

ПРО ОДИН МЕХАНІЗМ ПРОЯВИ КОРИСНОСТІ МЕТАЛУРГІЙНИХ ВІДХОДІВ

Волошин В.С.

Приазовський державний технічний університет
вул. Гоголя, 29, 49044, м. Дніпро
vsvlshn52@gmail.com

В роботі систематизовані більшість функціонального призначення існуючих способів використання певних геополімерів, як високоліквідного вторинного ресурсу. Запропоновано використання параметрів термодинамічного стану таких матеріалів, як показника їх впорядкованості та організованості структури та властивостей. Створено методику розрахунку інтегральної ентропії геополімерних матеріалів, як похідної їх хімічних, фракційних, фізичних та ін. властивостей, в кількості восьми позицій, що обіймають більшу частину спектру можливого використання цих матеріалів. Для продукції з металургійних відходів пропонується, в якості інтегрального показника ефективності та ліквідності геополімерних сумішей, використовувати агрегатний показник якості, що складається з індексів змішування, однорідності та механічної міцності, як таких, що забезпечують товарні здібності геополімерних матеріалів. Запропоновано алгоритм розрахунку основних термодинамічних показників, що, визначає порядок обчислення інтегральної ентропії в адитивній послідовній моделі. Показано, що інтегральна термодинамічна ентропія, яка включає вісім функціонально пов'язаних складових, дозволяє об'єктивно оцінити можливість геополімерних матеріалів виконувати досить велику кількість функцій при різноманітних власних структурних, хімічних і фізичних співвідношеннях. Встановлені три окремі області параметричного ряду для функції $Q = f(S_{\text{calc}})$, які актуальні для оцінки товарної ефективності геополімерів: матеріали з низькою особистою інтегральною ентропією $S_{\text{calc}} < 160 \text{ Дж / (моль·К)}$; з високою інтегральною ентропією $S_{\text{calc}} > 190 \text{ Дж / (моль·К)}$ і матеріали для середньої зони $S_{\text{calc}} \approx 162 \div 186 \text{ Дж / (моль·К)}$, в яких виявляється широка палітра якостей для використання геополімерів у багатьох сферах діяльності людини. Порівняння відомих експериментальних даних про механічні властивості стабілізованої м'якої глини з підвищеним вмістом вологи, з використанням OPG-затверджувача, замість звичайного портландцементу, за термодинамічними параметрами системи, через його ентропію, дає цілком порівнянні результати в межах допустимих діапазонів вологості затверділої речовини (глини) і кількості в'язучого компоненту. Такі дані підтверджують результати використання методики аналізу системних властивостей геополімерів різного гатунку та компонентності. *Ключові слова:* металургійні відходи, геополімери, термодинамічні показники, ентропія, впорядкованість, організованість, ліквідність.

On one mechanism of manifestation of the usefulness of metallurgical wastes. Voloshyn V.

The paper systematizes most of the functional purpose of the existing ways of using certain geopolymers as a highly liquid secondary resource. The use of parameters of the thermodynamic state of such materials as an indicator of their orderliness and organization of structure and properties is proposed. A method for calculating the integral entropy of geopolymeric materials, as a derivative of their chemical, fractional, physical, etc. properties, in the amount of eight positions, which cover most of the spectrum of possible uses of these materials. For products from metallurgical waste, it is proposed, as an integral indicator of the efficiency and liquidity of geopolymer mixtures, to use the aggregate quality index, consisting of indices of mixing, homogeneity and mechanical strength, as such that provide the marketability of geopolymeric materials. An algorithm for calculating the main thermodynamic indicators is proposed, which determines the procedure for calculating integral entropy in an additive series model. It is shown that integral thermodynamic entropy, which includes eight functionally related components, allows you to objectively assess the capabilities of geopolymeric materials to perform a fairly large number of functions at a variety of intrinsic structural, chemical and physical ratios. Three separate areas of the parametric series for the function. $Q = f(S_{\text{calc}})$ are established, which are relevant for assessing the commodity efficiency of geopolymers: materials with low personal integral entropy $S_{\text{calc}} < 160 \text{ J / (mol·K)}$; with high integral entropy $S_{\text{calc}} > 190 \text{ J / (mol·K)}$ and materials for the middle zone $S_{\text{calc}} \approx 162 \div 186 \text{ J / (mol·K)}$, in which a wide palette of qualities for the use of geopolymers in many areas of human activity is revealed. Comparison of known experimental data on the mechanical properties of stabilized soft clay with a high moisture content, using an OPG hardener, instead of ordinary Portland cement, according to the thermodynamic parameters of the system, due to its entropy, gives quite comparable results within the permissible moisture ranges of the hardened substance (clay) and the amount of binder. Such data confirm the results of using the methodology for analyzing the system properties of geopolymers of various grades and components. *Key words:* metallurgical waste, geopolymers, thermodynamic indicators, entropy, orderliness, organization, liquidity.

Постановка проблеми. Металургійні відходи в контексті придатності їх до практичного використання мають певні проблеми, які пов'язані з їх накопичуваною потужністю, багатокомпонентністю, хімічною токсичністю та ін., що перешкоджає

їх широкому використанню. Геополімерні матеріали, як похідна від таких відходів – це унікальний спосіб мінімізації шкідливих металургійних відходів та отримання з них високоліквідної продукції.

Актуальність дослідження. Кількість металургійних відходів є величиною, неспівставною з тією їх частиною, що переробляється на користь корисної продукції. Тому, кожний крок в напрямку підвищення екологічної та економічної релевантності таких відходів стає перспективним і має актуальність як для наукових досліджень, так і для практичного використання.

Зв'язок авторського доробку із важливими науковими та практичними завданнями. Розширенню палітри корисної продукції, як способу мінімізації металургійних відходів, з яких ця продукція виходить, присвячені державні програми та практичні напрямки щодо управління твердими відходами і в певній кількості наукових та прикладних дослідженнях в країнах із розвитком металургійної промисловості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Деякі металургійні відходи мають цікаву властивість. Завдяки вмісту в них алюмосилікатів, вони здатні створювати неорганічні полімероподібні матеріали – геополімери [1]. Це матеріали, які в результаті лужної активації, що супроводжується розчиненням оксидів кремнію і алюмінію, і подальшим процесом поліконденсації, перетворюються в просторово зшити тривимірну мережу алюмосилікатних тетраедрів $[\text{SiO}_4]$ і $[\text{AlO}_4]$, стабілізованих катіонами $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+})$ [2, 3].

При опосередкованій ціні однієї тони металургійного шлаку і геополімерів на європейському ринку в розмірі US\$10-55 і US\$400-485, відповідно, і обсягах продажів 35-38 млн т і 5,4-6,6 млн т на рік, відповідно, розрахункова ліквідність геополімерної продукції в 3-4,3 рази перевищує ліквідність підготовленого металургійного шлаку [4]. Це показує перспективність такого унікального продукту, одержуваного в ході переробки різноманітних металургійних відходів.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми. Використання геополімерних матеріалів системно пов'язане з емпіричним пошуком складу та властивостей вихідних даних із переліку металургійних відходів, що звужувало лінійку їх корисних похідних.

Новизна. Запропоновано методику системної оцінки здібностей геополімерних матеріалів до розширення їх функціональних можливостей, з урахуванням термодинамічних показників в сукупності з особливими структурними, хімічними та фізичними параметрами цих матеріалів.

Методологічне або загально-наукове значення. Методика термодинамічного аналізу, як універсальний механізм оцінки впорядкованості та рівня організованості будь-якого матеріалу, дозволяє отримати об'єктивні дані про можливість геополімерів до високої ліквідності, як способу мінімізації металургійних відходів.

Виклад основного матеріалу. Розглянемо властивості геополімерів, що дозволяють представити ці матеріали як високоліквідний товарний продукт з широкими інвестиційними можливостями. За функціональним призначенням і порівняними властивостями ми згрупуємо такі продукти наступним чином (табл. 1). Заздалегідь обмовимося, що послідовність наростаючих міток $b_p, (p=1,1,16)$ повинна відповідати зростанню ступеня впорядкованості структури геополімерів, про що буде показано нижче.

Для цього ми розглянемо геополімерні матеріали з точки зору їх термодинамічних властивостей, які мають універсальну якість бути показником впорядкованості (або безладу) і організованості для будь-якої системи.

Унікальні властивості геополімерів, як похідних продуктів з металургійних відходів, пов'язані, в першу чергу, з їх структурним станом і неоднозначним ставленням до умов термодинамічної рівноваги. Такий актуальний показник, як ентропія геополімерного матеріалу, що відображає ступінь неупорядкованості в структурі даного матеріалу, показує, що спектр унікальності його властивостей визначається в більшій частині відомого діапазону значень цього параметра для геополімерів з різним функціональним призначенням.

Для розглянутих типів геополімерів методика включає в себе послідовність вимірювань і розрахунків, формул та вказівок для нормалізації та уникнення подвійного рахунку ентропійних показників. Мета полягає в отриманні кількісної оцінки ентропії (абсолютної або відносної) шляхом розкладання її на фізично інтерпретовані властивості: компонентне змішування, структуру, конфігурацію, вібраційно-коливальну (теплову) частину, пористість і топологічну неоднорідність, внесок сорбції і поверхневих явищ і т. д. В якості механізму розрахунку ентропії геополімерів, запропоновано використовувати адитивну послідовну модель, розроблену для цілей і завдань даної роботи (рис. 1). Деталізована модель включає в себе наступні компоненти:

$$S_{total}(T) = S_{vib}(T) + S_{conf}(T) + S_{mix}(T) + S_{topo}(T) + S_{pore}(T) + S_{sites}(T) + S_{ads}(T) + S_{cat}(T) + \Delta S_{residual}^*, \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$$

де: S_{vib} – вібраційно-коливальна (теплова) ентропія; S_{conf} – конфігураційна ентропія (розподіл локальних хімічних конфігурацій: Q^n -сайти, crosslinks); S_{mix} – ентропія ідеального/реального змішування оксидів та іонів; S_{topo} – топологічна (мережева) ентропія (розподіл ступенів координації, кластерів); S_{pore} – внесок пористої структури (розподіл об'ємів пір); S_{sites} – ентропія поверхневих станів (активних центрів); S_{ads} – ентропійний внесок від адсорбції (маючи на увазі – зв'язування) робочих молекул; S_{cat} – ентропія катіонного розподілу; $\Delta S_{residual}^*$ – остаточна конфігураційна ентропія при $T \rightarrow 0 \text{ K}$.

Таблиця 1

Хімічний склад і структурний стан деяких геополімерів (за даними [1, 2, 3, 4, 5, 6])

Мітка, b_p	Тип і характеристика геополімера	Основні хімічні компоненти	Структурний стан
b_1	З властивостями, альтернативними портландцементу	SiO ₂ (45–55%), Al ₂ O ₃ (20–25%), CaO (15–20%), лугу (5–8%)	Аморфний моноліт
b_2	З властивостями поверхневого самоскління	SiO ₂ (50–60%), Al ₂ O ₃ (15–20%), Na ₂ O/K ₂ O (10–15%), TiO ₂ /ZrO ₂ (5–10%)	Аморфно-кристалічна поверхня
b_3	Високо кальцієві Геополімери	CaO (40–50%), SiO ₂ (25–30%), Al ₂ O ₃ (10–15%), MgO (5–8%)	Аморфно-кристалічний моноліт
b_4	Геополімери, що легко змішуються	SiO ₂ (40–55%), Al ₂ O ₃ (15–20%), CaO (15–25%), лугу (5–8%)	Аморфна суха фаза, гідратація → моноліт
b_5	Однокомпонентні (шлакові) геополімери «on-part»	CaO (30–40%), SiO ₂ (30–35%), Al ₂ O ₃ (10–20%), MgO (5–10%)	Структура склоподібного тіла аморфного шлаку
b_6	Геополімери з сорбційними властивостями	SiO ₂ (50–65%), Al ₂ O ₃ (20–25%), Fe ₂ O ₃ (5–8%), цеоліт. добавки	Аморфно-кристалічний, сорбційно-активний стан
b_7	Геополімери з пористою структурою	SiO ₂ (45–60%), Al ₂ O ₃ (20–25%), піноутворювачі (до 10%)	Клітино-аморфний стан
b_8	Геополімери з можливостями фільтрувального валу	SiO ₂ (50–65%), Al ₂ O ₃ (20–25%), пористість 30–50%	Аморфно-пористе
b_9	Геополімери з іммобілізуючими властивостями	SiO ₂ (40–55%), Al ₂ O ₃ (20–25%), CaO (10–20%), Fe ₂ O ₃ (5–8%)	Аморфний моноліт, низька пористість
b_{10}	Геополімери для 3D-друку	SiO ₂ (45–55%), Al ₂ O ₃ (20–25%), CaO (10–15%), Na ₂ O/K ₂ O (5–10%)	Аморфна, тиксотропна паста
b_{11}	Геополімери з вогнетривкими властивостями	SiO ₂ (40–55%), Al ₂ O ₃ (20–30%), MgO (5–10%), CaO (5–10%)	Аморфно-кристалічний стан
b_{12}	Самовідновлювальні геополімери	SiO ₂ (40–55%), Al ₂ O ₃ (20–25%), CaO (10–15%), Na ₂ O/K ₂ O (5–8%), інкапсульовані Ca(OH) ₂	Аморфна структура з мікроінкапсуляцією
b_{13}	Геополімери з радіопротекторними властивостями	SiO ₂ (35–45%), Al ₂ O ₃ (10–20%), BaO (15–30%), PbO (10–20%)	Аморфно-кристалічні вклучення, висока щільн.
b_{14}	«Зелені» геополімери з еко-логічно чистим виробництвом	SiO ₂ (40–55%), Al ₂ O ₃ (15–25%), CaO (10–20%), Na ₂ O/K ₂ O (5–10%)	Аморфно-монолітна матриця
b_{15}	Високоміцні Геополімери	SiO ₂ (50–60%), Al ₂ O ₃ (20–30%), CaO (10–15%), Fe ₂ O ₃ (5–8%)	Аморфний моноліт з низькою пористістю
b_{16}	Геополімери з високими ізоляційними якостями	SiO ₂ (50–60%), Al ₂ O ₃ (20–25%), поро утворюючі добавки (10%)	Пориста аморфна структура

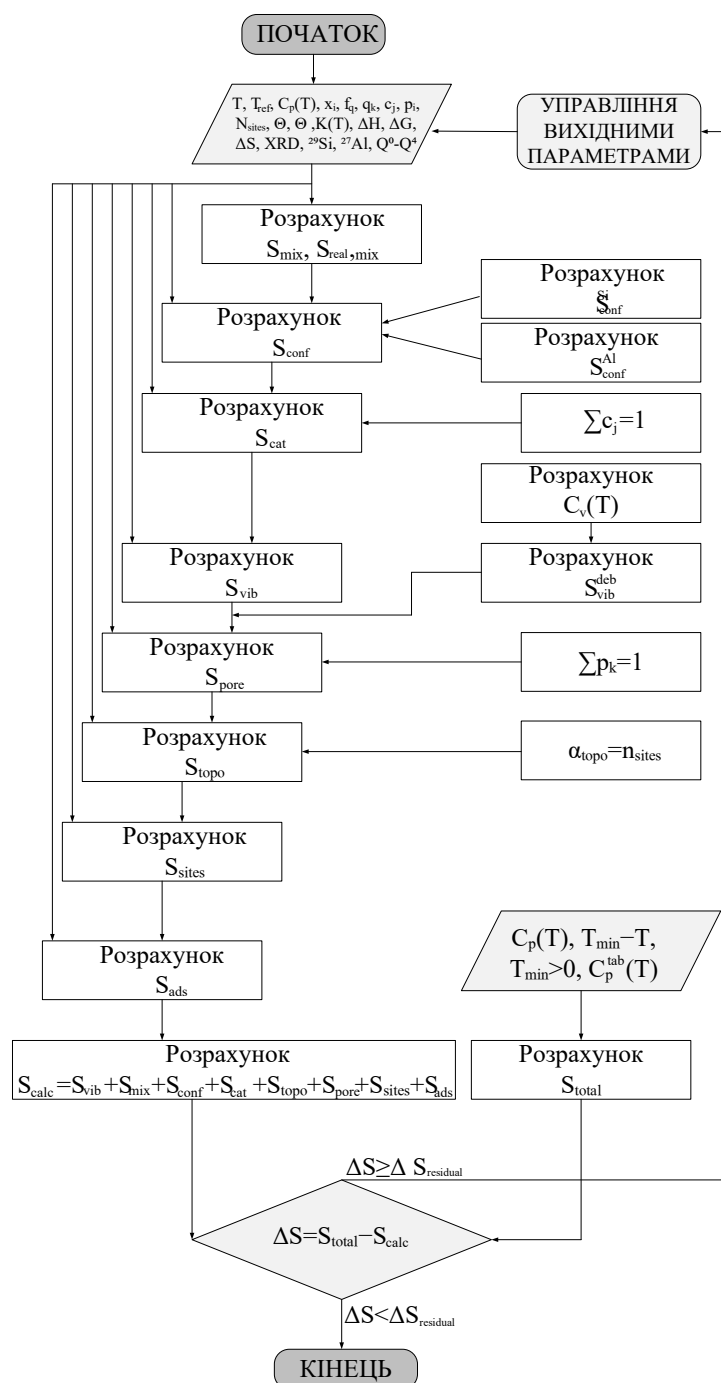


Рис. 1. Блок-схема, яка визначає порядок обчислення інтегральної ентропії в адитивній послідовній моделі

Визначення абсолютної ентропії через теплоємність (в Дж / (моль·К)) показує

$$S_{total}(T) = \int_0^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' + S_0$$

де: S_0 – ентропія при $T=0$ (для ідеального кристала зазвичай береться $S_0=0$; для аморфної фази можливий залишковий внесок, його потрібно оцінювати окремо). Розрахунковою сумарною цифрою є інтегральне значення ентропії геополімеру складної структурної конфігурації і хімічного складу S_{calc}

$$S_{calc}(T) = S_{vib}(T) + S_{mix}(T) + S_{conf}(T) + S_{cat}(T) + S_{topo}(T) + S_{pore}(T) + S_{sites}(T) + S_{ads}(T), \text{ Дж / (моль·К)}$$

в порівнянні зі значенням S_{total} по залишкову конфігурацію $\Delta S^*_{residual}$

Для продукції з металургійних відходів пропонується, як інтегральний показник якості та ефективності сумішей, використовувати агрегатний індекс якості Q [0 ÷ 1]

$$Q = \lambda_1 I_{mix} + \lambda_2 I_{dens} + \lambda_3 I_{hom}$$

Тут I_{mix} – позитивна роль ідеальної ентропії змішування (чим вище $\Delta S_{mix,ideal}$, тим краще хімічна однорідність і можливості реакцій) нормалізується до максимально можливого для даного числа компонентів

$$I_{mix} = \frac{\Delta S_{mix,ideal}^{max}}{\Delta S_{mix,ideal}^{max}}, [0 \div 1],$$

I_{dens} – потенціал міцності/щільності, зворотно зв'язаний з небажаними внесками ентропії:

$$I_{dens} = 1 - \frac{w_1 S_{conf} + w_2 S_{sites} + w_3 S_{pore} + w_4 S_{vib} + w_5 S_{cat}}{S_{calc}}, [0 \div 1]$$

I_{hom} – однорідність суміші за хімічним складом і фракційністю може бути прийнята за середнє між I_{mix} та нормованою інверсією PSD-ентропії

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

Як припущення, для структури геополімеру приймаються еквівалентні умови змішування, щільності та однорідності $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1/3$. Ваги w_i для компоненти щільності приймаємо, як $w_1 = 0,35$; $w_2 = 0,20$; $w_3 = 0,20$; $w_4 = 0,15$; $w_5 = 0,10$. Такий розподіл відображає пріоритетність структурного безладу конфігурації. Враховуючи, що ентропія PSD

в явному виді відсутня, ми використовуємо в якості її «проху» S_{pore} (широка пористість у першому наближенні вказує на дробову неоднорідність). Тоді й $S_{PSD}^{*,max} \approx S_{pore,max}$.

Враховуючи, що багато параметрів (пористість, ступінь гідратації, розподіл катіонів) в реальних зразках геополімерів визначаються експериментальним шляхом, наведені цифри, взяті з літератури, слід вважати оцінковими, тим не менш, вони підходять для порівняльного аналізу і ранжирування зразків по ентропії. Результати поетапного розрахунку представлені в таблиці 2.

Основний внесок в ентропію геополімера ($39 \div 84$ Дж/(моль·К)) дає теплова складова S_{vib} , але вона також сильно змінюється в залежності від ступеня гідратації ($0 \div 70$). Інші внески по черзі менш значні, але в сумі вони важливі.

Існує три окремі області параметричного ряду для функції $Q = f(S_{calc})$ (рис. 2), які актуальні для оцінки ефективності геополімерів. Ефективність геополімерних матеріалів з низькою особистою інтегральною ентропією $S_{calc} > 160$ Дж/(моль·К), підкреслюється їх легкою змішуваністю. Для геополімерів з високою інтегральною ентропією $S_{calc} > 190$ Дж/(моль·К) характерний прояв таких якостей, як високий ступінь керованості структурами матеріалів і їх властивостей, зокрема, ізоляційних

Таблиця 2

Зведені дані з розрахунку інтегральної ентропії для ліній геополімерів з мітками b_p за призначенням (актуальні для розгляду темні екструдовані геополімери)

Мітка, b_p	Ентропія, Дж/(моль·К)									Q, од.
	S_{mix}	S_{conf}	S_{cat}	S_{vib}	S_{pore}	S_{topo}	S_{sites}	S_{ads}	S_{calc}	
b_1	21,74	34,35	6,96	70,92	9,38	10,40	4,65	47,78	206,17	0,567
b_2	23,30	31,37	7,30	79,47	7,68	9,72	8,71	31,78	203,08	0,605
b_3	17,58	25,08	7,41	83,11	13,41	13,49	8,77	22,28	191,13	0,493
b_4	19,22	25,90	4,53	69,76	17,85	6,00	6,95	40,42	189,73	0,413
b_5	19,41	20,13	6,73	67,00	20,89	14,84	4,07	34,79	186,87	0,408
b_6	18,98	23,88	6,83	78,25	8,54	7,65	8,19	33,75	186,36	0,541
b_7	15,03	19,08	5,96	67,52	16,38	11,16	7,79	38,03	181,95	0,416
b_8	12,42	22,63	5,22	68,64	11,40	12,27	6,93	35,65	175,17	0,398
b_9	11,78	17,28	3,56	70,14	11,69	7,10	6,86	44,42	172,83	0,402
b_{10}	10,99	18,08	3,73	51,31	10,78	7,28	3,61	61,77	167,54	0,436
b_{11}	10,01	17,03	2,55	66,38	11,19	6,72	4,51	44,42	162,82	0,386
b_{12}	9,74	16,16	3,55	59,59	10,19	6,15	5,95	47,36	158,69	0,473
b_{13}	8,99	11,64	1,94	57,11	11,97	12,14	6,18	46,74	155,69	0,494
b_{14}	7,75	12,53	1,65	48,82	14,67	9,35	8,39	51,64	154,99	0,377
b_{15}	6,23	11,81	1,42	48,02	9,49	7,81	6,54	56,77	147,09	0,576
b_{16}	5,95	11,58	0,54	39,86	11,09	5,74	4,45	66,06	145,29	0,576

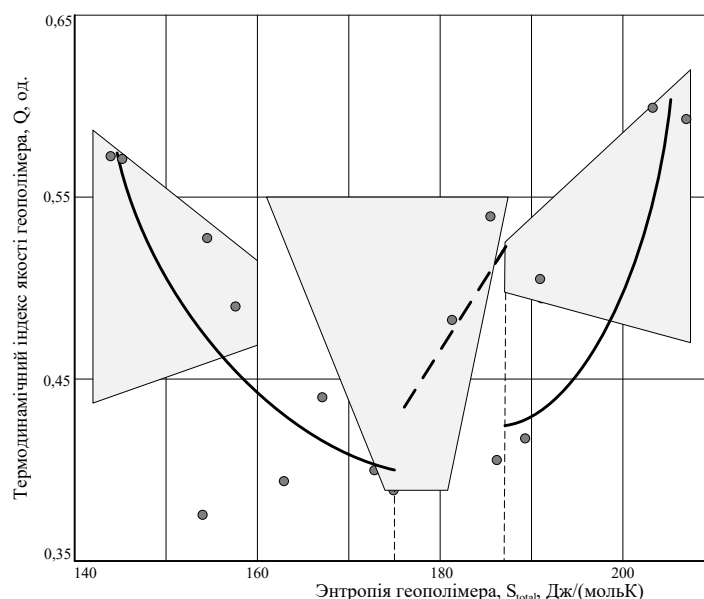


Рис. 2. Співвідношення якості геополімеру і його ентропії при різних способах застосування

здібностей аморфної суцільної структури. Матеріали для середньої зони $S_{calc} \approx 162 \div 186 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$ виявляють такі якості, як висока поглинаюча здатність і розвинена пориста поверхня.

Високі значення S_{calc} (верхні стрічки в табл. 2: $b_1 \dots b_3$) відповідають геополімерним моделям з одночасно великою вібраційною (тепловою) свободою, високим вмістом адсорбованої/зв'язаної води і значною змішаністю фаз (високі S_{vib} , S_{ads} , S_{mix}).

Високе значення ентропійної складової S_{mix} і помірно значення S_{pore} , як правило, дають дуже високі $I_{mix}(\Delta S_{mix})$ і $I_{hom}(S_{pore})$. Це, наприклад, легко змішувані геополімери (для будівельних сумішей, композитних в'язучих при виробництві цементу), а також висококальційні b_2 ($Q \approx 0.61$) і b_1 ($Q \approx 0.57$) з $S_{calc} > 200 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$. Тут висока ентропія відіграє позитивну роль: чим вища ентропія змішування і чим нижче ентропія пористості структури, тим більш впорядкована ця структура і тим легше матеріал розподіляється в матриці цементних або композитних сумішей, забезпечуючи однорідність і щільність матеріалу.

Важливо уточнити, що зростає не вся «впорядкованість», а саме ті її складові, які сприяють появі цільових властивостей матеріалу (змішуваність, наявність активних центрів, хімічна реакційна здатність).

Наприклад, для деяких геополімерів їх функціональність істотно залежить від ентропії пористої структури (S_{pore}) і ентропії сорбційних центрів (S_{ads}). Сорбенти потребують «невпорядкованих» структур з безліччю доступних поверхонь. Це стосується до b_5 з $Q \approx 0.47$ і b_4 з $Q \approx 0.46$. Хоча їх Q нижче, ніж у «будівельних» геополімерів, у них виключно високі S_{pore} і S_{ads} . Для сорбентів низький I_{dens} (мала

щільність) не є критичним, навпаки, висока ентропія пористості є перевагою. Це стосується і фільтруючих геополімерів.

Розглянемо деякі варіанти геополімерних матеріалів, що розрізняються як за структурною ентропією, так і за параметрами інтегрального індексу якості в конкретних областях їх застосування.

Актуальний екологічний аспект використання геополімерів на основі доменних шлаків пов'язаний з проблемами радіаційного захисту. Структурований певним чином геополімер (b_{13}) характеризується високою щільністю і гомогенною структурою з аморфно-кристалічними включеннями, а також хімічним складом з важкими елементами (див. табл. 1). Він здатний поглинати гамма-випромінювання і нейтрони ефективніше, ніж портландцемент [7]. Ентропія його невелика $S_{calc} = 155,69 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$, головним чином завдяки низькій ентропії ідеального змішування $S_{mix} = 8,99 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$, конфігураційній $S_{conf} = 11,64 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$ і невеличкій тепловій $S_{vib} = 8,99 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$ ентропіям.

До середньої області ($S_{calc} \approx 162 \div 186 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$ и $0,386 < Q < 0,413$) відносяться геополімери з дуже цікавими опосередкованими властивостями. Це, наприклад, матеріали b_6 , b_7 и b_8 , пористі з комірчастою структурою і високими значеннями теплової ентропії і відносно низькими $S_{pore} \approx 8,5 \div 16,4 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$, $S_{sites} \approx 6,9 \div 8,2 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$ и $S_{topo} \approx 7,6 \div 12,3 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$, що робить їх здатними виконувати функції фільтрації, іммобілізації та сорбції. В основі цих матеріалів лежить здатність зв'язувати іони важких металів, висока пористість, розвинена реакційноздатна поверхня з гідроксильними групами.

Вони використовуються в якості сорбентів для промислових стоків [8] і важких металів з розчи-

нів [9], в якості конструкцій фільтрів для очищення повітря і стічних вод [1], а також в якості посередників для багатьох видів відходів. Зокрема, геополімер зі сталевих шлаку в суміші з кремнеземом і олузнувачем дає можливість видаляти зі стічних вод до 95% Cu^{2+} , без нових відходів.

Особливу цікавість представляють традиційно низкоентропійні геополімерні матеріали з малими S_{mix} і S_{pore} . Низькі S_{calc} (нижні стрічки, $b_{15} \dots b_{16}$ с $Q \approx 0,576$ в табл. 2), це більш щільні, малогідратовані структури з малою фоновою вільністю і невеликим вкладом з боку ентропій – S_{pore} і S_{cat} . Вони високо структуровані, щільні з $I_{\text{dens}} = f(S_{\text{conf}}, S_{\text{vib}})$ вище 0,45, але мають низькі $I_{\text{mix}}(S_{\text{mix}})$ і $I_{\text{hom}}(S_{\text{pore}})$. Такі матеріали мало ефективні в сорбції $S_{\text{ads}} \approx 56,7 \div 66,1$ Дж/(моль·К) або реакційних процесах, однак підходять в якості конструктивних елементів (наприклад, щільна плитка або монолітні геополімери).

Процеси геополімеризації тут дозволяють хімічно стабілізувати зазвичай нестабільні фази в шлаках конвертерного виробництва (BOF-шлаках), таких як вільні оксиди кальцію (CaO) і магнію (MgO), які при контакті з водою викликають неконтрольоване розширення [5]. Це дозволяє виробляти продукцію з високою доданою вартістю, яка може бути використана в спеціалізованих сферах, таких як вогнезахист і високоміцне будівництво [10]. Крім того, BOF-шлак, який використовується в якості активного модифікуючого компонента для отримання геополімерного композиту з підвищеною пластичністю, приймає участь у виробництві високопластичних і пружних геополімерних композитів (високопластичний сталешлаковий геополімер).

Високі адаптаційні здібності геополімерів (швидке «схоплювання», висока рання міцність, екологічність) відкриває для них нішу в технологіях 3D-друку в будівництві [11]. Вони дозволяють створювати з металургійних відходів складні архітектурні форми з коротким часом схоплювання, надаючи їм додаткові властивості вогнестійкості або пористості. Це геополімери (b_{10}) з високим ступенем функціональної ефективності ($Q = 0,436$), відносно високим ступенем аморфності ($S_{\text{vib}} + S_{\text{ads}} \approx 67\%$ від S_{calc}), із впорядкованими, високо пластичними сітчастими (катіонні) структурами $S_{\text{sites}} \approx 3,61$ Дж/(моль·К) і $S_{\text{cat}} \approx 3,73$ Дж/(моль·К). У хімічному відношенні швидкий набір міцності обумовлений інтенсивним утворенням алюмосилікатних гелів (N-A-S-H, K-A-S-H і C-A-S-H). В результаті маємо аморфний моноліт з щільною матрицею, завдяки активаторам «one-part».

Порівняння розрахункових результатів, отриманих за допомогою запропонованого методу, з експериментальними і практичними даними, опублікованими, наприклад, в роботі [12], дає однозначно позитивні висновки про його ефективність. У роботі досліджено сорбційні та зміцнювальні можливості

однокомпонентного геополімеру (OPG), синтезованого з бінарних прекурсорів (зола-винос [FA] та гранульований доменний шлак [GGBFS]) та твердого активатора (силікат натрію [NS]), який замінив звичайний портландцемент (OPC) для стабілізації м'якої глини з високим вмістом вологи.

Підсумкові результати експериментальних досліджень якості геополімерного OPG-затверджувача даного складу, а також його реальні термодинамічні характеристики в порівнянні з характеристиками ідеального OPG-затверджувача представлені в таблиці 3. Сумарні показники ентропії для III і IV типів OPG-затверджувачів (з вмістом зв'язуючого 20-30%) цілком порівнянні з оцінковими інтегральними механічними характеристиками стабілізованої глини з підвищеною вологістю (50-120%).

На рис. 3 показана діаграма профілю ентропії для OPG-затверджувача в координатах складових інтегральної ентропії. Для геополімерного затверджувача ефективними показниками є: максимально високі значення S_{mix} (що відображають однорідність матеріалу), збалансоване високе значення S_{conf} (що вказує на розвинену мережу зв'язків в структурі), помірні значення S_{topo} і S_{vib} (що вказують на жорсткість і термічну стабільність) і мінімальні значення порової ентропії S_{pore} і ентропії адсорбції S_{ads} (відповідають за щільність і мінімальну сорбцію). Профіль, показаний суцільною лінією, означає ідеальний, щільний, добре перемішаний і стійкий до навантажень зміцнювач.

Пунктирними лініями представлені профіль-діаграми складових інтегральної ентропії для реальних OPG-затверджувачів, розрахованих за наданою методикою з використанням вихідних даних робіт [1, 2, 6, 12].

В результаті виявилось, що сумарний ентропійний показник S_{calc} для реального матеріалу знаходиться в межах $120,42 \div 126,62$ Дж/(моль·К) в залежності від кількості зв'язуючого матеріалу, що можна порівняти, але трохи вище ($5,54 \div 11,07\%$), ніж у умовного «ідеального» профілю ($S_{\text{calc}} = 114,1$ Дж/(моль·К)). При цьому площа отриманої фігури порівнянна з площею фігури ідеального OPG-затверджувача.

Таким чином, реальний OPG-затверджувач, виявлений в [12], досить близький до теоретично ідеального, але все ще є простір для оптимізації: збільшення S_{mix} і помірне збільшення S_{conf} за рахунок більш точного підбору складу (наприклад, коригування співвідношення Ca/Si і введення додаткового Al_2O_3).

Головні висновки та перспективи використання результатів дослідження.

1. Інтегральна термодинамічна ентропія, що включає вісім функціонально пов'язаних складових, дозволяє об'єктивно оцінити можливості геополімерних матеріалів, як похідних з відходів металургійного виробництва, виконувати досить велику кількість функцій при різноманітних влас-

Таблиця 3

Базові вихідні дані і результати досліджень механічних характеристик ОРГ-затверджувачів, що описані в роботі [12] в порівнянні з їх розрахунковими термодинамічними параметрами (для $d \leq 28$ і максимальної 28-денної сушки)

Найменування контрольного показника		Тип ОРГ-затверджувача в експерименті									
		<i>I</i> (інтерполяція)	<i>II</i>	<i>III'</i>	<i>III''</i>		<i>IV'</i>	<i>IV'</i>		<i>V</i>	
Кількість зв'язуючого в ОРГ, %		5	10	20	20		30	30		40	
Початковий вміст вологи в глині, %		50,0 ÷ 120									
Міцність на стиск з різним вмістом зв'язуючого, МПа		0,571	0,743	5,937			8,737			9,254	
Міцність на стиск з рі-зним вмістом води, МПа		-	9,254	5,917			4,138			3,447	
Міцність на зсув з різним вмістом води, МПа		3,15	3,38	7,90			10,68			15,43	
Швидкість зростання міцності на зсув, МПа/d		-	0,182	0,153			0,093			0,114	
Стабілізована енергія, кДж/кг		33,1 (-6,2 рази)	59,0 -3,5 рази	117,99 (-74,5%)			177,0 (-16,3%)			206 (max)	
Ентропія	Ideal	Значення ентропії, Дж/(моль·К)									
S_{conf}	28,1	30,5	26,4	30,3			31,0			32,7	
S_{topo}	4,5	7,3	7,6	7,1			7,2			8,0	
S_{mix}	22,5	9,22	9,22	9,22			9,22			9,22	
S_{vib}	45,0	61,1	57,9	60,0			61,0			62,3	
S_{pore}	7,0	8,3	13,8	8,1			7,5			6,8	
S_{ads}	7,0	6,0	9,6	5,8			5,6			7,6	
S_{calc}	114,1	122,42	124,52	120,42			121,52			126,62	
Q, од.		0,263	0,312	0,524			0,468			0,366	
Співставлене середовище		<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III'</i>		<i>III''</i>		<i>IV'</i>		<i>IV'</i>	<i>V</i>
Хімічний склад ОРГ, %	Комп.	MgO	Al_2O_3	SiO_2		CaO	TiO_2	P_2O_5	K_2O	LOI	
	GGBFS	7,63	0,81	37,29		53,01	0,34	0,43	-	0,49	
	FA	0,68	29.46	56,38		2,76	2.76	-	1,53	6,43	
	Soft Clay	2,00	15,50	63,90		2,20	-	-	-	-	

них структурних, хімічних і фізичних співвідношеннях.

2. Залежно від призначення геополімерів, стану їх ентропійних показників і відповідного індексу якості? диференційованому тлумаченню підлягають властивості цих матеріалів. Там, де ентропія пористості, змішування та хімічна складова геополімеру досить високі, вони свідчать про низьку щільність матеріалу і придатності до певних галу-

зей використання. Це сприяє зростанню значень інтегральної ентропії, але в той же час індекс споживчої якості також високий. І, навпаки, в технологіях, де розрахункова ентропія низька, але потрібен високий рівень споживчих якостей, це відповідає щільним, монолітним і міцним конструкційним геополімерним матеріалам, з низькою пористістю і високими в'язучими властивостями. Таке диференційоване розуміння впливу впорядкованості

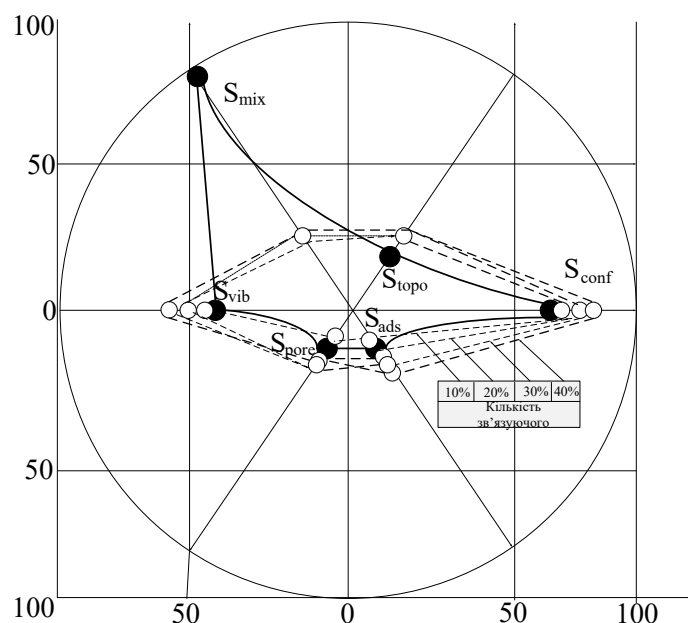


Рис. 3. Профіль ентропії ідеального (суцільні лінії) і реального (пунктири) OPG-затверджувача з різною кількістю сполучного, згідно [12]

і організованості в структурах геополімерів забезпечує дуже широку палітру їх застосування, що характерно для дуже вузького кола штучних матеріалів, в цілому, і підкреслює специфіку геополімерів як високоефективних продуктів, одержуваних з металургійних відходів.

3. Порівняння відомих експериментальних даних про механічні властивості стабілізованої м'якої

глини з підвищеним вмістом води, і з використанням OPG-затверджувача, замість звичайного портландцементу, за термодинамічними параметрами системи через її ентропію, дає цілком схожі результати в межах допустимих діапазонів вологості затверділої речовини (глини) і кількості в'язучого компоненту і показує на перспективність використання таких похідних від металургійних відходів.

Література

- Davidovits J. *Geopolymer Chemistry and Applications*. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2020. – 912 p.
- Provis J.L., van Deventer J.S.J. *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report*. RILEM TC 224-AAM, Springer, Dordrecht, 2014. – 464 p.
- Palomo A., Fernández-Jiménez A. "Chemical durability of geopolymers". *Cement and Concrete Research*, Elsevier, 2004, Vol. 34(5), P. 951–956.
- Xu H., van Deventer J.S.J. "The geopolymerisation of aluminosilicate minerals". *International Journal of Mineral Processing*, Elsevier, 2000, Vol. 59(3), P. 247–266.
- Bernal S.A., Provis J.L. *Alkali-Activated Materials and Geopolymers*. Woodhead Publishing, 2019. – 668 p.
- Shi C., Fernández-Jiménez A. "Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements". *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, 2006, Vol. 137(3), P. 1656–1663.
- Olarinoye, I.O., Kolo, M.T., Fawole, I.W., & Salihu, S.O. Characterising metal slag-based geopolymer concrete for radiation shielding application. *Confluence University Journal of Science and Technology* (CUJosTech), 2(2), 2025. P. 744–777.
- Hajjaji W. Porous geopolymer composites. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2021. P.281–301
- Zhu C., Chen D., et al. «Adsorption of heavy metals from aqueous solution by alkali-activated slag-based geopolymers: a review.» *Journal of Cleaner Production*, 2018. P.383–412.
- Kriven, W.M., Bell, J.L., Gordon, M. "Microstructure and microchemistry of fully-reacted geopolymers and geopolymer matrix composites". *Ceramics Transactions*, Vol. 153, 2003. P. 227–250.
- Rehman A., Sglavo, V. M. 3D-printing of geopolymer-based concrete for building applications. *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 26, № 10, 2020. P. 1783–1788,
- Shuo Li, Zihan Zhou, Guo Hu, Chuanqin Yao, Fujun Niu. Using One-Part Geopolymer in Stabilizing High-Water-Content Soft Clay: Towards an Eco-Friendly and Cost-Effective Solution. *Buildings*, T.5, Vol. 3, 2025. P. 477–501.

Дата першого надходження рукопису до видання: 14.10.2025

Дата прийнятого до друку рукопису після рецензування: 21.11.2025

Дата публікації: 15.12.2025