



# KAPITEL 1 / CHAPTER 1<sup>1</sup>

## MULTIDIMENSIONAL ADJACENCY MATRICES IN THERMODYNAMIC ANALYSIS OF MULTICOMPONENT COMPLEX SYSTEMS (ON THE EXAMPLE OF METALLURGICAL WASTE RECYCLING)

DOI: 10.30890/2709-2313.2025-44-01-017

### Вступ

Існування великої кількості невикористаних металургійних відходів становиться все більш актуальною темою для людства. Враховуючи їх об'єми, невизначеність із засвоюванням та нейтралізацією, складність як системи, проблема потребує нестандартних вирішень цієї задачі. При рециклінгу металургійних відходів широко використовуються технології отримання сумішей різних цілей для повторного використання в металургійному виробництві. При аналізі такі суміші виглядають як складні багатокomпонентні системи з власною термодинамікою, що підлягають аналізу з точки зору їхньої ефективності та технологічного застосування.

Робиться спроба створити математичну модель таких складних систем на основі багатовимірних матриць суміжності, вузлами яких є вагові функції термодинамічного вмісту з предмету дослідження, у вигляді параметрів ентропії, пов'язаних із певними сумішоподібними системами. Заради оцінки якості складних систем, запропоновани мінімаксні функції взаємозв'язку між параметрами у вузлах матриці суміжності як порівняння між ними.

Розроблення теоретичної моделі оцінювання якості складних багатокomпонентних систем на основі ключових термодинамічних показників дає змогу науково обґрунтувати вибір оптимальних складів компонентів.

Методологія дослідження передбачає використання властивостей ентропійно структурованих багатовимірних матриць суміжності для комплексного аналізу сукупності термодинамічних, фізико-хімічних та технологічних параметрів, за якими оцінюються інтегральні показники систем, зокрема, здатність до узгодженої міжфазної та міжкомпонентної взаємодії у

---

<sup>1</sup>Authors: Voloshyn Vyacheslav Stepanovich, Tkalenko Illia Andriyovych

Author's sheets: 3,37



подальших процесах. Ключовими критеріями виступають термодинамічні характеристики, що відображають рівень структурованості системи та її потенціал для зменшення узагальненої термодинамічної дисипації. Складна система в методиці розглядається не як сукупність ізольованих компонентів, а як складний матрично-термодинамічний ансамбль, у якому вузли матриці – речовинні або структуровані системи виступають у вигляді взаємозв'язків, параметризованих термодинамічними та ентропійними характеристиками.

Подібна математична модель подається як узагальнюючий метод аналізу складних багатокомпонентних систем довільного фізичного призначення в різних сферах людської діяльності — від будівельної та металургійної індустрій, до технологій 3D-проектування та створення сучасних багатофункціональних медичних препаратів.

Результати математичного моделювання ентропійно структурованих багатовимірних матриць суміжності і запропонованого метода мінімакських функцій було зіставлено з відомими складами металургійних рециклінгових брикетів, опублікованими в фаховій літературі. Як приклад глибокого аналізу моделей на базі ентропійно структурованих багатовимірних матриць суміжності, в цьому дослідженні розглянуто 12 типів матеріалів, що потенційно придатні для застосування як компоненти брикетування відходів із подальшим рециклінгом у технологічних процесах чорної металургії. Використані їхні термодинамічні та фізико-хімічні властивості стали підґрунтям для побудови багатовимірних моделей взаємодії та оцінювання ентропійних параметрів, які визначають стабільність і технологічну працездатність цих систем.

У роботі не враховуються способи брикетування і обережно враховані наявності сполучених речовин та додаткових пластифікаторів із вмістом менше 1% у складі шихти.



## 1.1. Модель ентропійно структурованих багатовимірних матриць суміжності для оцінювання властивостей багатокомпонентних складних систем

### 1.1.1. Методика дослідження

У створенні майбутньої ентропійно структурованої багатовимірної матриці суміжності для предмета даної роботи, як моделі для прогнозування якісних багатокомпонентних систем, треба, насамперед, забезпечити структуровану та ієрархічну лінію первинних вихідних показників (тут - виробничих відходів, на базі яких пропонується створення сумішей для металургійних брикетів). Така структуризація здійснюється відповідно до їхніх термодинамічних характеристик, зокрема показників ентропії та енергетичної сумісності. Для вихідних компонентів, позначених як  $b_p, b_q, \dots$ , де  $p = 1, 1, P; q = 1, 1, Q; P = Q$ , матриця розміру  $P \times Q$  має утворювати вузли з елементами матриці виду  $b_{(p,q,\dots)}$ , що відображають моделі потенційних сумішей із розрахунковими ентропіями  $S_{(p,q,\dots)}$ , які є похідними від ентропій вихідних компонентів  $S_p, S_q, \dots$ . Таким чином, ентропійно структурована багатовимірна матриця суміжності набуває властивостей ентропійно-індукованої системи, у якій кожна вузол-комірка виступає елементом моделі майбутньої системної композиції з певним ступенем термодинамічної впорядкованості.

Наприклад, двокомпонентна матриця суміжності розміру  $P \times Q = 12 \times 12$ , з дванадцяти вихідних металургійних відходів що моделює 66 варіантів двокомпонентних сумішей, яку було отримано в результаті розв'язання одного з прикладних завдань авторами, має вигляд [1] і дозволяє кількісно оцінити, чи можуть пари відходів із індексами  $p$  та  $q$  взаємодіяти для утворення товарного продукту — як безпосередньо, так і з використанням допоміжних реагентів або флюсів. Такі взаємодії оцінюються за критеріями фізико-хімічної сумісності, які включають хімічний склад, гранулометричний розподіл, реакційну здатність та документовані технологічні процеси рециклінгу. Символ «+» у двокомпонентній матриці позначає наявність відомої або потенційно корисної взаємодії, що може

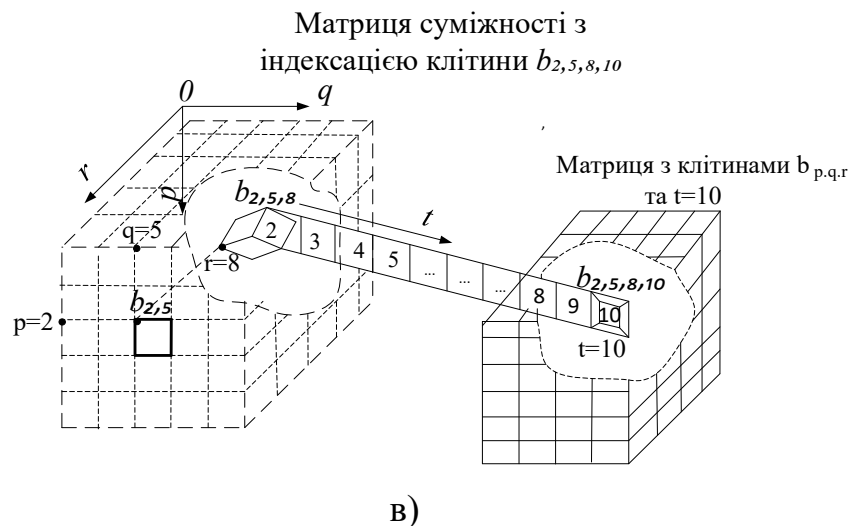
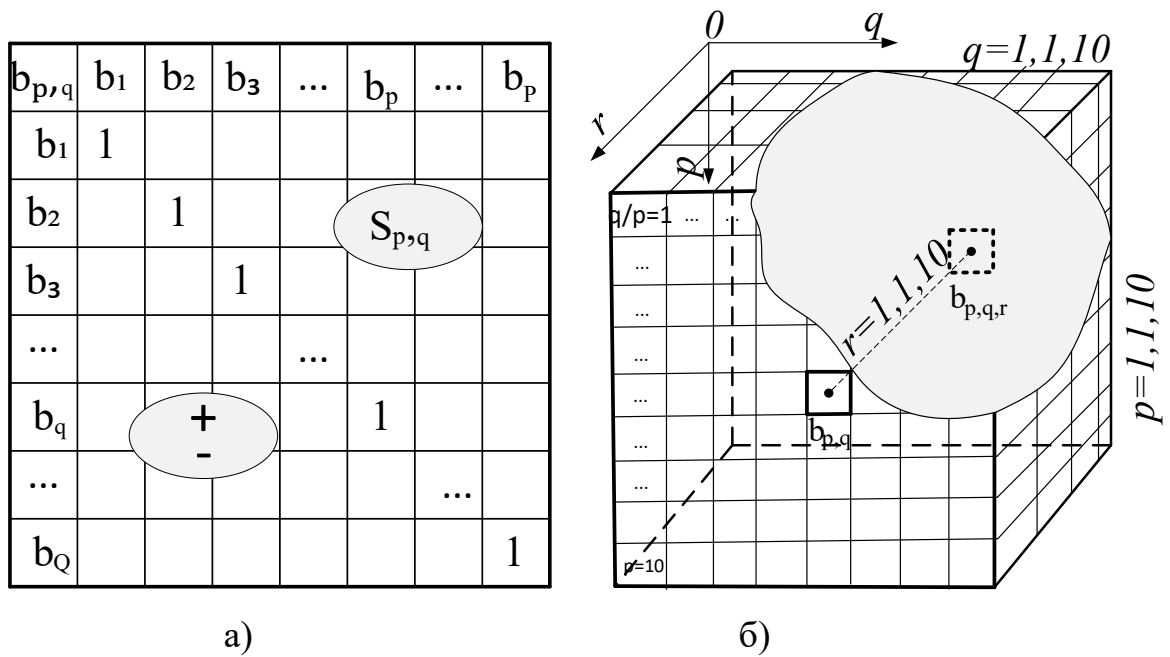


призводити до утворення технологічно цінного продукту (наприклад, цементного клінкеру, заповнювачів або металевих фаз при відновленні). Символ «—», навпаки, вказує на відсутність відомої взаємодії, що пояснюється фізико-хімічною несумісністю або відсутністю технологічного процесу, який забезпечує таку взаємодію. Ентропія кожної комірки обчислена за формулою Шеннона і має розмір умовних одиниць, без перекладу у Дж/(мольК).

| 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    |
| $b_{12}$ | +                | +     | +     | +     | +     | +     | +     | +     | +     | +        | +        | -        |

Більш складні ентропійно структурованих багатовимірних матриць суміжності, призначені для опису три- та чотирьохкомпонентних систем, наведено на рисунку 1.1. Такі матриці забезпечують можливість повного комбінаційного аналізу усіх потенційних варіантів композицій, зокрема, утворених із множини вихідних металургійних відходів. Кожен вузол-комірка цих матриць має термодинамічне наповнення, що дає змогу однозначно інтерпретувати будь-яку комбінацію первинних компонентів як складову систему з передбачуваними властивостями — ентропійними, енергетичними, структурними та технологічними.

Отже, запропонована концепція ентропійно структурованих багатовимірних матриць суміжності є основою для побудови моделей прогнозування структур складних систем з оптимальними властивостями і, зокрема, складів сумішей для брикетування. У подальших розділах буде подано методику створення таких моделей, включно з формальним описом



**Рисунок 1.1 - Варіанти моделі тривимірної (а) та чотиривимірної (б) матриці суміжності для відображення взаємодії між компонентами у багатокомпонентних системах (на прикладі системи, що складається з компонентів  $b_2 + b_5 + b_8 + b_{10}$ , див. нижче по тексту)**

термодинамічного наповнення їхніх елементів та алгоритмом оцінки сумісності багатокомпонентних систем.

Використання ентропійно структурованих багатовимірних матриць суміжності як базової моделі для трьох- і чотирьохкомпонентних систем відкриває можливість пошуку ентропійно-оптимальних складів шляхом аналізу структурної взаємозалежності між компонентами. Для цього застосовується



принцип мінімізації або стабілізації ентропійного градієнта між суміжними комірками матриці, що відповідають конкретним комбінаціям вихідних відходів. Такий підхід дозволяє формалізувати процес самоорганізації системи, виявляючи комбінації, у яких сукупна ентропія  $S_{(p,q,...)}$  (в загальному сенсі) наближається до локального мінімуму при збереженні функціональної сумісності компонентів. У результаті формується підмножина потенційно стійких і технологічно доцільних складів, які можуть бути використані, наприклад, в металургії, як прототипи для створення брикетів з прогнозованими термодинамічними властивостями.

Показником ефективності таких систем в їх термодинамічних обмірах пропонується агрегований індекс якості  $Q$   $[0 \div 1]$

$$Q = \lambda_1 I_{mix} + \lambda_2 I_{dens} + \lambda_3 I_{hom}, \quad (1.1)$$

де вагові коефіцієнти  $\lambda_i$  складаються до 1, експериментально або експертно.

У складі цього показника будемо враховувати наступні індекси:

$I_{mix}$  — позитивна роль ідеальної ентропії змішування  $\Delta S_{mix,ideal}$  (чим вище, тим краще хімічна однорідність та можливість реакції) нормалізується до максимально можливої для даного числа компонентів

$$I_{mix} = \frac{\Delta S_{mix,ideal}^{mass}}{\Delta S_{mix,ideal}^{mass,max}}, \quad [0 \div 1], \quad (1.2)$$

де  $\Delta S_{mix,ideal}^{mass,max}$  — значення при рівних мольних частках (або при емпіричному максимумі).

$I_{dens}$  — потенціал міцності, щільність обернено залежна від небажаних внесків ентропії:

$$I_{dens} = 1 - \frac{w_1 S_{conf} + w_2 S_{surf} + w_3 S_{por} + w_4 S_{vol} + w_5 S_{chem}}{S_{ref}}, \quad [0 \div 1], \quad (1.3)$$

де  $w_k$  — ваги ( $\sum \omega_k = 1$ ) для вкладів;  $S_{ref}$  — опорна величина (Дж/(мольК)), так, щоб дріб знаходився в межах  $[0 \div 1]$ .

$I_{hom}$  — однорідність суміші за хімічним складом і фракціонуванню можна прийняти за середнє значення  $I_{mix}$  і нормовано. інверсією PSD-ентропії (для однорідних дрібних компонентів).



$$I_{hom} = 0,5 \left[ I_{mix} + \left( 1 - \frac{S_{PSD}^*}{S_{PSD}^{*,max}} \right) \right], [0 \div 1], \quad (1.4)$$

При такому тлумаченні можна припустити, що якщо:  $Q \rightarrow 1,0$  це означає, що система має високу технологічність; а  $Q < 0,5$  означає, що система є проблематичною і вимагає додаткової підготовки для використання.

Така модель дає змогу враховувати широкий спектр і різноманітність найбільш імовірних термодинамічних, механічних та фізико-хімічних взаємодій, що можуть виникати під час формування брикетувальних сумішей для виробництва металургійних брикетів.

Таким чином, у науковому аналізі складних систем застосовують формалізовані підходи, притаманні термодинаміці, статистичній фізиці, теорії графів та інформаційній теорії, зокрема ентропійні поняття у їх співвідношенні з ентропійно структурованими багатовимірними матрицями суміжності. Проте ключовий акцент у цій методиці зміщено на архітектуру взаємного розташування елементів (вузлів, комірок), характер та динаміку їхніх термодинамічно-опосередкованих зв'язків, а також на наслідкову організацію всієї багатокomпонентної мережевої структури.

### ***1.1.2 Методика розрахунку суперпозиційної ентропії для ентропійно структурованих багатовимірних матриць суміжності (на прикладі металургійних сумішей)***

Одним з важливих моментів у реалізації моделей на базі ентропійно структурованих багатовимірних матриць суміжності є методика заповнення вузлів матриці фізичним змістом в якості термодинамічних показників та розрахунки інтегральної ентропії унікальних складних систем, о відносяться до цих вузлів.

Запропонований підхід розширює традиційну інтерпретацію ентропії, в межах ентропійно структурованих багатовимірних матриць суміжності, трактуючи її не лише як міру термодинамічного безладу, а як кількісний індикатор багатозначності станів та нелінійності міжелементних взаємодій у



структуровано-складних системах. Така постановка питання є особливо релевантною для моделювання систем, що характеризуються високою топологічною та фізико-хімічною зв'язністю, де поведінка цілого визначається не парними, а багатосторонніми кореляціями між компонентами. Ентропія системи, що розглядається як базова термодинамічна характеристика, є не лише кількісною мірою внутрішньої впорядкованості, а й системною ознакою, яка визначає ступінь керованості та когнітивної прозорості досліджуваного об'єкта. У такому трактуванні ентропійний показник доцільно інтерпретувати як універсальний критерій, що забезпечує можливість формалізованого опису та прогностичного оцінювання ефективності фізичних, хімічних та інформаційних процесів у складних системах. Для досягнення відповідної інтерпретованості та прикладної функціональності ентропія має володіти властивістю суперпозиційності, тобто здатністю синтезувати конфігураційні, енергетичні та інформаційні аспекти системи в рамках єдиного параметричного виразу. Саме суперпозиційна природа ентропії робить її методологічно адекватним інструментом аналізу складних міжкомпонентних взаємодій і процесів самоорганізації.

Слід зазначити, що контекст релевантності таких термодинамічних показників відноситься для широкого спектру багатокомпонентних систем, які мають включати свій особливий ентропійний набір у складі інтегральної ентропії такої системи. Зокрема, у прикладному дослідженні нерівноважних металургійних систем суперпозиційна ентропія дає змогу формалізувати вплив і характер взаємодії між термодинамічними, кінетичними та морфологічними факторами, що визначають стійкість і напрям розвитку процесів спікання, відновлення заліза та фазових перетворень. Використання такого підходу забезпечує можливість побудови інтегральних моделей, в яких ентропія виступає зв'язувальним параметром між мікроструктурним рівнем (просторовим розподілом частинок і фаз) та макроскопічною поведінкою системи (міцністю брикету, теплоперенесенням, енергоємністю та іншими інтегральними властивостями). Моделі, що відтворюють властивості металургійних сумішей,



підтверджують коректність такого узагальнення.

Базова формула для обчислення інтегральної ентропії суміші визначається індивідуально і залежить від сукупності її фізико-хімічних, механічних, технологічно-комунікаційних та інших характеристик, які відображають цільові властивості системи в контексті брикетування і рециклінгу.

Інтегральна ентропія багатокомпонентної металургійної суміші  $S_{(p,q,r,t,...)total}$ , що репрезентована у вузлах багатовимірної матриці суміжності, обчислюється як суперпозиція часткових (приватних) ентропій, що відповідають ключовим властивостям системи — конфігураційним, тепловим та іншим, залежно від її фізичного й семантико-технологічного змісту. Часткові складові ентропії можуть інтегруватися відповідно до інформаційної моделі, схожої за формою до підходу Claude Shannon, але набувають фізичного наповнення за рахунок врахування термодинамічної природи актуальних процесів у металургійних композитах.

Таким чином, методика передбачає гібридне об'єднання термодинамічних і інформаційних аспектів ентропії, завдяки чому кожна комірка матриці набуває статусу прогностично релевантного елемента термодинамічної моделі суміші

$$S_{p,(q,r,t,...)total} = \sum x_{p,(q,r,t,...)} S_{p,(q,r,t,...)}^{comp} + (\Delta S_{mix} + S_{surf} + S_{conf} + S_{chem} + S_{proc})_{p,(q,r,t,...)} \quad (1.5)$$

де:  $x_{p,(q,r,t,...)}$  — кількісна частка  $p,(q, r, t, \dots)$ -го компонента;  $S_{p,(q,r,t,...)}^{comp}$  — питома (по молярній масі) ентропія чистого компонента системи при заданих норм. умовах (термодинамічна, як внесок внутрішніх ступенів свободи);  $\Delta S_{mix}$  — зміна ентропії об'єднання компонентів (ідеал + надлишок);  $S_{surf}$  — внесок ступенів свободи на взаємодіючих поверхнях розділу компонентів (залежить від конкретної поверхні, зв'язаних і вільних компонентів);  $S_{conf}$  — конфігураційна ентропія взаємного розташування компонентів (структурна неоднорідність, щільність упаковки окремих компонентів) в системі;  $S_{chem}$  — ентропійні зміни, пов'язані з хімічними реакціями взаємодії між окремими компонентами системи (розкладання, окислення, відновлення, утворення нових фаз);  $S_{proc}$  — процес-



кінетичний внесок до системи у вигляді нерівноважних ефектів при деформації, температурній дії (включаючи «похідні ентропії» від розподілу швидкості зміни температури) відносно окремих компонентів системи. Можливі й інші, не менш актуальні складові повної ентропії в залежності від змісту отриманої системи.

Математичні вирази для поточних складових ентропії викладено у відповідності до робіт [2, 3, 4, 5, 6, 7].

**1. Зважена сума ентропій компонентів**  $\sum x_i S_i^{comp}$ . Цей член відображає внесок ентропії чистих компонентів при заданій температурі  $T$  і тиску  $p$ , враховуючи внутрішні ступені свободи та фазові переходи [2]. Для кожного чистого компонента питома ентропія  $S_i^{comp}$  може бути виражена через термодинамічне співвідношення для молярної ентропії:

$$S_{p,(q,r,t,\dots)}^{comp} = S_{p,(q,r,t,\dots)}^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_{p,i}(T)}{T} dT - R \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (1.6)$$

де  $S_i^0$  — стандартна ентропія компоненту при референтній температурі  $T_0$  і тиску  $p_0$ ,  $C_{p,i}$  — теплоємність при сталому тиску,  $R$  — газова стала. Загальна зважена сума є лінійною комбінацією по всіх компонентах. Формула враховує суперпозицію у моделі матриці суміжності, де кожен елемент  $b_{p,q,\dots}$  вносить незалежний внесок до цього виду взаємодій.

1. Ідеальна ентропія змішування (хімічно немаркована суміш молів) [3]:

$$\Delta S_{mix,ideal} = -R \sum x_j \ln(x_j) \quad (1.7)$$

де:  $R$  — газова константа,  $x_j$  — мольна частка компонента  $j$ , враховує взаємодії (адсорбцію, хімічні реакції, структурний порядок). Її оцінка вимагає для моделі рішення (діяльності) або експериментальних даних. Для металургійної практики часто зручніше виражати цей параметр через масові частки та молярні маси  $w_j M_j$ :

$$x_j = \frac{\frac{w_j}{M_j}}{\sum_k \frac{w_k}{M_k}} \quad (1.8)$$

Розрахунок здійснюється за двома складовими. А саме, ідеальна ентропія змішування (моляр, Дж/(моль·К):



$$\Delta S_{mix,ideal} = -R(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b), \quad (1.9)$$

обчислення за допомогою молярних частин. Перетворення масових частин  $\rightarrow$  молів (для бінарних сумішей)  $a + b$ , маса кожного компонента  $m_a, m_b$ :  $n_a = \frac{m_a}{M_a}$ ;  $n_b = \frac{m_b}{M_b}$ . Тут  $M$  — молярна маса в  $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Мольні долі:  $x_a = \frac{n_a}{(n_a+n_b)}$ ;  $x_b = 1 - x_a$ .

І надлишкова частина ентропії змішування  $S^{excess}$  для регулярного розчину Редліха–Кістера (емпірико-термодинамічний вираз, який використовується для опису надлишкових термодинамічних функцій, зокрема надлишкової енергії Гіббса  $G^{excess}$ , ентальпії, ентропії  $S^{excess}$  тощо у двокомпонентних і багатокомпонентних розчинах). Найпростіша модель активності — енергія взаємодії  $\Omega(T)$

$$G^{excess} = \Omega(T) \cdot (x_a \cdot x_b) \quad (1.10)$$

Тоді

$$S^{excess} = -\left(\frac{\partial G^{excess}}{\partial T}\right) = -\frac{\partial \Omega(T)}{\partial T} (x_a \cdot x_b) \quad (1.11)$$

Узагальнений запис Redlich–Kister (параметри  $L_k(T)$ ):

$$G^{excess} = x_a \cdot x_b \sum L_k(T) (x_a - x_b)^k \quad (1.12)$$

$$S^{excess} = x_a \cdot x_b \sum \frac{\partial L_k(T)}{\partial T} (x_a - x_b)^k \quad (1.13)$$

Таким чином,  $S^{excess}$  задає стан температурної залежності (або незалежності  $\Omega = const, \partial \Omega / \partial T = 0$ ) параметрів взаємодії, коли  $S^{excess}$  може бути більшою або меншою за нуль в залежності від знаку  $\frac{\partial L_k(T)}{\partial T}$ .

3. Внесок поверхневих інтерфейсів [4].  $S_{surf}$  пропорційна питомій площі поверхні частинок і наявності адсорбованих речовин (води, газу).

Параметри моделі ентропії поверхні (припущення використані тут): SSA - специфічна поверхня,  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (припущені значення на основі характеру фракцій).  $N_A = 6.02214076 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$  (для контролю, неявно);  $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постійна Больцмана.

$M$  — «молярна маса» умовної молекули/формули суміші (щоб привести площу до  $\text{м}^2/\text{моль}$ ):  $M = 56,0$  г/моль (припущення, характерний масштаб для



залізовмісних частинок).

$\sigma$  — щільність поверхневих сайтів,  $\text{sites} \cdot \text{m}^{-2}$  (типове припущення для оксидних поверхонь):  $\sigma = 5 \cdot 10^{18}, \text{sites} \cdot \text{m}^{-2}$ .

$S_{site}$  — ентропія на один «сайт» поверхні (у Дж/К): припущення  $S_{site} = 5 \cdot k_B \cdot 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$

(Опційно враховано внесок адсорбата).  $\theta$  — середня частка зайнятих сайтів (покриття): передбачувано:  $b_2:0.5; b_7:0.05; b_9:0.10$ . і т. д.;  $S_{ads}$  — ентропія одного адсорбату на сайті:  $S_{ads} = 3k_B = 4,141947 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$

Порядок розрахунку.

Мольна питома площа ( $\text{m}^2/\text{моль}$ ):

$$A_{mol} = SSA (\text{m}^2/\text{г}) \times M (\text{г/моль}) \quad (1.14)$$

Число сайтів на моль ( $\text{sites/моль}$ ):

$$N_{site} = A_{mol} \cdot \sigma \quad (1.15)$$

Внесок поверхневих внутрішніх ступенів вільностей (сайтовий внесок):

$$S_{site(total)} = N_{site} \cdot S_{site} \text{ Дж/К} \quad (1.16)$$

Внесок адсорбованих молекул (якщо враховані):

$$S_{ads(total)} = N_{site} \cdot \theta \cdot S_{ads}$$

Підсумковий внесок поверхньої ентропії:

$$S_{surf} = S_{site(total)} + S_{ads(total)} \quad (1.17)$$

4. Ентропія  $S_{chem}$  хімічних перетворень або хімічна зміна ентропії  $\Delta S_{chem}$ .

Порядок обчислення хімічної ентропії для металургійних сумішей. Порядок розрахунку хімічної ентропії металургійних сумішей [7], передбачає попереднє визначення набору хімічних реакцій, що фактично перебігають під час термічного оброблення та спікання конкретного типу відходу є процес-специфічними (температурно-реакційно релевантними для конкретних умов оброблення). Наприклад, для відходів із високим умістом заліза це відновлення оксидів вуглецем або монооксидом вуглецю, зокрема:  $Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$  або альтернативний продуктний шлях із утворенням  $CO_2$ . Іншим прикладом є реакції дисоціації карбонатів та гідрокарбонатів наприклад  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ .



Або ж реакції окиснення (редукція) фаз, що містять S-, Zn- вмісні фази, розкладання нітратів, сульфатів, дегідратацію кристалогідратів тощо.

Для кожної реакції  $r$  зі стандартних довідників відбираються стандартні молярні ентропії  $S^0$  усіх речовин при робочій температурі (зазвичай для довідкових оцінок використовують 298 К, однак для високотемпературних металургійних процесів необхідно застосовувати температурно залежні значення ентропії  $S(T)$ ). Загальноприйнята формула для обчислення стандартної молярної зміни ентропії реакції має вигляд:

$$\Delta S_r^0 = \sum \nu_j S_{j(\text{прод})}^0 - \sum \nu_i S_{i(\text{реагенти})}^0 \quad (1.18)$$

де:  $\nu_i, \nu_j$  — стехіометричні коефіцієнти (додатні для продуктів, від'ємні для

Оцінювання ступеня перебігу реакції (кількість молів реакції на одиницю маси зразка або на 1 моль «референтної» базової одиниці) визначається хімічним складом матеріалу (кількістю доступних реагентів) та кінетикою процесу (технологічними умовами спікання).

Якщо з хімічного складу відоме масове вміст залучених до реакції компонентів — обчислюють їхній молярний вміст і визначають лімітуючий (обмежувальний) реагент → після чого розраховують максимально можливу кількість молів реакції,  $\xi_{max}$ . Далі враховують коефіцієнт повноти перебігу реакції  $0 \leq \alpha_r \leq 1$  (частка реакції, що фактично відбулася за технологічних умов):

$$\xi_r = \alpha_r \cdot \xi_{max}. \quad (1.19)$$

Тоді ентропійний внесок реакції  $r$  для заданої маси зразка:  $\Delta S_{r,abs} = \xi_r \cdot \Delta S_r^0 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$  на ту ж одиницю маси. Сумарний хімічний внесок в ентропію системи:

$$S_{chem,abs} = \sum \Delta S_{r,abs}. \quad (1.20)$$

Вхідні (вихідні) дані для кожної реакції охоплюють: опис стехіометричного рівняння реакції; стандартні (або температурно-залежні) молярні ентропії  $S^0$  для всіх речовин (у Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>); молярна маса кожної речовини (для переходу від



масового до мольного представлення і навпаки); хімічний склад зразка (масові відсотки або масові частки основних реагентів, наприклад: вміст  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  тощо); очікувана «повнота» перебігу реакції  $\alpha_r$  за умов спікання (або експериментально встановлені ступені відновлення/розкладання); базову розрахункову одиницю (на 100 г зразка, на 1 кг або на 1 моль вихідного матеріалу).

**5. Конфігураційна ентропія упаковки частинок (якісна):** залежить від розподілу розмірів частинок, їхніх пропорцій та ступеня ущільнення — може оцінюватися за допомогою моделей випадкової упаковки або ентропійної геометрії; аналітичні формули зустрічаються рідко, частіше застосовуються чисельні, стохастичні оцінки.

Процедура показує, як отримати  $S_{conf}$  «детально» та відтворювано:

- розподілити частинки за класами розмірів;
- за масовими частками перейти до кількості частинок;
- знайти числову фракцію  $S_{conf}$ ;
- обчислити класичну ентропію змішування:  $-R \sum y_i \ln y_i$  (ця величина — «числова» ентропія, що характеризує різноманітність за кількістю частинок);
- скоригувати її фактором, що відображає форму та полідисперсність (тут — через коефіцієнт варіації CV).

Універсальна газова константа:  $R=8.31446261815324$  Дж/(моль·К). Щільність частинок (усереднена для оксидних/залізовмісних частинок):  $\rho=5200$  кг/м<sup>3</sup>. Частинки наближено сферичні; об'єм частинки  $\pi d^3/6$ . Розрахунок виконано для 1 кг матеріалу; масові частки всередині компонентних класів наведені нижче. За масовими частками та масами частинок визначаємо кількість частинок  $n_i$  у кожному класі розмірів, потім числову долевую композицію  $y_i$  та конфігураційну ентропію змішування частинок за формулою:

$$S_{conf}^{raw} = -R \sum y_i \ln y_i \quad (1.21)$$

Далі вводиться модифікатор форми/полідисперсності  $f_{shape}$  (CV-функція розподілу розподілу за розміром), і фінальна оцінка:



$$S_{conf} = S_{conf}^{raw} \cdot f_{shape} \quad (1.22)$$

Наведемо приклад такого розрахунку для компонентів  $b_2$  (доменний шлам),  $b_7$  (окалина),  $b_9$  (відсів окатишів). Тут:

$b_2$  (шлам доменної печі, 1–50  $\mu\text{m}$ ); розміри (м):  $d=[1 \cdot 10^{-6}, 10 \cdot 10^{-6}, 40 \cdot 10^{-6}]$ ; масові частки в класах:  $w=[0.4, 0.4, 0.2]$

$b_7$  (окалина, 0–10 mm); розміри (м):  $d=[0.0001, 0.001, 0.005]$ ; масові частки:  $w=[0.2, 0.5, 0.3]$

$b_9$  (відсів окатишів, 0–4 mm); розміри (м):  $d=[0.0001, 0.001, 0.003]$ ; масові частки:  $w=[0.3, 0.5, 0.2]$

Загальна допоміжна величина  $c = \rho \frac{\pi}{6} = \frac{5200\pi}{6} = 2722,712 \text{ кг/м}^3$ .

(використується для обчислення маси однієї сферичної частинки  $m_p = cd^3$ ).

Детальний розрахунок за компонентами

1) Компонент  $b_2$ .

Маси частинок:  $m_{p1} = cd^3 = 2722,712 \cdot (1 \cdot 10^{-6})^3 = 2,72 \cdot 10^{-15} \text{ кг}$

$$m_{p2} = cd^3 = 2722,712 \cdot (1 \cdot 10^{-5})^3 = 2,72 \cdot 10^{-12} \text{ кг}$$

$$m_{p3} = cd^3 = 2722,712 \cdot (4 \cdot 10^{-5})^3 = 1,74 \cdot 10^{-10} \text{ кг}$$

Для 1 кг матеріалу: маси в класах  $m_i = \omega_i \cdot 1 \text{ кг} = [0.4, 0.4, 0.2] \text{ кг}$ .

Кількість частинок  $n_i = m_i/m_{pi}$ :

$$n_1 = \frac{0,4}{2,72 \cdot 10^{-15}} = 1,47 \cdot 10^{14}$$

$$n_2 = \frac{0,4}{2,72 \cdot 10^{-12}} = 1,47 \cdot 10^{11}$$

$$n_3 = \frac{0,2}{2,72 \cdot 10^{-10}} = 1,14 \cdot 10^9$$

Загальна кількість частинок:  $N = 1,47 \cdot 10^{14}$

Числові частки:  $y_1 = 0,9989$ ;  $y_2 = 0,000999$ ;  $y_3 = 7,86 \cdot 10^{-6}$

Сировинна конфігураційна (кількісна) ентропія:

$$S_{conf}^{raw} = -R \sum y_i \ln y_i = -R(-0,00802) = 0,0667 \text{ Дж/(мольК)}$$

$$f_{shape} = 0,5 + 0,5 \cdot \tanh(2 \cdot CV)$$



При  $CV \approx 0.953$ :  $\tanh(2 \cdot CV) = 0,956$ , тому  $f_{shape} = 0,978$

Підсумкова оцінка:  $S_{conf}(b_2) = S_{conf}^{raw} \cdot f_{shape} = 0,0653$  Дж/(мольК)

Аналогічний розрахунок ведеться для  $b_7$  и  $b_9$ , для яких вихідні дані відповідно:

Розміри:  $d(b_7)=[0.0001, 0.001, 0.005]$  м;  $d(b_9)=[0.0001, 0.001, 0.003]$  м.

Маси класів (1 кг загального):  $[0.2, 0.5, 0.3]$  кг для  $b_7$  та  $[0.3, 0.5, 0.2]$  для  $b_9$ .

$$S_{conf}^{raw} = -R \sum y_i \ln y_i = -R(-0,017702) = 0,15472 \text{ Дж/(мольК)}$$

Статистика розмірів для  $b_7$   $d = 1,02295 \cdot 10^{-4}$  м  $\sigma_d = 4,797 \cdot 10^{-5}$  м;  $CV=0,496$ . Статистика розмірів для  $b_9$   $d = 1,01494 \cdot 10^{-4}$  м  $\sigma_d = 36942 \cdot 10^{-5}$  м;  $CV=0,3885$ . Розрахункові

$$f_{shape}(b_7) = 0,5 + 0,5 \cdot \tanh(2 \cdot CV) = 0,868$$

$$f_{shape}(b_9) = 0,5 + 0,5 \cdot \tanh(2 \cdot CV) = 0,8255$$

Підсумковий результат:  $S_{conf}(b_7) = 0,1277$  Дж/(мольК).

Підсумковий результат:  $S_{conf}(b_9) = 0,0866$  Дж/(мольК). Зведені дані по розрахункам наведено в таблиці 1.1.

**Таблиця 1.1 - Зведена таблиця підсумкових значень  $S_{conf}$  для деяких металургійних відходів**

| Мітка компонента | $S_{conf}^{raw}$ | $CV$  | $f_{shape}$ | $S_{conf}$    |
|------------------|------------------|-------|-------------|---------------|
| $b_2$            | 0.0667           | 0.953 | 0.978       | <b>0.0653</b> |
| $b_7$            | 0.1472           | 0.469 | 0.868       | <b>0.1277</b> |
| $b_9$            | 0.1049           | 0.389 | 0.8255      | <b>0.0866</b> |

6. Процесна (кінетична) ентропія  $S_{proc}$ . Цей компонент інтегральної ентропії суміші відображає нерівноважні ефекти деформацій або градієнтів. Початкові дані для повного розрахунку:

- температура нагрівання перед спекуванням:  $T_2=1273$  К;
- початкова температура  $T_1= 300$  К;
- густина суміші (усереднена)  $\rho=5200$  ; кг/м<sup>3</sup> ;
- умовна «молярна маса» формульної одиниці суміші  $M_{mix} =0,056$  кг/моль;



- набір параметрів пресування та нагрівання (типових технологічних): тиск пресування  $P=200 \text{ МПа}=2,0 \cdot 10^8 \text{ Па}$ ;

- зменшення пористості під час пресування  $\Delta\varphi$  (молярна відносна втрата об'єму) — встановлюється окремо для кожного компонента;

- питома теплоємність (середня)  $C_p = 50 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ;

- частка механічної роботи, що не зворотно перетворюється на тепло:  $f_{\text{heat}}=0,5$ ;

- коефіцієнт необоротності теплового нагрівання (частка обратної термодинамічної ентропії, перетворена на додаткову необоротну ентропію при скінченній швидкості нагрівання):  $\alpha_{\text{th}}$  (в залежності від режиму) — приймаємо типово 0.01–0.02 для повільного нагріву, 0.05–0.1 для швидкого;

- кінетично-дифузійна частина (ентропія, що пов'язана з масовим переносом, градієнтами концентрації та нерівноважною дифузиею): оцінюється емпірично через коефіцієнт  $\alpha_{\text{kin}}$  від 0 до 1, помножений на масштабну величину  $S_{\text{kin}}^{\text{scale}} = 1 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ , як характерну).

Числові проміжні величини для розрахунків:  $M_{\text{mix}} = 0,056 \text{ кг}/\text{моль}$ ;  $V_m = \frac{0,056}{5200} = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\Delta S_{\text{rev}} = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 50 \cdot 1,446 = 72,3 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ;  
 $f_{\text{heat}} = 0,5$ ;  $\alpha_{\text{th}} = 0,01$ ;  $S_{\text{therm}} = 0,01 \cdot 72,3 = 0,723 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ .

**Базові формули для розрахунків [6].**

-розрахунок молярного об'єма суміші:  $V_m = \frac{M_{\text{mix}}}{\rho} \text{ м}^3/\text{моль}$ .

-розрахунок абсолютного зменшення об'єма при пресуванні на 1 моль:

$$\Delta V = V_m \cdot \Delta\varphi;$$

-визначення механічної роботи на 1 моль:  $W_{\text{mex}} = P \cdot \Delta V \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{)}$ .

-визначення теплового внеску від механічної незворотності:  $Q_{\text{mex}} = f_{\text{heat}} \cdot W_{\text{mex}} \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{)}$ .

-розрахунок відповідної ентропії:  $S_{\text{mex}} = Q_{\text{mex}}/T_2 \text{ (Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})\text{)}$ .

-теоретична (реверсивна) ентропія нагріву від  $T_1$  до  $T_2$ :  $\Delta S_{\text{rev}} = C_p \ln\frac{T_2}{T_1}$

-незворотня частина від нагріву:  $S_{\text{therm}} = \alpha_{\text{th}} \cdot \Delta S_{\text{rev}}$ .



-розрахунок кінетико-дифузійної частини ентропії:  $S_{kin} = \alpha_{kin} \cdot \Delta S_{kin}^{scale}$  .

Підсумок:

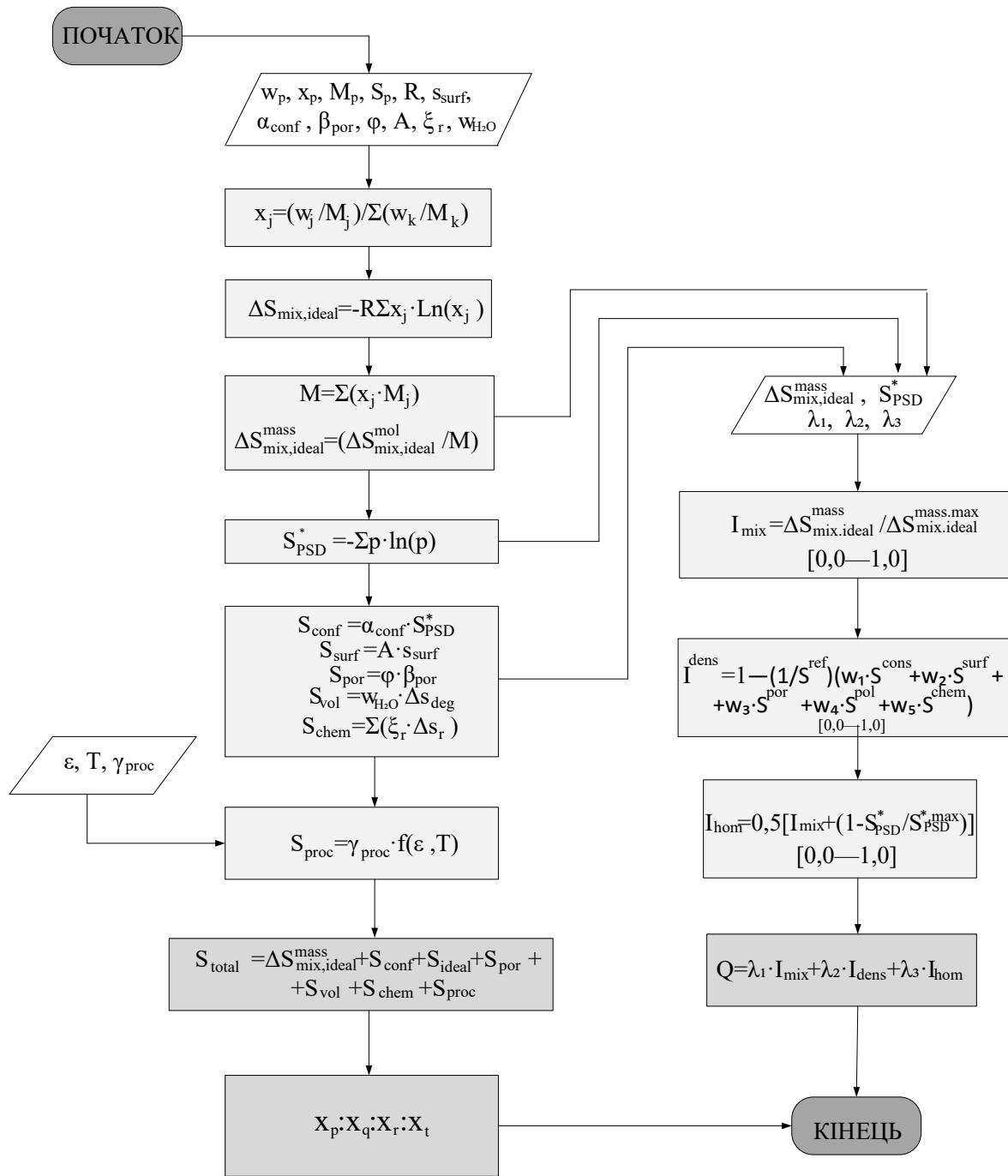
$$S_{proc} = S_{mich} + S_{therm} + S_{kin}. \quad (1.23)$$

7. Далі буде побудовано формалізовану математичну модель для кількісної оцінки «якості суміші/брикету» на основі ентропійних багатовимірних матриць суміжності, а також пов'язаних із ними фізико-хімічних та інших внесків. Підсумковим результатом такої моделі має стати узагальнений числовий інтегральний показник якості готового продукту  $Q$  ( $0,0 \div 1,0$ ), що відображає проміжні характеристики (питомі ентропійні внески). Блок-схему алгоритму для обчислення суперпозиційної ентропії комірок багатокомпонентних металургійних сумішей у моделі матриці суміжності відповідного рангу наведено на рисунку 1.2.

Алгоритм оптимізації передбачає формування ентропійного поля, у межах якого кожній потенційно можливій суміші відповідає точка в багатовимірному просторі параметрів. Мінімізація або локальне вирівнювання функції  $S_{(p,q,...n)}$  дає змогу ідентифікувати стани з максимальною внутрішньою впорядкованістю і, як наслідок, підвищеною технологічною стабільністю. Такі стани інтерпретуються як ентропійно-оптимальні композиції — рівноважні або наближені до рівноважних системи, що характеризуються найбільшою фізико-хімічною сумісністю компонентів та забезпечують мінімальні енергетичні втрати за умов їхньої максимальної взаємної узгодженості.

Таким чином, багаторівневий підхід до опису ентропії не лише поглиблює фізико-хімічну інтерпретацію параметрів сумішей, але й створює можливість для розроблення формалізованих прогнозних моделей, у яких пошук оптимального складу може бути реалізований із застосуванням методів варіаційного аналізу, машинного навчання або ентропійних алгоритмів кластеризації в просторі термодинамічних параметрів [7].

Наприкінці слід ще раз підкреслити, що в межах моделей ентропійно орієнтованих багатовимірних матриць суміжності існує можливість для узагальнення змістовного критерію кожного з їх вузлів у вигляді



**Рисунок 1.2. - Блок-схема алгоритму розрахунку повної ентропії для багатокomпонентної системи, в межах многовимірної матриці суміжності та її сукупний індекс якості Q.**

суперпозиційного показника інтегральної ентропії, як це показано в роботі [7], доповнюючи його додатковими складовими, наприклад, ентропії  $S_{ec}$  розподілу ресурсів в екосистемі, радіаційної ентропії ( $S_{rad}$ ) для атмосферних і планетарних оболонок, гравітаційних ентропійних змін ( $\Delta S_{grav}$ ) в системах стратифікації,



шеннонівської ентропії ( $S_{info}$ ) для інформаційно-складних або кібер-фізичних систем, тощо. Це надає моделі прикладної універсальності та розширює її багатofункціональність.

### ***1.1.3 Змістовна цінність термодинамічних показників при оцінці якості взаємодії в межах ентропійно орієнтованих матриць суміжності ( на прикладі металургійних відходів при їх рециклінгу)***

У термодинамічному описі складних систем ентропія  $S$  може розглядатися, як фундаментальна функція стану, що характеризує ступінь неупорядкованості системи та кількість доступних для неї мікростанів. У дослідженнях взаємодії металургійних відходів цей параметр застосовується як універсальний критерій, що дає змогу оцінювати рівень їхньої внутрішньої впорядкованості та здатність до самоорганізації під час термохімічних перетворень.

З теоретичного погляду, кількісна оцінка ентропії може бути виконана декількома еквівалентними підходами. Перший підхід ґрунтується на зіставленні ентропій окремих компонентів із результуючою ентропією їхньої суміші, тобто на аналізі зміни  $\Delta S$  при переході системи зі стану розділених фаз до стану гомогенної або частково гетерогенної суміші. Другий підхід використовує інформаційну інтерпретацію на основі формули Шеннона з уведенням коригувальних коефіцієнтів, які відображають фізико-хімічну та механічну сумісність компонентів і специфіку їхніх взаємодій. Це становить сутність структурно-ентропійного підходу, який дає змогу розглядати ентропію як багаторівневу функцію стану, що описує особливості внутрішньої організації твердофазних сумішей металургійних відходів.

У межах структурного підходу доцільно виокремити три універсальні системні рівні ентропії:

**-конфігураційна ентропія  $S_{conf}$**  — характеризує різноманіття фізико-хімічного складу та дизайну частин у системі. Чим вищим є компонентне різноманіття (наприклад, наявність різних оксидів, металевих фаз, солей, домішок та мікропримісей), тим більшою є ентропія змішування.



**-структурна ентропія**  $S_{struct}$  — обумовлена морфологічними особливостями системи, які включають співставний архітектурний (наприклад, зерновий) розподіл, його дефектність (наприклад, кристалічної ґратки, пористість частинок та ступінь їхньої структурної неоднорідності).

**-ентропія змішування, зумовлена температурним станом системи**  $\Delta S_{mix}$  — відображає вплив теплового стану системи; при нагріванні вона зростає внаслідок активації коливальних (вібраційних) і трансляційних ступенів свободи структурних одиниць.

Сукупність зазначених рівнів формує інтегральну характеристику стану системи, що визначає її фізико-хімічні, механічні та технологічні властивості, релевантні, наприклад, для застосування металургійних відходів у процесах перероблення та відновної металургії (таблиця 1.2). Параметри сумішей та їхні ентропійні характеристики є взаємозалежними: морфологічні та хімічні характеристики компонентів детермінують величину  $S$ , тоді як ентропія, зі свого боку, різнопланово відображає якісний стан суміші та виступає критерієм її функціональної придатності у технологічних системах.

При цьому висока інтегральна ентропія суміші відображає її структурну неоднорідність та багатофазність. Така суміш може бути доцільною як вторинний ресурс (підвищує ймовірність міжфазних і міжкомпонентних взаємодій у процесі плавлення), однак є технологічно складнішою для керування через нерівномірне плавлення, газовиділення та варіативність хімічного складу шлаку.

Низька інтегральна ентропія суміші означає гомогенний компонентний склад і вузький діапазон гранулометрії, що спрощує формування щільних і механічно міцних брикетів, забезпечує передбачувану відновну поведінку та контрольований склад отриманого металу.

На наданому прикладі впливає, що ентропія, наприклад, металургійної суміші є багатовимірним функціоналом, який охоплює термодинамічну, конфігураційну, структурну, поверхневу, інформаційну та інші складові. Її визначальна роль полягає не в абсолютних числових значеннях, а в системній



**Таблиця 1.2 - Параметри, що впливають на ентропію і якість сумішей та брикетів, сформованих із металургійних відходів**

| Параметр                                 | Вплив на Ентропію   | Вплив на якість сумішей (брикету)   |
|--|---|---|
| Хімічний склад (оксиди, C, S, Cl і т.д.) | Змінює $S_i^{comp}$ і $\Delta S_{chem}$ ; завдає можливі реакції при нагріванні                     | Визначає фазову стабільність, утворення шлаку, викид газів; Критично для металургійної придатності              |
| Масові (мольні) частки (стехіометрія)    | Безпосередньо впливає на $\Delta S_{mix}$   | Неправильні частки → фазові розділення, локальні дефекти при плавлінні  |
| Фракційний склад (PSD)                   | Визначає $S_{conf}$ упаковки; дрібна фракція зростає, зростає питома площа поверхності → $S_{surf}$ | Впливає на ущільнення, пористість, міцність брикета   |
| Питома поверхня (пористість)             | Зі збільшенням поверхні → зростає ентропія інтерфейсу; підвищується адсорбція вологи та газів       | При рості, дегазації під час нагрівання → запалення/тріщини; механічна міцність зменшується                     |
| Вологість (вільна+зв'язана)              | Зв'язана вода має ентропію, коли її видаляють, це внесок у $\Delta S$ -діаграму                     | Швидке дегазування пов'язане з пористістю та роздільною здатністю; залишкова вологість знижує міцність продукту |
| Органіка і зв'язуючі                     | Термічний розклад дає великі $\Delta S_{chem}$ і сприяє виділенню газів                             | Утворення газу призводить до дефектів; Деякі зв'язуючі підвищують міцність перед обжигом                        |
| Мінералогія (аморфність проти кристалів) | Аморфні фази сприяють зростанню структурної ентропії  | Впливає на спекування: аморфні легше переходять у реакційні фази  |
| Ступінь гомогенності, змйшування         | Гетерогенність призводить до локальної надлишкової ентропії   | Локальні гарячі та багаті зони є причиною гетерогенності продуктів  |
| Пресування (тиск)                        | Зі зростанням тиску пористість зменшується, що призводить до зменшення $S_{conf} + S_{surf}$        | Зі збільшенням міцності усадка під час нагрівання зменшується   |
| Режим нагріву (вплив на атмосферу)       | Визначає, які будуть $\Delta S_{rxn}$ та яка їх швидкість   | Ключовий параметр для запобігання дефектам; впливає на фінальні фази шлаку/металу                               |
| Кинетика (час витримки)                  | Швидка кінетика призводить до можливих метастабільних станів з низькою ентропією                    | Неповна реакція є причиною погіршення однородності та якості продукту   |

функції  $G=H-TS=f(S)$ , яка задає енергетичну та технологічну ефективність процесів. Практична оптимізація має бути спрямована на мінімізацію



надлишкових ентропійних внесків (таких як пористість, вологість, леткі сполуки, зокрема органічні), зі збереженням достатньої хімічної гомогенності та реакційної стабільності системи. Водночас роль ентропії в оцінюванні якості металургійних сумішей цим не вичерпується.

Для інших аналогічних багатокомпонентних систем мають бути свої особливі співвідношення між змістовним вмістом вузлів ентропійно орієнтованої багатовимірної матриці суміжності і фізичними, хімічними та іншими властивостями предмету дослідження.

Наприклад, у технологіях рециклінгу першорядне значення мають вихідні компоненти, тобто первинні залізовмісні металургійні відходи. Кожен із таких відходів характеризується власною індивідуальною ентропією, яку визначають на основі хімічного складу, гранулометричного розподілу, фазової впорядкованості та вмісту летких складових. І як активний термодинамічний індикатор стану, ентропія конкретного відходу впливає на очікувані властивості рециклінгового продукту (суміші, брикету, губчастого заліза, або гарячебрикетованого заліза - ГБЗ) [8]. При цьому підкреслюється двоїстий характер такого впливу, а саме:

-якщо компоненти суттєво різняться за ентропією (наприклад: впорядкований кристалічний метал та аморфний шлам), то при їх змішуванні система демонструє значний приріст ентропії — термодинамічна стабільність зростає, але теплова поведінка стає менш прогнозованою (через розбіжність у температурах плавлення, відновній здатності, реакційній кінетиці та особливостях газовиділення);

-компоненти з високою ентропією (наприклад, аморфні, ультрадисперсні, із підвищеним вмістом летких фаз) надають системі підвищеної реакційної здатності, термічної лабільності та схильності до фазово-хімічного розпаду чи ініційованих реакцій розкладання.

Це вказує на неоднозначність та багатозмістовність поведінки сумішей з позиції їх ентропії, але саме вона робить термодинамічний аналіз універсальним і дієвим інструментом керування для довільних комбінацій залізовмісних



металургійних відходів.

#### **1.1.4 Мінімаксний метод оцінки термодинамічних показників систем в межах математичної моделі багатовимірних матриць суміжності.**

Під час керування процесом змішування при формуванні металургійних брикетів із застосуванням багатовимірних матриць суміжності ключового значення набуває аналіз ентропійних характеристик кожної матричної клітинки з подальшим визначенням оптимальних термодинамічних, фізико-хімічних та механічних параметрів. Запропонований алгоритм є універсальною процедурою ідентифікації вузлів із екстремальними значеннями часткових ентропійних внесків у багатовимірній матриці довільної розмірності. Метод ґрунтується на поелементному порівнянні відповідних ентропійних складових між усіма комірками тензора, що дає змогу встановити координати глобальних мінімумів і максимумів у межах усієї системи.

Окреме місце займає математична модель аналізу ентропійно вмісної багатовимірної матриці суміжності з термодинамічним наповненням кожної матричної комірки. Зміст узагальненої задачі є таким.

Дана багатовимірна матриця суміжності загального вигляду  $P \times Q \times R \times T \times \dots$ , де  $P = Q = R = T = \dots$ . Кожна комірка матриці суміжності має вигляд  $b_{p,q,r,t\dots}$  де  $p=1,1,P$ ;  $q=1,1,Q$ ;  $r=1,1,R$ ;  $t=1,1,T$ ; ... Для кожної комірки матриці суміжності дано значення ентропії у вигляді запису  $S_{(p,q,r,t\dots)total} = \sum_{i=1}^N S_{(p,q,r,t\dots)i}$ , де кожна  $i$  – а складова є незалежною друг від друга и приймає значення від певного  $S_{(p,q,r,t\dots)i}^{min}$  до  $S_{(p,q,r,t\dots)i}^{max}$ .

У першій частині задачі необхідно знайти рішення, яке дозволить визначити клітинку  $b_{p,q,r,t\dots}^*$  для якої була б виконана умова: один із членів ентропії  $S_{(p,q,r,t\dots)i}$  цієї клітини ( $i$  – а складова), був би найменшим серед таких же  $i$  –их складових інших клітинок заданої матриці суміжності, вказати координати цієї матричної клітинки та показати для неї значення  $S_{(p,q,r,t\dots)i}$

Другу частину задачі потрібно розв'язати так, що один із компонентів



ентропії  $S_{(p,q,r,t,...)i}$  ( $i$  – а складова) для комірки  $b_{p,q,r,t,...}^{**}$  був би найбільшим серед таких же  $i$  –их складових інших комірок заданої матриці суміжності.

Ми розглядаємо таку задачу у узагальненій формі, а потім задаймо розв'язок для кожного типу багатовимірних матриць суміжності. Цей підхід, на прикладі суміші для отримання металургійних брикетів, дозволяє диференційовано визнавати роль термодинамічних компонентів ентропії у їх якісній частині.

### Порядок рішення.

Задаймо  $\mathfrak{S}$  – множинність усіх можливих багатовимірних індексів (координат) відповідної матриці суміжності:

$$\mathfrak{S} = \{(p, q, r, t, \dots) | p \in \{1, \dots, P\}, q \in \{1, \dots, Q\}, r \in \{1, \dots, R\}, t \in \{1, \dots, T\}, \dots\} \quad (1.24)$$

Для кожного  $\alpha = (p, q, r, t, \dots) \in \mathfrak{S}$  задана ентропія цієї комірки у вигляді суми  $N$  незалежних складових  $S_{\alpha}^{total} = \sum_{i=1}^N S_{\alpha}^i$ ,  $i$  для кожного фіксованого  $i \in \{1, \dots, N\}$  відомо, що

$$S_{\alpha}^i \in [S_{\alpha}^{i,min}, S_{\alpha}^{i,max}]. \quad (1.25)$$

Порядок визначення матричної комірки для якої деяка  $i$  -а складова є мінімальним членом передбачає строго математичну формулювання задачі:

- для деякого фіксованого  $i \in \{1, \dots, N\}$  знайти такі координати  $\alpha^* \in \mathfrak{S}$ , що значення  $i$  -ї складової в цій комірці є мінімальним серед усіх інших комірок на полі (або його частині) багатовимірної матриці:

$$S_{\alpha^*}^i = \min_{\alpha \in \mathfrak{S}} S_{\alpha}^i \quad (1.26)$$

Множина всіх мінімізуючих індексів визначимо як

$$\mathcal{M}_i^{min} = \arg \min_{\alpha \in \mathfrak{S}} S_{\alpha}^i = \left\{ \alpha \in \mathfrak{S} \mid S_{\alpha}^i = \min_{\beta \in \mathfrak{S}} S_{\beta}^i \right\}. \quad (1.27)$$

Якщо  $\mathcal{M}_i^{min}$  складається з одного елемента, то приймаємо цей елемент за  $\alpha^*$ . Якщо множина містить декілька елементів (деградація), то можна:

- повернути всі елементи  $\mathcal{M}_i^{min}$ , або
- ввести додаткове правило вибору (наприклад, взяти перший у лексикографічному порядку), тобто  $\alpha^* = \min_{lex} \mathcal{M}_i^{min}$



Координати розрахункової матричної комірки запишемо, як  $\alpha^* = (p^*, q^*, r^*, t^*, \dots)$ . Значення:

$$S_{\alpha^*}^i = \min_{\alpha \in \mathfrak{S}} S_{\alpha}^i \quad (1.28)$$

Часто на практиці існує необхідність також навести повне значення підсумкової ентропії для комірки, що знайдено:

$$S_{\alpha^*}^{total} = \sum_{j=1}^N S_{\alpha^*}^j \quad (1.29)$$

Доказ коректності формули тривіальний: він за змістом мінімуму над кінцевою або рахунковою множиною індексів.

Порядок виявлення комірки матриці суміжності, в якій  $i$ -а складова інтегральної ентропії максимальна, виконується аналогічно. Для фіксованого  $i$  знаходимо

$$S_{\alpha^{**}}^i = \max_{\alpha \in \mathfrak{S}} S_{\alpha}^i \quad (1.30)$$

$i$  множина всіх максимізуючих індексів

$$\mathcal{M}_i^{max} = \arg \max_{\alpha \in \mathfrak{S}} S_{\alpha}^i = \left\{ \alpha \in \mathfrak{S} \mid S_{\alpha}^i = \max_{\beta \in \mathfrak{S}} S_{\beta}^i \right\}. \quad (1.31)$$

Якщо потребується одиничний індекс для деструкції застосовують те саме додаткове правило (наприклад, лексикографічний мінімум в  $\mathcal{M}_i^{max}$ ):

$$\alpha^{**} = \begin{cases} \text{один елемент від } \mathcal{M}_i^{max}, \text{ якщо } |\mathcal{M}_i^{max}| = 1 \\ \text{інакше } \min_{lex} \mathcal{M}_i^{max} \end{cases} \quad (1.32)$$

Визначені координати комірки в матриці суміжності:  $\alpha^{**} = (p^{**}, q^{**}, r^{**}, t^{**}, \dots)$ . При цьому для цієї комірки значення:  $S_{\alpha^{**}}^i = \min_{\alpha \in \mathfrak{S}} S_{\alpha}^i$

Опційно:

$$S_{\alpha^{**}}^{total} = \sum_{j=1}^N S_{\alpha^{**}}^j \quad (1.33)$$

Загальне розв'язання задачі повинно мати застосування для кожного типу матриці суміжності, яку ми використовуємо. Зокрема, це стосується двовимірних, тривимірних і чотиривимірних матриць суміжності.

Нехай кожна комірка такої матриці містить  $N$  незалежних членів ентропії  $S^1, \dots, S^N$ . Для зручності подачі даних у кодї ми використовуємо тензор  $S$ , де останнім виміром є індекс складової  $i$ . Формально:



$$2D: \mathcal{S} \in \mathbb{R}^{P \times Q \times N}, \text{ элемент } S_{p,q,i} = S_{(p,q)}^i$$

$$3D: \mathcal{S} \in \mathbb{R}^{P \times Q \times R \times N}, \text{ элемент } S_{p,q,r,i} = S_{(p,q,r)}^i$$

$$4D: \mathcal{S} \in \mathbb{R}^{P \times Q \times R \times T \times N}, \text{ элемент } S_{p,q,r,t,i} = S_{(p,q,r,t)}^i$$

Далі наведені вирази для пошуку аргмінімуму/аргмаксимуму за фіксованому  $i$  і одночасно для всіх  $i$ , (однозмістовно для 2D/3D/4D). Для фіксованого  $i \in \{1, \dots, N\}$  визначаємо

$$\alpha_i^{min} = \text{arg min}_{\alpha \in \mathfrak{S}} S_{\alpha}^i, S_{min}^i = \min_{\alpha \in \mathfrak{S}} S_{\alpha}^i \quad (1.34)$$

$$\alpha_i^{max} = \text{arg max}_{\alpha \in \mathfrak{S}} S_{\alpha}^i, S_{max}^i = \max_{\alpha \in \mathfrak{S}} S_{\alpha}^i \quad (1.35)$$

Тут  $\mathfrak{S}$  — множина всіх індексів для даного матричного розміру (наприклад, для 2D:  $\mathfrak{S} = \{(p,q)\}$ , для 3D:  $\mathfrak{S} = \{(p,q,r)\}$ , і т. д.). Якщо потребується знайти аргмін/аргмакс для всіх  $i$  одночасно, то розглядаємо векторні множини

$$A^{min} = \{\alpha_1^{min}, \dots, \alpha_N^{min}\}, A^{max} = \{\alpha_1^{max}, \dots, \alpha_N^{max}\} \quad (1.36)$$

1) Двовимірний випадок (2D) —  $\mathcal{S} \in \mathbb{R}^{P \times Q \times N}$

Математично фіксований  $i$  з мінімумом ентропії:  $(p^*, q^*) = \text{arg min}_{1 \leq p \leq P, 1 \leq q \leq Q} S_{p,q,i}$

Аналогічно для максимуму спеціальної ентропії:  $(p^*, q^*) = \text{arg max}_{1 \leq p \leq P, 1 \leq q \leq Q} S_{p,q,i}$

Алгоритм обчислення є ітеративним.

2) Тривимірний випадок (3D) —  $\mathcal{S} \in \mathbb{R}^{P \times Q \times R \times N}$

Математично фіксований  $i$ :  $(p^*, q^*, r^*) = \text{arg min}_{1 \leq p \leq P, 1 \leq q \leq Q, 1 \leq r \leq R} S_{p,q,r,i}$

Аналогічно для максимуму  $(p^*, q^*, r^*) = \text{arg max}_{1 \leq p \leq P, 1 \leq q \leq Q, 1 \leq r \leq R} S_{p,q,r,i}$

3) Чотиривимірний випадок (4D) —  $\mathcal{S} \in \mathbb{R}^{P \times Q \times R \times T \times N}$

Математично фіксований  $i$ :  $(p^*, q^*, r^*, t^*) = \text{arg min}_{1 \leq p \leq P, 1 \leq q \leq Q, 1 \leq r \leq R, 1 \leq t \leq T} S_{p,q,r,t,i}$

Аналогічно для максимуму  $(p^*, q^*, r^*, t^*) = \text{arg max}_{1 \leq p \leq P, 1 \leq q \leq Q, 1 \leq r \leq R, 1 \leq t \leq T} S_{p,q,r,t,i}$



**Таблиця 1.3. Порівняльні результати щодо співставлення різних методів аналізу та діагностики багатокомпонентних складних систем.**

| Критерії оцінювання                     | Ентропійно структуровані багатовимірні матриці суміжності           | Спектральна кластеризація графів                  | Мультишарова матрична модель                                       | Випадкова матрична теорія шуму                | Марківські випадкові поля                                    | Розклад багатовимірних тензорів               |
|---|---|---|--|---|--|---|
| Математична основа                      | Ентропійні багатовимірні матриці суміжності                         | Власний спектр матриці суміжності                 | Багатошарові матриці, тензор міжзв'язності                         | Статистика власних значень випадкових матриць | Граф залежностей+ енергетичні потенціали                     | Латентні фактори багатомодальних даних        |
| Інформаційно-ентропійна інтерпретація   | Ентропія компонентів і зв'язків                                     | -   | Структурна ентропія шарів  | Ентропія спектра, шум                         | Термодинамічна ентропія станів систем                        | Ентропія тензора, багатовимірний баланс       |
| Чутливість до реальних структурних змін | середня-висока (залежить від розмірності тензора)                   | Висока, залежить від спектру матриці              | Висока, залежить від кількості вимірювальних шарів                 | -   | Висока, залежить від репрезентативності статистичної вибірки | Висока, залежить від розмірності тензора      |
| Обчислювальна складність                | Середня, базується на ефекті суперпозиційності ентропії             | Середня, має підстави в аналітичній теорії графів | Середня, базується на стандартному аналізі багатовимірних тензорів | Середня, піддається спектральному аналізу     | Висока, потребує статистичних вимірювань та обчислень        | Висока, базується на інваріантних обчисленнях |
| Фізичний та прикладний сенс параметрів  | універсальний між-дисциплінарний (технологічні та природні системи) | технологічний мережевого аналізу                  | соціо-економічні та фізичні системи                                | фізика складності, діагностика шуму           | біологічні, фізичні, соціальні моделі                        | хімія, матеріали, AI, екологія                |
| Універсальність моделі                  | дуже висока   | середня   | висока   | висока  | висока   | дуже висока                                   |

Доречно буде співставити запропоновану методику ентропійно структурованих багатовимірних матриць суміжності з відомими і вже



zareкомендованими методами аналізу та діагностики складних систем, наприклад, використання багаточарових моделей [9], моделей, що використовують ентропійні характеристики графобудівних конструкцій [10], статистичних моделей, збудованих на принципі прогнозування максимальної ентропії для складних систем [11], або такі, що використовують механізми Марківських мереж для оцінки енерго-ентропійних процесів [12], шумових моделей спектрального характеру та випадкового матричного підходу [13]. Такі порівнянні характеристики, наведені в таблиці 1.3 і показують на переваги на недоліки кожної з цих моделей. Метод багатовимірних матриць суміжності з її ентропійним наповненням має деякі переваги, що надає їй можливість знаходити особливу нішу серед багатокомпонентних складних систем.

Запропонований підхід забезпечує універсальний і формально коректний метод відносно нескладного механізму порівняльної ідентифікації матричних комірок з достатнім спектром фізичних та прикладних параметрів на тлі їх екстремальної ентропії в багатовимірних системах великої розмірності, що робить його фундаментально застосовним у задачах аналізу багатокомпонентних термодинамічних та інформаційних структур.

## 1.2 Результати досліджень

Як приклади, в роботі використовуються складні системи у вигляді металургійних сумішей у складі промислових відходів металургійного виробництва. Така орієнтовність не випадкова за своєю актуальністю. Перехід металургійної галузі до водневої металургії є серйозним викликом багатьом металургійних комбінатів. В світі цей процес здійснюється за допомогою встановлення печей Midrex, що працюють на природному газі, з перспективою переходу на суміш CO та H<sub>2</sub> за одночасного збереження діючих металургійних циклів (доменний, конвертерний, EAF, прокатний). Таким чином, на комбінатах формується сучасна номенклатура відходів як традиційних, накопичених за роки експлуатації виробництв, так і нових, що виникають при впровадженні



перспективних технологічних схем. Рециклінг та утилізація таких різноманітних за походженням побічних продуктів стають найважливішим завданням найближчих років для всіх найбільших підприємств металургійної галузі світу.

У межах цього дослідження розглянуто лінійний перелік металургійних відходів, ранжованих за термодинамічними показниками та орієнтовним вмістом заліза: металургійна окалина, доменний шлак, конвертерний шлак, пил уловлювання доменних газів, висушений шлак, розсіяні дрібнодисперсні фракції ГБЗ (горяче-брикетованого заліза), скринінги залізородних окатишів, класифікаційний пил, ремет-частинки (частинки металізованих відходів, придатні для повторного використання), відновник (відновлюваний біовуглець або антрацит), пил електродугової печі та бентоніт з метою отримання брикетів для подальшого рециклінгу.. Комплексні експериментальні дослідження подібних відходів і оцінювання їх придатності до брикетування висвітлено у низці наукових праць емпіричного спрямування [14, 15, 16, 17, 18].

Додатковими компонентами досліджуваних систем є органічні зв'язувальні матеріали, які застосовують у поєднанні з бентонітом для надання сумішам технологічної пластичності та підвищення механічної міцності брикетів. Як зв'язувальні використовують природні та синтетичні полімери, що містять гідрофільні функціональні групи ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ), здатні до хімічної взаємодії з монтморилонітом з утворенням стабільних органо-мінеральних комплексів. Такі комплекси покращують формівність шихт, забезпечують високу міцність брикетів на стадіях до та після сушіння і практично не утворюють токсичних продуктів під час термічної деструкції.

Варто зазначити, що у межах поточного дослідження термодинамічні параметри органічних зв'язувальних у складі сумішей не враховувалися. Це може призводити до фрагментарних похибок у результатах моделювання і потребувати уточнення та коригування у подальших наукових розвідках.



### 1.2.1 Процедура формування вихідних даних для побудови та розрахунку багатовимірної матриці суміжності

Вихідні параметри, необхідні для подальших розрахунків, наведено у таблицях 2.1 та 2.2. Послідовність компонентів подано згідно з ранжуванням за індивідуальною ентропією.

**Таблиця 2.1. - Хімічний склад досліджуваної лінійки металургійних відходів і зв'язувальних компонентів для формування брикетів із наперед заданими властивостями**

| $b_p$    | Тип Відходу                      | Основні компоненти   | $Fe_{\text{общ}}$ % | Zn, % | C, %  | CaO % | SiO <sub>2</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Ентропія, Дж/(мольК) |
|----------|----------------------------------|--|---------------------|-------|-------|-------|--------------------|----------------------------------|----------------------|
| $b_1$    | Бентоніт                         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>CaO, SiO <sub>2</sub>  | 1-3                 | -     | <0.5  | 1-4   | 55-65              | 15-20                            | 344                  |
| $b_2$    | Шлам доменної печі               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ,<br>CaO, SiO <sub>2</sub> ,<br>C | 40-55               | 0.5   | 15-25 | 3-4   | 4-7                | 2-3                              | 138                  |
| $b_3$    | Пил від очистки доменних газів   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , C,<br>CaO                       | 25-35               | 0.5-2 | 30-40 | 5-10  | 10-20              | 2-3                              | 121                  |
| $b_4$    | Шлам конвертерний                | FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>CaO, ZnO  | 45-55               | 2-5   | 1-3   | 10-15 | 6-8                | <1                               | 116                  |
| $b_5$    | Пил електродугової печі          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>ZnO, PbO,<br>CaO   | 30-40               | 10-25 | 2-4   | 5-10  | 5-8                |                                  | 95,1-105             |
| $b_6$    | Зсушений шлак ГБЗ                | Fe (мет.),<br>FeO, C   | 70-75               | <0.1  | 2-3   | 1-3   | 2-4                | <1                               | 77,5                 |
| $b_7$    | Окалина металургійна             | FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>Fe (мет.)   | 65-75               | <0.1  | -     | 7-8   | 2-3                | 3-4                              | 70,4-72,4            |
| $b_8$    | Класифікаційний пил              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ,<br>SiO <sub>2</sub> , C            | 65-75               | -     | <0.3  | 1-2   | 3-4                | 1-2                              | 41,2                 |
| $b_9$    | Скринінг окатишей                | FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>SiO <sub>2</sub> , CaO                                      | 60-70               | -     | <0.3  | 1-2   | 2-3                | <0.6                             | 39,0                 |
| $b_{10}$ | Ремет-частинки                   | Fe (мет.),<br>FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  | 80-90               | -     | <0.5  | 1-2   | <1                 | <1                               | 35,0                 |
| $b_{11}$ | Просіяна дрібність ГБЗ           | Fe (мет.),<br>FeO  | 70-80               | -     | 1-2   | 1-2   | 1-2                | <0.6                             | 28,8                 |
| $b_{12}$ | Відновлювач (із складом вуглеця) | C (аморфн., фиксир.)   | -                   | -     | 70-85 | 2-5   | 2-4                |                                  | 3,4                  |

Ентропійний взаємозв'язок між досліджуваними матеріалами відображає



закономірний перехід від високоентропійних систем — що характеризуються високою дисперсністю, аморфністю та підвищеним вмістом вологи (наприклад, пилів і шлаків металургійного походження) — до низькоентропійних, більш впорядкованих, кристалічних і термічно стійких форм карбону, представлених переважно антрацитом. Для процесу брикетування це має суттєве практичне значення: зростання ентропії вихідних відходів зумовлює необхідність збільшення частки зв'язувального компонента, який забезпечує формування когезійних зв'язків і компенсує енергетичну нестійкість системи. У цьому контексті ентропія розглядається як індикатор енергетичної впорядкованості шихтової суміші, а отже — її стійкості до механічних та термічних впливів. У термодинамічному трактуванні зниження ентропії системи під час переходу від вологих і високодисперсних відходів до щільних кристалічних форм відображає тенденцію до мінімізації вільної енергії Гіббса, що свідчить про стабілізацію фазового стану, підвищення термічної стабільності та зростання енергоефективності технологічного процесу.

Показник термодинамічної переваги брикетної суміші визначається повною системною ентропією ( $S_{total}$ ) і відображає рівень внутрішньої впорядкованості матеріальної матриці. Композитні шихти зі зниженим  $S_{total}$  вирізняються вищою щільністю структури, зниженою ймовірністю газовиділення під час нагрівання, обмеженою часткою дрібнодисперсних фракцій і, відповідно, демонструють підвищену стабільність під час спікання.

Збільшення  $S_{total}$ , як правило, зумовлене введенням компонентів із високою питомою ентропією ( $S_0$ ), зокрема таких, як дисперсні алюмосилікатні глини, бентоніт або геополімерні в'язучі. Ці матеріали характеризуються високою дисперсністю, значною питомою поверхнею та розвиненою міжчастинковою взаємодією, що призводить до зростання поверхневої ( $S_{surf}$ ) і конфігураційної ( $S_{conf}$ ) ентропій, а також підвищує надлишкову ентропію змішування ( $\Delta S_{excess}$ ) унаслідок контрастних фізико-хімічних властивостей складових фаз.



**Таблиця 2.2 - Фракційний склад досліджуваної лінійки металургійних відходів і зв'язувальних компонентів для формування брикетів із наперед заданими властивостями**

| Мітка компонента | Тип Відходу                      | Характеристика частинок | Діапазон фракцій, мкм | Властивості   |
|------------------|----------------------------------|-------------------------|-----------------------|---|
| $b_1$            | Бентоніт                         | Дрібнодисперсний        | 1–100 мкм             | -   |
| $b_2$            | Шлам доменної печі               | Дрібнодисперсний        | 1–50 мкм              | Колоїдоподібна дисперсія                            |
| $b_3$            | Пил від очистки доменних газів   | Ультрадисперсний        | 0.1–10 мкм            | Дуже велика питома площа поверхні                   |
| $b_4$            | Шлам конвертерний                | Дрібнодисперсний        | 1–100 мкм             | Грубіший, ніж доменний, с Zn-включеннями            |
| $b_5$            | Пил електродугової печі          | Ультрадисперсний        | 0.1–20 мкм            | Містить ZnO, PbO, токсична                          |
| $b_6$            | Зсушений шлак ГБЗ                | Металізовані частинки   | 0-1 мм                | Залишки після відновлення                           |
| $b_7$            | Окалина металургійна             | Зернисті пластівці      | 0-10 мм               | Може включати металічні включення 2-3 мм            |
| $b_8$            | Класифікаційний пил              | Пиловидні               | 1–50 мкм              | Від циклонів і фільтрів                             |
| $b_9$            | Скринінг окатишей                | Різнорідні              | 0-4 мм                | Суміш після розсіву                                 |
| $b_{10}$         | Ремет-частинки                   | Неповністю відновлені   | 50–500 мкм            | Суміш Fe <sup>0</sup> и FeO                         |
| $b_{11}$         | Просіяна дрібність ГБЗ           | Малі агломерати         | 0-4 мм                | Залишк після класифікації ГБЗ                       |
| $b_{12}$         | Відновлювач (із складом вуглеця) | Пористий вуглець        | 100–2000 мкм          | Залежить від методу піролізу або ступеня шліфування |

Натомість зниження  $S_{total}$  відбувається за домінування низькоентропійних, крупнозернистих і багатих на Fe-вмісні фракцій (наприклад,  $b_{11}$ ). У термодинамічній інтерпретації це вказує на високу внутрішню фазову впорядкованість системи, що є сприятливим чинником для одержання щільних та механічно міцних брикетів, особливо у випадках, коли технологія передбачає мінімізацію ентропійної невизначеності реакцій при спіканні та забезпечення



підвищеної масової частки заліза.

**Критерії якості** шихтової суміші визначаються технологічною метою оптимізації:

– для виготовлення термічно стабільних і механічно міцних брикетів доцільними є системи з низькими внесками  $S_{conf}$  і  $S_{surf}$ , тобто зі зменшеною часткою дрібнодисперсних фаз, але з високою масовою часткою заліза;

– для процесів, орієнтованих на хімічну реакційну активність (наприклад, відновлювальних металургійних процесів), бажаним є підвищений внесок хімічної ентропії ( $S_{chem}$ ), що корелює з концентрацією реакційноспроможних фаз;

– для задач досягнення композиційної однорідності та технологічної пластичності шихт оптимальними є суміші з підвищеною ентропією змішування ( $S_{mix}$ ), яка відображає термодинамічну «легкість» утворення однорідної структурної матриці.

Однак висока  $S_{mix}$  не є гарантованим предиктором механічної міцності. У низці випадків композити зі зниженою  $S_{mix}$ , проте з високою матричною взаємосумісністю компонентів ( $S_{conf}$ ) і оптимізованим  $\Delta S_{mix}$  демонструють кращі конструкційні властивості завдяки формуванню міцних міжчастинкових контактів та іонно-ковалентних зв'язків у структурі.

Таким чином, оптимальною вважається брикетна суміш із помірним  $\Delta S_{mix}$  та збалансованим співвідношенням між термодинамічною впорядкованістю та адаптивною сумісністю компонентного складу. Така система забезпечує фазову стабільність при спіканні, технологічну формівність та високі фізико-механічні характеристики кінцевого продукту

### **1.2.2 Порядок формування двовимірних матриць суміжності для лінійки з 12 відходів як основи підготовки металургійних сумішей**

У цій частині роботи матриці суміжності розглядаються як формалізована модель аналізу двокомпонентних шихтових сумішей у різних варіантах комбінацій. Вихідні кількісні параметри, необхідні для обчислення складових



повної ентропії змішування (поверхневої —  $S_{surf}$ , конфігураційної —  $S_{conf}$  та хімічної —  $S_{chem}$ ), наведено у таблиці 2.3.

**Таблиця 2.3 - Вихідні дані для розрахунку складових ентропії шихтової суміші.**

| Мітка компонента | $S_p$ , Дж/(моль·К) | Медіанний розмір частинок, мкм | Вміст С, % мас. | Наявність Zn/Pb |
|------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| b <sub>2</sub>   | 138.0               | 25.5                           | 20.0            | Ні              |
| b <sub>3</sub>   | 121.0               | 5.05                           | 35.0            | Ні              |
| b <sub>4</sub>   | 116.0               | 50.5                           | 2.0             | Так (Zn)        |
| b <sub>5</sub>   | 95.0                | 10.05                          | 3.0             | Так (Zn, Pb)    |
| b <sub>6</sub>   | 77.5                | 500.0                          | 2.5             | Ні              |
| b <sub>7</sub>   | 71.9                | 5000.0                         | 0.0             | Ні              |
| b <sub>8</sub>   | 41.2                | 25.5                           | 0.3             | Ні              |
| b <sub>9</sub>   | 39.0                | 2000.0                         | 0.3             | Ні              |
| b <sub>10</sub>  | 35.0                | 275.0                          | 0.5             | Ні              |
| b <sub>11</sub>  | 28.8                | 2000.0                         | 1.5             | Ні              |

Результатом обчислень є, наприклад, двовимірна матриця суміжності для прийнятої лінійки металургійних відходів, наведена в таблиці 2.4.

**Таблиця 2.4 - Двовимірна матриця суміжності компонентів шихти:  $S_{total,p,q}$  (верхня діагональ) та  $\Delta S_{p,q}$  (нижня діагональ), Дж/(моль·К)**

| $b_p/b_p$       | $S_{total,p,q}$ -верх, $\Delta S_{p,q}$ – низ, Дж/(мольК) |                |                |                |                |                |                |                |                 |                 |
|-----------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
|                 | b <sub>2</sub>  | b <sub>3</sub> | b <sub>4</sub> | b <sub>5</sub> | b <sub>6</sub> | b <sub>7</sub> | b <sub>8</sub> | b <sub>9</sub> | b <sub>10</sub> | b <sub>11</sub> |
| b <sub>2</sub>  | 162.76  | 157.26         | 151.26         | 146.76         | 133.51         | 130.21         | 114.36         | 113.76         | 111.76          | 109.16          |
| b <sub>3</sub>  | 5.76  | 151.76         | 145.76         | 141.26         | 128.01         | 124.71         | 108.86         | 108.26         | 106.26          | 103.66          |
| b <sub>4</sub>  | 5.76  | 5.76           | 137.76         | 133.26         | 117.01         | 116.71         | 100.86         | 100.26         | 95.26           | 95.66           |
| b <sub>5</sub>  | 5.76  | 5.76           | 5.76           | 128.76         | 115.51         | 112.21         | 96.36          | 95.76          | 93.76           | 91.16           |
| b <sub>6</sub>  | 5.76  | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 92.26          | 88.96          | 79.11          | 72.51          | 70.51           | 67.91           |
| b <sub>7</sub>  | 5.76  | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 85.66          | 75.81          | 69.21          | 70.21           | 64.61           |
| b <sub>8</sub>  | 5.76  | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 59.96          | 59.36          | 57.36           | 54.76           |
| b <sub>9</sub>  | 5.76  | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 52.76          | 50.76           | 48.16           |
| b <sub>10</sub> | 5.76  | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 48.76           | 46.16           |
| b <sub>11</sub> | 5.76  | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76           | 5.76            | 43.56           |

Така матриця суміжності є системним інструментом для інтегрування й



аналізу термодинамічних параметрів, що кількісно описують якість та енергоефективність (у цьому разі — двовимірних) шихтових сумішей, використовуваних під час формування металургійних брикетів. Кожна комірка матриці містить розрахункові значення інтегральної ентропії та її змін, визначені відповідно до структурної моделі (1.5). Застосування матричної форми забезпечує методологічну основу для дослідження складних багатокомпонентних систем: при збільшенні розмірності (ранг матриці  $\geq 3-4$ ) традиційні способи фіксування та оцінювання параметрів втрачають ефективність, тоді як матричний підхід дає змогу зберігати структурну узгодженість даних і спрощує пошук ентропійно-оптимальних станів у багатокомпонентних сумішах.

Для визначення масових часток компонентів у двокомпонентній шихтовій суміші виконуємо серію розрахунків із варійованим масовим співвідношенням  $K^{II} = \frac{x_p}{x_q}$  (у межах заданого діапазону  $K^{II} = 0,2 - 4,2$  із кроком 1.0. Скористаємося аналітичними виразами для обчислення масових часток  $x_p$  і  $x_q$ , що формують двовимірну матрицю суміжності. У цій постановці  $K^{II}$  є безрозмірним параметром, який відображає відносну масову домінантність компонента  $p$  над компонентом  $q$ . Компонентні частки визначаємо за формулами нормованого масового поділу:

$$x_p = \frac{K^{II}}{1+K^{II}}; x_q = \frac{1}{1+K^{II}}; \quad (2.1)$$

$$S_{p,q} = x_p \cdot S_p + x_q \cdot S_q - R(x_p \ln x_p + x_q \ln x_q); \quad (2.2)$$

$$\Delta S_{\text{mix}(p,q)} = -R(x_p \ln x_p + x_q \ln x_q). \quad (2.3)$$

Така нормалізація забезпечує виконання умови замкненості системи  $x_p + x_q = 1$ .

Підсумки термодинамічного аналізу двовимірних суміжних матриць можуть дати ефективні результати у порівнянні з більш складними тривимірними та чотиривимірними матрицями суміжності, створеними для однієї початкової лінії компонентів — металургійних відходів.



### 1.2.3 Багатовимірні матриці суміжності для оптимізації

#### багатокомпонентних сумішей з металургійних відходів

Тривимірні матриці суміжності, як механізм аналізу можливих варіантів багатокомпонентних сумішей для брикетів, надають певні переваги, яких немає у двокомпонентних сумішах (див. рисунок 1.1). Давайте розглянемо їх. Оновлена методологія розрахунку включає наступне.

1. Загальна формула для суміші з трьох компонентів. Для обчислення загальної ентропії таких сумішей ми використовуємо таку структуру:

$$S_{\text{total}} = \sum x_i S_i^{\text{comp}} + \Delta S_{\text{mix}} + S_{\text{surf}} + S_{\text{conf}} + S_{\text{chem}} + S_{\text{proc}} \quad (2.4)$$

де для трикомпонентного випадку  $i = \{p, q, r\}$ .

2. Ентропія індивідуальних компонентів в даному випадку

$$\sum x_i S_i^{\text{comp}} = x_p S_p + x_q S_q + x_r S_r \quad (2.5)$$

де  $x_p = x_{p,q} \cdot x_p^{(\text{pair})}$ ;  $x_q = x_{p,q} \cdot x_q^{(\text{pair})}$ ; а  $x_p^{(\text{pair})}$  і  $x_q^{(\text{pair})}$  приймаються з розрахунків двовимірної матриці та двокомпонентних суміше.

3. Ентропія змішування (ідеальна частина):

$$S_{\text{mix,ideal}} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (2.6)$$

4. Надлишок змішування  $\Delta S_{\text{excess}}$  отримується шляхом апроксимації (емпіричного коригування, що залежить від різниці  $S_i$  між компонентами та добутками частин).

$$\Delta S_{\text{excess}} = C_{\text{ex}} \cdot (x_p S_p + x_q S_q + x_r S_r) \cdot \frac{\sum |S_i - S_j|}{10}, \quad (2.7)$$

де  $C_{\text{ex}} = 0,06$ . Разом:

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{mix,ideal}} + \Delta S_{\text{excess}} \quad (2.8)$$

5. Допоміжні внески:

$S_{\text{surf}} = \sum x_i S_{\text{surf,ideal}}$  — зважене значення; для кожного компонента оцінюється на основі розміру частинки (питомої площі поверхні).

$S_{\text{conf}}$  — оцінка, залежна від дисперсії (варіація логарифма медіанних розмірів частинок) обчислюється з дисперсії та масштабується множником (5,0)

$S_{\text{chem}} = \sum x_i S_{\text{chem,ideal}}$  — показує внесок реакційної хімії під час нагрівання/спікання; оцінюється приблизно за складом (див. припущення).



$S_{proc} = 1,0 + 0,5|\ln(1 + k)|$  — спрощений параметр, що зростає при високому асиметричному співвідношенні ( $K$  далеко від 1), що відображає кінетичні/нерівноважні ефекти.

Таким чином:

$$S_{total} = (x_p S_p + x_q S_q + x_r S_r) + \Delta S_{mix} + S_{surf} + S_{conf} + S_{chem} + S_{proc} \quad (2.9)$$

Порядок розкладу та практична формула для визначення співвідношення між компонентами тривимірної матриці суміжності, що використовуються в розрахунках, такі. Початкова суміш із трьох компонентів  $b_{p,q,r}$  має бути поділена на дві групи  $b_{p,q,r} = b_{p,q} + b_r$  і мати значення  $x_{p,q,r} = x_{p,q} : x_q$ . Для розрахунку співвідношення  $x_p : x_q : x_r$  необхідно використати розрахунки для двовимірної матриці суміжності відповідної двокомпонентної суміші  $b_{p,q}$  та записати це як відношення  $x_{p,q} = x_p : x_q$ . Початкові значення  $x_{p,q}$  і  $x_r$  задаються через коефіцієнт

$$K^{III} = \frac{x_{p,q}}{x_r}, \quad (2.10)$$

попереднє знаходжуючи з  $K^{II} = \frac{x_p}{x_q}$  відношення  $x_{p,q}$  з двовимірної матриці суміжності. Тоді

$$x_r = \frac{1}{1+K^{III}}, \quad x_{p,q} = \frac{K^{III}}{1+K^{III}} \quad (2.11)$$

Коефіцієнт  $K^{III}$ , як і у випадку з двовимірними матрицями суміжності обираємо з розрахункових значень залежності  $S_i = f(K_i^{III})$  для конкретної трикомпонентної суміші.

Матрична модель для чотирикомпонентних шихтових сумішей (див. рисунок 1.1) ґрунтується на тій самій системі емпіричних припущень, що й моделі для трикомпонентних сумішей. Зокрема, збережено набір наближених ентропійних внесків:  $S_{surf}$ ,  $S_{chem}$ ,  $S_{proc}$ , а також використано надлишкову ентропію змішування  $\Delta S_{mix}$  обчислену за масовими частками компонентів. Слід наголосити, що зазначені припущення потребують уточнення на основі розширених відомостей про хімічний склад, молярні маси та питому поверхню



компонентів, що дасть змогу підвищити точність термодинамічних оцінок і мінімізувати невизначеність моделювання.

Як і для трикомпонентних систем, обчислення співвідношення компонентів у чотирикомпонентній суміші виконується на основі аналізу матриці суміжності меншої розмірності. Вихідну чотирикомпонентну суміш  $b_{p,q,r,t}$  доцільно декомпонувати на дві групи:  $b_{p,q,r,t} = b_{p,q,r} + b_t$  і мати значення  $x_{p,q,r,t} = x_{p,q,r} : x_t$ . Для розрахунку співвідношення  $x_p : x_q : x_r : x_t$  треба скористуватися розрахунками по тривимірній матриці суміжності для відповідної трикомпонентної суміші  $b_{p,q,r}$  та записати її співвідношенням  $x_{p,q,r} = x_p : x_q : x_r$ . Вихідні значення  $x_{p,q,r}$  і  $x_t$  знаходяться через коефіцієнт

$$K^{IV} = \frac{x_{p,q,r}}{x_t}, \quad (2.12)$$

попередньо знайшовши з  $K^{III} = \frac{x_{p,q}}{x_r}$  відношення  $x_{p,q,r}$  для тривимірної матриці суміжності. Тоді

$$x_t = \frac{1}{1+K^{IV}}, \quad x_{p,q} = \frac{K^{IV}}{1+K^{IV}} \quad (2.13)$$

Коефіцієнт  $K^{IV}$ , як і в попередніх варіантах розрахунків обираємо з розрахункових значень залежності  $S_i = f(K_i^{IV})$  для конкретної чотирикомпонентної суміші.

Для обґрунтування вибору сумішей з трьох і чотирьох компонентів із найкращими термодинамічними характеристиками та практичним інтересом для використання як брикетних композицій, було введено зважений інтегральний індикатор якості:

$$Q = \frac{[Fe_{mean}] - [S_{total}]}{100} \quad (2.14)$$

Цей показник відображає баланс між вмістом заліза (або його еквівалентом – наведений до безрозмірного стану шляхом введення вагових коефіцієнтів) і загальною ентропією системи, також наведеної до безрозмірного стану. У металургійних брикетах висока частка заліза є ключовим чинником металургійної цінності, тоді як надмірна ентропія свідчить про підвищену структурну нестабільність або складне спекання компонентів. Відповідно, низькі



значення ентропії з високим вмістом заліза корелюють із підвищеною міцністю та технологічною керованістю брикетів.

Запропонований критерій не є єдиним можливим і може бути змінений шляхом зміни вагових коефіцієнтів, наприклад, для послаблення або посилення внеску фактора ентропії. Це дозволяє адаптувати методологію ранжування до конкретних технологічних вимог.

### **1.3 Вивчення багатокomпонентних металургійних сумішей для брикетів, в якості прикладу для авналізу складних систем**

На основі ентропійно змістовних багатовимірних матриць суміжності, сформованих із 12 типів металургійних матеріалів (10 відходів + бентоніт + вуглецеві матеріали), теоретично розглянуто 19 206 можливих сумішей: 72 двокомпонентних, 1418 трикомпонентних і 17 716 чотирьохкомпонентних. З них 3 238 комбінацій виключено через хімічні, термодинамічні, інформаційні або механічно-структурні суперечності в матриці суміжності. 85,68% усіх потенційних варіантів додаються для подальшого аналізу. Розглянуті суміші оцінюються не лише за термодинамічними критеріями, а й за хімічними та розмірними властивостями частинок, когерентністю та структурною когезією компонентів, поверхневою активністю та твердістю формованості.

#### ***1.3.1 Аналіз двокомпонентних сумішей за термодинамічні вподобання у двомірних матрицях суміжності***

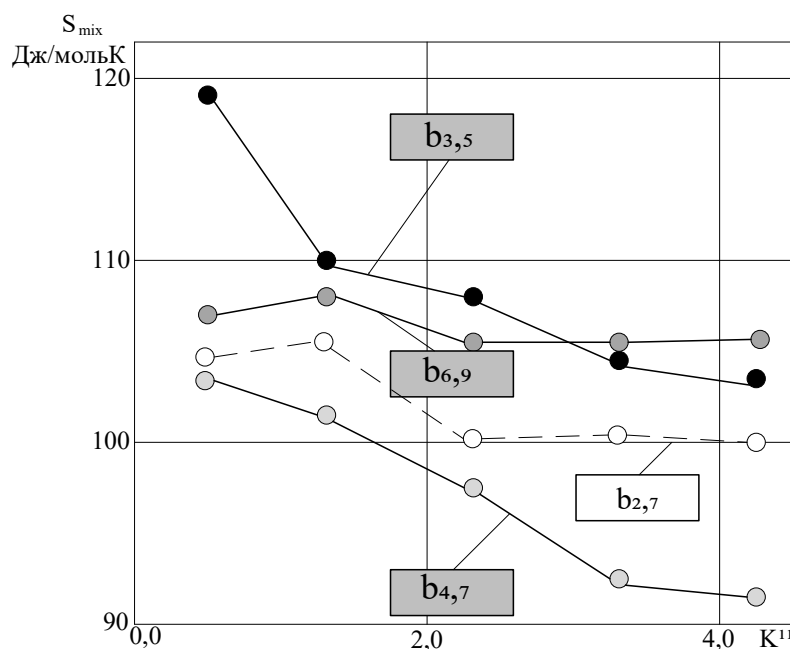
В якості матеріалу для експериментального аналізу та практичного застосування, звернемо увагу на запропоновані три двокомпонентні суміші, які є оптимальними з точки зору термодинамічних параметрів, але специфічними за застосуванням (таблиця 3.1). відповідно до загального термодинамічного критерію (збалансоване співвідношення термодинамічного порядку та адаптивності складу компонентів — високе значення  $\Delta S_{\text{total}}$  при помірному



$S_{mix}$ ). Це суміші  $b_{3,5}$ ,  $b_{4,7}$  і  $b_{6,9}$ , індекси яких відповідають типам металургійних відходів, наприклад, пил від очистки, шлам конвертерний тощо.

**Таблиця 3.1 - Початкові термодинамічні дані для розрахунку двокомпонентної суміші за допомогою двовимірної матриці суміжності.**

| Мітка суміші | Компонент «р»         | $S_p$<br>Дж/(мольК) | Компонент «q»               | $S_q$<br>Дж/(мольК) |
|--------------|-----------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|
| $b_{3,5}$    | Пил від доменної печі | 95                  | Пил від електродугової печі | 120                 |
| $b_{4,7}$    | Шлам конвертерний     | 85                  | Окалина металургійна        | 110                 |
| $b_{6,9}$    | Шлам ГБЗ              | 100                 | Скринінг окатишей           | 105                 |



**Рисунок 3.1 - Залежність ентропії найбільш термодинамічно впорядкованих сумішей від вмісту окремих компонентів  $x_p : x_q$**

Як наведено з рисунку 3.1, оптимальні значення (максимальна ентропія) для кожної з проаналізованих сумішей в залежності від показника  $K^{II}$  у сумішей  $b_{3,5}$  і  $b_{4,7}$  збігаються, але за ентропійною масою перша суміш має термодинамічні переваги, відображені в таблиці 3.2.



**Таблиця 3.2 - Підсумкові результати розрахунку пропорції різних компонентів у суміші, що дає їм переваги в ентропії змішування.**

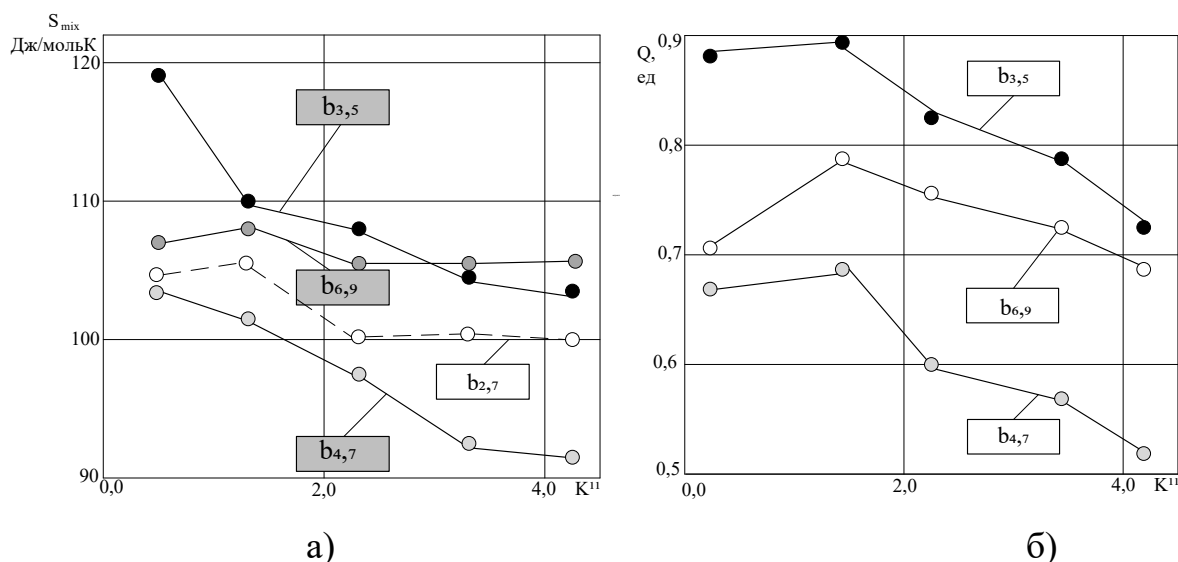
| Мітка Суміші | $x_p : x_q$ | $K^{II}$<br>частки од.                   | $S_{mix}$<br>Дж/(мольК) | Специфіка переваг  |
|--------------|-------------|--|-------------------------|--|
| $b_{3,5}$    | 0.2         | 0.17 : 0.83                              | 116.7                   | Домінування пилу з електродугової печі (висока ентропія) |
| $b_{4,7}$    | 0.2         | 0.17 : 0.83                              | 107.3                   | Домінування окалини металургійної                        |
| $b_{6,9}$    | 0.2–1.2     | $(0.2 \div 0.55) :$<br>$(0.8 \div 0.45)$ | $\approx 105$           | Майже рівні частки; мінімальні відмінності               |

Максимальна ентропія змішування досягається за рахунок переважання більш дисперсного та хімічно активного компонента. Зі збільшенням частки менш ентропійного компонента (зростання  $K^{II}$ ) загальна ентропія системи зменшується майже лінійно. Для сумішей типу  $b_{3,5}$  і  $b_{4,7}$  існує виражений максимум при  $K^{II} < 1$ , тобто оптимальне співвідношення близько 1:5 за вагою на користь більш активного пилу для електродугових печей. Щоб узгодити два основні компоненти інтегральної ентропії суміші, задаймо індикатор корисності спільного з'єднання, як

$$Q = w_1 \cdot S_{comp} + w_2 \cdot \dot{S}_{mix} + w_3 \cdot \Delta \dot{S}_{mix} \quad (3.1)$$

де  $S_{comp}$  - показник сумісності (впорядкованості) нормалізований до одиниці на основі матриці суміжності;  $\dot{S}_{mix}$  - нормалізоване значення  $S_{mix}$  (термодинамічний вклад);  $w_1$  - сумарні вагові коефіцієнти, що відображають пріоритет компонентів ентропії. Така модель впорядковує взаємозв'язки в базовій моделі інтегральної ентропії, враховуючи термодинаміку змішування та внесок конфігураційної ентропії. Крім того, цей індикатор дозволяє нормалізувати та комбінувати значення з різними шкалами (рисунок 3.2).

Оптимальні значення (при максимальному  $S$ ) для кожної з проаналізованих сумішей в залежності від показника  $K^{II}$  для сумішей  $b_{3,5}$  і  $b_{4,7}$  збігаються, але з точки зору «ваги» ентропії перша суміш має термодинамічні переваги, відображені в таблиці 3.2.



**Рисунок 3.2 - Ентропія змішування (а) і показник сумісності (б) при різних співвідношеннях вихідних компонентів  $x_p$ :  $x_q$  в суміші.**

Слід відзначити роль суміші  $b_{2,7}$  (доменний шлам + металургійна шкала) з тих, що запропоновані в літературі [14, 19]. Його термодинамічні показники значно нижчі, ніж у бажано більш впорядкованій версії  $b_{3,5}$ , і трохи вищі за запропоновані  $b_{4,7}$  (конвертерний шлам + металургійна окалина) та  $b_{6,9}$  (висушений шлам ГБЖ + скринінг окатишей).

З термодинамічної точки зору, суміш  $b_{2,7}$  не є «високовпорядкованою» системою: наявність компонентів, що відрізняються за розподілом фази та розміру частинок, формує позитивний внесок у конфігураційну ентропію ( $S_{conf}$ ). Це сприяє рівномірному розподілу фракцій під час механічного змішування та забезпечує помірно вигідний термодинамічний стан з точки зору параметра змішування  $S_{mix}$ .

Важливою перевагою системи є хімічна комплементарність її компонентів. Окалина зазвичай збагачена оксидами заліза ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ), тоді як шлам містить дрібні частинки з гідроксильними та калієвими домішками. За певних технологічних умов (цементация, гідратація, обсмажування) це сприяє утворенню додаткових зв'язків у матриці брикетів і підвищує її структурну цілісність.



Суттєві недоліки такої суміші у її практичному застосуванні включають наявність великих твердих частинок окалини, що сприяє утворенню нерівномірної мікроструктури з локальними включеннями, що сприяє експериментально підтверженому зростанню пластичності. але й збільшенню абразивного зносу обладнання.

Другий недолік — наявність забруднювачів у вигляді олій, мастила, клеїв, які спричиняють стратифікацію під час механічного змішування — щільніші металеві луски осідають, що зменшує площу міжповерхневих контактів і зменшує ефективну конструктивну «корисність» фазової взаємодії, незважаючи на сприятливі значення параметра сумісності ( $S_{comp}$ ). У деяких випадках окалина також може сприяти корозії та електрохімічним реакціям, що негативно впливає на довговічність брикетів.

Для підвищення технологічної ефективності суміші  $b_{2,7}$  рекомендується:

Проведення дрібного скринінгу або попереднього перетирання окалини для усунення великих включень і мінімізації стратифікації.

Оптимізація масового співвідношення компонентів ( $K^{II}$ ). Згідно з розрахунками композитної корисності, оптимальне співвідношення досягається при  $K^{II} \approx 1,2$ , що відповідає часткам  $x_2: x_7 \approx (0,5-0,6):(0,5-0,4)$ . Це забезпечує оптимальний баланс між пластичністю (за рахунок шламу) та міцністю конструкції (завдяки окалині).

Введення додаткової дрібно диспергової фракції з високою ентропією (5–20%), наприклад, пилу від очищення газу доменної печі (аналог  $b_5$ ). Ця добавка збільшує загальну ентропію змішування ( $S_{mix}$ ), сприяє заповненню порового простору та покращує міжфазні контакти. Практично ефективним вважається діапазон 5–15% вважається.

Використання малих доз активних зв'язуючих речовин і технологічних активаторів, а також механічне пресування та термічна обробка для стабілізації структури та зменшення залишкової ентропії системи.

Таким чином, оптимізація складу суміші  $b_{2,7}$  полягає у досягненні балансу між ентропійною «гнучкістю» та структурною впорядкованістю, що забезпечує



високі показники щільності, міцність і стабільність брикетів при збереженні технологічної доступності сировини.

Як альтернативи базовій суміші  $b_{2,7}$  (доменний шлам + металургійна окалина) можна запропонувати низку комбінацій металургійних відходів із порівнянними або покращеними термодинамічними та технологічними характеристиками.

**1. Суміш  $b_{2,5}$  (шлам доменної печі + пил очистки газів від електродугової печі).** Введення дрібного пилу з високою ентропією змішування ( $S_{mix}$ ) допомагає покращити розподіл частинок, збільшити ступінь заповнення пор і збільшити міжфазні контакти. Це забезпечує більш однорідну структуру брикету, знижує пористість і сприяє формуванню щільної матриці з високою формовністю та однорідністю структури.

**2. Суміш  $b_{2,9}$  (шлам доменної печі + скринінг окатишей).** Обидва компоненти характеризуються дрібно дисперсною та відносно шарованою структурою, що знижує ймовірність утворення великих металевих включень. Ця морфологія полегшує ущільнення під час формування, мінімізує стратифікацію в суміші та забезпечує передбачувані значення міцності та щільності брикетів.

**3. Суміш  $b_{2,7,5}$  (шлам доменної печі + подрібнена металургійна окалина + пил з електродугової печі, 5-10%).** Потрійний склад зберігає технологічну застосовність і демонструє комплексну взаємодію компонентів: подрібнена окалина ( $b_7$ ) утворює структурний каркас, а пил електродугової печі ( $b_5$ ) підвищує ентропію системи та сприяє покращенню міжповерхневих контактів. Додавання 1–3% зв'язуючої речовини дозволяє суттєво зменшити частку відходів під час формування та стабілізації показників міцності.

Як висновок наведемо, що з точки зору термодинамічної стабільності та ентропійної оптимальності, найкращою серед досліджень матричного методу є впорядкована двокомпонентна суміш:  $b_{3,5}$  = (шлам доменної печі + пил від очищення газу) при  $K^{II}=0,2$  та  $x_p:x_q=0,17:0,83$ , що відповідає оптимальному вмісту високоентропійного компонента (газовий пил  $\approx 80\%$ ). Цей склад характеризується максимальною ентропією системи  $S_{max}=116,7$  Дж/(моль·К),



високою рівномірністю змішування та вираженим потенціалом для структурного зв'язування під час брикетування. Крім того, термодинамічно вигідними та технологічно застосовними є також наступні суміші  $b_{4,7}$  (шлам конвертерний + окалина металургійна),  $b_{6,9}$  (сушений шлам ГБЖ + відсів окатишей).

Однак навіть такі висновки не є однозначними. Вибір конкретного складу визначається цільовими параметрами брикетування — необхідною міцністю, щільністю, реактивністю та доступністю сировини, а також областю, де такі брикети будуть віддаватися перевагою. Розглянемо це на тих же прикладах сумішей у порівнянні з видимою термодинамічною перевагою суміші  $b_{3,5}$ , з точки зору їх застосування в різних металургійних системах, наприклад, у плавленні, відновлюючих процесах, в агломерації.

Нас будуть цікавити дві суміші з усієї сконструйованої двовимірної матриці, які пропонуються для аналізу з урахуванням їхнього пропорційного вмісту. Це суміш  $b_{2,7} = b_2 + b_7$  (45% + 55%) – (доменний шлам + металургійна окалина) ([8]. І друга суміш  $b_{3,7} = b_7 + b_3$  (80% + 20%) – (металургійна окалина + пил від очищення газу доменної печі) [16, 20]. Порівняльний аналіз цих сумішей у порівнянні зі сумішшю  $b_{3,5} = b_3 + b_5$  – (доменний шлам + пил очищення газу з електродугової печі) при  $K^{\text{II}}=0,2$  та  $x_p:x_q=0,17:0,83$  ( $S_{\text{max}}=116,7$  Дж/(мольК)), яка вважається найбільш впорядкованою для отримання брикетів із двокомпонентних сумішей  $b_{p,q}$ , зафіксованих у матриці суміжності (таблиця 3.3), дозволить оцінити як точність методу використання багатовимірних матриць суміжності, так і порівняти її результати з експериментальними та практичними даними.

Такі термодинамічні характеристики мають власну інтерпретацію у вигляді властивостей конкретних сумішей. Це дає змогу не лише оцінити якість сумішей за порівняльною інерцією, а й надати рекомендації щодо покращення їхньої якості (таблиця 3.4).



**Таблиця 3.3. - Порівняльні термодинамічні характеристики двокомпонентних сумішей з металургійних відходів для виробництва брикетів.**

| Мітка суміші | Склад суміші | Ентропія, Дж/(мольК) |                  |            |            |            |            |             |
|--------------|--------------|----------------------|------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
|              |              | $S_{comp,sum}$       | $\Delta S_{mix}$ | $S_{surf}$ | $S_{conf}$ | $S_{chem}$ | $S_{proc}$ | $S_{total}$ |
| $b_{2,7}$    | 0,45:0,55    | 101,37               | 5,721            | 5,350      | 1,376      | 3,350      | 1,00       | 118,1       |
| $b_{3,7}$    | 0,80:0,20    | 81,32                | 4,160            | 5,210      | 1,001      | 2,810      | 1,80       | 96,2        |
| $b_{3,5}$    | 0,17:0,83    | 103,57               | 3,790            | 10,05      | 0,912      | 6,830      | 5,00       | 130,1       |

**Таблиця 3.4. - Порівняльні індикатори для сумішей  $b_{3,5}$  (доменний газ, пил електричної дугової печі), (доменний шлам-електричний дуговий пил) та (доменний газ, пил металургійна, окалина).  $b_{2,7}b_{3,7}$**

| Показник і властивості                                 | Вид суміші та значення ентропії $S_i$ з формули (1), усл.ед   |   |   | Рекомендації для покращення                                      |
|--|---|---|---|--|
|  | $b_{3,5}$   | $b_{2,7}$   | $b_{3,7}$   |  |
| Загальна ентропія ( $S_{total}$ )                      | Висока - за рахунок високої термодинамічної «легкості» і гетерогенності; легше змішувати, але можливе зменшення післяспекаційного періоду | Помірна – за рахунок підвищеної щільності, можлива міцність за умови однорідності | Низька – за рахунок низької термодинамічної тенденції до змішування; Потрібна ретельна підготовка | —  |
| Ентропія змішування ( $\Delta S_{mix}$ )               | 3.79 — середня; гетерогенність по часткам (0.17:0.83)   | 5.72-найбільша; краща схильність до змішування                                    | 4.16 — низька; обмежена реакційна здатність   | Збільшення частки дрібної фракції ( $b_3, b_5$ ) на 3–8%         |
| Сумарна ентропія компонентів ( $\Delta S_{comp,sum}$ ) | —   | —   | 81.32 — низький; складне змішування   | Для $b_{3,5}$ : контроль викидів та фіксація токсичних елементів |
| Хімічна ентропія ( $\Delta S_{chem}$ )                 | 6.83 — високий; ризик волатильності Zn/Pb, висока реактивність  | Середня   | Низька- зменшена здатність формувати шлакову матрицю  | Збільшення частки ультрадрібних частинок ( $b_3, b_8$ ) до 5–10% |
| Поверхневі та процесні ефекти ( $S_{surf}, S_{proc}$ ) | Висока за рахунок термічної активності, покращення змішування, але ризик порушення рівноваги та усадки під час спекання                   | Низька – слабка адгезія та зчеплення частинок                                     | Низькі-слабкий контакт на межах частинок  | Збільшення дрібно диспергованої фракції, зв'язувачів 1–3%        |



|                                 |  |  |   |  |
|---------------------------------|--|--|---|--|
| Адгезія і зчеплення             | Добрі завдяки високому $S_{surf}$                                    | Низький у разі недостатнього пресування      | Низький без механічної обробки                      | Для $b_{3,7}$ — розмол, агломерація, оптимізація температури                         |
| Щільність механічна міцність    | Середня; дефекти можливі у випадку грубої фракції                    | Потенційно високий з гомогенністю            | Висока після переробки; висока впорядкованість      | Для $b_{2,7}$ — оптимізація шляхом подрібнення                                       |
| Ризик дефектів і гетерогенності | Можливий при великій фракції (80% окалини)                           | Ризик втрати когезії у малому пресуванні     | Середній — залежить від підготовки                  | Для $b_{3,5}$ — заходи для зниження токсичності                                      |
| Екологічна оцінка               | Потрібен контроль Zn/Pb, висока реактивність                         | Помірна                                      | Сприятлива  | Для $b_{3,7}$ — агломерація дрібної фракції, Додавання флюсів CaO/SiO <sub>2</sub> ) |
| Технологічна обробність         | Висока, передбачувана, хороше поєднання для стандартизованих режимів | Середня                                      | Середня — потребує тонкого контролю процесів        | Для $b_{3,7}$ — додавання відновлювача (3–6% $b_{12}$ ) і флюсів                     |
| Технологічна мета (оптимум)     | Простота в обробці, однорідність, але контроль токсичних викидів     | Компромісний варіант з можливістю покращення | Максимальна міцність і щільність під час підготовки | Для $b_{3,5}$ — добавка відновлювача (3–6% $b_{12}$ ) и флюсов                       |

Порівняльний аналіз трьох сумішей показує, що суміш  $b_{3,5}$  має найкращу технологічну обробність і високу термодинамічну активність завдяки значному внеску поверхневих і технологічних ефектів, але потребує контролю над викидами та токсичними елементами (Zn, Pb). Суміш  $b_{2,7}$  характеризується високою ентропією змішування та хорошою схильністю до утворення однорідної структури, але при недостатньому пресуванні втрачає свою цілісність, що вимагає введення дрібно дисперсованої Добавки або зв'язувачі. Суміш  $b_{3,7}$  демонструє низькі значення ентропії, але після попередньої механічної та термічної підготовки здатна утворити найщільнішу та найміцнішу структуру. Таким чином  $b_{3,5}$  демонструє оптимальний для технологічно спрощеної обробки;  $b_{3,7}$  — для отримання міцних брикетів з ретельною підготовкою, а  $b_{2,7}$  є компромісним варіантом, що вимагає корекції



складу. Усі суміші демонструють потенціал адаптивної оптимізації завдяки змінам у частці дрібно диспергованих компонентів та виборі зв'язуючих речовин.

Але й це ще не все в аналізі відповідних сумішей. Перш ніж перейти до іншого боку якісних характеристик сумішей  $b_{2,7}$ ,  $b_{3,7}$  і  $b_{3,5}$ , ми звернемося до більш висококомпонентних версій цих та інших сумішей, заснованих на тій самій лінії металургійних відходів.

### 1.3.2 Трикомпонентні суміші у багатовимірних матрицях суміжності, як фактор розвитку при виготовленні металургійних брикетів

Для первинного вибору розраховуються трикомпонентні суміші з базовим  $K^{III} = \frac{x_{p,q}}{x_r} = 1$  тобто  $x_{p,q} = x_r = 0,5$  — це дає єдину відправну точку для ранжування 1000 триплетів. Наступні критерії використовуються як послідовні критерії оцінки.

**Максимізація  $\Delta S_{mix}$**  є показником термодинамічної «легкості» змішування та потенційної однорідності брикету.

**Максимізація  $Q$**  — це індикатор міцності та технологічної придатності суміші, заснований на оптимальному співвідношенні між вмістом заліза та загальною ентропією.

Емпірично збалансований індикатор, виражений як

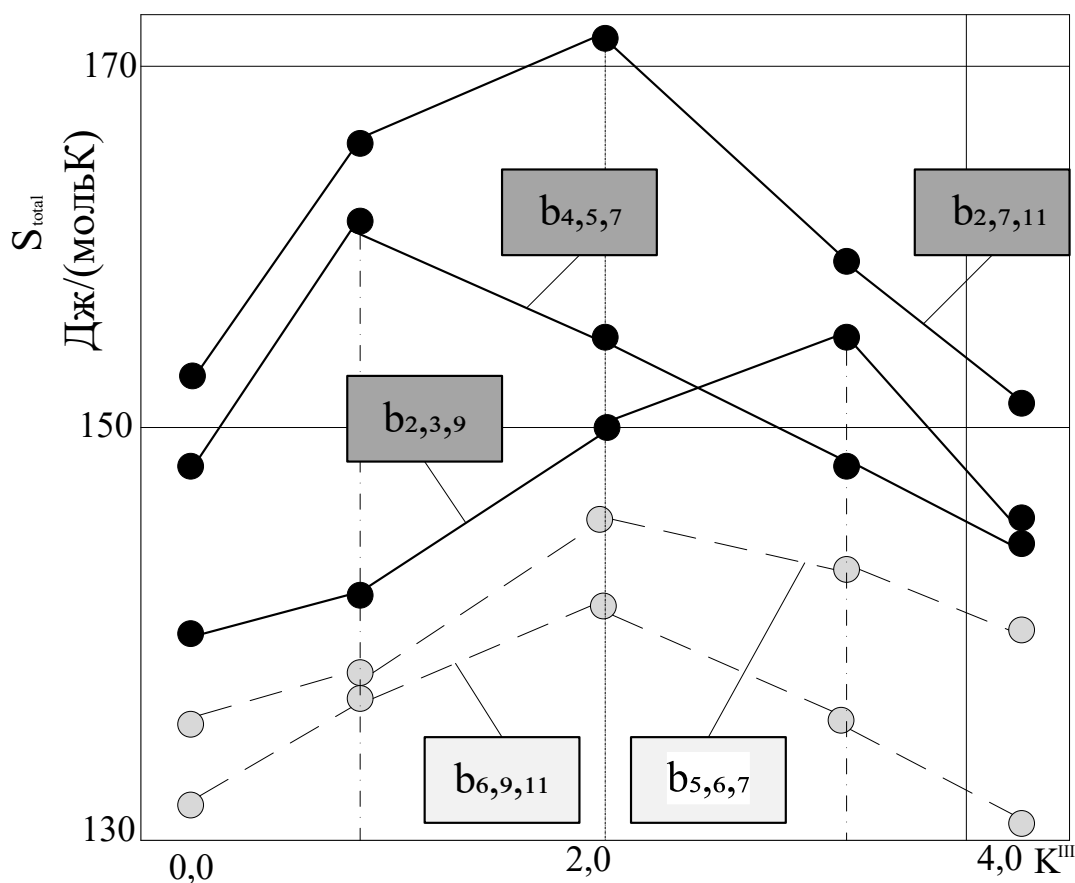
$$Q = \frac{Fe_{mean} - 5 \cdot S_{total} \cdot 10^{-2}}{100} \text{ або } S_{total} = 20(Fe_{mean} - Q \cdot 10^2) \quad (3.2)$$

використовується для додаткового порівняння сумішей із подібними значеннями термодинамічних параметрів, наприклад, якщо значення  $Q = 0,35 \div 0,75$  взято так, щоб коефіцієнт  $K^{III}$  був у прийнятному діапазоні 0,2 – 4,2. Таке ранжування забезпечує систематичну та об'єктивну основу для визначення найперспективніших композицій у розробці металургійних брикетів.

Результати розрахунку для клітинок тривимірної матриці суміжності представлені у вигляді кількох найбільш пріоритетних сумішей, порівнянних із розглянутими сумішами, які відповідають вищезазначеним умовам (рисунок 3.3).



Аналіз графіка залежності ентропії  $S_{2,7,11} = f(K^{III})$  для суміші  $b_{2,7,11}$ . Оптимальне співвідношення компонентів:  $x_p = 0,40$ ;  $x_q = 0,35$ ;  $x_r = 0,25$ . Ентропія максимальна на рівні  $K^{III} \approx 2$ , що відповідає збалансованому внеску пари  $b_{2,7}$  та окремого компонента  $b_{11}$ .  $\Delta S_{mix}$  помірно високий, що забезпечує термодинамічну «легкість» змішування. Структурна сумісність висока, оскільки компоненти мають різний дисперсійний і хімічний склад:  $b_2$  (доменний шлам) дрібно дисперсний,  $b_7$  (окалина) грубіша,  $b_{11}$  (просіяна дрібність ГБЗ) – об'ємна частка. Таким чином, ця суміш забезпечує оптимальний баланс однорідності та структурної впорядкованості. Висока ентропія  $\Delta S_{mix}$  сприяє легкому утворенню брикетів без дефектів, а гетерогенність фракцій підвищує щільність упаковки. Рекомендується як базова суміш для стандартних брикетів.



**Рисунок 3.3 - Порівняння інтегральної ентропії найкращих і запропонованих трикомпонентних сумішей у літературі.**

Аналіз графіка залежності ентропії  $S_{2,3,9} = f(K^{III})$  для суміші  $b_{2,3,9}$ .



Оптимальне співвідношення компонентів:  $x_p = 0,33$ ;  $x_q = 0,33$ ;  $x_r = 0,34$ . Ентропія досягає піку на рівні  $K^{III} \approx 3$ , що свідчить про рівномірний розподіл компонентів.  $\Delta S_{mix}$  відносно високий, але компоненти схожі за хімічним складом (Fe-вміст), що забезпечує кращу сумісність  $S_{comp}$ . Компоненти мають вузькі фракції:  $b_3$  – ультрадрібний пил,  $b_9$  – відсів окатишей із середньою дисперсією, що створює ефект «наповнювальної суміші» для щільного пакувального шару. Отже, суміш характеризується дуже хорошою однорідністю та помірною ентропією. Це ідеальний варіант для брикетів, де важливою є щільність структури та мінімізація дефектів під час спекання.

Аналіз графа залежності ентропії  $S_{4,5,7} = f(K^{III})$  для суміші  $b_{4,5,7}$ . Оптимальне співвідношення компонентів:  $x_p = 0,3$ ;  $x_q = 0,4$ ;  $x_r = 0,3$ . Максимальна ентропія спостерігається на рівні  $K^{III} \approx 1,5-2$ , що свідчить про домінуючий вплив пари  $b_{4,5}$  на формування структури.  $\Delta S_{mix}$  – помірний, але  $S_{comp}$  – високий, що означає високу структурну сумісність компонентів.  $b_4$  (шлам конвертерний) та  $b_5$  (пил електродугової печі) мають дрібно розсіяні та наддрібні частинки, а  $b_7$  – великі лусочки. Цей діапазон розмірів забезпечує ефективно заповнення пор і щільність брикету. Отже, суміш зосереджена на міцності та структурному порядку, а не на «термодинамічній легкості». Рекомендується для брикетів, де критично важливі механічна міцність і мінімальні дефекти після спікання.

Загальні висновки щодо графіків і співвідношень дають наступний результат.

Збалансовані суміші  $b_{2,7,11}$  і  $b_{2,3,9}$  мають вищі значення  $\Delta S_{mix}$ , що свідчить про легший пресування та процес формування брикетів.

Гетерогенність у фракціях важлива для щільного упакування та зменшення порожнеч: кожна суміш містить компоненти з різним розміром частинок.

Збалансоване співвідношення  $x_p : x_q : x_r$  є оптимальним у діапазоні 0,3–0,4 для кожного компонента; Крайнощі (0,2 або 0,25) можна використовувати для тонкого налаштування властивостей суміші, наприклад, збільшення щільності



або зменшення дефектів.

Вибір суміші залежить від мети. Наприклад, для максимальної однорідності та простоти пресування слід віддавати перевагу сумішам  $b_{2,7,11}$  і  $b_{2,3,9}$ . Для максимальної міцності конструкції використовується суміш  $b_{4,5,7}$ .

Як порівняльний аналіз, розглянемо трикомпонентні суміші з тих, що запропоновані в літературі [14, 21]:  $b_{6,11,9} = b_6 + b_{11} + b_9$  (висушений шлам, просіяні ГБЗ-дрібні матеріали, скринінг окатишей) для порівняння з оптимальними трикомпонентними сумішами  $b_{2,7,11}$ ,  $b_{2,3,9}$ ,  $b_{4,5,7}$ , отриманими в цій статті (див. рисунок 3.2).

Порівняння знов запропонованих сумішей з оптимальними трикомпонентними системами з тривимірної матриці суміжності демонструє значні відмінності в їхніх термодинамічних і структурних характеристиках (таблиця 3.5). Суміш  $b_{6,9,11}$  (сухий шлам, просіяні ГБЗ-дрібні речовини, скринінг окатишей) характеризується зниженою ентропією, особливо при  $K^{III} \approx 2-3$ , що свідчить про зниження термодинамічної сумісності та ймовірну мікрогетерогенність структури. Близкість гранулометричних фракцій її компонентів призводять до менш ефективного пакування частинок і потенційного зниження механічної міцності брикету.

Натомість оптимальні суміші  $b_{2,7,11}$ ,  $b_{2,3,9}$ , і  $b_{4,5,7}$  мають вищу загальну та змішану ентропію ( $S_{total}$  і  $\Delta S_{mix}$ ), що забезпечує сприятливу матричну сумісність та рівномірний розподіл частинок. Наявність як дрібно диспергованих, так і грубих компонентів покращує щільність упаковки та сприяє формуванню міцної структури під час пресування та подальшого спекання.

Для підвищення ефективності суміші  $b_{6,9,11}$  рекомендується зменшити частку крупної фракції в компоненті  $b_6$  та ввести дрібно диспергований модифікуючий компонент (наприклад,  $b_3$  або  $b_2$ ), який збільшить внесок ентропії та покращить структурно-термодинамічну сумісність системи.



**Таблиця 3.5 - Порівняльні характеристики трикомпонентних сумішей металургійних відходів щодо суміші  $b_{6,9,11}$  (сухий щлам + просіяні ГБЗ дрібні речовини + скринінг окатишей)**

| Мітка суміші | Ентропійні характеристики  | Термодинамічна сумісність   | Структурні особливості  | Механічна щільність                             | Технологічні переваги                                    | Рекомендації щодо покращення   |
|--------------|--|---|---|---|--|--|
| $b_{6,9,11}$ | Низька ентропія ( $S_{total} \downarrow, \Delta S_{mix} \downarrow$ ), особливо при $K^{\text{III}} \approx 2-3$ | Обмежена термодинамічна сумісність, висока ймовірність гетерогенності | Переважання великих фракцій зменшує ступінь структурної послідовності | Зменшення щільності, зменшення міцності брикету | —  | Зменшити частку $b_6$ ; додати тонко розпорошені компоненти ( $b_2, b_3$ ) для підвищення ентропії та однорідності |
| $b_{2,7,11}$ | Підвищена ентропія ( $S_{total} \uparrow, \Delta S_{mix} \uparrow$ )   | Висока хіміко-структурна сумісність компонентів                       | Гарне поєднання частинок різних морфологій                            | Висока щільність упаковки, міцність.            | Легкість пресування, рівномірний розподіл частинок       | Оптимальний склад, модифікацій не потребує   |
| $b_{2,3,9}$  | Збільшена ентропія, рівноваговий розподіл термодинамічних внесків  | Сумісність компонентів висока   | Структура стійка до дефектів  | Висока міцність при спеканні                    | Рівномірна структура, покращені термодинамічні параметри | Можлива корекція фракційного співвідношення для оптимальної щільності  |
| $b_{4,5,7}$  | Комплементарна термодинамічна сумісність   | Комплементарна термодинамічна сумісність                              | Збалансована структура з різними розмірами частинок                   | Висока щільність пакування, пропускна здатність | Оптимальні умови пресування та спекання                  | Немає рекомендацій щодо зміни композиції   |

Оптимальні трикомпонентні суміші ( $b_{2,7,11}, b_{2,3,9}, b_{4,5,7}$ ) мають вищу ентропію, кращу термодинамічну сумісність і міцні характеристики порівняно з системою  $b_{6,9,11}$  де має місце знижена ентропія та структурна неоднорідність. Для покращення якості останнього рекомендується вводити дрібно дисперговані компоненти, які збільшують внесок ентропії та підвищують міцність брикета.

Таким чином, метод тривимірних матриць суміжності, як ємності для систематизації термодинамічних характеристик трикомпонентних сумішей, здається здатним до системного аналізу.



Далі ми розглянемо більш складні чотирикомпонентні суміші, засновані на заданій лінії металургійних відходів та відповідних чотиривимірних матриць суміжності як механізм оцінки їхньої якості.

### ***1.3.3 Перспективи оптимізації багатоконпонентних сумішей із металургійних відходів за допомогою чотиривимірних матриць суміжності***

Матрична модель для чотирикомпонентних сумішей (див. рисунок 1.1) базується на тому ж наборі емпіричних припущень, що й попередні моделі з трьома компонентами. Зокрема, зберігаються наближені параметри ентропійних внесків —  $S_{surf}$ ,  $S_{chem}$ ,  $S_{proc}$  а також використання значення  $\Delta S_{mix}$ , обчисленого з масових часток компонентів. Слід підкреслити, що ці допущення потребують уточнення на основі більш деталізованих даних про хімічний склад, молярний частках та питомій поверхні компонентів, що дозволить підвищити точність розрахованих оцінок.

У аналізі типових чотирикомпонентних систем особливу увагу приділяють сумішам, які містять додаткові зв'язувачі, такі як бентоніт і органічні добавки. Хоча такі системи (зокрема  $b_{1,3,5,11}$ ,  $b_{1,2,7,11}$ , і  $b_{1,2,3,9}$ ) здаються переважними з обчислювальної точки зору за термодинамічними критеріями, вони не повністю відповідають умовам суворого термодинамічного аналізу через наявність нерівноважних і органічних фаз. Ці системи мають розглядатися у наступних розділах.

Враховуючи структурну складність і високу розмірність чотиривимірної матриці суміжності (див. рисунок 1.1), подальші дослідження передбачають вибірковий аналіз тих варіантів суміші, які модель визначає як термодинамічно оптимальні. Таким чином, у цьому розділі представлено типові варіанти чотирикомпонентних сумішей, що використовуються для брикетування металургійних відходів, з урахуванням їхньої потенційної енергії та конструктивної ефективності.

Ми розглянемо деякі суміші, рекомендовані матричною моделлю, зокрема ті, що мають широку палітру для практичного використання (таблиця 3.6).



**Таблиця 3.6 - Систематизовані характеристики термодинамічно пріоритетних чотирикомпонентних сумішей для виробництва металургійних брикетів**

| Мітка суміші та її склад   | Масові частки компонентів  | Структурно-технологічні особливості  | Термодинамічний профіль (якісно)  | Основні ризики та ре-комендації  |
|--|--|--|---|--|
| $b_{2,6,9,12}$ (шлам доменний+зсушений шлам ГБЗ+скринінг окатишей+відновлювач)             | $b_2$ : 30–45%; $b_6$ : 25–40%; $b_9$ : 10–25%; $b_{12}$ : 5–10% | Висока металоємність $b_2$ , $b_6$ , $b_9$ утворює механічний скелет; $b_{12}$ забезпечує відновлювальне середовище при спіканні.        | $S_{total}$ —середньовисокий;<br>$S_{surf}$ —помірний;<br>$S_{chem}$ —низький-помірний;<br>$\Delta S_{mix}$ —Venevolent (якісна багатofракційна упаковка).            | Контроль кількості відновлювального агента; оптимізація фракцій $b_2/b_6$ для балансу теплопередачі та металоємності.  |
| $b_{5,6,8,9}$ (пил ДСП або конвертера+зсушений шлам+класифікаційний пил+скринінг окатишей) | $b_5$ : 10–25%; $b_8$ : 10–25%; $b_6$ : 25–40%; $b_9$ : 20–40%   | Дрібнорозподілені фракції ( $b_6$ , $b_8$ ) заповнюють пори; $b_9$ — великий каркас; висока питома поверхня                              | $S_{total}$ —високий;<br>$S_{surf}$ — високий;<br>$S_{chem}$ — високий (з-за Zn/Pb);<br>$\Delta S_{mix}$ —високий.  | Ризик летких або токсичних викидів (Zn, Pb).<br>Рекомендації: термічна стабілізація, флюсівні добавки ( $CaO/SiO_2$ ) або передгідрометалургія/термічна обробка. |
| $b_{3,5,9,10}$ (пил доменної печі+пил ДСП +скринінг окатишей+ реметчастинки)               | $b_3$ : 8–15%; $b_5$ : 8–15%; $b_{10}$ : 30–40%; $b_9$ : 30–45%  | «Дрібна + дрібна + груба + велика» — висока щільність контактів; ремет $b_{10}$ и $b_9$ забезпечують каркас і міцність.                  | $S_{total}$ — високий (за рахунок дрібних компонентів);<br>$S_{surf}$ — високий;<br>$S_{chem}$ — потенційно високий;<br>$\Delta S_{mix}$ — позитивний (збаланований). | Рекомендується попередня обробка для усунення шкідливих/летких компонентів; режими контрольної агломерації.  |
| $b_{2,4,6,9}$ (шлам доменний+шлам конвертерний+зсушений шлам ГБЗ+скринінг окатишей)        | $b_2$ : 25–40%; $b_4$ : 15–30%; $b_6$ : 15–30%; $b_9$ : 10–25%   | Сбалансований набір оксидних фаз ( $FeO/Fe_2O_3$ , $CaO$ , $SiO_2$ ) — сприятливе утворення шлакової матриці; $b_9$ дає механічну основу | $S_{total}$ —середній;<br>$S_{surf}$ — помірний; $S_{chem}$ — низький, помірний;<br>$\Delta S_{mix}$ — адекватний (термодинамічно впорядкована система).              | Потрібен контроль вмісту Zn у $b_4$ ; загалом консервативний і технологічно стабільний склад.  |



|  |  |   |   |   |
|--|--|---|---|---|
| $b_{6,9,10,11}$ (зсушений шлам + скринінг окатишей + ремет-частинки + просіянна дрібність ГБЗ) | $b_{10}$ : 25–40%; $b_{11}$ : 25–40%; $b_6$ : 10–25%; $b_9$ : 5–15% (возможна доп. 3–8% $b_{12}$ ) | Комбінація ремет + дрібність ГБЗ + шлам + відсів орієнтована на висок ступінь відновлення металу та гарну упаковку. | $S_{total}$ —нижче, ніж у пилових сумішей; $S_{chem}$ —низький; $S_{surf}$ —помірний; $\Delta S_{mix}$ —помірно сприятливий                       | Відмінна міцність після спекання; за потреби додати 2-8% відновлювального агента ( $b_{12}$ ) для підвищення швидкості відновлення.                 |
| $b_{2,8,10,12}$ (шлам доменний+ класифікаційний пил+ремет-частинки+ відновлювач)               | $b_2$ : 30–40%; $b_8$ : 10–20%; $b_{10}$ : 20–30%; $b_{12}$ : 5–10%                                | «Грубий+ тонкий» — рівнорозмірна упаковка; скидання збільшує металеву ємність; $b_{12}$ активує регенерацію.        | $S_{total}$ —середній; $S_{surf}$ —помірний; $S_{chem}$ —помірний; $\Delta S_{mix}$ —сприятливий для відновлювальних режимів.                     | Підходить для спекання в редуційному середовищі; контролювати термодинаміку відновлення та розподіл відновлювального агента.                        |
| $b_{3,5,8,10}$ (три пилові фракції + reмет)  | Частки емпіричні (залежно від наявних пилів)   | Нетипова пилова система; мета—інкапсуляція пилу знутри брикету; ремет служить металоджерелом                        | $S_{total}$ —високий; $S_{surf}$ —дуже високий; $S_{chem}$ —високий; $\Delta S_{mix}$ —всока дисперсність, але потенційно проблемна гомогенність. | Високі $S_{surf}$ і $S_{chem}$ вимагають попередньої обробки пилу, стабілізації або введення фазових фіксаторів; використовувати при надлишку пилу. |
| $b_{2,7,9,10}$ (доменний шлам + окалина + скринінг окатишей + ремет-частинки)                  | $b_2$ : 25–35%; $b_7$ : 15–25%; $b_9$ : 20–30%; $b_{10}$ : 15–25%                                  | Окалина ( $b_7$ ) дає великі металеві «флэйки», $b_9/b_{10}$ формують структуру, $b_2$ —оксидний баланс.            | $S_{total}$ —середній; $S_{surf}$ —помірний; $S_{chem}$ —низький/помірний $\Delta S_{mix}$ —сприятливий для міцності та відновлення               | Добре підходить для брикетів, орієнтованих на відновлення в печах з високим механічним навантаженням; моніторити однорідність розподілу пластивок.  |

Усі вісім розглянутих чотирикомпонентних сумішей демонструють різний баланс між ентропією, хімічною активністю та структурною роллю компонентів: пилові суміші (наприклад,  $b_{5,6,8,9}$  та  $b_{3,5,8,10}$ ) характеризуються високим вмістом  $S_{surf}$  і  $S_{chem}$ . Вони потребують попередньої обробки або фіксації легких компонентів; композиції з реметом і відновником ( $b_{2,6,9,12}$ ;  $b_{2,8,10,12}$ ) і є оптимальними для отримання високої інтенсивності металів при контролі частки відновлювального агента. Стабільність і передбачуваність «консервативних» формул, таких як  $B_{2,4,6,9}$  та  $B_{6,9,10,11}$ , тоді як суміші з великою кількістю пилу



дають бонус у пакуванні, але створюють екологічні та технологічні ризики. Рекомендація має включати вибір складу залежно від пріоритетів (максимальне відновлення заліза проти мінімізації летких і токсичних викидів) і обов'язково калібрувати модель за експериментальними даними для остаточної оптимізації.

На основі аналізу можна запропонувати такі універсальні рекомендації для експериментальних досліджень і технологічного застосування розглянутих сумішей.

**Фракційний дизайн (пакування).** Оптимальна структура суміші досягається шляхом поєднання крупнозернистих «скелетних» частинок із дрібно диспергованим наповнювачем і незначною часткою ультратонкої фази. Ця конфігурація знижує ентропію конфігурації  $S_{conf}$  забезпечує щільніше пакування та підвищує механічну міцність сформованого брикету.

**Вміст штучного відновлювача.** Частка відновлювального агента в діапазоні 3-10% є раціональним діапазоном, який дозволяє поєднувати достатню здатність до відновлення з контролем утворення газу та запобіганням структурним дефектам під термічним впливом.

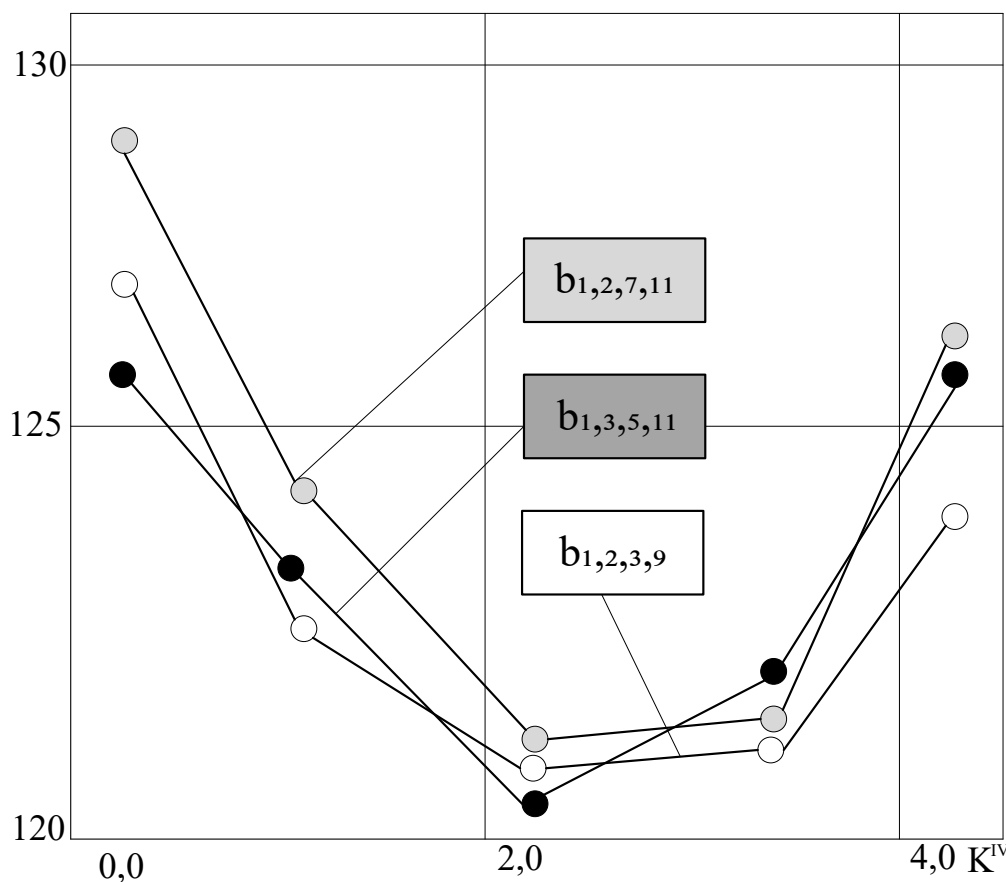
**Попередня обробка пилових компонентів.** Для сумішей, що включають компоненти такого типу  $b_5/b_3$ , рекомендується термічна попередня обробка або додавання оксидних фіксуєчих агентів для зниження рухливості летких елементів і підвищення стабільності складу.

Відповідно до цих принципів, набір чотирикомпонентних сумішей  $b_{2,6,9,12}$  є технологічно кращим для отримання міцних брикетів із контрольованою відновлюваністю та мінімальними втратами летких компонентів. Якщо потрібно утилізувати пил, можна використовувати суміш  $b_{5,6,8,9}$ , але для фіксації елементів Zn і Pb потрібні додаткові заходи. Для виробництва високометаломістких брикетів з низьким вмістом токсичних домішок ефективна композиція  $b_{6,9,10,11}$ , в якій поєднання відновленої фракції та дрібних речовин ГБЗ забезпечує підвищену механічну міцність і стабільність конструкції.

І на завершення аналізу чотирикомпонентних сумішей ми розглянемо кілька більш термодинамічно пріоритетних варіантів ( $b_{1,3,5,11}$ ,  $b_{1,2,7,11}$  і  $b_{1,2,3,9}$ ) з



ілюстрацією розрахункового визначення відсотків їхніх основних компонентів (рисунок 3.4).



**Рисунок 3.4 - Термодинамічні характеристики чотирикомпонентних сумішей, що вказують на частку окремих компонентів з найбільшою перевагою для них у виробництві брикетів.**

Термодинамічні параметри трьох чотирикомпонентних сумішей, запропонованих матрицею суміжності ( $b_{1,3,5,11}$ ,  $b_{1,2,7,11}$  і  $b_{1,2,3,9}$ ), коли вміст бентоніту обмежений  $\leq 4\%$  за вагою, відповідають положенням мінімумів загальної ентропії  $S_{total}$  у широкому діапазоні співвідношень компонентів. Мінімальні значення  $S_{total}$  спостерігаються за співвідношенням компонентів  $K^{IV} \approx 2,2$ , що вказує на формування найбільш термодинамічно стабільних і механічно міцних структур брикетів. Ці композиції характеризуються поєднанням властивостей, раніше визначених для перспективних сумішей: збалансована механічна структура, висока металоємність, контрольована пористість, розвинена питома площа поверхні, помірна хімічна сумісність і



хороша змішуваність. Крім того, ці системи мають високу щільність частинок і задовільну реакцію, що забезпечує стабільну поведінку під час термічної обробки та спекання.

Поєднання цих характеристик дозволяє розглядати ці суміші як потенційно придатні для практичного використання у виробництві металургійних брикетів. У майбутньому результати термодинамічного моделювання багатокомпонентних сумішей будуть порівнюватися з даними, отриманими в експериментальних та пілотних дослідженнях, представлених у наукових джерелах [17].

#### **1.4 Порівняльний аналіз сумішей для виробництва металургійних брикетів**

У фінальній частині роботи представлено комплексний порівняльний аналіз можливих і досліджених варіантів багатокомпонентних сумішей на основі металургійних відходів, утворених у різних комбінаціях клітинок багатовимірних суміжних матриць (таблиці 4.1–4.3). Порівняння дозволяє на основі ідей про термодинамічну поведінку сумішей різних компонентів визначити їхні позитивні та негативні характеристики, що, у свою чергу, сприяє оптимізації існуючих технологічних процесів переробки металургійних відходів. Для кожної з сумішей, розглянутих у моделі або зафіксованих у науковій літературі, визначаються та систематизуються основні переваги та недоліки, що створює передумови для вибору оптимального складу майбутніх брикетів залежно від методу їх виробництва, сфери застосування та технологічних особливостей конкретного підприємства. Порівняльні дані подаються у табличній формі та супроводжуються короткими аналітичними коментарями, що відображають якісні та функціональні властивості окремих багатокомпонентних систем, що використовуються для виробництва брикетів із металургійних відходів. В якості критеріїв оцінки ефективності таких брикетів були використані раніше описані індикатори термодинамічного стану цих складних систем



**Таблиця 4.1 - Порівнянні оптимальні суміші компонентів, що містять металургійний пил.**

| Мітка суміші   | Компоненти, Відношення   | Характеристика   |
|----------------|--|--|
| $b_{3,5}$      | пил доменна+пил ДСП (17%:83%)  | Високодисперсна система, переважно оксидна система, з високою питомою площею поверхні та вираженою термодинамічною нестабільністю при підвищених температурах. Природі суміші є <b>високоенергетичною, помірно стабільною, з потенціалом до саморозвитку відновлювальних реакцій</b> при нагріванні.                                     |
| $b_{3,5,9,10}$ | пил доменна+пил ДСП +скинінг окатишей+реме-т-частинки (8÷15%):(8÷15%):(30÷40%):(30÷45%). | <b>Термодинамічно реактивно-здатна</b> , фазово-різнорідна суміш з вираженими локальними екзотермами під час горіння органіки та потенціалом відновлення Fe; крупнозернисті компоненти забезпечують теплову інерцію та структурну стабільність, але ускладнюють однорідність реакцій.  |
| $b_{1,3,5,11}$ | бентоніт+пил доменна+пил ДСП +дрібність ГБЗ  | Термодинамічно активна багатофазна система з <b>помірно високою ентропією</b> ; при нагріванні поєднує ендотермічне сушіння та зневоднення з екзотермним окисленням органічної речовини. Відновлення заліза потребує зовнішнього відновлюючого середовища та температур $\geq 900-1100$ °C; структурну стабільність забезпечує бентоніт. |
| $b_{1,2,7,11}$ | бентоніт+шлам доменний+окалина металург.+дрібність ГБЗ                                   | Термодинамічно стабільна багатофазна система з <b>помірно низькою ентропією</b> та переважно ендотермічною поведінкою при нагріванні. Умови відновлення заліза та роль бентоніту відповідають одночасному зростанню теплової інерції суміші $b_{1,3,5,11}$ .   |

**Таблиця 4.2 - Порівнянні оптимальні суміші містять газовий осад перетворювача як компонент сумішей для виробництва брикетів.**

| Мітка суміші | Компоненти   | Характеристика  |
|--------------|--|---|
| $b_{4,7}$    | Шлам конвертерний+окалина металургійна (17%:83%)             | Термодинамічно стабільна оксидна система з <b>низькою конфігураційною ентропією</b> та слабкою реактивністю. При нагріванні вона проявляє переважно ендотермічну поведінку (зневоднення, спекання) і стає редуکتивною лише при температурах понад $\sim 1000$ °C у присутності зовнішнього відновного агента.   |
| $b_{4,5,7}$  | Шлам конвертерний+пил ДСП+окалина металургійна (30%:40%:30%) | Термодинамічно активна, багатофазна система з <b>помірно високою ентропією</b> , здатна поглинати тепло під час сушіння, яке потім виділяється під час окиснення органічної речовини. Потрібен контроль газової фази та швидкості нагріву: при відновлюваній атмосфері та $T \geq 900-1100$ °C можливе часткове відновлення заліза; за окислювальних умов очікується утворення стабільних оксид-силікатних продуктів. |



**Таблиця 4.3 - Інші порівнянні оптимальні суміші шламу для виробництва металургійних брикетів**

| Мітка суміші    | Компоненти   | Характеристика   |
|-----------------|--|--|
| $b_{6,9}$       | шлам ГБЗ+скринінг окатишей (0.2÷0.55): (0.8÷0.45)  | Переважно стабільна силікатно-шлакова система з низькою реакційною активністю та <b>помірною ентропією</b> : термодинамічно активна і схильна до екзотермічних окиснень, що робить її ефективним відновлювальним і енергоємним компонентом для металургійних процесів, але хімічні перетворення потребують зовнішнього відновлювального агента та високих температур ( $\geq 900-1100$ °C)). |
| $b_{6,9,11}$    | шлам ГБЗ+скринінг окатишей+дрібність ГБЗ (1,8% : 68,2% : 30%))                               | Дублює характеристики суміші $b_{6,9}$ , але з <b>помірно низькою ентропією</b> . Значні редокс-перетворення потребують зовнішнього відновлювального агента та високих температур ( $\geq 900-1100$ °C); за нормальних умов суміш поводить інерційно і безпечно щодо спонтанних екзотермів.  |
| $b_{2,4,6,9}$   | доменний шлам+кон-вертерний шлам+шла-м ГБЗ+скринінг окатишей                                 | Багатофазна оксидно-шлакова система з <b>помірно високою ентропією</b> та переважно ендотермічною поведінкою під час нагрівання. Значні редокс-перетворення можливі лише за зовнішнього відновлювального агента при температурах $\geq 900-1100$ °C, інакше матеріал спечене і фіксує залізо в силікатній матриці.   |
| $b_{6,9,10,11}$ | шлам ГБЗ+скринінг окатишей+ремет-частинки +дрібність ГБЖ (25÷40%):(25÷40%): (10÷25%):(5÷15%) | Середньо-ентропна, переважно оксидно-силікатна система з низькою внутрішньою екзотермічністю та значною тепловою інерцією через ремет/відсіву. Значне термодинамічне відновлення заліза потребує зовнішнього відновника та високих температур ( $\geq 900-1100$ °C); за нормальних умов матеріал спечується і стабілізується в силікатній матриці.   |

У рамках дослідження розглядаються експериментальні композиції багатокомпонентних сумішей, опублікованих у наукових джерелах, а також пропонуються альтернативні варіанти їхнього складу на основі моделей багатовімірних матриц суміжності, що відображають термодинамічний вміст її клітин. Останні — це сукупності компонентних сумішей, утворених із вибраної лінії металургійних відходів.

1. Суміш із формулою  $b_{2,7,1} = b_2 + b_7 + b_1$  (шлам доменної печі + металургійна окалина + бентоніт) і співвідношенням компонентів 43% + 55% + 2% [14, 15, 16, 17]. Таблиця 4.4 показує можливі варіанти сумішей із подібним



компонентним складом, відповідні термодинамічні параметри, а також характеристика переваг і відмінних властивостей у порівнянні з заданою формулою.

**Таблиця 4.4 - Таблиця переваг запропонованих матричних багатокомпонентних сумішей у порівнянні зі сумішшю експериментального складу з формулою  $b_{2,7,1} = b_2 + b_7 + b_1$  та відсотком компонентів 43% + 55% + 2% (по даним [14, 15, 16, 17]).**

| Переважуючі суміші                                      | Ентропійна динаміка, $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{мольК}} / \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}\right]$  |                           |                           |                          |                            | Q, ед. |
|---|--|---------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|--------|
|   | $(S_i/S_{2,7,12})_{conf}$  | $(S_i/S_{2,7,12})_{surf}$ | $(S_i/S_{2,7,12})_{chem}$ | $(S_i/S_{2,7,12})_{mix}$ | $(S_i/S_{2,7,12})_{total}$ |        |
| $b_{1,2,7,11}$  | 0,849  | 0,512                     | 1,329                     | 1,091                    | 0,778                      | 0,889  |
| $b_{2,7,9,10}$  | 0,888  | 0,644                     | 1,115                     | 1,005                    | 0,694                      | 0,724  |
| $b_{2,7,12}(43:50:7)$                                   | 1,165  | 0,381                     | 0,817                     | 1,217                    | 0,528                      | 0,711  |
| $b_{2,7,10}(35:55:10)$                                  | 1,245  | 1,541                     | 0,411                     | 1,379                    | 0,825                      | 0,619  |
| $b_{2,7,1}(40:50:10)$                                   | 1,092  | 0,774                     | 0,237                     | 1,513                    | 0,777                      | 0,455  |
| $b_{2,7,5}(38:55:7)$                                    | 0,384  | 0,127                     | 1,035                     | 1,009                    | 0,689                      | 0,440  |
| $b_{2,4,1}(60:33:7)$                                    | 0,369  | 0,222                     | 1,298                     | 0,996                    | 0,532                      | 0,339  |
| <b>Порівняльні характеристики запропонованої суміші</b> |  |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{1,2,7,11}$<br>(10:40:30:20)                         | найкращий компроміс, збільшення потужності відновлення з належним підключенням і нижчими енергетичними витратами на спекання завдяки тонкості ГБЗ та бентоніту.  |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{2,7,9,10}$<br>(35:25:20:20)                         | високий енергетичний потенціал і швидкість відновлення (через реметовані частинки), але гірший за формованість та однорідність — потребує або додавання зв'язуючої речовини, або більш ретельного режиму нагрівання.               |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{2,7,12}(43:50:7)$                                   | підвищена відновлювальна здатність (краще утворення металевого Fe), контрольована екзотермія під час відновлення, зменшення потреби у зовнішньому редукувальному агенті.   |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{2,7,10}(35:55:10)$                                  | висока теплопровідність і теплоємність – ще більш рівномірне нагрівання; підвищення механічної міцності та питомої щільності кінцевого брикету; локальне індуктивне нагрівання та легке переплавлення металевих включень.          |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{2,7,1}(40:50:10)$                                   | значно краща формовність і зелена міцність брикету, покращене фазове зв'язування під час спекання та зменшення механічного крихання після обжигу.  |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{2,7,5}(38:55:7)$                                    | внутрішнє утворення відновлювальної газової фази під час нагрівання (локальне відновлення Fe), додатковий «вірус» для зниження оксидної активності поверхні та створення пористості, корисної для подальшої металургійної обробки. |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{2,4,1}(60:33:7)$                                    | підвищена реактивність через пил, більш повна фазова взаємодія під час спекання, покращена фазова адгезія та більш рівномірна хімічна обробка.   |                           |                           |                          |                            |        |



Майже всі розглядані альтернативні композиції характеризуються нижчими значеннями загальної ентропії порівняно з базовою сумішшю [14], що свідчить про підвищений ступінь структурної впорядкованості нових систем. Варіації, спрямовані на контроль процесів екзотермічного відновлення та підвищення здатності до відновлення сумішей, зокрема через введення пилоподібних компонентів, а також на зниження інтенсивності окислювальних процесів на пористій поверхні частинок, свідчить про значні перспективи використання цих систем формування брикетів.

Найефективнішою сумішшю з точки зору поєднання термодинамічних і структурних показників є суміш  $b_{1,2,7,11}$ , яка успішно поєднує зв'язувані та відновлювальні функції з мінімальними втратами енергії. Наступний за ефективністю склад —  $b_{2,7,9,10}$ , який має високий енергетичний потенціал, але характеризується нижчою структурною стійкістю. Особливий інтерес представляє суміш із додаванням активного відновлювача ( $b_{2,7,12}$ ), що забезпечує найкращу термодинамічну ефективність і швидкість металізації. Другим за значенням варіантом тут є композиція з додаванням реметалізованих частинок ( $b_{2,7,10}$ ), яка демонструє збалансовані енергетичні та структурні характеристики.

Слід зазначити, що введення бентоніту сприяє підвищенню міцних властивостей брикетів, але водночас знижує їх редуцію ( $b_{2,7,1}$  та  $b_{2,4,1}$ ), внаслідок чого ці суміші поступаються за енергетичними показниками. Використання пилу з електродугових печей в суміші ( $b_{2,7,5}$ ) пов'язане з додатковими технологічними ризиками через наявність летких і токсичних компонентів

2.Змішування з формулою  $b_{4,1,12} = b_4 + b_1 + b_{12}$  (шлам конвертерний + відновлювач + бентоніт) (73% + 25% + 2%) [15]. В таблиці 4.5 показані можливі варіанти подібних компонентів, їхні термодинамічні параметри та характеристики переваги у порівнянні з формулою, що розглядається.



**Таблиця 4.5 - Таблиця переваг альтернативних сумішей щодо суміші експериментального складу з формулою  $b_{4,1,12}$  (73%+25%+2%) [15]**

| Переважуючі суміші                                      | Ентропійна динаміка, $[\frac{Дж}{\text{мольК}} / \frac{Дж}{\text{мольК}}]$   |                           |                           |                          |                            | Q, ед. |
|---|--|---------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|--------|
|   | $(S_i/S_{2,7,12})_{conf}$  | $(S_i/S_{2,7,12})_{surf}$ | $(S_i/S_{2,7,12})_{chem}$ | $(S_i/S_{2,7,12})_{mix}$ | $(S_i/S_{2,7,12})_{total}$ |        |
| $b_{4,1}$ (85:15)                                       | 1,245  | 0,498                     | 1,210                     | 0,265                    | 1,215                      | 0,674  |
| $b_{4,10,1}$ (50:30:20)                                 | 1,092  | 1,110                     | 0,771                     | 0,228                    | 0,541                      | 0,525  |
| $b_{4,1,12}$ (63:35:2)                                  | 1,094  | 0,381                     | 1,312                     | 1,217                    | 0,924                      | 0,311  |
| <b>Порівняльні характеристики запропонованої суміші</b> |  |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{4,1}$ (85:15)                                       | менша кількість сторонніх силікатних компонентів → підвищена вихідність чистого металевого заліза за того ж режиму відновлення.                      |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{4,10,1}$ (50:30:20)                                 | часткове пряме злиття металів/синергія з відновленням; збільшення питомої ваги та механічної міцності; зменшення потреби у зовнішньому відновлювачі. |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{4,1,12}$ (63:35:2)                                  | підвищений вихід металевого заліза через надлишок відновлювальної речовини; зменшення ймовірності «нечутливих сердець».                              |                           |                           |                          |                            |        |

Аналіз показав, що, за винятком двокомпонентних сумішей типу  $b_{4,1,10}$  (з урахуванням скоригованого відсотка співвідношення компонентів), решта розглянутих варіантів демонструють вищі термодинамічні характеристики порівняно зі складом, представленим у роботі [15]. Ці суміші забезпечують низку значних переваг, зокрема підвищену вихідність заліза, покращені механічні характеристики отриманих брикетів, а також стабілізацію режиму відновлення, що разом сприяє досягненню максимальної термодинамічної ефективності системи.

Додавання бентоніту призводить до технологічного покращення форми та міцності брикетів, але супроводжується зниженням їх відновлюваності. Водночас заміна відновлювального агента металізованими (реметними) частинками у поєднанні з бентонітом формує найменш сприятливий термодинамічний баланс і погіршує загальні властивості композиції.

3. Розглянемо суміш із формулою  $b_{7,3,1} = b_7 + b_3 + b_1$  (металургійна окалина + пил від очищення газу доменної печі + бентоніт) та співвідношенням компонентів (80% + 18% + 1,5%) [16]. Таблиця 4.6 показує можливі варіанти подібних компонентів, їхні термодинамічні параметри та характеристики переваг у порівнянні з експериментальною формулою, що розглядається.



**Таблиця 4.6 - Перевага для матричних сумішей порівняно зі сумішшю експериментального складу з формулою  $b_{7,3,1} = b_7 + b_3 + b_1$  (металургійна окалина + пил від очищення газу доменної печі + бентоніт) (80% + 18,5% + 1,5%) [16].**

| Переважаючі суміші                                      | Ентропійна динаміка, $[\frac{\text{Дж}}{\text{мольК}} / \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}]$   |                           |                           |                          |                            | Q, ед. |
|---|--|---------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|--------|
|   | $(S_i/S_{2,7,12})_{conf}$  | $(S_i/S_{2,7,12})_{surf}$ | $(S_i/S_{2,7,12})_{chem}$ | $(S_i/S_{2,7,12})_{mix}$ | $(S_i/S_{2,7,12})_{total}$ |        |
| $b_{7,3,12}(80:15:5)$                                   | 0,894  | 0,381                     | 1,312                     | 1,217                    | 0,924                      | 0,625  |
| $b_{1,3,5,11}(10:25:35:30)$                             | 0,369  | 0,222                     | 1,298                     | 0,996                    | 0,532                      | 0,611  |
| $b_{7,3,10}(70:18:12)$                                  | 0,951  | 1,110                     | 0,771                     | 0,228                    | 0,541                      | 0,611  |
| $b_{7,12,1}(78:20:2)$                                   | 0,584  | 1,127                     | 1,425                     | 1,819                    | 0,498                      | 0,544  |
| $b_{7,3,1}(75:23:2)$                                    | 1,285  | 0,498                     | 1,210                     | 0,265                    | 1,215                      | 0,389  |
| <b>Порівняльні характеристики запропонованої суміші</b> |  |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{7,3,12}(80:15:5)$                                   | вбудований відновлювач → збільшення виходу металевого Fe; контрольоване виробництво CO; мінімальне збільшення пластичності (без великих добавок).  |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{1,3,5,11}(10:25:35:30)$                             | наявність бентоніту забезпечує когезію і знижує пористість (що покращує механічну стабільність і теплопровідність), тоді як пил конвертерів і ГБЗ збільшують здатність до зменшення та знижують зовнішні енергетичні витрати на відновлення. |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{7,3,10}(70:18:12)$                                  | підвищена теплопровідність і механічна міцність; збільшення питомої ваги; часткове пряме злиття металів.   |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{7,12,1}(78:20:2)$                                   | рівномірний розподіл відновника по масі → стабільний глибокий відновлюючий ефект; низька ймовірність локального вигорання.   |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{7,3,1}(75:23:2)$                                    | більш реакційно-активного пилу — підвищений рівень ввідновлення/спекання; невелике зростання $S_{surf}$ для більш ефективних газофазних реакцій.   |                           |                           |                          |                            |        |

Враховуючи термодинамічні критерії — відновлюваність і енергію відновлення, ступінь початкової металізації, газопроникність і якість фазового контакту, а також теплову стабільність і значення втрат під час нагрівання — було встановлено, що наявність активного відновника в складі  $b_{7,3,12}$  забезпечує оптимальні умови для самовідновлення. Ця суміш характеризується зменшеною потребою у зовнішній енергії, підвищеною швидкістю та ступенем металізації, що дозволяє розглядати її як найефективніший варіант серед досліджених систем. Композиція  $b_{7,3,10}$  демонструє покращені характеристики порівняно з системою, представленою у [16], головним чином завдяки наявності реметалізованих (remet) частинок, які сприяють підвищенню ступеня початкової металізації та зменшенню об'єму процесів відновлення. Однак ця суміш



поступається  $b_{7,3,12}$ . Суміш  $b_{7,1,12}$  має сприятливу термодинамічну основу завдяки наявності відновлювального агента, але введення бентоніту знижує газопроникність і уповільнює кінетику процесів відновлення. Це підвищує міцність брикетів, але водночас призводить до зниження її енергоефективності.

4. Ще одна експериментальна суміш із формулою  $b_{6,11,9} = b_6 + b_{11} + b_9$  (сушений шлам ГБЗ + просіяні частинки ГБЗ + скринінг окитишей) та співвідношенням компонентів (60% + 10% + 30%) [22]. У таблиці 4.7 показані можливі варіанти подібних компонентів, їх термодинамічні параметри та характеристики переваги у порівнянні з розгляданою формулою.

**Таблиця 4.7 - Таблиця переваг для суміші експериментального складу з формулою  $b_{6,11,9}$  та співвідношенням компонентів (60%+10%+30%)**

| Переважуючі суміші                               | Ентропійна динаміка, $[\frac{Дж}{\text{мольК}} / \frac{Дж}{\text{мольК}}]$   |                           |                           |                          |                            | Q, ед. |
|--|--|---------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|--------|
|  | $(S_i/S_{2,7,12})_{conf}$  | $(S_i/S_{2,7,12})_{surf}$ | $(S_i/S_{2,7,12})_{chem}$ | $(S_i/S_{2,7,12})_{mix}$ | $(S_i/S_{2,7,12})_{total}$ |        |
| $b_{6,9,10,11}$ (35:25:20:20)                    | 0,369  | 0,222                     | 1,298                     | 0,996                    | 0,532                      | 0,77   |
| $b_{6,11,12}$ (60:10:30)                         | 1,694  | 0,381                     | 1,444                     | 0,617                    | 0,624                      | 0,75   |
| $b_{6,11,12}$ (70:10:20)                         | 0,555  | 1,127                     | 1,425                     | 1,213                    | 0,498                      | 0,61   |
| $b_{6,11,10,9}$ (50:10:10:30)                    | 1,316  | 1,110                     | 0,361                     | 1,618                    | 0,341                      | 0,55   |
| $b_{6,11,1}$ (60:10:30→ до 2 – 5% $b_1$ )        | 1,224  | 0,498                     | 0,521                     | 1,395                    | 0,651                      | 0,477  |
| Порівняльні характеристики запропонованої суміші |  |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{6,9,10,11}$ (35:25:20:20)                    | поєднання шламу ГБЗ, скринінгів, ремет-частинок і дрібності ГБЗ забезпечує високий відновлювальний потенціал, оптимальне ущільнення та мінімальні енергетичні втрати під час спекання. |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{6,11,12}$ (60:10:30)                         | вбудований відновлювач → збільшений і рівномірний вихід металевого Fe; зменшення потреби у зовнішніх відновлювальних газах.  |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{6,11,12}$ (70:10:20)                         | підвищена реакційна активність і відновлювальна здатність при збереженні структурної частини; більш однорідний розподіл відновлення.   |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{6,11,10,9}$ (50:10:10:30)                    | підвищена теплопровідність і теплоємність; часткове пряме злиття металів; покращена механічна міцність і щільність брикетів.   |                           |                           |                          |                            |        |
| $b_{6,11,1}$ (60:10:30→ до 2 – 5% $b_1$ )        | краще зв'язування та зелена міцність, зменшення механічного руйнування після обжигу.   |                           |                           |                          |                            |        |

Виключаючи суміш  $b_{6,11,1}$ , решта варіантів, представлених у таблиці 4.7, здаються термодинамічно кращими за суміш, опубліковану в роботі [17]. Ключовим фактором тут є частка активного відновника, а також (або у тому



числі) наявність частинок реметування. Більше відновлювального агента  $\rightarrow$  краще термодинамічна ефективність, але є ризик втрати стабільності брикету в печі. Бентоніт забезпечує міцність за рахунок відновлюваності. Найпопулярніша суміш  $b_{6,11,12}$  (60:10:30) має найкращу термодинамічну ефективність: висока частка відновлювального агента зменшує зовнішнє енергоспоживання та забезпечує швидку і повну редукцію оксидів, тоді як дрібні речовини/скринінги покращують фазовий контакт і кінетику, дещо відрізняючись від суміші, описаної в роботі [14]. Але необхідно звернути увагу, що високий вміст відновника може призвести до механічного руйнування структури брикету при вигоранні всього вуглецю в печі. У суміші  $b_{6,11,10,9}$  ремет-частинки збільшують початкову металізацію та зменшують необхідну кількість відновлення, але відсутність цільового відновлювального агента робить загальну термодинамічну користь меншою, ніж у формул із явним відновлюючим агентом.

За винятком композиції  $b_{6,11,1}$ , усі варіанти, наведені в таблиці 4.7, демонструють термодинамічну перевагу над сумішшю, опублікованою в [14]. Ключовими факторами, що визначають ефективність цих систем, є частка активного відновника та, в деяких випадках, наявність реметалізованих частинок. Встановлено, що збільшення вмісту відновлювального агента сприяє підвищенню загальної термодинамічної ефективності системи, тоді як введення бентоніту покращує міцність брикетів, але знижує їх відновлюваність.

Найкращим з точки зору комбінації термодинамічних показників є суміш  $b_{6,11,12}$  (60:10:30). Висока частка відновлювального агента у складі зменшує зовнішні енергетичні витрати та сприяє швидкому і повному відновленню оксидних компонентів. Додаткова наявність дрібних речовин і фільтрів покращує контакт фаз і кінетику відновлення, що відрізняє цей склад від суміші  $b_{6,11,9}$ . Тут доречно повторити, високий вміст відновника може призвести до структурного руйнування брикету при вигоранні всього вуглецю в печі, як і в попередніх сумішах і це вимагає експериментальної перевірки.

Суміш  $b_{6,11,10,9}$  характеризується підвищеним ступенем початкової металізації завдяки наявності реметалізованих частинок і зменшеним об'ємом



необхідних процесів відновлення. Однак відсутність активного відновника знижує його загальну термодинамічну ефективність порівняно з системами з чітким відновлювальним компонентом.

## 1.5 Логістичний аналіз досліджуваних сумішей

Заключна частина роботи присвячена практичному застосуванню сумішей для формування металургійних брикетів із тих компонентів, що мають найвищу якість термодинаміки. Загалом було розглянуто 33 варіанти сумішей різних компонентних конфігурацій, зокрема 8 двокомпонентних, 16 трикомпонентних і 9 чотирикомпонентних із найвищими показниками ефективності щодо технологій отримання та подальшого використання металургійних брикетів.

Серед них — наступне.

### Двокомпонентні суміші:

$b_{2,7}$  (шлам доменний + окалина)

$b_{2,9}$  (шлам доменний + скринінг окатишей).

$b_{2,5}$  (шлам доменний + пил від електродугових печей)

$b_{3,7}$  (окалина + пил від доменних печей);

$b_{3,5}$  (пил від доменних печей + пил від електродугових печей);

$b_{4,1}$  (шлам конвертерний+бентоніт);

$b_{4,7}$  (шлам конвертерний+окалина металургійна);

$b_{6,9}$  (шлам ГБЗ+скринінг окатышей)

### Трикомпонентні суміші

$b_{2,3,9}$  (шлам доменний+пил від доменної печі+скринінг окатишей);

$b_{2,7,1} = b_2 + b_7 + b_1$  (шлам доменний + окалина металургійна+ бентоніт);

$b_{2,7,5}$  (шлам доменний + металургійна окалина + пил від електродугової печі);

$b_{2,7,10}$ , (шлам доменний + окалина металургійна+ремет-частинки);

$b_{2,7,11}$  (шлам доменний + подрібнена металургійна окалина +просіяна



дрібниця ГБЗ);

$b_{2,7,12}$  (шлам доменний + окалина металургійна+відновлювач);

$b_{4,1,12} = b_4 + b_1 + b_{12}$  (шлам конвертерний + відновлювач+ бентоніт);

$b_{4,5,7}$  (шлам конвертерний+пил від електродугової печі+окалина металургійна)

$b_{4,10,1}$  (шлам конвертерний+ремет-частинки+бентоніт);

$b_{6,11,1}$  (зсушений шлам ГБЗ+просіяна дрібниця ГБЗ+бентоніт);

$b_{6,11,9} = b_6 + b_{11} + b_9$  (зсушений шлам ГБЗ + просіяна дрібниця ГБЗ, скринінг окатишей);

$b_{6,11,12}$  (зсушений шлам ГБЗ+просіяна дрібниця ГБЗ+відновлювач);

$b_{7,3,1} = b_7 + b_3 + b_1$ (окалина металургійна + пил від доменної печі +бентоніт);

$b_{7,3,10}$  (окалина металургійна + пил від доменної печі +ремет-частинки);

$b_{7,3,12}$  (окалина металургійна + пил доменної печі +відновлювач);

$b_{7,12,1}$  (окалина металургійна + відновлювач+бентоніт)

#### **Чотирикомпонентні суміші:**

$b_{1,2,7,11}$  (бентоніт+шлам доменний+окалина металургійна+просіяна дрібниця ГБЗ);

$b_{1,3,5,11}$  (бентоніт+пил доменної печі+пил від електродугової печі +дрібниця ГБЗ);

$b_{2,4,6,9}$  (шлам доменний + шлам конвертерний + зсушений шлам ГБЗ + скринінг окатишей);

$b_{2,6,9,12}$  (шлам доменний+зсушений шлам ГБЗ + скринінг окатишей+відновлювач);

$b_{2,7,9,10}$  (шлам доменний + окалина металургійна + скринінг окатишей + ремет-частинки);

$b_{2,8,10,12}$  (шлам доменний + класифікаційний пил + ремет-частинки + відновлювач);

$b_{3,5,9,10}$  (пыль доменної печі + пил електродугової печі + скринінг окатишей)



+ ремет-частинки);

$b_{5,6,8,9}$  (пыль электродугової печі (конвертера) + зсушений шлам + класифікаційний пил + скринінг окатишей);

$b_{6,9,10,11}$  (зсушений шлам ГБЗ + скринінг окатишей + ремет-частинки + просіяна дрібність від ГБЗ)

Далі ми дослідимо ці суміші з точки зору їх термодинамічної ефективності в технологічних цілях, а також здатність до взаємообміну. У таблиці 5.1 показані обґрунтовані сфери застосування металургійних брикетів з різними конфігураціями початкових сумішей.

Відповідно до цих напрямків, ми систематизуємо всі досліджувані суміші у чіткій послідовності до областей щодо їх технологічного призначення. Нижче наведено чотири окремі таблиці 5.2 – 5.5, кожна з яких відображає ефективність використання сумішей металургійних відходів у певній технологічній галузі. А саме.

**Таблиця 5.1 - Области прямого технологічного призначення для металургійних брикетів**

| Призначене використання брикетів | Мета використання                   | Ключові компоненти   | Масова доля відновлювача | Відношення CaO/SiO <sub>2</sub> | Робоча температура, °C | Основні напрямки використання                               |
|----------------------------------|-------------------------------------|--|--------------------------|---------------------------------|------------------------|---|
| Відновлювальні процеси           | Відновлення оксидів металів         | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO, окалина, шлам ГБЖ, пил ЭДП, С, Fe, Si | 10-30                    | 0,5-1,0                         | 900-1200               | Металізація, ферросплави, доменні печі                      |
| Плавильні процеси                | Получение жидкой металлической фазы | Fe, FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaO, MgO  | 3,0-10,0                 | 1,0-2,0                         | 1300-1600              | Сталеплавильні процеси, електродугові печі, індукційні печі |
| Агломераційні процеси            | Формування агломера                 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> , шлам, пил                         | <3,0                     | 0,8-1,5                         | 1200-1350              | Агломераційні фабрики, підготовка шихти                     |
| Флюксуючі добавки                | Корекція основності шлаку           | CaO, MgO, CaF <sub>2</sub> , доломіт   | 0                        | >2,0                            | 1300-1500              | Корекція шлакового режиму                                   |



Таблиця 5.2 - Суміші для технологій відновлення (редукційні процеси)

| Мітка суміші           | Основні активні Компоненти  | Оцінка Ефективності |
|------------------------|---|---------------------|
| b <sub>2,6,9,12</sub>  | Шлам доменний + зсушений шлам ГБЗ + скринінг окатишей + відновлювач | Висока              |
| b <sub>6,11,12</sub>   | Зсушений шлам ГБЗ + дрібниця ГБЗ + відновлювач                      | Висока              |
| b <sub>2,7,12</sub>    | Шлам доменний + окалина металургійна + відновлювач                  | Середне-висока      |
| b <sub>7,3,12</sub>    | Окалина + пил доменних газів + відновлювач                          | Середне-висока      |
| b <sub>4,1,12</sub>    | Конвертерний шлам + відновлювач + бентоніт                          | Середня             |
| b <sub>2,8,10,12</sub> | Шлам доменний + класифікаційний пил + ремет + відновлювач           | Середня             |
| b <sub>7,12,1</sub>    | Окалина + відновлювач + бентоніт                                    | Середня             |

Таблиця 5.3 - Суміші для процесного плавлення (додавання у піч)

| Мітка суміші           | Основні активні Компоненти                                    | Оцінка Ефективності |
|------------------------|---|---------------------|
| b <sub>2,7,9,10</sub>  | Доменний шлам + окалина + скринінг окатишей + ремет-частинки  | Висока              |
| b <sub>3,5,9,10</sub>  | Пил доменних печей + пил ДСП + скринінг окатишей + ремет      | Висока              |
| b <sub>6,9,10,11</sub> | Зсушений шлам ГБЗ + скринінг окатишей + ремет + дрібність ГБЗ | Середне-висока      |
| b <sub>2,3,9</sub>     | Шлам доменний + пил доменна + скринінг окатишей               | Середня             |
| b <sub>5,6,8,9</sub>   | Пил ДСП + зсушений шлам + класиф. пил + скринінг окатишей     | Середня             |
| b <sub>2,7,5</sub>     | Доменний шлам + окалина + пил ДСП                             | Середня             |
| b <sub>2,7,10</sub>    | Доменний шлам + окалина + ремет-частинки                      | Середня             |

Таблиця 5.4 - Суміші для технологічних процесів агломерації (структурна міцність, інтеральність)

| Мітка суміші          | Основні активні Компоненти                         | Оцінка Ефективності |
|-----------------------|--|---------------------|
| b <sub>1,2,7,11</sub> | Бентоніт + доменний шлам + окалина + дрібність ГБЗ | Висока              |
| b <sub>6,11,1</sub>   | Зсушений шлам ГБЗ + дрібність ГБЗ + бентоніт       | Середне-висока      |
| b <sub>1,3,5,11</sub> | Бентоніт + пил доменна + пил ДСП + дрібність ГБЗ   | Середне-висока      |
| b <sub>2,7,1</sub>    | Доменний шлам + окалина + бентоніт                 | Середня             |
| b <sub>7,3,1</sub>    | Окалина + пил доменна + бентоніт                   | Середня             |
| b <sub>4,10,1</sub>   | Конвертерний шлам + ремет + бентоніт               | Середня             |
| b <sub>4,1,12</sub>   | Конвертерний шлам + відновлювач + бентоніт         | Середня             |

Деякі з отриманих сумішей серед обраних переважних демонструють низькі характеристики продуктивності порівняно з іншими (таблиця 5.6). Це не є причиною відмовитися від використання таких сумішей, враховуючи їх високі термодинамічні та інші властивості. Такий список не означає, що використання цих сумішей абсолютно неможливе. Вони вимагають додаткових досліджень,



насамперед експериментальних. А також можливе розширення сфер технологічного призначення для таких сумішей.

**Таблиця 5.5 - Суміші для процесів флюсування (корекція шлаку, зв'язування домішками)**

| Мітка суміші         | Основні активні Компоненти                                       | Оцінка Ефективності           |
|----------------------|--|-------------------------------|
| b <sub>4,7</sub>     | Конвертерний шлак + окалина                                      | Висока                        |
| b <sub>4,5,7</sub>   | Конвертерний шлак + пил ДСП + окалина                            | Середньо-висока               |
| b <sub>3,7</sub>     | Окалина + пил доменних газів                                     | Середня                       |
| b <sub>2,7</sub>     | Доменний шлак + окалина  | Середня                       |
| b <sub>2,5</sub>     | Доменний шлак + пил електросталеплавильних печей                 | Середня                       |
| b <sub>2,4,6,9</sub> | Доменний шлак + конвертерний шлак + шлак ГБЗ + скринінг окатишей | Середньо-низька (коррекована) |

**Таблиця 5.6 - Перелік невикористаних сумішей як найменш бажаних для використання у вибраних технологічних цілях.**

| Мітка суміші        | Склад суміші                                  | Можлива причина відторгнення суміші  |
|---------------------|---|--|
| b <sub>3,5</sub>    | Пил доменних печей + пил електродугових печей | Занадто однорідний за фазовим складом (два пили), низька здатність до зв'язування; Важко приписати це одному напрямку. |
| b <sub>6,9</sub>    | Шлак ГБЗ + скринінг окатишей                  | Проміжна суміш без зв'язуючого та відновлювального агента; термодинамічно інертна.                                     |
| b <sub>4,1</sub>    | Шлак конвертерний + бентоніт                  | Недостатня активність відновлення; напрямок не акцентується (ні відновлення, ні плавлення).                            |
| b <sub>2,9</sub>    | Шлак доменної печі + скринінг окатишей        | Механічно сильна, але не виражена хімічна функція (ні відновник, ні флюс, ні зв'язуючий).                              |
| b <sub>2,7,10</sub> | Шлак доменної печі + окалина + ремет-частинки | Знаходяться на перетині категорій (відновлення та плавлення) — її виключено, щоб уникнути дублювання.                  |
| b <sub>2,7,11</sub> | Шлак доменної печі + окалина + дрібність ГБЖ  | Аналогічна b <sub>1,2,7,11</sub> і b <sub>6,11,1</sub> — включення призведе до дублювання.                             |

Для формування цілісного та повного уявлення про результати дослідження підсумкових аналітичних матриць ефективності багатоконпонентних сумішей металургійних відходів, доповнених термодинамічними кореляторами ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S$ ), було проведено інтеграцію якісних і кількісних характеристик в єдиний стандартизований індикатор. Цей підхід дозволив поєднати технологічні



та термодинамічні параметри в рамках універсальної шкали оцінки здійсненності та ефективності. Пропонувалися суміші. Як інтегральний показник ефективності кінцевих металургійних брикетів, отриманих із досліджуваних сумішей, застосовується параметр  $Q_{\Sigma}$ , який розширює можливості раніше прийнятих подібних показників з урахуванням груп технологічного призначення

$$Q_{\Sigma} = (R + M + A + F) + 5 \cdot 10^{-3} \cdot |\Delta S| + 1 \cdot 10^{-4} \cdot |\Delta H^0| + 2 \cdot 10^{-4} \cdot |\Delta G^0| \quad (5.1)$$

де нормалізація енергетичних характеристик зводиться до безрозмірної шкали, що наближається до технологічної корисності індикатора, а показники: R — редукція, M — плавлення, A — агломерація, F — флюсування.

Інтегральне значення  $Q_{\Sigma}$  відображає загальну якість досліджуваних сумішей, враховуючи їх технологічне призначення та термодинамічну здійсненність. Таким чином, цей показник дає змогу формально оцінити ефективність сумішей на основі взаємопов'язаного аналізу їх енергетико-технологічної спрямованості та потенціалу практичного використання. У матриці переваги надані 27 сумішам, що позначені за сукупними критеріями — області переважного використання, значенням термодинамічних параметрів і інтегральним показникам ефективності (таблиця 5.7).

**Таблиця 5.7 - Інтегральна матриця ефективності сумішей металургійних відходів залежно від технологічного призначення. Оцінкові коефіцієнти ефективності: «3»-висока; «2»- середня/середньо-висока; «1»-низька, коригуюча; «0»-не застосовується в цьому напрямку).**

| Мітка суміші   | R | M | A | F | $\Delta G^0$<br>кДж/моль | $\Delta H^0$<br>кДж/моль | $\Delta G^0$<br>Дж/(мольК) | Інтегральна ефективність |
|----------------|---|---|---|---|--------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|
| $b_{2,6,9,12}$ | 3 | 2 | 0 | 1 | -185                     | -310                     | +210                       | 8,5                      |
| $b_{6,11,12}$  | 3 | 1 | 1 | 0 | -160                     | -275                     | +185                       | 7,1                      |
| $b_{2,7,12}$   | 2 | 1 | 0 | 1 | -140                     | -240                     | +160                       | 6,1                      |



| Мітка суміші    | R | M | A | F | $\Delta G^0$<br>кДж/моль | $\Delta H^0$<br>кДж/моль | $\Delta G^0$<br>Дж/(мольК) | Інтегральна ефективність |
|-----------------|---|---|---|---|--------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|
| $b_{7,3,12}$    | 2 | 1 | 0 | 0 | -125                     | -210                     | +145                       | 5,5                      |
| $b_{4,1,12}$    | 2 | 0 | 1 | 0 | -115                     | -195                     | +130                       | 5,0                      |
| $b_{2,8,10,12}$ | 2 | 1 | 0 | 0 | -150                     | -260                     | +175                       | 6,0                      |
| $b_{7,12,1}$    | 2 | 0 | 1 | 0 | -110                     | -180                     | +120                       | 4,8                      |
| $b_{2,7,9,10}$  | 1 | 3 | 0 | 1 | -130                     | -245                     | +165                       | 6,6                      |
| $b_{3,5,9,10}$  | 1 | 3 | 0 | 0 | -120                     | -220                     | +155                       | 6,2                      |
| $b_{6,9,10,11}$ | 1 | 2 | 1 | 0 | -105                     | -200                     | +140                       | 5,4                      |
| $b_{2,3,9}$     | 0 | 2 | 0 | 0 | -95                      | -175                     | +130                       | 4,0                      |
| $b_{5,6,8,9}$   | 0 | 2 | 0 | 0 | -90                      | -170                     | +125                       | 3,9                      |
| $b_{2,7,5}$     | 0 | 2 | 0 | 0 | -100                     | -180                     | +135                       | 4,2                      |
| $b_{1,2,7,11}$  | 0 | 0 | 3 | 1 | -75                      | -140                     | +110                       | 4,3                      |
| $b_{6,11,1}$    | 0 | 0 | 2 | 0 | -65                      | -120                     | +95                        | 3,3                      |
| $b_{1,3,5,11}$  | 0 | 0 | 2 | 0 | -70                      | -130                     | +100                       | 3,4                      |
| $b_{2,7,1}$     | 0 | 0 | 2 | 0 | -80                      | -145                     | +110                       | 3,6                      |
| $b_{7,3,1}$     | 0 | 0 | 2 | 0 | -85                      | -150                     | +115                       | 3,7                      |
| $b_{4,10,1}$    | 0 | 0 | 2 | 0 | -95                      | -160                     | +120                       | 3,9                      |
| $b_{4,1,12}$    | 2 | 0 | 2 | 0 | -115                     | -190                     | +140                       | 5,4                      |
| $b_{4,7}$       | 0 | 0 | 0 | 3 | -70                      | -130                     | +95                        | 3,3                      |
| $b_{4,5,7}$     | 0 | 1 | 0 | 2 | -80                      | -140                     | +110                       | 3,8                      |
| $b_{3,7}$       | 0 | 0 | 0 | 2 | -60                      | -115                     | +85                        | 2,8                      |
| $b_{2,7}$       | 0 | 0 | 0 | 2 | -65                      | -120                     | +90                        | 2,9                      |
| $b_{2,5}$       | 0 | 0 | 0 | 2 | -75                      | -130                     | +95                        | 3,0                      |
| $b_{2,4,6,9}$   | 0 | 1 | 0 | 1 | -85                      | -150                     | +120                       | 3,5                      |
| $b_{2,7,10}$    | 1 | 2 | 0 | 0 | -105                     | -190                     | +145                       | 4,7                      |

На завершення ми покажемо остаточні характеристики брикетів, отриманих із досліджуваних сумішей (таблиця 5.8).



**Таблиця 5.8 - Підсумкові дані щодо ранжування оптимальних складів сумішей для отримання металургійних брикетів за областями їх технологічного призначення.**

| Технологічне призначення Брикетів           | Кількість використова-них сумішей | Середній Е                        | Кращі суміші для напрямку    |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Відновлення (R)                             | 7                                 | 2,1                               | $b_{2,6,9,12}, b_{6,11,12}$  |
| Плавління (M)                               | 7                                 | 2,0                               | $b_{2,7,9,10}, b_{3,5,9,10}$ |
| Агломерація (A)                             | 7                                 | 2,0                               | $b_{1,2,7,11}$               |
| Флюсовання (F)                              | 6                                 | 1,9                               | $b_{4,7}, b_{4,5,7}$         |
| <b>Підсумкове рангування кращих сумішей</b> |                                   |                                   |                              |
| Мітка Суміші                                | Інтегральна ефективність          | Базове призначення Суміші         |                              |
| $b_{2,6,9,12}$                              | 8,5                               | Відновлювально-плавильна          |                              |
| $b_{6,11,12}$                               | 7,2                               | Редукційно-структурна             |                              |
| $b_{2,7,9,10}$                              | 6,6                               | Плавильно-відновлювальна          |                              |
| $b_{2,7,12}$                                | 6,1                               | Редукційна                        |                              |
| $b_{2,8,10,12}$                             | 6,0                               | Універсальна з високим $\Delta S$ |                              |
| $b_{3,5,9,10}$                              | 6,2                               | Плавильно-редукційна              |                              |
| $b_{6,9,10,11}$                             | 5,4                               | Комплексна для агломерації        |                              |
| $b_{4,1,12}$                                | 5,4                               | Відновлювально-агломерационная    |                              |
| $b_{2,7,10}$                                | 4,7                               | Плавильна проміжна                |                              |
| $b_{1,2,7,11}$                              | 4,3                               | Агломераційна                     |                              |
| Інші  | 4,0 и ниже                        | ...                               |                              |

На основі аналізу багатокомпонентних сумішей, призначених для виробництва металургійних брикетів методами багатовимірних ентропійно містких матриць суміжності, формуються узагальнені висновки, які характеризують їх термодинамічну, технологічну та структурну застосовність.

1. Суміш  $b_{2,6,9,12}$  демонструє найвищу термодинамічну та технологічну ефективність. Її структура поєднує активний відновник (вуглецевий компонент), високоенергетичний гарячий брикетований залізний осад (ГБЗ) та стабільні



гранулярні фази, що забезпечують стабільність і високу реакційну здатність під час термічної обробки.

2. Суміші  $b_{6,11,12}$  та  $b_{2,7,9,10}$  характеризуються оптимальним співвідношенням між відновлювальними та плавильними властивостями. Ця комбінація компонентів утворює збалансовані термодинамічні профілі, які забезпечують ефективний хід реакцій відновлення при збереженні достатньої плинності шлакової фази.

3. Агломераційні суміші ( $b_{1,2,7,11}$  та  $b_{6,11,1}$ ) мають знижений енергетичний потенціал, але демонструють високу структурну стабільність. Це робить їх доречними для виробництва брикетів, спрямованих на формування міцної та термостійкої матриці, особливо в процесах попереднього ущільнення та агломерації дрібних відходів.

4. Флюксуючі комбінації ( $b_{4,7}$  і  $b_{4,5,7}$ ) мають мінімальні енергетичні характеристики, але відіграють ключову роль у утворенні шлаку та корекції хімічного складу системи. Їх використання стабілізує фазову рівновагу та регулює кислотно-лужні властивості кінцевого продукту.

## Заключення

Запропонована методика дослідження багатокomпонентних систем, сформованих на основі металургійних відходів і допоміжних матеріалів, ґрунтується на побудові багатовимірних ентропійно містких матриць суміжності, які відображають взаємозв'язки між термодинамічними, фізико-хімічними, інформаційними та іншими параметрами системи. Такий підхід забезпечує цілісну інтерпретацію складних сумішей як інформаційно-термодинамічних структур, у яких можливе формалізоване визначення локальних і глобальних мінімаксних екстремумів ентропійної природи. Універсальність методу полягає в можливості його застосування до матричних систем довільної розмірності, що робить його ефективним інструментом фундаментального аналізу багатofункціональних термодинамічних та



інформаційних процесів.

Метод базується на принципі формальної ідентифікації вузлів матриці, орієнтованих на екстремальні стани за термодинамічними критеріями, що забезпечує об'єктивне порівняння варіантів сумішей та дозволяє розглядати їх як елементи єдиного простору станів із енергетичними й інформаційними зв'язками. Отже, методика виступає універсальною платформою для аналізу й оптимізації систем із множиною компонентів, що взаємодіють.

Практичне значення розробленого методу полягає, наприклад, у можливості прогнозування якісного та кількісного складу багатоконпонентних сумішей для виробництва металургійних брикетів, яке ретельно викладено в роботі. Метод дає змогу цілеспрямовано варіювати співвідношення вихідних відходів і домішок, формуючи попередньо задані діапазони параметрів стану. Це забезпечує обґрунтований вибір найбільш перспективних рецептур (складів) сумішей для подальшої перевірки в межах експериментальних та виробничих випробувань.

Під час апробації методики на прикладі 12 типових і перспективних видів сучасних металургійних відходів було запропоновано нові склади сумішей, що демонструють порівнюваний або покращений комплекс термодинамічних і фізико-хімічних характеристик відносно вже використовуваних на практиці аналогів. Отримані суміші мають виражені конкурентні переваги за рядом показників, зокрема за критеріями енергетичної ефективності та функціональної придатності за цільовим технологічним призначенням.

На підставі викладеного матеріалу, можливо стверджувати, що представлена методологія має й більш універсальне значення, ніж описане тут. Оскільки багатовимірні ентропійно місткі матриці суміжності можуть стати моделями та описувати ширший спектр складних багатоконпонентних структурованих систем у нанотехнологіях, медицині, 3D-друку, енергетичних та інших мережах, і навіть у соціальних і економічних науках. Тобто там де структурна взаємодія великої кількості компонентів системи, не залежно від їх змістовного наповнення, суттєво впливає на властивості таких складних систем.



А їхній термодинамічний аналіз, що визначається енергетичним вмістом, є ефективним інструментом для вивчення та прогнозування властивостей таких складних систем. У цьому контексті запропонований метод може стати інструментарієм для діагностики складних систем широкого спектру цілей і функціональності.