

МЕТАЛУРГІЯ

УДК 669.054.82

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.6.1/23>

Волошин В.С.

Приазовський державний технічний університет

ВІДХОДИ В ТЕХНОЛОГІЯХ РЕЦИКЛІНГУ МЕТАЛУРГІЙНИХ ВІДХОДІВ (НА ПРИКЛАДІ ПЕРЕРОБКИ ДОМЕННИХ ШЛАКІВ)

Розроблено структурно-ієрархічну модель послідовного перетворення неорганічних компонентів металургійних шлаків у квазіполімерні структури, в яких кожен попередній етап переробки утворює відходи, які є сировиною для наступного етапу. На прикладі технології геополімеризації доменних шлаків досліджуються процеси утворення як товарної продукції, так і появи нових відходів, вид і якість яких виводяться з термодинамічних співвідношень між відпрацьованою похідною сировиною і базовою енергією, що використовується в даному технологічному процесі переробки. Зокрема, особлива увага приділяється ролі ентропії проміжних продуктів і температурних режимів в ефективності залучення шлакових компонентів (Ca, Mg, Fe, Al) в геополімерну матрицю. Показано, що при оптимальній послідовності змішування реагентів: $H_2O \rightarrow NaOH \rightarrow Na_2SiO_3$ підвищується стабільність і запобігається передчасне осадження, компоненти, що не прореагували переводяться в активний стан, тим самим мінімізуючи відходи Ca, Mg, Fe, Al в технології геополімеризації. Звернення до термодинамічних показників в технологіях переробки дає можливість об'єктивно оцінити можливості таких технологій щодо мінімізації відходів другого рівня. Показано, що полімеризація неорганічних компонентів, як кінцевий технологічний процес утилізації доменних шлаків, відбувається в суворій ієрархічній послідовності, а вплив кожної з послідовних структур Q^n на процеси утворення відходів строго регламентується умовами контролю за параметрами процесу. Повторні відходи в технологіях переробки відходів є менш ентропійними по відношенню до основної енергії, а значить, є вкрай проблематичними для подальшої утилізації при мінімумі їх утворення в конкретному технологічному процесі. Встановлено, що зниження ентропії сприяє більш глибокій переробці та мінімізації залишкових відходів. Запропонована методика оцінки ентропійних характеристик геополімерних структур дозволяє краще розуміти взаємодію між взаємопов'язаними технологічними процесами, спрямованими на мінімізацію промислових відходів, що сприяє розробці недорогих та екологічно стійких рішень при рециклінгу доменного шлаку та може бути основою для застосування аналогічного підходу для інших видів відходів.

Ключові слова: переробка, доменні шлаки, геополімери, геополімерна структура, мінімізація відходів, ентропія системи, термодинамічна дуальність.

Постановка проблеми. Сучасні технології переробки металургійних відходів вимагають сучасних підходів до мінімізації повторних відходів для таких технологічних процесів. Питання оцінки ефективності переробки металургійних відходів і появи нових і перспективних енергозберігаючих матеріалів стають актуальними для сучасної металургії, в тому числі, в сенсі вторинних відходів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На перший погляд, досить велика кількість методів переробки металургійного шлаку має дати впевненість у можливостях повної утилізації цих

не завжди безпечних технологічних відходів. Найбільш типові в технологічному відношенні і досить прості з них пов'язані з механічними способами подрібнення, сортування і фізичного відділення шлакових компонентів без хімічної модифікації його складу з відділенням металевих включень і феритів для вторинного використання в металургії. Однією з найсучасніших сфер застосування таких шлаків є технологія геополімеризації неорганічних компонентів металургійних шлаків як відходів попереднього технологічного рівня [1, с. 137, 2, с. 4]. Її можна позиціонувати як багатоступінчасту технологію переробки відходів

© Волошин В.С., 2025

Стаття поширюється на умовах ліцензії CC BY 4.0

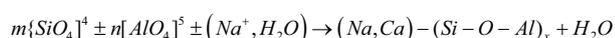
і однією з базових технологій в «блакитній економіці» майбутнього [3, с. 1593-1594].

Ми розглянемо досить актуальну для даної теми публікацію [4, с. 1654], в якій така технологія показана у вигляді ієрархічно пов'язаних послідовних перетворень неорганічної речовини в квазіполімерний матеріал, як приклад утворення відходів в технологіях переробки промислових відходів, описаних в роботі [5, с. 390]. Під такими технологіями ми будемо розуміти послідовний ланцюжок технологічних процесів: доменна плавка – магнітомеханічна сепарація шлаку – подрібнення неметалевої частини доменного шлаку – технологія геополімеризації – нові відходи. Кожний $J_{w(i)}$ – *ий відхід у попередньої і – і технології є сировиною* $J_{0(i+1)}(i+1)$ у наступному $i+1$ -му технологічному процесі. Такі технологічні процеси добре відомі в літературі і описуються з точки зору вмісту в них відходів [6, с. 89, 7, с. 145, 154]

Постановка завдання. Створити методи аналізу ефективності технологій рециклінгу металургійних відходів з метою мінімізації їх вторинного відходоутворення.

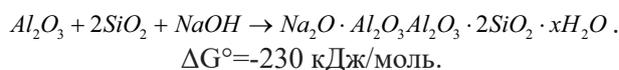
Виклад основного матеріалу. Нас буде цікавить технологія геополімеризації як кінцевий технологічний процес, в якому є можливості для мінімізації внутрішніх відходів. Класична технологія отримання геополімерів з доменного шлаку включає в себе наступні етапи технологічного процесу [6, с. 92-96]: підготовка сировини, подрібнення і сушка доменного гранульованого шлаку; класифікація по фракціях; змішування шлаку з активатором – найчастіше NaOH, KOH або водним розчином силікату натрію (Na_2SiO_3); лужна активація; реакція утримання суспензії та полімеризація при контрольованій температурі (20–80 °C). Процеси поліконденсації і полімеризації в технології виробництва геополімерів пов'язані з утворенням тривимірної структури алюмосилікатного гелю (геополімеру) з активованих компонентів [7, с. 148]. Подальша технологічна процедура пов'язана з пресуванням/литтям у форми та подальшим застосуванням геополімеру при кімнатній температурі або при нагріванні (до 60–80 °C).

Хімічні реакції, що лежать в основі технології, включають в себе активацію шлакової структури $[Ca-Al-Si-O]$ за допомогою NaOH і Na_2SiO_3 із забезпеченням високого рівня pH (~13–14), розпад аморфних фаз і створення алюмосилікатного гелю $\{Na-Ca-Al-Si-O\}$



Стандартні зміни енергії Гіббса (ΔG°) при 25 °C, за даними NIST (National Institute

of Standards and Technology) та [1, с. 164], для реакції розчинення і виробництва олігомерів $SiO_{2,amorph} + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$, $\Delta G^\circ = -126$ кДж/моль. для реакції формування геополімерів (узагальнена)



Спочатку, щоб систематизувати можливі варіанти полімеризації та їх вплив на утворення відходів у даній технології, розглянемо способи аналізу послідовно мінливої структури квазіполімерів, створених на основі неорганічних речовин. Звернемося до результатів роботи [4, с. 1671-1672], в якій представлені дані експериментів з предикативною моделлю, в тому числі ^{29}Si NMR (nuclear magnetic resonance, ядерний магнітний резонанс ізотопу кремнія-29) та термодинамічне моделювання. Використовуючи такі дослідження, можна по-іншому поглянути на конструкцію «вікон термостійкості» для квазіполімерних «розчинів» (рис. 1).

Згідно з результатами [4, с. 1672], максимальна поліконденсація знаходиться на модулі $SiO_2/Na_2O = 1.2$ в умовах $T \sim 55-90$ °C. Стабільне формування геополімерного N-A-S-H гелю відбувається при pH 12–13.5, $W/S < 0.5$, $T > 40$ °C. За нашими даними, «теплове вікно стабільності» розчину знаходиться в проектному діапазоні $T = 49-73$ °C з молярним співвідношенням $Si/Na \approx 1.0-1.4$, при якому потенціал Гіббса ΔG для створення гелю є мінімальний (див. рис. 1). Це може вказувати на мінімальну ентропію для такої конструкції матеріалу з мінімальними відходами щодо традиційних Na, SiO₂ і супутніх відходів у вигляді гідратів і відкладень.

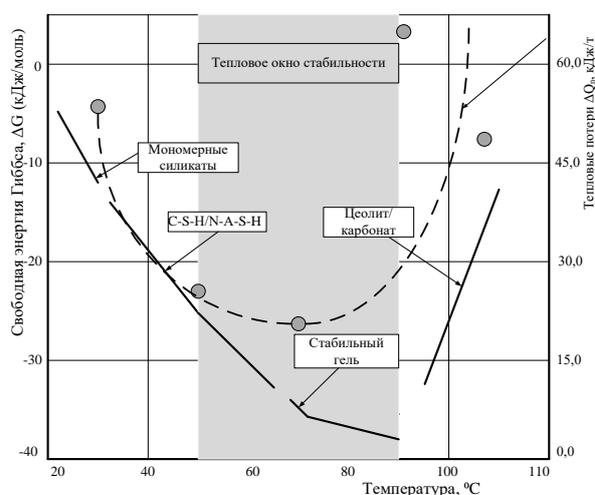


Рис. 1. Модель «теплого вікна стабільності» у технології геополімеризації

Тут геополімерна структура формується оптимально: 49–73 °С, при більш широкому модулі 1–1.4, та більш вузькому діапазоні $pH \sim 13\text{--}13.5$ (див. рис. 1). Показано, що при оптимальній послідовності змішування реагентів: $H_2O \rightarrow NaOH \rightarrow Na_2SiO_3$ Підвищується стійкість і запобігає передчасному осіданню, не прореаговані компоненти переводяться в активний стан, тим самим мінімізуючи повторні відходи Ca, Mg, Fe і Al в технології геополімеризації.

Таким чином, для нашого дослідження важливим є наступне. Полімеризація неорганічних компонентів відбувається в суворій ієрархічній послідовності, і на кожному з цих етапів процесу утворення відходів строго регламентуються умовами контролю параметрів технологічного процесу. У параметричному сенсі пропонується використовувати такий універсальний показник, як зміна ентропії системи.

Для цього розглянемо технологічний процес виробництва геополімерів як термодинамічно двосдину систему: коли одна частина сировини J_0 належить до базової енергії, як термодинамічно сильно нерівноважна система, в результаті чого виходить товарний продукт [5, с. 184]. А інша частина сировини J_w , пов'язана з базовою енергією в стані слабкої термодинамічної нерівноваги, і вона є джерелом промислових відходів.

Термодинамічні сили X_0 і X_w , що приймають участь в перетворенні цих частин сировинного потоку, будуть визначатися за формулою $x = -\frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial J}$. Для продуктивної частини ($J_0 = 850$ кг): $x_0 = -\frac{1}{298K} \frac{-230000 \text{ Дж}}{850 \text{ кг}} = +0,906 \frac{\text{ Дж}}{\text{ К} \cdot \text{ кг}}$. Для відходів ($J_w = 150$ кг), гідратація $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$, $\Delta G^0 = -64 \text{ кДж / моль}$: $x_w = -\frac{1}{298} \frac{-64000}{850} = +0,252 \frac{\text{ Дж}}{\text{ К} \cdot \text{ кг}}$.

Розрахуємо зміну ентропії ΔS на одиницю $E_0 = 5300$ кДж/т сировини, що пов'язано із отриманням товарної продукції (геополімера).

$$\frac{\Delta S_0}{E_0} = \frac{X_0 J_0}{E_0} = \frac{906 \cdot 0,85}{5300} = 0,145 \cdot 10^{-3} \text{ I/K}$$

$$\frac{\Delta S_w}{E_0} = \frac{X_w J_w}{E_0} = \frac{252 \cdot 0,15}{5300} = 0,007 \cdot 10^{-3} \text{ I/K}$$

Важливим показником в технологічному процесі, з позицій утворення відходів, є стійка структура перетвореного квазіполімеру, коли на різних етапах технологічного процесу є не тільки умови для послідовної неорганічної полімеризації, але і для виникнення нових відходів. Позначимо такі проміжні ієрархічні стани, як Q^n , $n=1,1,5$ від мономерності до полімеризації такої структури. Вони розрізняються за кількістю з'єднань за компонентністю $Si-O-X$, особистою ентальпією ΔH і енергією Гіббса ΔG (табл. 1). Зміна ентропії для кожного структурного стану квазіполімеру з урахуванням його кінцевого геополімерного стану Q^5 розраховується як $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$. Нормовані значення віднесемо до величини базової енергії,

що використовується в технологічному процесі. Видимі значення негативної зміни ентропії свідчать про збільшення впорядкованості не тільки в структурі геополімеру, але і в ступені послідовного засвоєння компонентів відходів в технології. Для визначення ступеня участі потенційних відходоутворюючих компонентів в процесі геополімеризації слід враховувати конфігураційну ентропію S^c , яка в термодинамічній моделі розраховується як

$$S_{Q^n}^c = -p \sum (x_n \cdot \ln x_n),$$

де: x_n – мольна доля кожної з одиниць Q^n , а $p = -8,314 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$.

Розрахунки показують, що при збільшенні ступеня поліконденсації і полімеризації основного складу ($Q^1 \rightarrow Q^5$) конфігураційна ентропія $S_{Q^n}^c$ різко знижується від мономерного, найменш організованого стану, до полімеру з найбільш упорядкованою структурою системи, в якому є місце потенційним відходам даного виробництва. Стан відходоутворюючої частини компонентів, що беруть участь в процесах термодинамічних процесах полімеризації, починаючи з участі в утворенні лінійних ланцюгів Q^3 , також супроводжується зниженням конфігураційної ентропії більш ніж в півтора рази та вона на порядок більше, ніж для основної продукції. Частина потенційних відходів також приймає участь в процесах полімеризації, тим самим зменшуючи відхідну частину технологічного процесу.

В основі таких змін лежить енергія Гіббса ΔG , яка збільшується по модулю, так як базова енергія системи стабілізована, а спонтанність реакції обмежена. Принцип термодинамічної двоєдності [5, с. 257-258] дозволяє пояснити, чому, як мінімум 15% вихідного доменного шлаку не включаються до геополімерних структур і створюють додаткові відходи: вони утворюють термодинамічно менш вигідні сполуки ($Ca(OH)_2$, Fe-гідрати), які складають власну частину цих відходів. При цьому базова енергія на обробку продукту розподіляється нерівномірно, так як $X_0 \ll X_w$, не на користь продукції.

Встановлено, що чим нижча ентропія проміжного квазіполімерного продукту, тим більше компонентів може бути включено до нього при деякому енергетичному додаванні у вигляді E_w або модифікації E_0^w [5, с. 198]. Ці компоненти (Ca, Mg, Fe, Al) залишаються в термодинамічно рівноважних або близьких до рівноважних станах, таких як $Ca(OH)_2, Mg(OH)_2$ та ін., і тому не беруть участі в конструкції геополімера, утворюючи відходи. Таким чином, зміна ентропії структури геополімеру є основою для контролю підбору компонентів, що утворюють відходи процесу.

Таблиця 1

Структура і характер Q^n в порівнянні з термодинамічними показниками станів, що орієнтовані на формування відходів послідовної структури

Q^n	Характер	Зв'язки Si-O-X	Ентальпія ΔH° , кДж/моль	Енергія Гіббса ΔG° , кДж/моль	Зміна ентропії ΔS , Дж/К·моль	Конфігураційна ентропія, $S_{Q^n}^c$ Дж/К·моль	
						продукт	відхід
Q^1	Мономер з одним містком кисню, $Si(OH)_3-O-Si(OH)_3$.	0	-14	-5	-0,03	6,359	-
Q^2	Димер з O-O	1	-18	-11	-0,03	6,359	-
Q^3	Лінійні ланцюги з O-O-O	2	-33	-18	-0,05	5,540	53,81
Q^4	Повністю зв'язаний тривимірний каркас	3	-41	-25	-0,053	4,312	44,02
Q^5	Полімережа	4	-49	-31	-0,06	3,119	34,24

У таких дослідженнях одна з причин походження відходів проявляється через розуміння їх відношення до змінної ентропії в послідовно трансформуючих квазіполімерних структурах.

Якщо під час утворення нового продукту ентропія системи зменшується і це компенсується виділенням енергії ($\Delta G < 0$), то відбувається реакція її участі в геополімерній структурі. Якщо відповідна фаза термодинамічно стійка сама по собі (наприклад, $Ca(OH)_2$), або її участь у полімеризації вимагає додаткового збільшення впорядкованості, яке не компенсується додатковою введеною E_w або модифікованою E_0^w енергією, то такі компоненти не входять до складу полімерного гелю, вони стають відходами (рис. 2). Більш того, з підвищенням температури, при якій технологічно задається застигання матеріалу, ефективність мінімізації таких відходів зростає (рис. 3).

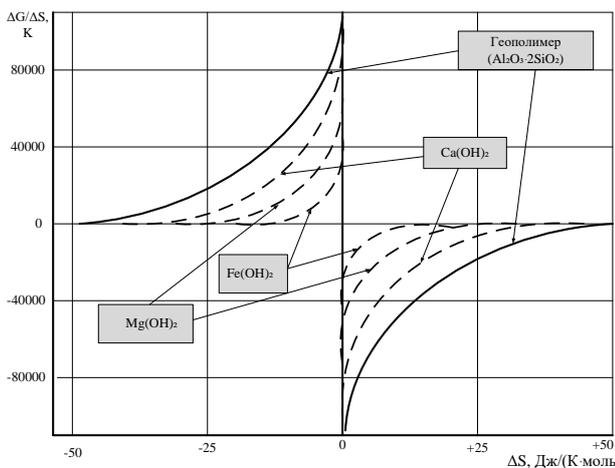


Рис. 2. Графік перемикання фаз у послідовних структурах як функція зміни енергії Гіббса від зміни ентропії для кожної з таких фаз в порівнянні з ентропією для кожної з цих фаз в порівнянні з товарною продукцією та відходами (Ca, Fe, Mg)

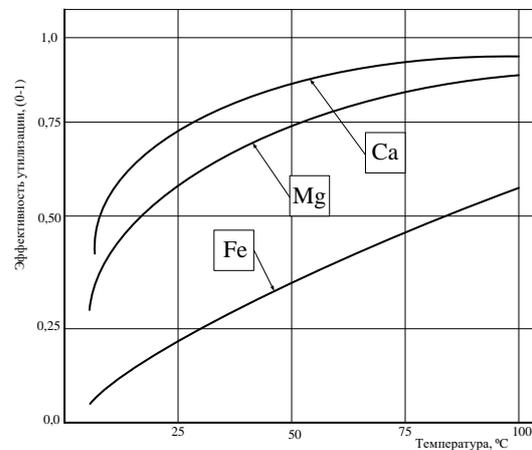


Рис. 3. Графік ефективності утилізації Ca, Mg, Fe при збільшенні температури

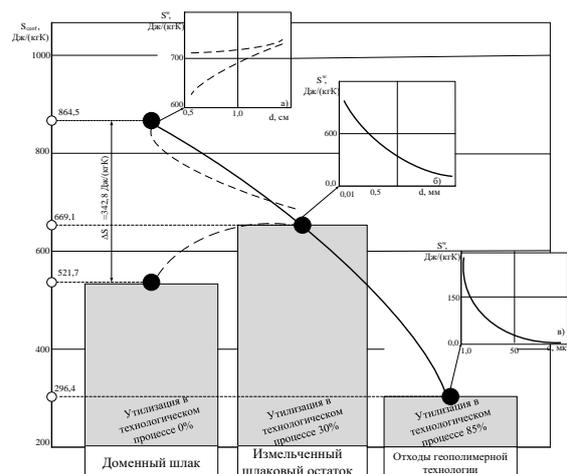


Рис. 4. Вплив фазових структур, фракційного складу системи $[J_{w(i-1)} \rightarrow J_{0(i)}]$ на ступінь утилізації та організованості системи походження промислових відходів в технологіях їх переробки від доменного шлаку до геополімерного виробництва

При механічній обробці шлаку (рис. 4, а) ентропія системи зростає в результаті збільшення дисперсності і числа фаз. Ми маємо зростання безладу, що не може не позначитися на зростанні відпрацьованої частини сировини в даній технології. Чиста механічна переробка шлаку збільшує ентропію відходів в цій технології за рахунок фрагментації та розділення фаз.

Для відходів магнітомеханічної сепарації гранульованого доменного шлаку їх ентропія збільшується майже в 2,8 рази при дробленні від 1 мм до 100 мкм (рис. 4, б). Причому конфігураційна ентропія на два порядки вища, ніж поверхнева ентропія навіть для тонкої фракції.

Максимальна ентропія відходів геополімерної технології (залишки SiO_2 , Al_2O_3 , MgO відноситься до неактивного або частково активованого вигляду); алюмосилікатних гелів (частково аморфних, неструктурованих; катіонів Na^+ , K^+ , залишкових солей, наприклад, Na_2CO_3 , $NaOH$) спостерігається в механічно подрібненій твердій фазі, тобто з високою дисперсністю, аморфізацією, збільшенням числа мікро станів (рис. 4, в). Мінімальна ентропія у статків геополімерної технології: частина речовини впорядковується, фіксується в структурі. Ступінь утилізації зростає обернено пропорційно ентропії, так як при стабілізації компонентів (за рахунок лужної активації) система втрачає свою захаращеність і стає більш екологічно безпечною.

В цілому ентропія систем геополімерної переробки доменного шлаку зменшується в міру еволюції структури цього шлаку: від механічного подрібнення до геополімеру зі структурою від Q^1 – (мономер/димер) до Q^4 (3D-каркас), із значеннями, що спадають з 864,5 Дж/(кгК) до 296,4 Дж/(кгК) для 850 кг продукту. Така тенденція відображає зростання структурного порядку за рахунок більш високої послідовної організації кожного наступного відходу.

Такі закономірності демонструють фундаментальний принцип: термодинамічно стабілізовані

відходи легше утилізувати – вони менш схильні до міграції, неконтрольованим реакціям та витокам. Зниження організованості відходів, що регламентується як зростання ентропії, є причиною розвитку процесів утворення відходів в самому рециклінговому технологічному процесі.

Висновки.

1. Полімеризація неорганічних компонентів, як кінцевий технологічний процес рециклінгу доменного шлаку, відбувається в суворій ієрархічній послідовності, а вплив кожної з послідовних структур Q^n на процеси утворення відходів строго регламентується умовами контролю параметрів технологічного процесу.

2. Чим нижча ентропія проміжного квазіполімерного продукту в кінцевому виробництві геополімерних матеріалів $Q^1 \rightarrow Q^5$, тим більше компонентів (Ca, Mg, Fe, Al) може бути включено в нього за умовою деякого додавання енергії.

3. Встановлено, що з підвищенням температури в процесі затвердіння геополімеру збільшується участь компонентів у полімерних структурах, що позитивно впливає на ефективність мінімізації відходів у рамках технологічного процесу рециклінгу (отримання геополімеру).

4. Повторні відходи в технологіях переробки відходів є менш ентропійними по відношенню до основної енергії, а значить, є вкрай проблематичними для подальшої утилізації при мінімумі їх утворення в конкретному технологічному процесі.

5. Методика оцінки ентропії для Q^n -структур в технології геополімеризації дозволила конкретизувати взаємодію між відходоутворюючою системою і навколишнім середовищем, завдяки розумінню ролі термодинамічних рушійних сил в такій технології. Ці результати мають бути певним внеском у розуміння формування алюмосилікатних полімерних мереж і можуть стати напрямком для розробки прогресивних геополімерних композицій як технології переробки доменних шлаків із мінімальним утворенням вторинних відходів.

Список літератури:

1. Shi C., Krivenk P.V., Roy, D. Alkali-Activated Cements and Concretes. 2006, London, Taylor & Francis. pp. 135–182.
2. Glasser F.P., Bhatti I., Osborne G.C. Hydration of Slag Cement. Review in Advances in Cement Research. 12(1). 2000. pp. 1–24.
3. 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. 2007. 37(12). pp. 1590–1597.
4. Skane R., Schneider P.A., Jones F., van Riessen A., Jamieson E., Sun X. & Rickard W.D.A. Predicting the stability of geopolymer activator solutions for optimised synthesis through thermodynamic modelling. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 515. 2025. P. 1652–1694.
5. Волошин В. С. Відходи та їх природа. ФОП Семченко, Київ-Маріуполь, 2024. 660 с.

6. Provis J.L., van Deventer, J.S.J. Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications. Cambridge, UK: Woodhead Publishing. 2009. pp. 87–102.

7. Cherotich E., Nthiga E. W., Muthakia G. K., Peterson K. M. Development, synthesis, classification and characterization techniques of geopolymer cement – a review. *Mediterranean Journal of Chemistry*. 2025. 15(2). 140–161.

Voloshyn V.S. WASTE IN METALLURGICAL WASTE RECYCLING TECHNOLOGIES (on the example of technologies for processing blast furnace slag)

A structural-hierarchical model of the sequential transformation of inorganic components of metallurgical slags into quasi-polymer structures has been developed, in which each previous stage of processing generates wastes that are raw materials for the next stage. Using the example of the technology of geopolymerization of blast furnace slags, the processes of formation of both marketable products and the emergence of new wastes, the type and quality of which are derived from the thermodynamic relations between the waste derived raw materials and the base energy used in this recycling process. Particular attention is paid, in particular, to the role of entropy of intermediate products and temperature conditions in the efficiency of involvement of slag components (Ca, Mg, Fe, Al) in the geopolymer matrix. It has been shown that with the optimal sequence of mixing reagents: $H_2O \rightarrow NaOH \rightarrow Na_2SiO_3$, stability is increased and premature precipitation is prevented, unreacted components are transferred to an active state, thereby minimizing waste Ca, Mg, Fe in geopolymerization technology. A reference to thermodynamic indicators in recycling technologies makes it possible to objectively assess the capabilities of such technologies to minimize second-level waste. It is shown that the polymerization of inorganic components, as the final technological process of recycling blast furnace slags, occurs in a strict hierarchical sequence, and the influence of each of the sequential structures on the waste generation processes is strictly regulated by the conditions for controlling the parameters Process. Repeated waste in waste processing technologies is less entropic in relation to base energy, which means that it is highly problematic for further disposal with a minimum of its formation in a particular technological process. It has been established that reducing entropy contributes to deeper processing and minimization of residual recycling waste. The proposed methodology for assessing the entropy characteristics of geopolymer structures allows for a better understanding of the interaction between interrelated technological processes aimed at minimizing industrial waste and the environment, which contributes to the development of low-cost and environmentally sustainable solutions in the processing of blast furnace slag and can be the basis for applying a similar approach for other types of waste. Q"

Key words: recycling, blast furnace slags, geopolymers, geopolymer structure, waste minimization, system entropy, thermodynamic duality.

Дата надходження статті: 16.11.2025

Дата прийняття статті: 03.12.2025

Опубліковано: 30.12.2025