених властивостей вихідних металургійних

відходів. Як правило, при переробці таких відходів суттєву роль грає компонентність складу одержуваної суміші, з якої різними способами отримують деякі товарні продукти. Отже, набір сировини для таких технологічних процесів виявляє перелік видів металургійних відходів, що використовуються в кожному конкретному випадку. Залежно від їх складової можна отримати широкий асортимент нових продуктів, які мають свою товарну цінність і використовуються в різних галузях сучасної промисловості [5, с. 286, с. 291–292].

Постановка завдання. Ціллю роботи є поширення номенклатури товарної продукції, що отримується з металургійних відходів завдяки використанню механізмів управління багатомірними матрицями суміжності, що створені на їх основі.

Виклад основного матеріалу. Будь-який технологічний процес орієнтований на отримання певної корисної продукції. Відходи є неминучою складовою таких процесів і являють собою продукт з невпорядкованою структурою або апріорі незмінними властивостями деяких компонентів сировинної бази технологічного процесу. Тоді одержуваний товарний продукт від цього технологічного процесу є певною впорядкованою частиною сировини, з якої її отримують. Мірою невпорядкованості таких систем є їх ентропія або зміна ентропії в залежності від прийнятих дій. Аналогічний підхід в іншому тлумаченні був описаний в роботі [6, с. 346–347].

Систематизуємо 12 найбільш типових металургійних відходів, які складають значну частку

всіх промислових відходів, що зберігаються на Землі, і які ляжуть в основу наших подальших досліджень (таблиця 1).

Для кожного відходу b_p , де: $p = 1, 1, 12$, визначається величина ентропії $S_p = S_q$, як показник невпорядкованості системи, де $q = 1, 1, 12$ – значення q -го відходу, як відповідна реакція на взаємодію з p -м відходом. Кожна взаємодія порівнюється зі зміною ентропії $\Delta S_{p,q}$ при парній взаємодії металургійних відходів, виходячи з їх фізико-хімічних і механічних та термічних властивостей. Для моделювання трьох- або чотирьохкомпонентних брикетів за їх складом беремо за основу матрицю суміжності відповідного формату – з двох-, трьох-, або чотирьохкоординатної p, q, r, t – сіткою (рис. 1 і рис. 2).

Як впливає з даних (рис. 3), існує досить чітка градація багатокомпонентних металургійних відходів як сировини для товарних продуктів за їх ефективністю. Наприклад, у залежності від хімічного і гранулометричного складів, наявності в сумішах в'язучих речовин ефективність двокомпонентних сумішей на основі шламу, пилу або окалини не може перевищувати 60% від початкової кількості прийнятих металургійних відходів.

Для трикомпонентних виробів ця ефективність досягає вже 60–80%, а для чотирьохкомпонентних – понад 90%. Наприклад, в металургії ефективність такої продукції визначається якістю екстрагування металу, в будівельній галузі – поліпшенням фізико-хімічних властивостей мате-

Таблиця 1

Маркування і ентропія для основних металургійних відходів, прийнятих в роботу

№№ (p)*	Назва Відходу	Означення відходу	Ентропія S_p , у.е.
1	Доменний шлам	b_1	4,0
2	Конвертерний шлам	b_2	3,9
3	Доменний (колошниковий) пил	b_3	3,8
4	Конвертерний пил	b_4	3,7
5	Електросталеплавильний пил	b_5	3,6
6	Конвертерний шлак	b_6	2,7
7	Електросталеплавильний шлак	b_7	2,6
8	Доменний шлак	b_8	2,5
9	Електросталеплавильна окалина	b_9	1,9
10	Конвертерна окалина	b_{10}	1,8
11	Мельнична окалина	b_{11}	1,8
12	Прокатна окалина	b_{12}	1,7

* – надалі в індексації відходів приймається що $p \sim q \sim r \sim t$

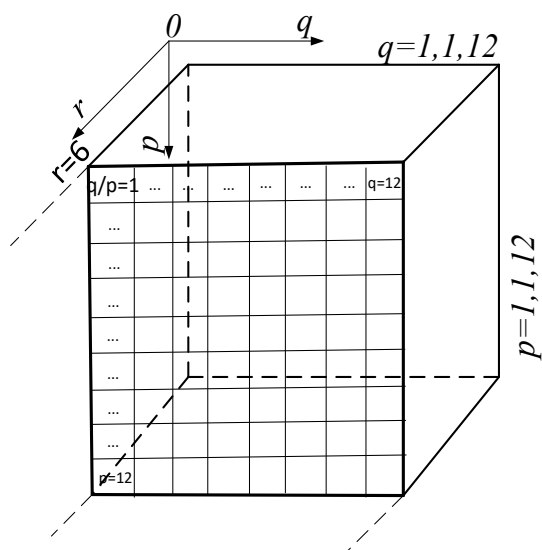


Рис. 1. Графічна модель матриці суміжності для 12 металургійних відходів в розрізі з $r=6$

ріалів. Енергоефективність визначається більш економічними методами комплексного рециклінгу металургійних відходів, а економічна ефективність базується на мінімальній витраті вихідних компонентів.

Матриця суміжності дозволяє оцінити, чи зможуть двійки відходів з індексами p та q взаємодіяти для отримання товарної продукції як безпосередньо, так і з використанням додаткових матеріалів. Взаємодії умовно оцінюються на основі фізико-хімічної сумісності (наприклад,

хімічний розподіл і гранулометричний склад, реакційна здатність) і задокументованих процесів рециклінгу. Знак «+» у двокomпонентній матриці виду (табл. 2) вказує на можливу взаємодію, що веде до корисного продукту (наприклад, цементу, заповнювачів або відновлення металу), а «-» вказує на відсутність відомої або іншої практичної взаємодії через несумісні властивості або відсутність процесів.

В якості попереднього результату ентропія кінцевого продукту в цьому дослідженні була розрахована за допомогою непрямих і корелятивних оцінок. Для розрахунку використовувалася спрощена модель Шеннона, адаптована під хімічну та структурну складність компонентів: $S_i = -\sum P_j \ln P_j + S_{\text{структ.}}$, де: P_j – імовірність знаходження компонента j (оцінюється, наприклад, за часткою основних оксидів або металів) у відходах; $S_{\text{структ.}}$ – внесок ентропії від фазового стану і розміру частинок (оцінюється якісно) для j -го компоненту.

Зміна ентропії системи по відношенню до взаємодії двох відходів визначається як $\Delta S_{p,q} = S_{\text{прод.}} - (S_p + S_q)$ де: $S_{\text{прод.}}$ – ентропія результуючої системи після взаємодії, яка оцінюється виходячи з характеру і числа взаємодій, а також властивостей продукту; S_p і S_q – стандартна ентропія окремих відходів. Якщо в результаті взаємодії утворюється впорядкована система (наприклад, кристалічний продукт, агломерат), то $\Delta S_{p,q} < 0$. Якщо продукт залишається неупорядко-

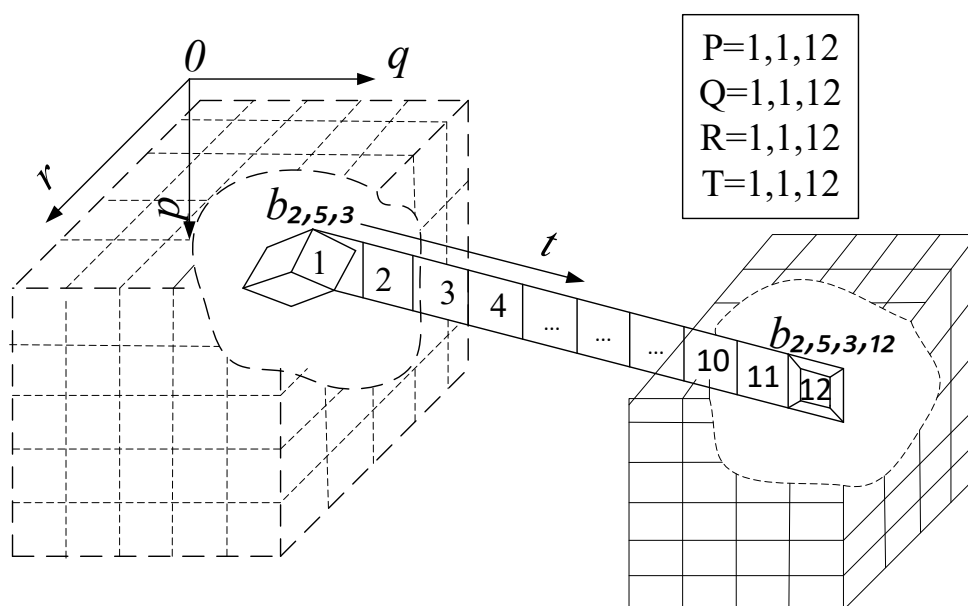


Рис. 2. Модель чотирьохкомпонентної чотиривимірної матриці суміжності для 12 типів металургійних відходів та ілюстрація моделі брикету, яка прийнята за стандарт з формулою взаємодії $b_{\text{брик}} = b_2 + b_5 + b_3 + b_{12}$.

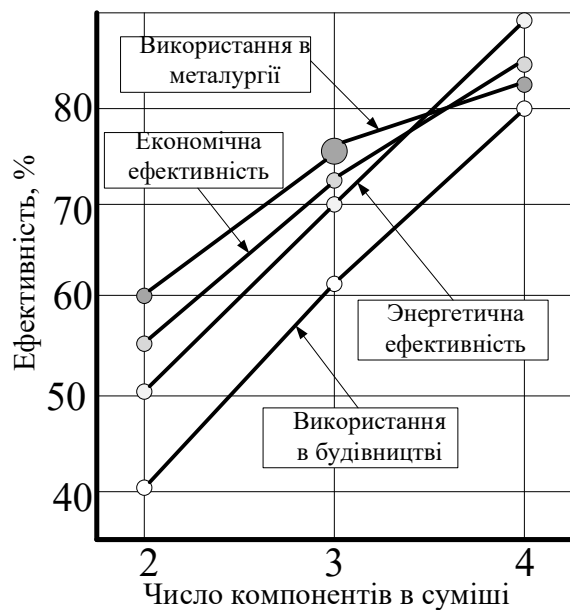


Рис. 3. Ефективність використання перероблених багатокомпонентних металургійних відходів

ваним (наприклад, аморфний шлак), то $\Delta S_{p,q} \rightarrow 0$ або злегка позитивний.

Ключовим моментом в методі, заснованому на аналізі багатовимірної матриці суміжності, є співвідношення близькості взаємодії між заданими компонентами промислових відходів і їх термодинамічними параметрами: зміною ентропії в процесі взаємодії і величиною ентропії кінцевого товарного продукту.

Двовимірна матриця суміжності для $b_{p,q}$ показує, що переважна більшість двійок відходів b_p, b_q

може взаємодіяти з утворенням цінних продуктів, таких як цемент, метали, заповнювачі, шлакові ситалі та добрива. Але ефективність їх не велика. Найбільш значна зміна ентропії для одержуваного продукту спостерігається при взаємодії сильно неупорядкованих відходів (пил, шлак) з упорядкованими відходами (окаліною, шлаком).

Далі ми розглянемо багатокомпонентні (в даному випадку чотирьохкомпонентні) взаємодії металургійних відходів для створення стандартних і альтернативних брикетів. Такий підхід, заснований на переробці комплексу неорганічних відходів, дає більше можливостей для пошуку прийнятних варіантів отримання товарної продукції [7, с. 1596]. Метод заснований на аналізі трикомпонентної матриці суміжності b_p, b_q, b_r (див. рис. 1) з розширенням її до чотирьохкомпонентної матриці b_i, b_p, b_q, b_r шляхом відображення параметрів, необхідної для аналізу комірки трикомпонентної матриці суміжності з параметрами b_p, b_q, b_r та визначення її суміжності щодо компоненти $b_i (i=1,12)$ (див. рис. 2). Як і раніше, за показник ефективності використання металургійних відходів ми беремо динамічні зміни ентропії як фактор, що визначає не тільки стабільність, але і конструкційні властивості одержуваного продукту, в даному випадку брикетів. У методі розраховується повна ентропія брикету $S_{\text{брик}}$ і зміну ентропії $\Delta S_{p,q,r,d}$ для стандартного брикету як показники рівня неупорядкованості в його структурі, в тому числі в динаміці, а також такі, що визначають альтернативні комбінації металургій-

Таблиця 2

p/q	$\Delta S_{p,q}$											
	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9	b_{10}	b_{11}	b_{12}
b_1	-	-1,55	-1,74	-1,61	-1,58	-2,09	-2,05	-2,01	-1,82	-1,77	-1,75	-1,78
b_2	+	-	-1,59	-1,55	-1,52	-1,91	-1,89	-1,88	-1,74	-1,75	-1,71	-1,69
b_3	+	+	-	-1,48	-1,54	-	-	-	-1,64	-1,61	-1,59	-1,59
b_4	+	+	+	-	-1,44	-1,81	-1,79	-1,78	-1,65	-1,63	-1,60	-1,59
b_5	+	+	+	+	-	-1,75	-1,72	-1,69	-1,54	-1,54	-1,51	-1,49
b_6	+	+	-	+	+	-	-1,33	-1,29	-1,16	-1,14	-1,11	-1,09
b_7	+	+	-	+	+	+	-	-1,21	-1,13	-1,11	-1,10	-1,10
b_8	+	+	-	+	+	+	+	-	-1,12	-1,12	-1,10	-0,9
b_9	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-0,85	-0,83	-0,81
b_{10}	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-0,77	-0,71
b_{11}	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-0,70
b_{12}	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-

них відходів для отримання нестандартного брикету з аналогічними або кращими властивостями (механічна міцність, термостійкість, хімічний склад) і з урахуванням зміни ентропії системи.

Для стандартного складу брикету ($b_2 + b_5 + b_3 + b_{12}$) і обчислюються альтернативні комбінації: зміна ентропії $\Delta S_{p,q,r,t} = S_{\text{прод.}} - (S_p + S_q + S_r + S_t)$, де $S_{\text{прод.}}$ – ентропія брикету (оцінюється в 1,5 у.о. за аналогією з цементно-зв'язаним агломератом), а також сумарна ентропія $S_{\text{повн}} = S_p + S_q + S_r + S_t$.

Нижче представлений фрагмент матриці, що включає складову стандартного брикету і його альтернативні варіанти, які забезпечують аналогічні, або інші властивості. Повна матриця (12х12х12х12) досить велика для ілюстрації, тому її ключові комірочки показані наступним чином (табл. 3).

Альтернативні комбінації в матриці засновані тільки на структурних варіантах і отриманих завдяки цьому нових властивостях готового продукту (брикету). Визначаються види відходів, що дозволяють отримати брикет зі схожими властивостями, виходячи зі складу і технології брикетування.

Розглянемо стандартний брикет, що має чотири складові b_2, b_5, b_3, b_{12} . Його формула: $b_{\text{брик}} = b_2 + b_5 + b_3 + b_{12}$ включає конвертерний шлам,

електросталеплавильний та доменний пил і прокатну окалину. Ентропія компонентів ($S_2 = 3.9$), ($S_5 = 3.6$), ($S_3 = 3.8$), ($S_{12} = 1.7$). Повна ентропія системи, включає параметри всіх компонентів $S_{\text{повн}} = 13.0$ у.о.

Ентропія отриманого брикету: $S_{\text{брик}} = 1.5$ у.о. (попередньо, ентропійний аналог цементно-зв'язаного агломерату). Зміна ентропії системи: $\Delta S_{2,5,3,12} = S_{\text{брик}} - (S_2 + S_5 + S_3 + S_{12}) = 1.5 - (3.9 + 3.6 + 3.8 + 1.7) = 1.5 - 13.0 = -11.5$ у.о.

Властивості брикетів.

Механічна міцність поділяється на міцність на стиск ≥ 200 кг на брикет, готового брикету при стиранні $\leq 10\%$ (барабанне випробування), завдяки композитній мінерально-полімерній зв'язці (1–2%) і коксовому відсіву, який забезпечує вуглець для відновлення. Умовою температурної стійкості є стійкість брикету до температурних деформацій в межах 800–1000 °С за рахунок оксидів заліза (Fe_2O_3) у складі окалини та пилу, а також вуглецю в b_3 , що запобігає розкладанню при відновленні. Хімічний склад характеризується високим вмістом Fe (50–60% з окалини та пилу), вуглецю (10–15% від b_3 і коксу), CaO (2–5% від b_2 , Zn і Pb (частка цих компонентів впливає на спосіб застосування брикетів). Умовний технологічний

Таблиця 3

$b_{p,q,r}$	$b_{p,q,r,t}, \Delta S_{2,5,3,12}$			
	$b_2 / b_5 / b_3$	$b_2 / b_5 / b_1$	$b_2 / b_3 / b_1$	$b_5 / b_3 / b_1$
$b_2 / b_5 / b_3$ ($t=1$)	-	+(-2,5)	+(-2,5)	+(-2,5)
$b_2 / b_5 / b_1$ ($t=1$)	-	-	-	+
$b_2 / b_3 / b_1$ ($t=1$)	+	+	-	-
$b_5 / b_3 / b_1$ ($t=1$)	+	+(-2,4)	+(-2,4)	-
...	...	...	...	...
$b_{p,q,r}, t=1 \div 12$	-	-	-	-
...	...	...	...	...
$b_2 / b_5 / b_1$ ($t=12$)	-	-	+(-2,3)	+(-2,2)
...	...	...	...	...
$b_2 / b_3 / b_1$ ($t=12$)	+	+(-2,3)	-	+(-2,0)
...	...	...	...	...
$b_2 / b_3 / b_1$ ($t=10$)	-	+(-2,2)	-	+(-1,9)
...	...	...	...	...
$b_2 / b_5 / b_3$ ($t=12$)	-	+(-2,2)	+(-2,1)	+(-2,1)
...	...	...	...	...
$b_5 / b_3 / b_1$ ($t=12$)	+(-2,1)	+(-1,9)	+(-1,8)	+(-1,4)
...	...	...	...	...
$b_5 / b_3 / b_1$ ($t=11$)	+(-2,0)	+(-1,8)	+(-1,5)	-

процес включає змішування компонентів стандартного брикету b_2, b_5, b_3, b_{12} з відсівом коксу (5–10%) і композитною мінерально-полімерною зв'язки (1–2%), пресування під тиском 10–15 МПа (шнековий прес), сушку при 150–500 °С. Брикетти можуть використовуватися в доменній плавці або як самовідновлювальні брикетти в електростале-плавильному виробництві для відновлення заліза залежно від вмісту Zn і Pb.

Альтернативні комбінації для нестандартного брикету, які є предметом пошуку за допомогою чотиривимірної матриці суміжності, повинні відповідати умовам аналогізації їх властивостей зі стандартним брикетом (механічна міцність ≥ 200 кг на брикет, температурна стійкість до 800–1000 °С, хімічний склад з високим вмістом заліза та вуглецю). Підбираються комбінації, які замінюють один або кілька компонентів стандартного брикету, але зберігають синергетичний ефект за рахунок зниження ентропії системи в цілому. Термодинамічні характеристики альтернативних брикетів представлені в таблиці 4.

Заміна b_3 (доменний пил) на b_1 (доменний шлам) зберігає високий вміст вуглецю і заліза, але забезпечуючи міцність і відновлювальні властивості брикету. Заміна b_{12} (прокатна окалина) на b_9, b_{10}, b_{11} (інші окалини) підтримує високий вміст Fe_2O_3 в брикеті (70–80%), необхідний для доменної плавки.

Комбінації можуть включати шлам або пил b_1, b_2, b_3, b_5 для вуглецю, та окалину $b_9, b_{10}, b_{11}, b_{12}$ для вмісту заліза, що забезпечує аналогічний хімічний склад (Fe 50–60%, C 10–15%).

Стандартний брикет (формула $b_2 + b_5 + b_3 + b_{12}$) отримується в умовах, коли $\Delta S_{2,5,3,12} = -11,5$ у.о., що свідчить про зниження ентропії за рахунок упорядкованої структури брикету. При цьому $S_{\text{повн}} = 13,0$ у.о., висока через наявність пилу і шламу з високою ентропією.

Альтернативні брикетти (див. табл. 2) повинні мати $\Delta S_{p,q,r,t} < -11,5$ у.о. співставлену для всіх комбінацій (початкова умова порівняльності), оскільки $S_{\text{брик}} = 1,5$ у.о., а $S_{\text{повн}}$ змінюється від 13,2 до 13,5 у.о. за рахунок заміни компонентів з близькими значеннями ентропії. Всі комбінації мають ідентичний $\Delta S_{p,q,r,t}$, але вищий $S_{\text{повн}}$, наприклад, для комбінацій с b_1 (доменний шлам), що робить їх дещо менш кращими за показниками ентропії.

Особливий інтерес для дослідження представляє аналіз зміни окремих параметрів брикетів при альтернативних складах наступних видів, в порівнянні зі стандартним брикетом (формула $b_2 + b_5 + b_3 + b_{12}$), що дозволяє робити висновки про продуктивність брикетів із альтернативними компонентними складами, а отже, є підтвердженням об'єктивності методу суміжних матриць. Вихідні дані для аналізу такі.

Таблиця 4
Варіанти компонентності та термодинамічні характеристики альтернативних брикетів

Компоненти брикету	Формула для $b_{\text{брик}}$	$\Delta S_{\text{повн}}$, у.е.		$S_{\text{повн}}$, у.е.
		$\Delta S_{2,5,3,12}$	$\Delta S_{p,q,r,t}$	
Конвертерний шлам Електросталеплавильний пил Доменний шлак Електросталеплавил. окалина	$b_2 + b_5 + b_1 + b_9$	-11,5	-2,1	13,4
Конвертерний шлам Доменний пил Доменний шлам Конвертерна окалина	$b_2 + b_3 + b_1 + b_{10}$	-11,5	-2,3	13,5
Електросталеплавильний пил Доменний пил Доменний шлам Мельнична окалина	$b_5 + b_3 + b_1 + b_{11}$	-11,5	-1,5	13,0
Конвертерний шлам Електросталеплавильний пил Доменний шлак Прокатна окалина	$b_2 + b_5 + b_1 + b_{12}$	-11,5	-2,2	13,3
Конвертерний шлам Доменний пил Доменний шлак Прокатна окалина	$b_2 + b_3 + b_1 + b_{12}$	-11,5	-2,3	13,4

$(b_2 + b_3 + b_1 + b_{10})$, усереднений склад: Fe: 55%, SiO₂: 20%, CaO: 20%, C: 3%, інше 2%.

$(b_5 + b_3 + b_1 + b_{11})$, усереднений склад: Fe: 60%, SiO₂: 15%, CaO: 15%, Zn: 5%, інше: 5%.

$(b_2 + b_5 + b_1 + b_{12})$, усереднений склад: Fe: 66%, SiO₂: 15%, C: 10%, інше: 9%.

$(b_2 + b_3 + b_1 + b_{12})$, усереднений склад: Fe: 62%, SiO₂: 18%, CaO: 12%, C: 5%, інше: 3%.

$(b_2 + b_5 + b_1 + b_9)$, усереднений склад: Fe: 63%, SiO₂: 10%, C: 20%, інше: 7%.

1. Аналіз параметрів брикетів можна звести до порівняння їх механічної міцності, в залежності від хімічного складу, а саме наявності в'язучих речовин (наприклад, полімерів або цементу, вапна, сульфіто-спиртової барди), і їх взаємодії з компонентами b_p, b_q, b_r, b_t . Різні відходи (наприклад, доменний пил, окалина, шлак) мають різну гранулометрію і хімічну активність, адгезію, що впливає на міцність зв'язків в брикеті. При аналізі враховується ступінь пресування при брикетуванні і властивості брикетів, згідно з нормативними документами [8, с. 11], оптимізація вологості матеріалу (7–11%), а також ентропійний внесок системи ($S_{повн}$), що відображає ступінь неупорядкованості в структурі брикету. Використовуючи такі витяги, порівнюємо альтернативні варіанти брикетних складів зі стандартним брикетом (формула $b_2 + b_5 + b_3 + b_{12}$), розглядаючи в якості критерія стабільності структури брикету співвідношення до його термодинамічних параметрів:

– склад $(b_2 + b_3 + b_1 + b_{10})$, це заміна в стандартному брикеті b_5 і b_{12} на b_1 і b_{10} , призводить до зниження міцності брикету, якщо b_{10} (наприклад, шлак) менш ефективно реагує зі сполучною речовиною, ніж b_{12} (наприклад, шлак високої щільності);

– склад $(b_5 + b_3 + b_1 + b_{11})$ включає заміну в стандартному брикеті b_2 і b_{12} на b_1 і b_{11} , що дозволяє підвищити міцність, якщо b_{11} (наприклад, металева стружка) сприяє кращій адгезії;

– склад $(b_2 + b_5 + b_1 + b_{12})$ це заміна b_3 на b_1 , що може тільки не істотно змінити міцність, якщо b_1 і b_3 мають схожі гранулометричні характеристики;

– склад $(b_2 + b_3 + b_1 + b_{12})$ – аналогічно попередньому, але відсутність b_5 може знизити міцність через більш низьку хімічну активність суміші;

– склад $(b_2 + b_5 + b_1 + b_9)$ відповідає стандартному зі зміною b_3 і b_{12} на b_1 і b_9 , що може вплинути на міцність, залежно від природи b_9 (наприклад, якщо це вуглецевмісний матеріал, міцність може збільшуватися через реакції відновлення).

2. Температурний опір (термічна стійкість) характеризує здатність альтернативних брикетів зберігати свою цілісність при більш високих температурах (800–1000°C). В цілому очевидно, що в порівнянні зі стандартним брикетом, склад альтернативного брикету з b_{10} , b_{11} , b_9 може мати вищу термічну стабільність в залежності від їх хімічної природи. Зокрема, b_{11} (металева стружка) сприяє підвищенню термічної стабільності за рахунок металевої матриці, тоді як b_9 (вуглецевмісний матеріал) може зменшити її за рахунок спалювання вуглецю. Однак такі висновки випливають і зі звичайних технологічних знань.

3. Хімічний склад брикетів багато в чому визначається компонентами b_p, b_q, b_r, b_t та додатковими сполучними речовинами, а також наявністю шкідливих для окремих металургійних агрегатів компонентів (наприклад Zn). При заміні компонентів змінюється вміст оксидів, металів, вуглецю і летких речовин, реакційна здатність суміші в металургійних процесах (наприклад, відновлення оксидів заліза в окалино вуглецевих брикетах). Внесок ентропії показує, що збільшення $S_{повн}$ пов'язане зі збільшенням числа компонентів або їх неоднорідністю, але $\Delta S_{p,q,r,t}$ відображає склад при заміні компонентів, який впливає на рівновагу хімічних реакцій.

4. Враховуючи, що ентропія $S_{повн}$ у термодинаміці характеризує ступінь неупорядкованості системи, а для брикетів вона залежить від кількості компонентів, їх фазового стану і ступеня перемішування, цей параметр стає залежним від багатокомпонентного характеру вже й кінцевого продукту та інших показників. Багатокомпонентні суміші, наприклад $b_2 + b_5 + b_3 + b_{12}$ мають більш високу ентропію, ніж брикети з меншою кількістю компонентів. Зміна ентропії $\Delta S_{p,q,r,t}$ виникає при заміні компонентів. Наприклад, заміна b_{12} на b_{10} може підвищити ентропію, від того, що b_{10} має більш складну структуру (наприклад, шлак з домішками).

Механічна міцність тісно пов'язана зі $S_{повн}$ таким чином, що з підвищенням $S_{повн}$, як правило, знижується міцність завдяки зростанню неоднорідності структури брикету (див. рис. 4, а). У той же час зміна ентропії $\Delta S_{p,q,r,t}$ для такої системи може сприяти як збільшенню, так і зменшенню міцності в залежності від хімічної та фізичної сумісності нових компонентів.

За хімічним складом будемо оцінювати тільки відсоток заліза, який може змінюватися, впливаючи на $\Delta S_{p,q,r,t}$ (див. рис. 4, б). Повна ентропія брикету $S_{повн}$ корелює з різноманітністю компонен-

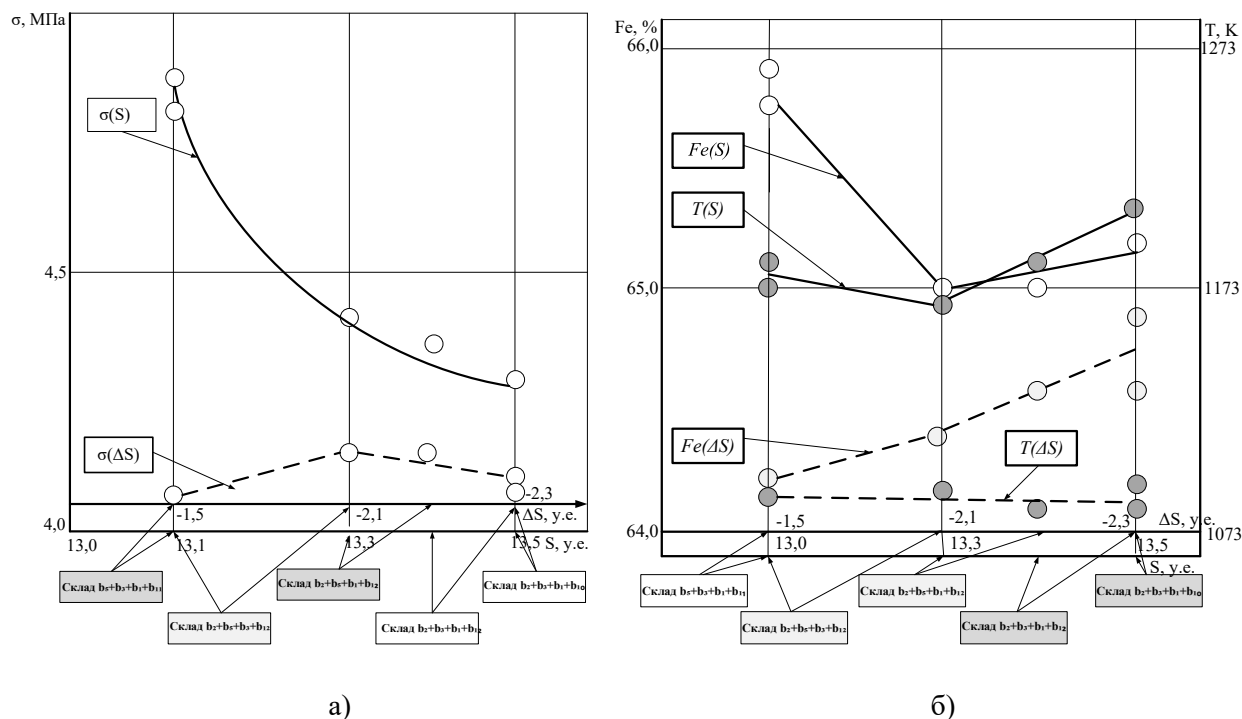


Рис. 4. Параметричні залежності взаємодіючих компонентів металургійних відходів від термодинамічних показників кінцевого продукту переробки. Тут а) – механічні властивості кінцевого продукту переробки, як функція його ентропії або зміни ентропії в процесі переробки; б) – хімічні і термічні властивості кінцевого продукту в залежності від його ентропії або зміни ентропії в процесі переробки

тів в його структурі, що може ускладнити контроль структурного складу (див. рис. 4, б). Темп росту $\Delta S_{p,q,r,t}$ впливає на частку активних компонентів (Fe, C), що визначає реакційну здатність брикету в металургійних процесах.

Температурний опір також залежить від величини ентропії. Зазвичай він збільшується в міру зростання $S_{повн}$ за рахунок утворення рефрактерних фаз (див. рис. 4, б). Висока $S_{повн}$ тісно пов'язана з утворенням малих вогнетривких фаз, що підвищують термічну стабільність всього брикету. Позитивна зміна ентропії $\Delta S_{p,q,r,t}$ може посилити цей ефект, якщо нові компоненти (наприклад, b_{11}) містять оксиди з високою температурою плавлення (більш тугоплавкі).

Відношення до ентропії завжди корелює з другим законом термодинаміки, а збільшення $S_{повн}$ вказує на перехід системи в менш ймовірний стан, що може знизити механічну міцність, але підвищити термічну стійкість за рахунок стабілізації структури.

Висновки. 1. Методика використання багатомірних матриць суміжності дозволяє суттєво розширити номенклатуру кінцевих продуктів в технологіях рециклінгу металургійних відходів за рахунок більш ретельного використання властивостей різних компонентів на користь нової товарної продукції.

2. Чотирьохкомпонентна матриця суміжності, в порівнянні з дво- і трикомпонентними матричними системами, підтверджує можливість створення стандартного брикету ($b_2 + b_3 + b_1 + b_{10}$). Брикети мають високу механічну міцність на стиск (≥ 200 кг на брикет), термостійкість (800–1000 °C) і хімічний склад (Fe 50–60%, C 10–15%). Альтернативні комбінації формул ($b_2 + b_3 + b_1 + b_9$), ($b_2 + b_3 + b_1 + b_{10}$) та інші забезпечують аналогічні властивості, подекуди трохи кращі, ніж у брикетів, прийнятих за «стандартний», що робить їх цілком придатними в якості альтернативи для застосування доменної плавки, чи як самовідновлювальні брикети в електросталеплавильному виробництві.

Список літератури:

1. Matinde, E., Simate, G. S. Mining and Metallurgical Wastes: A Review of Recycling and Re-use Practices. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 118(8), 2018. PP. 825-844.
2. Deus A., Bertani M.-A., Matinde E., Simate, G. S. The Comprehensive Utilization of Steel Slag in Agricultural Soils. Chapter in Recovery and Utilization of Metallurgical Solid Waste, 2019. PP. 51-66.

3. Brandaleze, E., Benavidez, E. R. Treatments and Recycling of Metallurgical Slags. Chapter in Recovery and Utilization of Metallurgical Solid Waste, 2019. 19-34.
4. Zhang, Y. (Ed.) Recovery and Utilization of Metallurgical Solid Waste. IntechOpen, 2019. 112 p.
5. Motz, H., Geiseler, J. Products of Steel Slags: An Opportunity to Save Natural Resources. Waste Management, 21(3), 2001. PP. 285–293.
6. Potysz, A. Metallurgical Recycling Processes: Sustainability Ratios and Environmental Performance Assessment. Waste Management, Elsevier, 2018. PP. 345-356.
7. Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J. «The Role of Inorganic Polymer Technology in the Development of ‘Green Concrete’.» Cement and Concrete Research, Elsevier, 2007/ PP. 1590-1597.
8. TU U 07.1-35705445-001:2021 (Technical Specifications of Ukraine).

Voloshyn V.S., Tkalenko I. METHODOLOGY FOR ASSESSING THE INTERACTION OF METALLURGIC WASTE DURING THEIR RECYCLING

The work is devoted to the study of assessing the efficiency of technological interaction (hereinafter referred to as simply «interaction») of metallurgical waste in order to obtain marketable products from them. It is based on the method of using a multidimensional adjacency matrix for ordered metallurgical wastes in a certain way, the criterion of orderliness for which is thermodynamic indicators: the change in the entropy of the system from individual wastes to a useful product, as well as the total entropy of a useful product in relation to the entropy of individual initial wastes. The work examined 12 of the most typical metallurgical wastes, including slags, sludges, dusts, and scale from various metallurgical sources. A sufficient close gradation of multicomponent metallurgical wastes as raw materials for commercial products in terms of their efficiency in favor of more structured multicomponent mixtures has been established. It is shown that the efficiency of multicomponent mixtures based on metallurgical waste, on the example of waste briquetting technologies, can increase with an increase in the componentization of the initial waste raw materials. mixture is the cause of sometimes significant changes in the quality of the resulting product, in this case, the briquette, its chemical, mechanical and heat-resistant properties. Briquette compositions obtained by analyzing adjacency matrices make it possible to significantly expand the range of possible marketable products, which are obtained by processing known metallurgical waste. The proposed four-component adjacency matrix confirms the possibility of creating a standard briquette of a specified composition with high mechanical strength in compression (≥ 200 kg per briquette), temperature resistance (800–1000 °C) and chemical composition (Fe 50–60%, C 10–15%). Alternative combinations of matrix-derived mixture formulas provide slightly higher properties than the «standard» briquette, making them quite suitable but more economical as an alternative for blast furnace smelting applications or as self-reducing briquettes in electric steelmaking production.

Key words: metallurgical waste, briquettes, entropy, entropy change, component, adjacency matrix.

Дата надходження статті: 27.07.2025

Дата прийняття статті: 28.08.2025

Опубліковано: 27.10.2025