

## TITLUL TEZEI

### Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la  
Universitatea Politehnică Timișoara  
în domeniul de doctorat Ingineria materialelor

**autor ing. Oana Izabela LUPU**

conducător științific Prof.univ.dr.ing. Ana Virginia SOCALICI

luna 07 anul 2023

## PREFAȚĂ

Oțelul are un rol decisiv asupra sustenabilității societății noastre prin implementarea economiei circulare, prin adoptarea și abordarea completă a ciclului de viață a materialelor, care măsoară impactul social, economic și de mediu al unui semifabricat. Industria siderurgică este o parte integrantă a modelului economiei circulare, promovează conceptul zero deșeuri și reutilizează și reciclează materialele. Economia circulară conduce la o eficiență optimă a resurselor iar semifabricatele și produsele finite sunt proiectate pentru a fi durabile, ușor de reparat și reciclabile.

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat au fost orientate spre extinderea bazei de materii prime și materiale în industria siderurgică prin obținerea de subproduse cu conținut de fier și reintroducerea acestora în circuitul de producție al oțelului cu avantaje tehnologice, economice și ecologice. S-au identificat metode și tehnologii de reciclare și valorificare sub formă de brichete, aglomerat sau pelete a deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier, cu posibilitatea implementării cu ușurință în practica industrială, cu costuri relativ reduse de către firmele procesatoare de deșeuri. Teza de doctorat prezintă cercetările experimentale și rezultatele obținute cu privire la posibilitățile de valorificare a deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier din industria siderurgică. Cercetările experimentale în fază de laborator s-au efectuat în cadrul laboratoarelor Facultății de Inginerie Hunedoara, Universitatea Politehnică Timișoara iar cercetările industriale în cadrul unei uzine de elaborare și turnare a oțelului.

Teza de doctorat a fost realizată sub îndrumarea a doamnei Prof.dr.ing.habil. Socalici Ana Virginia, căruia doresc să îi mulțumesc pe această cale pentru sprijinul acordat pe tot parcursul studiilor doctorale. Mulțumesc comisiei de îndrumare, doamnelor Conf.dr.ing Ardelean Erika și Conf.dr. Bistriana Diana respectiv domnului Director de Departament Ș.l.dr.ing. Puțan Vasile pentru îndrumarea și ajutorul acordat în cadrul experimentărilor efectuate, prelucrării datelor obținute și a definitivării tezei de doctorat. Sugestiile și discuțiile avute cu membrii comisiei de îndrumare respectiv cu membri departamentului de Inginerie și Management, au condus la îmbunătățirea permanentă a tezei precum și elaborarea articolelor științifice.

De asemenea, mulțumesc și domnului Prof.dr.ing. Hepuț Teodor pentru sprijinul acordat, sfaturile oferite și pentru împărtășirea cunoștințelor didactice și profesionale. Aduc mulțumiri cadrelor didactice respectiv cercetătorilor din cadrul Institutului de Cercetări pentru Energii Regenerabile Timișoara și a Facultății de Știința și Ingineria Materialelor de la Universitatea Politehnică din București pentru sprijinul acordat în caracterizarea probelor experimentale. De asemenea, mulțumesc în mod deosebit domnului Dr.Ing. Ioan Romulus

Director al Uzinei TMK Reșița pentru sprijinul acordat în desfășurarea cercetărilor experimentale industriale din cadrul tezei de doctorat. Nu în ultimul rând doresc să aduc mulțumiri conducerii Universității Politehnica Timișoara, Facultății de Inginerie Hunedoara și a Departamentului de Inginerie și Management, pentru asigurarea cadrului propice pe toată durata elaborării tezei de doctorat.

## CAPITOLUL 1

### PLAN DE DESFĂȘURARE A EXPERIMENTĂRILOR ȘI CERCETĂRILOR

În industria siderurgică, pe lângă produsul principal de fabricație rezultă o serie de produse secundare și deșeuri, deșeuri mărunte și pulverulente cu conținut de fier, de carbon, elemente de aliere, fier și carbon, precum și oxizi, în regim continuu în cantități apreciabile, proporționale cu producția realizată. Cantitățile generate pe fluxurile curente de fabricație se adaugă cantităților de deșeuri existente, depozitate și prezintă un impact negativ asupra mediului.

Industria siderurgică este un sector important al economiei unde este operaționalizat conceptul de dezvoltare durabilă și trebuie implementată economia circulară prin reciclarea produselor secundare și transformarea acestora în subproduse utilizate în industria siderurgică sau alte sectoare de activitate ca și componente de capital natural (materii prime, materiale auxiliare, etc).

Este necesară o continuare a cercetărilor în domeniu pentru a stabili cele mai performante procedee sau tehnologii de reciclare din punct de vedere tehnologic, economic și ecologic.

Cercetările trebuie orientate spre experimentări care să determine caracteristicile calitative a deșeurilor mărunte și pulverulente cu potențial real de reciclare și perfecționarea tehnologiilor, tehnicilor și metodelor de reciclare și valorificare la costuri minime.

În industria siderurgică rezultă deșeuri feroase pulverulente și mărunte, cu un conținut ridicat de Fe, legat chimic, uneori metalic care pot înlocui materia primă, respectiv minereul de fier/fonta/fierul vechi în procesele de elaborare a oțelului.

**Obiectivul fundamental al tezei de doctorat** constă în identificarea soluțiilor de procesare și valorificare a deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier rezultate din procesul de elaborare și procesare a oțelului.

Pentru îndeplinirea obiectivului fundamental s-au stabilit următoarele **obiective specifice**:

- Analiza privind situația deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier rezultate din procesul de elaborare și procesare a oțelului;
- Analiza stadiului actual a tehnologiilor și procedeelelor de valorificare a deșeurilor feroase mărunte și pulverulente;
- Caracterizarea calitativă și tehnologică a deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier rezultate din procesul de elaborare și procesare a oțelului;
- Realizarea de experimentări în fază de laborator privind posibilitățile de procesare și valorificare a deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier rezultate din procesul de elaborare și procesare a oțelului;
- Stailirea rețetelor optime de procesare a deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier rezultate din procesul de elaborare și procesare a oțelului;
- Verificarea industrială a datelor rezultatelor obținute în cadrul experimentărilor în fază de laborator;
- Analiza globală a rezultatelor;

- Formularea de concluzii și contribuții originale precum și identificarea direcțiilor de cercetare viitoare referitoare la tematica abordată.

Teza de doctorat **Valorificarea deșeurilor mărunte rezultate din procesul de elaborare și procesare a oțelului** este structurată în două părți, șapte capitole urmată de concluzii finale, contribuții originale, diseminarea rezultatelor cercetării, bibliografie și anexe.

**Partea a I-a - Stadiul actual al cercetărilor privind valorificarea deșeurilor mărunte și pulverulente rezultate din siderurgie** cuprinde două capitole în care se analizează stadiul actual al tehnologiilor de elaborare a oțelului cu scoaterea în evidență a generării deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier, caracterizarea acestor produse secundare și identificarea tehnicilor, tehnologiilor și metodelor de transformare a acestora în subproduse utilizabile în industria siderurgică ca și componente de capital natural prin extinderea bazei de materii prime.

**Capitolul 2 – Deșeuri mărunte și pulverulente cu conținut de fier rezultate din industria siderurgică** prezintă sursele de deșeuri pulverulente și mărunte cu conținut de fier, principalele caracteristici tehnologice, precum și stadiul de valorificare a acestora pe plan național și internațional.

**Capitolul 3 - Analiza tehnologiilor de valorificare a deșeurilor rezultate din industria siderurgică** prezintă situația pe plan mondial a metodelor, procedurilor și a tehnologiilor de procesare a deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier.

**Partea a II-a - Cercetări și experimentări proprii privind valorificarea deșeurilor rezultate din procesul de elaborare și procesare a oțelului**, este structurat pe patru capitole și prezintă cercetările proprii efectuate în fază de laborator cu privire la identificarea soluțiilor de procesare și valorificare a deșeurilor pulverulente și mărunte în industria siderurgică.

**Capitolul 4 - Caracteristici calitative ale deșeurilor feroase mărunte și pulverulente rezultate din industria siderurgică** prezintă caracterizarea calitativă și tehnologică a probelor de deșeuri, efectuată în laboratoarele Facultății de Inginerie Hunedoara respectiv a Institutului de Cercetări de Energii Regenerabile din cadrul Universității Politehnica Timișoara. Probele supuse determinărilor au fost prelevate de la societățile ArcelorMittal Hunedoara, TMK Reșița, SC Hoeganaes Corporation Europe SA Buzău și diverse societăți care procesează sau au în administrare depozite de deșeuri feroase mărunte și pulverulente. S-au determinat o serie de caracteristici a produselor secundare rezultate din industria siderurgică, și anume: analize chimice, granulometrice, unghiul de taluz natural, densitatea în vrac, cinetica de umectare a materialelor și analiza mineralogică și morfologică a acestora.

**Capitolul 5 - Experimentări în fază de laborator privind valorificarea deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier** prezintă rezultatele și subprodusele obținute în urma cercetărilor experimentale în fază de laborator efectuate la Facultatea de Inginerie Hunedoara. Testările de laborator s-au efectuat pe echipamentele și instalațiile pilot existente în laboratorul Topituri metalice respectiv în Hala tehnologică a facultății. S-au experimentat și identificat posibilitățile de valorificare a deșeurilor feroase mărunte și pulverulente, utilizând tehnologiile clasice (brichetare, aglomerare, peletizare) cu obținerea de subproduse experimentale (brichete/aglomerat/pelete) utilizabile ca și materie primă în industria siderurgică.

S-au experimentat mai multe loturi de rețete pentru fiecare tehnologie de procesare în parte. Pentru testările experimentale în fază de laborator s-au utilizat deșeuri rezultate din industria siderurgică, deșeuri mărunte și pulverulente cu conținut de fier, și anume: șlam feros, șlam de țunder, șlam aglomerare-furnale, țunder, zgură feroasă, concentrat de deșeu sideritic, praf de oțelărie. S-au testat aproximativ 8 loturi de rețete a câte 10-12 rețete la procesarea prin brichetare, 6 rețete la procesarea prin aglomerare și 10 rețete la procesarea prin peletizare. Subprodusele obținute au fost caracterizate calitativ și tehnologic și pentru fiecare lot de subproduse (brichete/aglomerat/pelete) s-a determinat gradul de recuperare al fierului, prin utilizarea acestora în încărcătura metalică a cuptorului cu inducție din laborator.

**Capitolul 6 - Optimizarea structurii rețetelor experimentale la procesarea deșeurilor sub forma de brichete** prezintă modelarea matematică a datelor experimentale efectuată, aplicând metoda proiectării experimentelor, metoda celor mai mici pătrate și algoritmi genetici. Pentru stabilirea unor relații de corelație între factorii tehnologici de rezistență la compresiune a brichetelor experimentale, datele au fost prelucrate în programul de calcul Matlab, optimizarea făcându-se utilizând algoritmi genetici. Utilizând metoda suprafețelor de răspuns s-a determinat legătura dintre parametrii procesului și răspunsurile caracteristice ale acestuia ca suprafețe în spațiul multidimensional al variabilelor. Variabilele independente au fost variate simultan, luând un număr limitat de valori în domeniul de experimentare considerat. Rezultatele obținute conduc la îmbunătățirea performanțelor procesului studiat iar o analiză tehnologică a corelațiilor prezentate au permis identificarea intervalelor optime de variație pentru componența rețetelor subproduselor experimentale.

**Capitolul 7 – Verificarea industrială a datelor privind valorificarea deșeurilor mărunte și pulverulente sub formă de brichete** prezintă experimentările industriale efectuate într-o uzină siderurgică efectuate pentru verificarea și validarea rezultatelor experimentale obținute în fază de laborator cu privire la procesarea șlamului feros sub formă de brichete.

**Capitolul 8 – Concluzii finale. Contribuții originale. Direcții viitoare de cercetare** prezintă concluzii finale obținute, contribuțiile originale, modul de implementare în practică a rezultatelor cercetării respectiv a direcțiilor de continuare a cercetărilor.

În partea finală sunt prezentate sursele bibliografice, diseminarea rezultatelor cercetării și anexe.

## PARTEA I-a STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND VALORIFICAREA DEȘEURILOR MĂRUNTE ȘI PULVERULENTE REZULTATE DIN SIDERURGIE

### CAPITOLUL 2

#### DEȘEURI MĂRUNTE ȘI PULVERULENTE CU CONȚINUT DE FIER REZULTATE DIN INDUSTRIA SIDERURGICĂ

Oțelul este un material omniprezent în viața noastră, acesta fiind un material durabil și reciclabil 100%. În prezent, există patru modalități alternative de a produce oțel prezentate în figura 1/2.13. Primele trei se bazează pe minereul de fier ca și materie primă iar a patra utilizează în încărcătură deșeuri feroase.

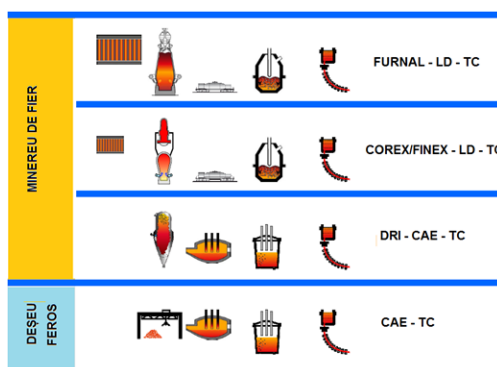


Figura 1. Alternative de obținere a oțelului [1/22]

În siderurgie, pe lângă produsul principal de fabricație, rezultă produse secundare și

deșeurii, deșeurile mărunte și pulverulente, mărunte și de dimensiuni mari cu conținut de carbon, fier, elemente de aliere și uneori componente utili pentru formarea și corecția compoziției chimice a zgurii, praf de carbon.

Deșeurile semnificate sunt: praf de carbon; praf și șlam aglomerare; praf și șlam furnale; praf de oțelărie (Siemens Martin); praf de electrofiltru de la oțelăria electrică; praf și șlam de convertizor; țunder și șlam de țunder; pilitură de fier de la polizarea laminatelor; șlam de la tratamente termice, termochimice și acoperiri anticorozive; fracția feroasă din zgurile de oțelărie.

Permanent se încearcă identificarea și implementarea metodelor celor mai eficiente pentru reținerea tuturor surselor posibile cu conținut de fier în interiorul ciclului producție-utilizare-reciclare în scopul protejării resurselor naturale, a reducerii costurilor și impactului deșeurilor eliminate asupra mediului [2/5,3/20].

Este necesar să fie promovate tehnologii care să asigure [4/21-6/23]:

- gestionarea riguroasă a deșeurilor;
- depozitarea controlată a tuturor categoriilor de deșeurii;
- reducerea la sursă a cantității și nocivității deșeurilor produse.

Industria siderurgică este una dintre industriile consumatoare de energie din lume, procesul de fabricație al oțelului necesitând o cantitate mare de energie, care poate fi economisită prin reintroducerea deșeurilor feroase în sectorul de elaborare și turnare a aliajelor, aspect care generează și economii anuale ale emisiilor de CO<sub>2</sub>. Figura 2/2.30 prezintă exemple de aplicații ale subproduselor din industria oțelului [7/33].

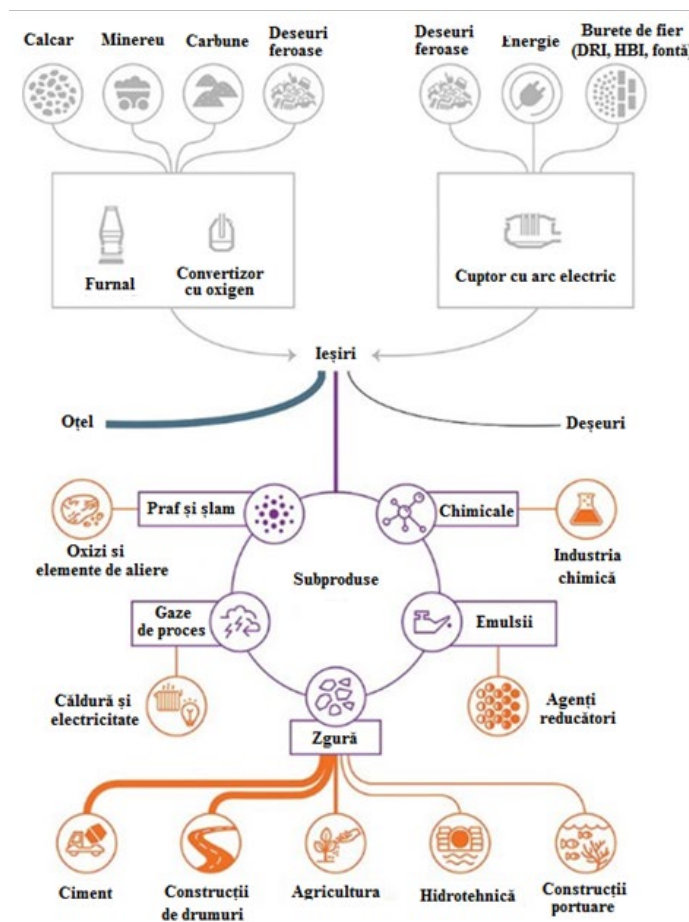


Figura 2. Aplicații ale subproduselor din industria oțelului [7/33]

Strategia de dezvoltare a industriei metalurgice, pe plan mondial, constă în dezvoltarea tehnologiilor performante în scopul reducerii emisiilor respectiv creșterea randamentelor de

recuperare și reciclare a subproduselor [32,33].

Din analiza caracteristicilor calitative (compoziție chimică și granulometrică) a deșeurilor, a genezei acestora și a cantităților existente (depozitate, respectiv rezultate în mod curente pe fluxuri tehnologice), pot fi concluzionate următoarele:

- deșeuri feroase pulverulente și mărunte rezultă din industria siderurgică dar și din alte ramuri industriale;

- în zona de Vest și Nord - Vest (Hunedoara, Călan, Oțelu Roșu și Reșița) există cantități mari de deșeuri feroase (o mare parte depozitate și o parte care rezultă din procesele tehnologice pe fluxurile de fabricație ale oțelului);

- deșeurile analizate, rezultate din industria siderurgică, au conținut de fier diferit și variază în limitele 20 – 87%;

- pe lângă fier, unele dintre deșeurile rezultate din industria siderurgică au și un conținut ridicat de carbon de 14 – 36% precum și componenți cu caracter bazic (CaO și MgO) sau cu caracter fluidificator ( $Al_2O_3$ ), acestea având rol, în procesul de reciclare, ca și lianți sau fluidificatori, pe lângă recuperarea elementului util (fier).

În prezent, există o creștere a ponderii utilizării deșeurilor cu conținut de fier (pelete, brichete, aglomerat) respectiv a fierului vechi în încărcătura metalică a agregatelor de elaborare a oțelului. Folosirea subproduselor cu conținut de fier în agregatele de elaborare generează reduceri substanțiale de energie. Indicatorul privitor la eficiența materialelor măsoară procentul de materii prime utilizate în industria siderurgică pentru a transforma oțelul brut în produse și subproduse. Obiectivul principal al industriei siderurgice fiind zero deșeuri, astfel că recuperarea și utilizarea subproduselor în cadrul și în afara industriei siderurgice, combinate cu gestionarea responsabilă a resurselor naturale, contribuie la eficiența materialelor și la prevenirea generării deșeurilor.

### CAPITOLUL 3

#### ANALIZA TEHNOLOGIILOR DE VALORIFICARE A DEȘEURILOR REZULTATE DIN INDUSTRIA SIDERURGICĂ

Prelucrarea deșeurilor este un complex amplu de operații tehnologice, mecanice (preparare mecanică) și termice (preparare termică), pentru aducerea acestora într-o formă care să permită valorificarea lor rațională. Alegerea tehnologiilor de preparare a deșeurilor este determinată de compoziția lor chimică, de forma sub care se află elementele utile sau dăunătoare în deșeuri și de particularitățile proprietăților fizice ale acestora (în special cele granulometrice).

Complexitatea proprietăților deșeurilor nu permite prepararea lor printr-o singură operație. Transformarea deșeurilor în subproduse sau materii prime, pentru industria siderurgică sau alte industrii, are loc printr-o succesiune de operații metalurgice și procese ce se constituie în fluxuri tehnologice de prelucrare [8/40].

În funcție de proprietățile deșeurilor și de scopul urmărit, operațiile de preparare se realizează prin: metode fizico-mecanice, fără transformări chimice sau structurale și metode fizico-chimice, cu transformări chimice și structurale. Operațiile de preparare utilizate: operații de modificare sau îmbunătățire a granulației și concentrației (sfărâmarea, clasarea, concentrarea), transformarea în bucăți a materialelor fine (brichetare, pelletizare și aglomerare-sinterizare), operații auxiliare (eliminarea apei prin procedee mecanice-deșlamare, îngroșare, filtrare sau prin procedee termice-uscarea; desprăfuirea aerului sau gazelor; amestecarea și omogenizarea; etc.).

Deșeurile sunt preparate pentru a elimina din ele anumite substanțe sau elemente dăunătoare (plumb sau zinc din materialele feroase, uleiuri din țunder, etc.). Tehnologii precum

hidrociclona, peletizarea, brichetarea, aglomerarea realizează o corecție a compoziției granulometrice precum și o separare la un randament ridicat a metalelor neferoase din compoziția deșeurilor feroase mărunte și pulverulente supuse preparării.

Din analiza procedeele și tehnologiilor de valorificare a deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier rezultate din siderurgie, rezultă următoarele concluzii:

- la alegerea procedeele și tehnologiele de valorificare, trebuie să se aibă în vedere atât caracteristicile deșeurilor, cantitatea de deșeu disponibilă, respectiv rezultată pe fluxurile tehnologice curente, posibilitatea procesării concomitente a mai multor deșeuri și nu în ultimul rând destinația produsului obținut (industria siderurgică);

- procedeele neconvenționale de reciclare a deșeurilor permit obținerea unui produs cu conținut ridicat de fier metalic;

- valorificarea deșeurilor prin procedeele clasice (aglomerare, brichetare și peletizare), poate asigura subproduse utilizabile în industria siderurgică ca și materie primă la elaborarea oțelurilor;

- în cercetările și experimentările din prezenta lucrare se vor aplica tehnologiile de valorificare a deșeurilor pulverulente prin brichetare/aglomerare/peletizare;

- valorificarea deșeurilor prin brichetare/aglomerare/peletizare, prezintă interes deosebit pentru unitățile siderurgice puternic restructurate și cantități mari de deșeuri depozitate pe halde și iazuri, pe lângă cele care rezultă pe fluxurile curente.

Subprodusele rezultate pot fi utilizate în industria siderurgică ca și materie primă în cantități de 15-25%. De asemenea, trebuie să se țină seama și de problemele cu care se confruntă uzinele în ce privește calitatea fierului vechi, care în foarte multe cazuri introduc în încărcătura metalică a agregatelor elemente nedorite în oțel.

## **PARTEA a II-a CERCETĂRI ȘI EXPERIMENTĂRI PROPRII PRIVIND VALORIFICAREA DEȘEURILOR REZULTATE DIN PROCESUL DE ELABORARE ȘI PROCESARE A OȚELULUI**

### **CAPITOLUL 4**

#### **CARACTERISTICI CALITATIVE ALE DEȘEURILOR FEROASE MĂRUNTE ȘI PULVERULENTE REZULTATE DIN INDUSTRIA SIDERURGICĂ**

Deșeurile cu conținut de fier rezultate din industria siderurgică sunt: praful și șlamul de aglomerare, praful și șlamul de furnal, praful și șlamul de convertizor, praful de oțelărie, zgură, ținder și șlamul de ținder.

Pentru realizarea experimentărilor și obținerea subproduselor din cadrul tezei s-au prelevat probe din deșeurile feroase mărunte și pulverulente rezultate pe fluxurile tehnologice curente de producere a fontei și oțelului precum și deșeuri deja depozitate, și anume: Șlam de aglomerare-furnale; Praf de furnal; Șlam de convertizor; Praf de convertizor; Praf de oțelărie; Zgură de oțelărie; Țunder; Șlam de ținder; Șlam feros.

Caracterizarea calitativă a probelor de deșeuri s-a efectuat în laboratoarele Facultății de Inginerie Hunedoara și a Institutului de Cercetări de Energii Regenerabile din cadrul Universității Politehnica Timișoara. De asemenea, o parte din determinări s-au efectuat în baza unor colaborări cu Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor de la Universitatea Politehnica București. Probele prelevate s-au obținut de la societățile ArcelorMittal Hunedoara, TMK Reșița și diverse societăți care procesează sau au în administrare depozite de deșeuri feroase mărunte și pulverulente.

Probele prelevate au fost supuse analizei calitative, pentru determinarea caracteristicilor

deșeurilor, și anume:

- Analizele chimice – s-au realizat prin diferite metode: chimia umedă, microscopie electronică de baleiaj, distribuție de raze X și absorbție atomică;
- Granulometria materialelor ultrafine s-a utilizat metoda DSL – difracția luminii la sedimentare în mediu apos;
- În cazul materialelor cu granulația cuprinsă în limitele 25μm-1mm clasarea s-a efectuat cu ajutorul instalației de clasare de tip FRITSCH ANALYSETTE 22, iar pentru materialele cu granulație peste 1 mm s-a utilizat ciurul vibrator (set site 1mm-60mm, site cu ochiuri rotunde sau pătrate);
- Determinarea unghiului de taluz natural al deșeurilor feroase a fost determinat prin metoda măsurării în toba rotativă;
- Densitatea în vrac a materialelor;
- Cinetica de umectare a materialelor;
- Analiza mineralogică și morfologică s-a realizat cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj HITACHI model S-2600N echipat cu spectrometru de raze X dispersiv în energie (EDAX) [9/47-11/49].

Analiza morfologică și microanaliza chimică calitativă a zonelor probelor sunt prezentate în figurile 3/4.23-6/4.26.

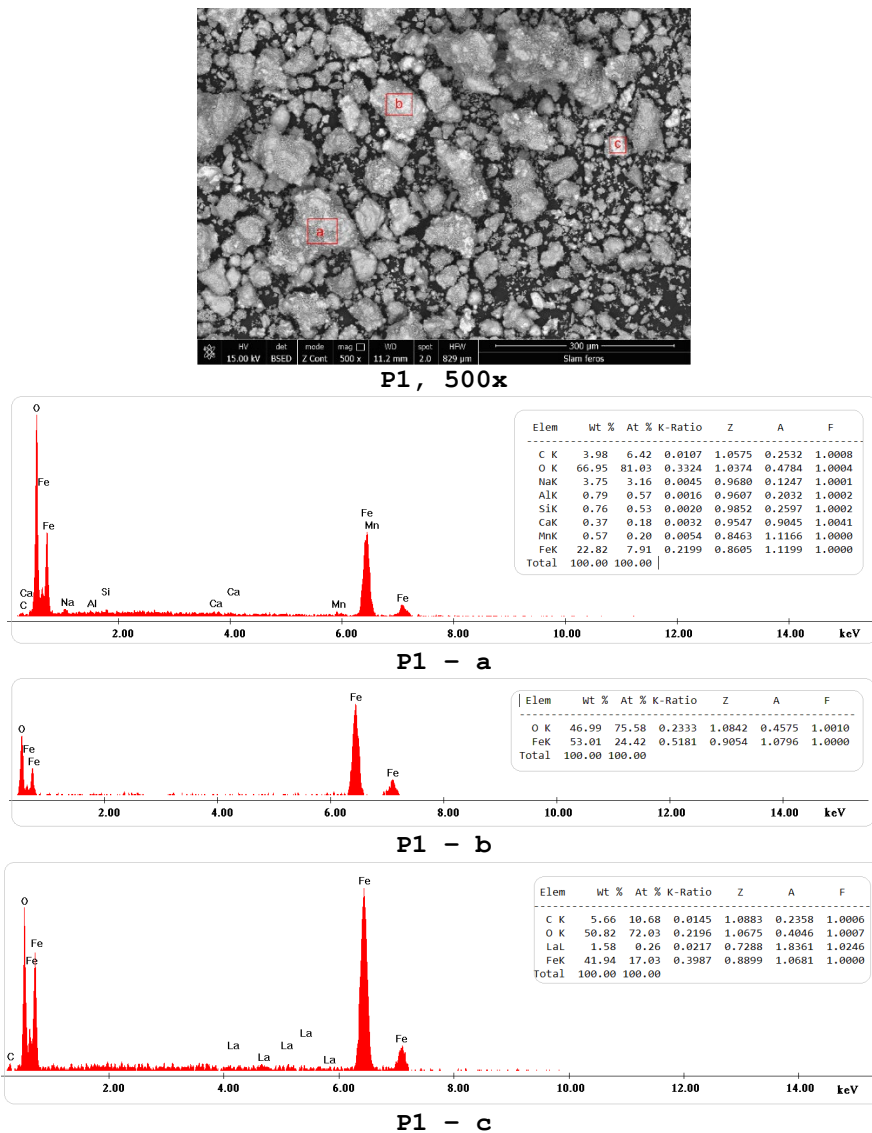
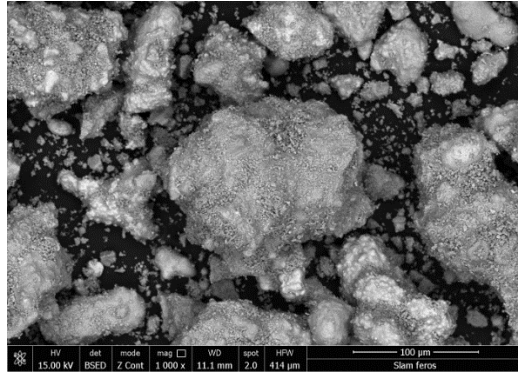


Figura 3. Imagini la microscopul electronic și elementele existente - P1 șlam feros





P2, 1000x

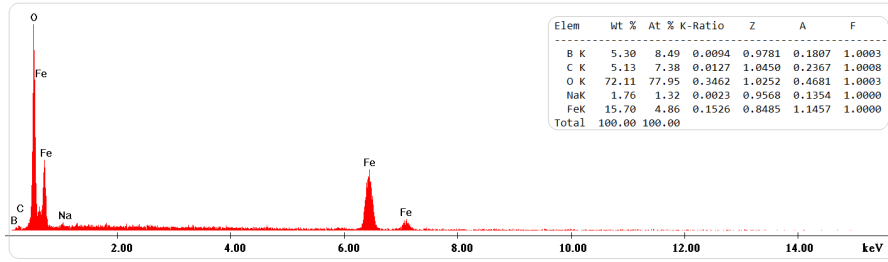
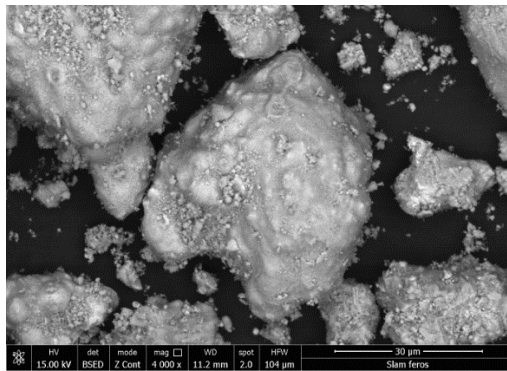


Figura 4. Imagini la microscopul electronic și elemente existente – P2 șlam feros



P3, 4000x

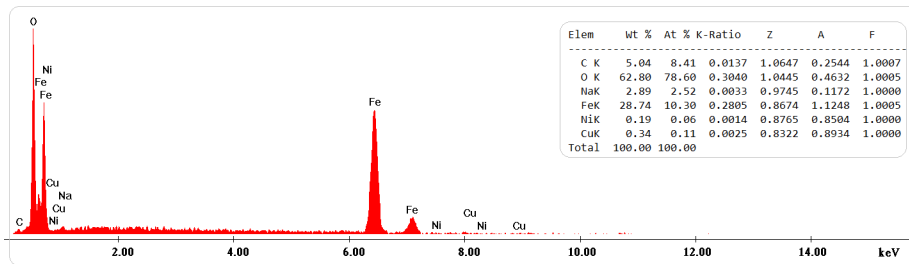
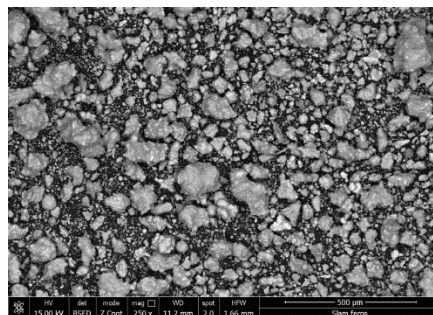


Figura 5. Imagini la microscopul electronic și elementele existente – P3 șlam feros



P4, 250x

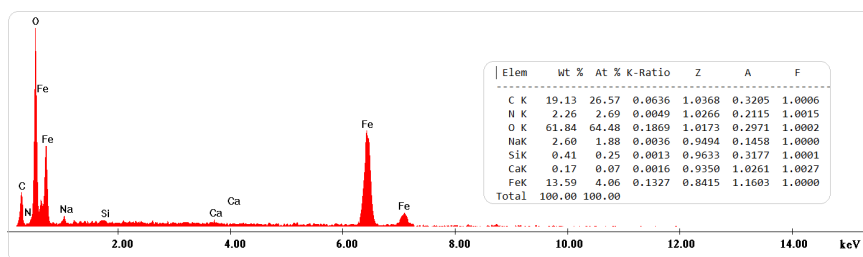


Figura 6. Imagini la microscopul electronic și elementele existente – P4 șlam feros

Deșeurile analizate și caracterizate din punct de vedere calitativ, selectate pentru experimentări, provin în majoritate din zonaindustrială Hunedoara, cu excepția șlamului feros și a prafului de oțelărie care provine de la producerea pulberilor metalice - SC Hoeganaes Corporation Europe SA Buzău și a unor probe de praf de oțelărie/praf de convertizor de la TMK Reșița și Oțelul Roșu/Galați.

Conținutul de fier ( $Fe_{tot}$ ), o medie a probelor analizate, este:

- 81,15% la șlamul feros;
- 30,40% la șlamul de aglomerare furnale;
- 54,35%/58,12% la șlamul de convertizor grosier/fin;
- 71,30% la țunder provenit de la ArcelorMittal Hunedoara
- 91,17% la șlamul de țunder provenit de la ArcelorMittal Hunedoara
- 33,12%/ la zgura de oțelărie – fracția feroasă cu granulația sub 5mm
- 40,70% la zgura de oțelărie – fracția feroasă cu granulația 5-10mm
- 49,14% la zgura de oțelărie – fracția feroasă cu granulația 10-25mm
- 29,08% la praful de oțelărie provenit de la ArcelorMittal Hunedoara;
- 43,16% la praful de oțelărie provenit de la TMK Reșița;
- 43,84% la praful de oțelărie provenit de la Oțelul Roșu.

Caracterizarea morfologică și compozițională a deșeurilor pulverulente și mărunte cu conținut de fier s-a efectuat s-a realizat cu ajutorul microscopul electronic cu baleiaj HITACHI model S-2600N echipat cu spectrometru de raze X dispersiv în energie (EDAX). S-a analizat morfologia tuturor probelor acestea fiind prezentate în imaginile de microscopie electronică cu baleiaj - imagini de electroni secundari respectiv distribuția de raze X.

Compoziția chimică și granulometrică, precum și conținutul de elemente dăunătoare, a deșeurilor analizate permite procesarea acestora prin brichetare/aglomerare/peletizare.

Din analiza efectuată se observă că deșeurile au un conținut ridicat de fier, mai conțin și alte elemente utile în procesul de elaborare a alieajelor feroase, astfel în funcție de caracteristicile calitative ale acestora rezultă posibilitățile de valorificare și se pot alege tehnologiile de procesare optime din punct de vedere tehnologic și economic, cu implicații ecologice.

## CAPITOLUL 5

### EXPERIMENTĂRI ÎN FAZĂ DE LABORATOR PRIVIND VALORIFICAREA DEȘEURILOR MĂRUNTE ȘI PULVERULENTE CU CONȚINUT DE FIER

Pentru procesarea deșeurilor feroase mărunte și pulverulente cu conținut de fier se utilizează o serie de operații tehnologice pentru transformarea acestora în bucăți (brichete, pelete, aglomerat, lupe, burete de fier).

Schema tehnologică de procesare a deșeurilor feroase pulverulente în vederea valorificării acestora în siderurgie este prezentată în figura 7/5.1.

Experimentările în fază de laborator efectuate cu privire la procesarea deșeurilor feroase mărunte și pulverulente s-au efectuat în laboratoarele Facultății de Inginerie Hunedoara – Universitatea Politehnica Timișoara.

Pentru cercetările experimentale s-au utilizat următoarele deșuri rezultate din industria siderurgică: șlam feros; șlam de ținder; șlam aglomerare-furnale; ținder; zgură feroasă; concentrat de deșeu sideritic; praf de oțelărie.

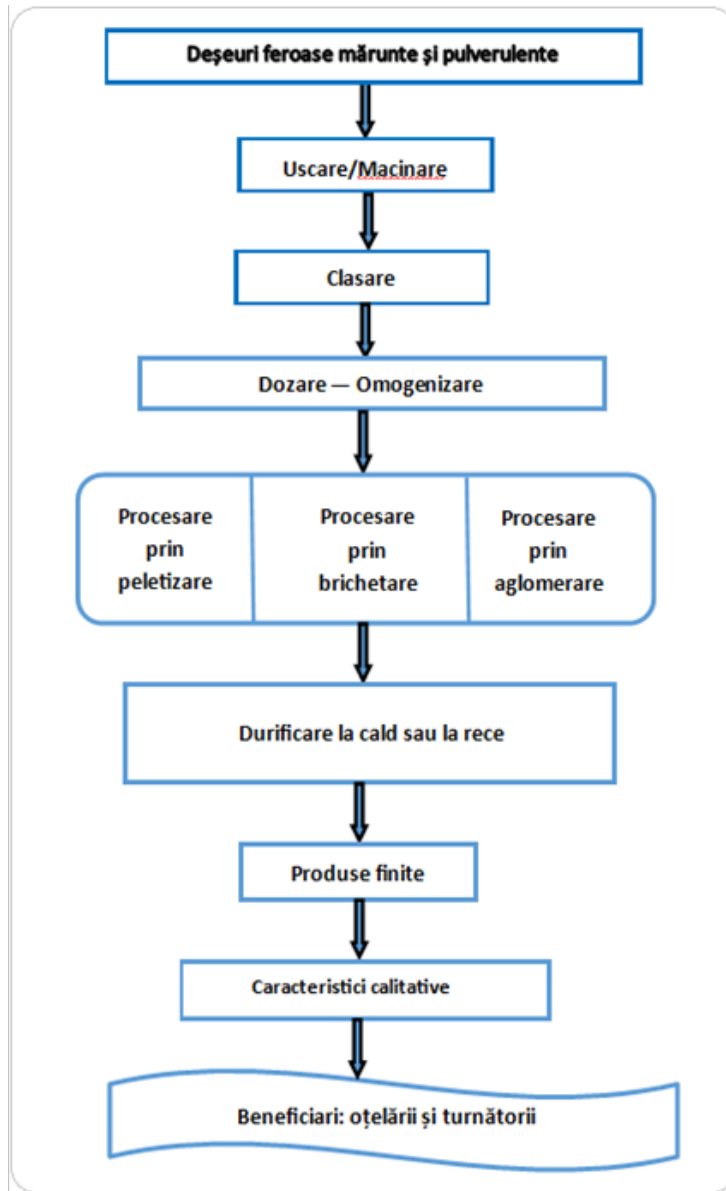


Figura 7. Schema tehnologică de procesare a deșeurilor feroase mărunte și pulverulente

Procesarea deșeurilor feroase mărunte și pulverulente realizată prin **brichetare** este dependentă de alegerea deșeurilor din componența rețetelor (trebuie făcută de procesator și să aibă în vedere disponibilul de deșuri), de cererea de produse rezultate precum și de aspectele de ordin economic și ecologic.

Procesul de brichetare permite procesarea unei game variate de deșuri cu conținut de fier de 30-87% iar din punct de vedere granulometric de la microni până la maxim 10mm. Brichetele experimentale se valorifică prin topire în agregatele de obținere a oțelului.

Din analiza datelor experimentale în fază de laborator, în ce privește procesarea

deșeurilor prin brichetare, rezultă următoarele:

- deșeurile feroase pulverulente și mărunte, rezultate din industria siderurgică, procesate prin brichetare sunt: șlamul feros, ținder, șlamul de ținder, șlamul de aglomerare-furnale, zgura de oțelărie – fracția feroasă și praful de oțelărie;
- subprodusele rezultate (brichete) au un conținut de fier de peste 45% și pot fi utilizate în încărcătura agregatelor de elaborare a oțelului ca și materie primă în proporție de 5-25%.

În fază de laborator s-au experimentat o serie de rețete de brichetare a deșeurilor cu conținut de fier, astfel:

- 10 rețete având în componență – șlam feros;
- 4 loturi a câte 12 rețete având în componență – șlamuri feroase și ținder;
- 9 rețete având în componență – șlamuri feroase, ținder și zgură de oțelărie;
- 10 rețete având în componență – șlam feros, șlam de ținder și șlam de aglomerare

furnale;

- 10 rețete având în componență – șlamuri feroase și praful de oțelărie.

La fiecare variantă de procesare s-a stabilit fluxul tehnologic de brichetare.

Subprodusele rezultate au fost supuse caracterizării morfologice, structurale și topografice respectiv s-au determinat caracteristicile calitative și tehnologice a brichetelor experimentale.

La procesarea prin brichetare s-au obținut următoarele subproduse:

- brichete din șlam feros, fără adaos de liant și cu adaos de liant (la rece și la cald), cu un conținut de fier de 59-72%;
- brichete din ținder cu un conținut de fier de 60-65%, acestea având în componență și deșeuri cu conținut ridicat de carbon, pe lângă recuperarea fierului contribuie și la formarea unei zguri active respectiv la procesul de spumare a zgurii;
- brichete din șlam feros și zgură de oțelărie cu un conținut de fier de 48-55%;
- brichete din șlamuri feroase (șlam feros, șlam de ținder și șlam de aglomerare furnale) cu un conținut de fier de 60-78,76%;
- brichete din șlam feros și praful de oțelărie cu un conținut de fier 42-61%.

Pentru brichetele experimentale rezultate în urma testărilor în fază de laborator s-a determinat gradul de recuperare a fierului și a altor elemente însoțitoare în procesul de elaborare a oțelului. S-au elaborat șarje de oțel în cuptorul cu inducție utilizându-se ca și materie primă 3,5kg brichete experimentale/șarjă. S-au prelevat probe de oțel pentru determinarea compoziției chimice a oțelului și a zgurii. Adaosurile de brichete și materiale pentru formarea zgurii s-au efectuat pe măsura topirii lor. Datele rezultate au fost analizate și s-a calculat pentru fiecare șarjă un bilanț al fierului și s-a determinat gradul de recuperare al acestuia din brichetele experimentale.

S-au obținut următoarele valori pentru gradul de recuperare al fierului:

- 97,85-98% la utilizarea brichetelor din șlam feros;
- 66% la utilizarea brichetelor din șlam feros și zgură de oțelărie;
- 98% la utilizarea brichetelor din șlamuri (șlam feros, șlam de ținder și șlam de aglomerare furnale);
- 68-82% la brichetele din șlam feros și praful de oțelărie.

Rezultatele obținute în cadrul experimentărilor, conduc la concluzia că deșeurile analizate pot fi procesate prin brichetare (cu obținerea pentru caracteristicile de rezistență mecanică a unor valori superioare celor minime pentru acest procedeu), acest procedeu permițând valorificarea deșeurilor cu limite de variație mari din punct de vedere granulometric (de dorit sub 2mm). Componența rețetelor se stabilește în funcție de disponibilul de deșeuri mărunte și pulverulente și de destinația materialului procesat - oțelării.

Pentru obținerea unor indicatori calitativi superiori pentru produsele obținute (brichete), pot fi utilizate optimizări sau pot fi făcute o serie de alte modificări ale rețetelor șarjei crude,

inclusiv prin utilizarea unui liant care să elimine durificarea la cald – în acest caz fiind nevoie de controlul mult mai riguros a compoziției chimice, în special din punct de vedere a elementului util: fierul.

Compoziția rețetelor experimentale pentru producerea aglomeratului în fază pilot depinde de granulația materialelor, conținutul de  $Fe_{total}$  (în limitele celui existent în minereurile utilizate la aglomerare) și de conținutul de carbon.

Din analiza datelor experimentale în fază de laborator, referitoare la procesarea deșeurilor prin **aglomerare**, rezultă următoarele:

- deșeurile feroase pulverulente și mărunte, rezultate din industria siderurgică, procesate prin aglomerare sunt: șlamul feros, țunder, șlamul de țunder, șlamul de aglomerare-furnale, zgura de oțelărie – fracția feroasă;

- subprodusul rezultat (aglomeratul) are un conținut de fier de peste 42% și poate fi utilizat în încărcătura agregatelor de elaborare a oțelului ca și materie primă în proporție de 5-25% în funcție de conținutul de fier și gradul de recuperare al acestuia.

La procesarea prin aglomerare s-au obținut următoarele subproduse:

- aglomerat din șlam feros cu un conținut de fier de 54-60% și un grad de recuperare al fierului de 94%;

- aglomerat din șlam feros, țunder și zgură de oțelărie cu un conținut de fier de 42-46%;

- aglomerat din șlamuri (șlam feros, șlam de țunder și șlam de aglomerare furnale) cu un conținut de fier de 62-65% și un grad de recuperare al fierului de 95%.

Referitor la produsele obținute din procesarea deșeurilor cu un conținut de fier total cuprins între 30%-65% dar de compoziție chimică bine cunoscută se poate aprecia că acestea pot fi luate în considerație ca un component în încărcătura cuptoarelor cu arc electric în proporție de 4-5%, având în vedere și faptul că în practică de multe ori o parte din scoarțe (provenite din zgură) au conținut de fier în aceste limite.

Din analiza caracteristicilor calitative (compoziție chimică și granulometrică) a deșeurilor utilizate la experimentări rezultă următoarele:

- deșeurile analizate au conținut de fier diferit de la circa 30% în zgura de oțelărie până la aproximativ 85% în șlamurile feroase;

- din punct de vedere a compoziției chimice și granulometrice deșeurile pot fi valorificate prin reciclare, alegerea tehnologiei experimentale a avut în vedere caracteristicile calitative a deșeurilor precum și destinația produsului rezultat (brichete/aglomerat/pelete);

- valorificarea deșeurilor prin procedeele clasice (brichetare/aglomerare/peletizare) asigură subproduse (cu oxizi de fier avansat reduși) utilizabile ca și materie primă feroasă în industria siderurgică în sectorul de elaborare a oțelului.

Rețetelor experimentale au fost stabilite pentru fiecare tehnologie de procesare, astfel:

- Rețete brichete:

- 10 rețete având în componență – șlam feros;

- 4 loturi a câte 12 rețete având în componență – șlamuri feroase și țunder;

- 9 rețete având în componență – șlamuri feroase, țunder și zgură de oțelărie;

- 10 rețete având în componență – șlamuri feroase;

- 10 rețete având în componență – șlamuri feroase și praf de oțelărie;

- Rețete aglomerat:

- 2 rețete având în componență – șlam feros;

- 2 rețete având în componență – șlamuri feroase, țunder și zgură de oțelărie;

- 2 rețete având în componență – șlamuri feroase;

- Rețete pelete:

- 10 rețete având în componență – șlam feros.

Experimentările în fază de laborator efectuate cu privire la posibilitățile de valorificare a deșeurilor feroase pulverulente au condus la obținerea de **subproduse experimentale**:

### **brichete, aglomerat și pelete.**

Din analiza procesului de procesare a deșeurilor feroase mărunte și pulverulente, rezultate din industria siderurgică, în vederea valorificării, rezultă următoarele concluzii:

- deșeurile feroase pulverulente și mărunte, procesate prin brichetare/aglomerare/peletizare sunt: șlamul feros, ținder, șlamul de ținder, șlamul de aglomerare-furnale, zgura de oțelărie – fracția feroasă și praful de oțelărie;
- **subprodusele experimentale** rezultate (*brichete/aglomerat/pelete*) au un conținut de fier de 42-80% și pot fi utilizate în încărcătura agregatelor de elaborare a oțelului ca și materie primă în proporție de 5-25%;
- alegerea variantei de procesare respectiv a subprodusului (*brichete/aglomerat/pelete*) rezultat se face în funcție de sortimentele de deșeuri disponibile, adaosurile de lianți, apă și finețea granulometrică a acestora precum și de tehnologiile existente;
- reintroducerea în circuitul economic a deșeurilor feroase mărunte și pulverulente sub formă de brichete, aglomerat sau pelete în diverse procente din încărcătura feroasă a agregatelor siderurgice prezintă avantaje de ordin economic dar și ecologic.

Abordarea, rezolvarea și implementarea tehnologiilor de valorificare a deșeurilor feroase depinde de natura materialelor supuse procesării (feroase pulverulente și mărunte) și de forma produsului finit (*brichete/aglomerat/pelete*), sub care sunt procesate aceste materiale. Procesarea deșeurilor feroase mărunte și pulverulente poate fi realizată prin diferite procedee, alegerea trebuie făcută de procesator, care trebuie să aibă în vedere cererea de produse rezultate, aspectele de ordin economic și ecologic.

## **CAPITOLUL 6**

### **OPTIMIZAREA STRUCTURII REȚETELOR EXPERIMENTALE LA PROCESAREA DEȘEURILOR SUB FORMĂ DE BRICHETE**

Modelarea matematică a datelor experimentale s-a efectuat aplicând metoda proiectării experimentelor, metoda celor mai mici pătrate și algoritmi genetici.

Pentru stabilirea unor relații de corelație între factorii tehnologici de rezistență la compresiune a brichetelor experimentale, datele au fost prelucrate în programul de calcul Matlab, optimizarea făcându-se utilizând algoritmi genetici.

Cu ajutorul metodei suprafețelor de răspuns [12/85-14/87] se determină în continuare legătura dintre parametrii acestui proces și răspunsurile caracteristice ale acestuia ca suprafețe în spațiul multidimensional al variabilelor. În experimentele conduse după această metodă, variabilele independente sunt variate simultan, luând un număr limitat de valori în domeniul de experimentare considerat, numite nivele. Cu ajutorul acestei metode, deși cele trei variabile independente sunt variate simultan, efectele lor principale și de ordin superior, precum și interacțiunile dintre ele se pot determina separat. Modificarea variabilelor independente va duce automat la modificarea datelor de ieșire. Rezultatele astfel obținute pot fi folosite la îmbunătățirea performanțelor procesului studiat.

Considerând cazul unui proces cu trei parametri  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  care pot fi variați în limitele  $x_{1a} \leq x_1 \leq x_{1b}$ ,  $x_{2a} \leq x_2 \leq x_{2b}$  și respectiv  $x_{3a} \leq x_3 \leq x_{3b}$ , suprafața din planul variabilelor independente reprezintă regiunea experimentală, iar punctele acestei suprafețe, având coordonate diferite triplete de valori  $(x_{1i}, x_{2i}, x_{3i})$  ale parametrilor, reprezintă puncte experimentale. Suprafața pe care se află răspunsurile corespunzătoare fiecărui punct

experimental reprezintă suprafața de răspuns a caracteristicii considerate a procesului.

Modelele de ordinul al doilea aproximează cel mai bine suprafețele de răspuns numite și *suprafețe de regresie*:

$$f(x_1, x_2, x_3) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_1^2 + \beta_5 x_2^2 + \beta_6 x_3^2 + \beta_7 x_1 x_2 + \beta_8 x_1 x_3 + \beta_9 x_2 x_3 + \varepsilon \quad (1/6.1)$$

În notație matriceală relația (1) devine

$$[y] = [x]^T [\beta] + [\varepsilon] \quad (2/6.2)$$

unde  $[x]$  reprezintă vectorul factorilor și contribuțiilor lor asupra modelului

$$[x]^T = \left[ 1 \quad x_1 \quad x_2 \quad x_3 \quad x_1^2 \quad x_2^2 \quad x_3^2 \quad x_1 x_2 \quad x_1 x_3 \quad x_2 x_3 \right] \quad (3/6.3)$$

$[y]$  reprezintă vectorul observațiilor răspunsului în cele  $N$  experimente,  $[\varepsilon]$  reprezintă vectorul erorilor de măsurare, iar  $[\beta]$  este vectorul coeficienților suprafeței de regresie

$$[\beta] = \left[ \beta_0 \quad \beta_1 \quad \beta_2 \quad \beta_3 \quad \beta_4 \quad \beta_5 \quad \beta_6 \quad \beta_7 \quad \beta_8 \quad \beta_9 \right] \quad (4/6.4)$$

care urmează a fi determinați.

Pentru determinarea coeficienților  $\beta$  ai suprafeței de răspuns cu ajutorul datelor experimentale, cea mai indicată este metoda celor mai mici pătrate [12/85, 14/87-16/89], care asigură o dispersie minimă a coeficienților determinați.

În acest scop, se consideră *funcția obiectiv* de forma

$$F(\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_9) = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_1, x_2, x_3))^2 \quad (5/6.5)$$

Rezultă că determinarea coeficienților suprafeței de răspuns este echivalentă cu următoarea problemă de minimizare a funcției obiectiv:

$$\min_{\beta} F(\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_9) = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_1, x_2, x_3))^2 \quad (6/6.6)$$

ceea ce conduce la un sistem ecuații algebrice de tipul:

$$\frac{\partial F(\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_9)}{\partial \beta_0} = 0, \dots, \frac{\partial F(\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_9)}{\partial \beta_9} = 0 \quad (7/6.7)$$

Practic, coeficienții suprafeței de răspuns care modelează procesul în studiu sunt dați de expresia:

$$[\beta] = \left( [X]^T [X] \right)^{-1} [X]^T [Y] \quad (8/6.8)$$

Pentru validarea modelului de regresie este necesară calcularea coeficientului de corelație  $R^2$ , care măsoară „apropierea” suprafeței de răspuns de punctele experimentale și are expresia

$$R^2 = \frac{SS_R}{SS_T} \quad (9/6.9)$$

$$SS_R = \sum_{i=1}^N (f(x_1, x_2, x_3) - y_i)^2, \quad SS_T = \sum_{i=1}^N (f(x_1, x_2, x_3) - \bar{y})^2, \quad \bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (10/6.10)$$

unde  $SS_R$  reprezintă suma pătratelor erorilor față de observațiile experimentale, iar  $SS_T$  măsoară variația totală a celor  $N$  observații.

Problema determinării parametrilor optimali care maximizează suprafața de răspuns a fost rezolvată utilizând algoritmi genetici [17/90-20/93]:

$$\max_{(x_1, x_2, x_3)^{\text{optim}}} f(x_1, x_2, x_3) \quad (11/6.11)$$

De exemplu: - pentru stabilirea unor relații de corelație între factorii tehnologici de rezistență la compresiune a brichetelor experimentale obținute din șlamurile feroase (șlamul feros, șlamul de țunder și șlamul de aglomerare furnale), datele au fost prelucrate în programul de calcul Matlab, optimizarea făcându-se utilizând algoritmi genetici.

În cadrul optimizării efectuate s-au efectuat următoarele notații:

- $x_1$  – Șlam feros, %
- $x_2$  – Șlam de țunder, %
- $x_3$  – Șlam aglomerare furnale, %
- $y_1$  –  $R_f$  – rezistența la fisurare,  $N/mm^2$
- $y_2$  –  $R_s$  – rezistența la sfărâmare,  $N/mm^2$
- $y_3$  –  $I_s=R_s-R_f$  -Intervalul de sfărâmare,  $N/mm^2$

Alicând metoda proiectării experimentelor (Design Of Experiments) [15/88-17/90] s-a generat tabloul experimentelor necesare, realizate în cazul a trei parametrii (factori), în care factorii iau valorile extremale și centrale în domeniile lor de variație (tabelul 1/6.5). Un asemenea tablou de experimente se numește design experimental central sau de tip Box-Behnken [15/88-17/90].

Suprafața de răspuns care modelează rezistența la fisurare  $y_1$  în funcție de parametrii  $x_1$  – Șlam feros,  $x_2$  – Șlam de țunder,  $x_3$  – Șlam aglomerare furnale, are expresia

$$y_1(x_1, x_2, x_3) = 4.00 + 0.0219x_1 + 0.0393x_2 - 0.025x_3 + 0.000156x_1^2 - \quad (12/6.15)$$

$$- 0.000612x_2^2 - 0.0200x_3^2 + 0.00125x_1x_3 + 0.00429x_2x_3$$

având un coeficient de corelație  $R^2 = 88.62\%$ .

**Tabelul 1. Tabloul experimentelor pentru valorificarea șlamurilor feroase sub formă de brichete**

Nr. rețetă	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
1	100	0	0	7	14	7
2	95	2	3	5	8	3
3	90	5	5	4	6	2
4	80	10	10	5	10	5
5	70	20	10	6	12	6
6	60	30	10	4	8	4
7	50	40	10	4	7	3
8	40	50	10	6	10	4
9	30	60	10	7	12	5
10	20	70	10	5	8	3

Rezultatele problemei de optimizare (11/6.11) sunt prezentate în tabelul 2/6.6. Suprafața de răspuns (12/6.15) și liniile de contur aferente sunt prezentate în Figura 8/6.4 pentru valoarea medie a parametrului  $x_1$ .

**Tabelul 2. Rezultatele problemei de optimizare pentru  $y_1$**

Parametrii optimali $(x_1, x_2, x_3)^{\text{optim}}$	Valoare maximă $y_1^{\text{max}}$
(100.0000, 65.4843, 9.5232)	9.5130

Suprafața de răspuns care modelează rezistența la sfărâmare  $y_2$  în funcție de parametrii  $x_1$  – Șlam feros,  $x_2$  – Șlam de țunder,  $x_3$  – Șlam aglomerare furnale, are expresia:



$$y_2(x_1, x_2, x_3) = 10.00 + 0.0563x_1 - 0.0119x_2 + 0.117x_3 - 0.000104x_1^2 - 0.000340x_2^2 - 0.0567x_3^2 + 0.000179x_1x_2 + 0.00375x_1x_3 + 0.00857x_2x_3 \quad (13/6.16)$$

având un coeficient de corelație  $R^2 = 88.50\%$ .

Rezultatele problemei de optimizare (11/6.11) sunt prezentate în tabelul 3/6.7. Suprafața de răspuns (13/6.16) și liniile de contur aferente sunt prezentate în figura 9/6.5 pentru valoarea medie a parametrului  $x_2$ .

**Tabelul 3. Rezultatele problemei de optimizare pentru  $y_2$**

Parametrii optimali $(x_1, x_2, x_3)^{\text{optim}}$	Valoare maximă $y_2^{\text{max}}$
(100.0000, 70.000, 9.6293)	18.6088

Suprafața de răspuns care modelează intervalul de sfărâmare  $y_3$  în funcție de parametrii  $x_1$  – Șlam feros,  $x_2$  – Șlam de țunder,  $x_3$  – Șlam aglomerare furnale, are expresia:

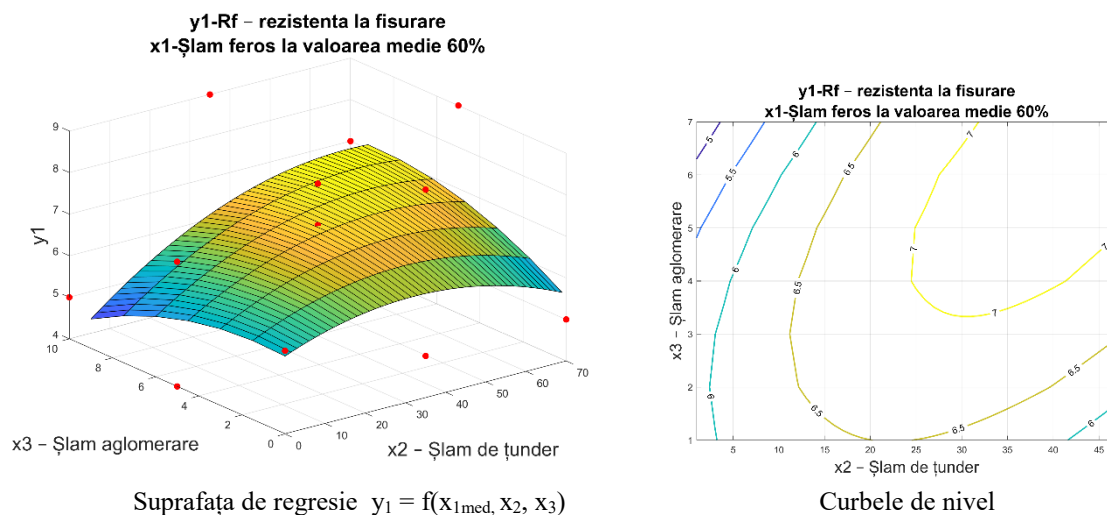
$$y_3(x_1, x_2, x_3) = 5.03 + 0.0531x_1 - 0.0298x_2 + 0.092x_3 - 0.000339x_1^2 + 0.000170x_2^2 - 0.0317x_3^2 + 0.00250x_1x_3 + 0.00429x_2x_3 \quad (14/6.17)$$

având un coeficient de corelație  $R^2 = 76.51\%$ .

Rezultatele problemei de optimizare (11/6.11) sunt prezentate în tabelul 4/6.8. Suprafața de răspuns (14/6.17) și liniile de contur sunt prezentate în figura 10/6.6 pentru valoarea medie a parametrului  $x_3$ .

**Tabelul 4. Rezultatele problemei de optimizare pentru  $y_3$**

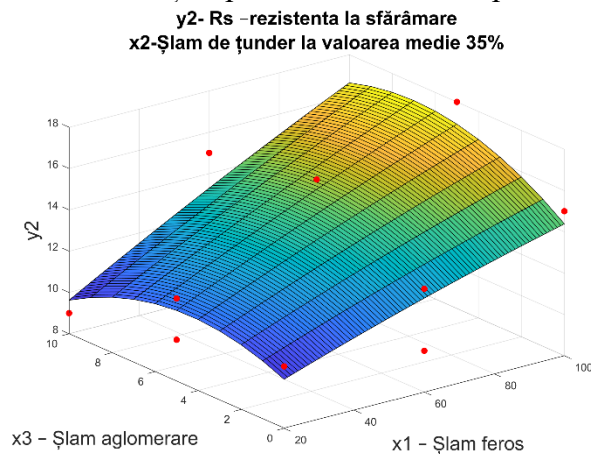
Parametrii optimali $(x_1, x_2, x_3)^{\text{optim}}$	Valoare maximă $y_3^{\text{max}}$
(100.0000, 70.000, 10.000)	8.9500



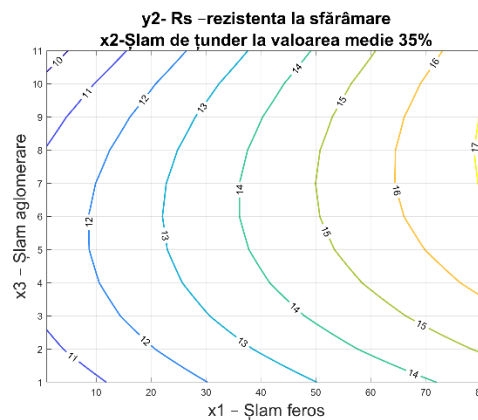
**Figura 8.  $y_1 = f(x_{1med}, x_2, x_3)$**

Din analiza corelațiilor prezentate (suprafețe de regresie și curbe de nivel) se constată că pentru valori ale șlamului de țunder cuprinse în intervalul 15-50%, valori ale șlamului de aglomerare în intervalul 5-10% respectiv pentru valori ale șlamului feros 40-100% se obțin valori foarte bune pentru rezistența la fisurare  $R_f \geq 6,5N/mm^2$ . Cele mai bune rezultate (din punct de vedere al compoziției chimice și a rezistenței la compresiune) se obțin pentru

brichetele în componența cărora intră șlamul feros (90-100%). În funcție de disponibilul de materie primă (șlamuri) rezultate comparabile se obțin prin înlocuirea șlamului feros cu șlamul de tunder în rețete până la max 50% respectiv maxim 10% șlam de aglomerare furnale.

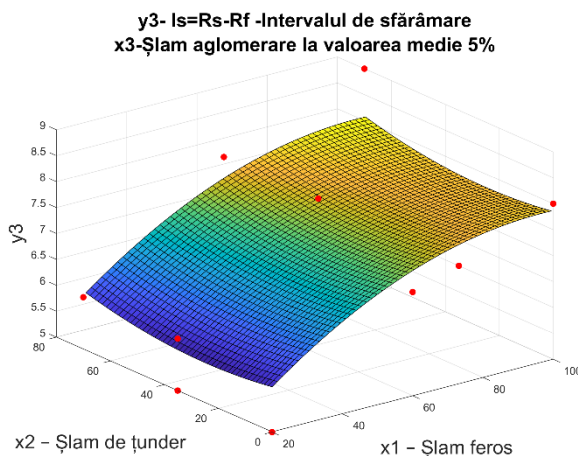


Suprafața de regresie  $y_2 = f(x_1, x_2, x_3)$

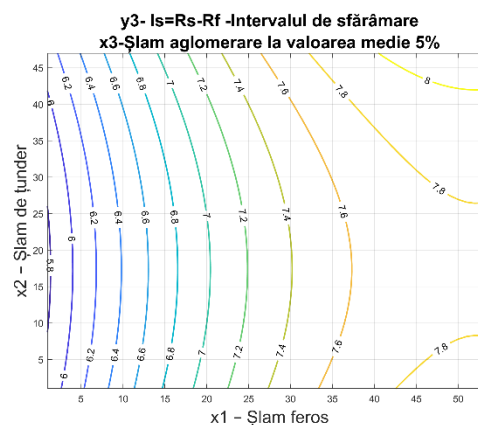


Curbele de nivel

**Figura 9.  $y_2 = f(x_1, x_2, x_3)$**



Suprafața de regresie  $y_3 = f(x_1, x_2, x_3)$



Curbele de nivel

**Figura 10.  $y_3 = f(x_1, x_2, x_3)$**

În funcție de disponibilul de deșuri (materia primă pentru producerea brichetelor) se recomandă următoarele:

- Producerea brichetelor din șlam feros 100%;
- Producerea brichetelor care au în componență pe lângă șlamul feros unul sau două deșuri (țunder, șlam de țunder, zgură de oțelărie – fracția feroasă, șlam de aglomerare furnale, praf de oțelărie), astfel: zgura de oțelărie 15-25%, țunder 20-40%, 15-50% șlam de țunder, șlam de aglomerare furnale 5-45% respectiv zgură de LF 5-10%;
- Brichetele experimentale sunt utilizate ca și materie primă la elaborarea oțelului în cuptoarele cu arc electric, în proporție de 5-25% din încărcătură, în funcție de calitatea oțelului elaborat;
- Subprodusele rezultate – brichetele experimentale au ca domeniu de utilizare industria siderurgică.

## CAPITOLUL 7

### VERIFICAREA INDUSTRIALĂ A DATELOR PRIVIND VALORIFICAREA DEȘEURILOR MĂRUNTE ȘI PULVERULENTE SUB FORMĂ DE BRICHETE

Pornind de la rezultatele obținute în cadrul experimentărilor în fază de laborator în continuare se prezintă verificarea industrială a datelor privind valorificarea deșeurilor feroase pulverulente (șlam feros) sub formă de brichete în industria siderurgică. Brichetele (sortiment E3P) sunt procesate din deșeuri feroase pulverulente și mărunte (șlam feros) la o societate de procesare a deșeurilor în Parcul Industrial Hunedoara și expediate către beneficiari – uzine siderurgice.

În figura 11/7.8 se prezintă încărcătura metalică a șarjelor de oțel elaborate cu evidențierea sortimentului E3P – brichete șlam feros, acest sortiment fiind utilizat în cantitate de aproximativ 20 t/șarja (19,75t/șarjă–25,10t/șarjă) respectiv 15,7-20,05% - în medie 16,8%.

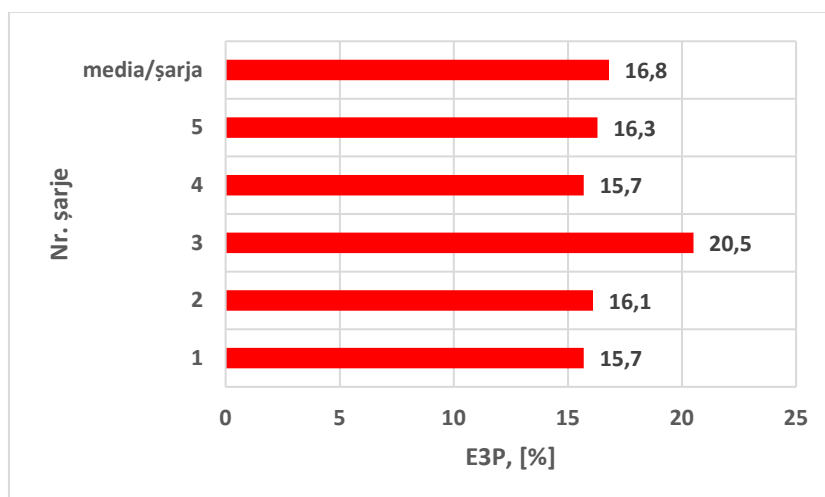


Figura 11. Sortimentul E3P utilizat în încărcătura metalică a șarjelor de oțel

Din analiza datelor experimentale se observă următoarele:

- Conținutul de cupru la topire, conținutul de cupru la finalul elaborării și conținutul de cupru final se încadrează în standardul de produs pentru semifabricatele turnate continuu obținute în cadrul experimentărilor;

- Conținutul de cupru în proba prelevată la topire este mai mare cu circa 0,01 – 0,05% decât la finalul tratamentului oțelului;

- Pentru obținerea conținutului de cupru, conform standardului cerut de beneficiar, cuprins în limitele 0,2-0,22%Cu cantitatea de deșeuri feroase cu conținut de cupru scăzut E2 respectiv E6 trebuie să varieze în limitele 40 - 46 t/șarjă, având în vedere sortimentul E1 care are un conținut de cupru de 0,30-0,35%;

- Utilizarea sortimentului E3P nu conduce la o creștere a conținutului de cupru în oțelul elaborat;

- În ce privește conținutul de molibden, acesta este la topire în medie 0,05%, rezultă faptul că sortimentul E3P a condus la o creștere a conținutului de molibden de 0,02%Mo (echivalent a 35 kg FeMo/șarjă), deci se poate substitui o parte din feroaliajele utilizate;

- Utilizarea în încărcătura cuptorului electric cu arc a sortimentului E3P, în medie 16%/șarjă, conduce la economie de materii prime (poate substitui sortimentele de fier vechi deficitare, fără a avea influență asupra calității oțelului elaborat);

- La utilizarea în încărcătură a sprtimentului E3P nu s-au constatat depășiri ale consumurilor specific la energie, combustibili, oxigen, acestea încadrându-se în normativele tehnologice în vigoare.

Obținerea oțelului presupune materii prime, investiții, energie și forță de muncă.

În prezent, predomină obținerea oțelului în combinatele integrate (flux primar/tehnologii moderne-otelarie dotata cu convertizoare cu oxigen, circa 70% din producția mondială de oțel) însă există și o serie de constrângeri de natură tehnică, economică și de mediu iar în ultimii ani se observă o creștere a ponderii oțelului elaborat în miniuzine (tehnologii moderne și oțelărie dotata cu cuptoare electrice cu arc-instalații de tratament secundar-turnare continua, circa 30% din producția mondială de oțel).

Principalele probleme întâmpinate de industria siderurgică:

- calitatea materiilor prime utilizate (materii prime epuizate, aprovizionare foarte limitată sau geografic neaccesibil, flexibilitate limitată în termeni de producție, utilizarea unor sisteme complementare foarte complexe de epurare a gazelor, etc);

- investiții mari de capital (costuri operaționale ridicate, marje mici, eficiență scăzută a utilajelor, etc)

- probleme de mediu (obținerea autorizației pentru construcție și exploatare foarte greu; subproduse greu de valorificat; o cantitate mare de apă uzată, amprenta de carbon, etc.)

Astfel, în cazul valorificării deșeurilor feroase, în contextul economiei circulare, prin utilizarea subproduselor obținute ca și materie primă se obțin o serie de avantaje: tehnologice economice respectiv ecologice.

Extinderea bazei de materii prime în industria siderurgică prin reintroducerea în circuitul economic a deșeurilor feroase mărunte și pulverulente conduce la economii de materii prime, material, energie și combustibil. De asemenea, subprodusele obținute și utilizate ca și materii prime din punct de vedere calitativ sunt superioare comparativ cu o parte din categoriile de fier vechi utilizate în agregatele de elaborare a oțelului.

## CAPITOLUL 8

### CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Analizând literatura de specialitate și rezultatele cercetărilor experimentale proprii, privind valorificarea deșeurilor pulverulente și mărunte cu conținut de fier rezultate din industria siderurgică, rezultă următoarele concluzii finale:

- deșeurile rezultate din industria siderurgică conțin fier metalic sau fier legat chimic, conținutul acestora variază în limitele 20-75%;

- pe lângă fier unele dintre deșeurile rezultate din industria siderurgică au și un conținut ridicat de carbon de 14–36% precum și componenți cu caracter bazic (CaO și MgO) sau cu caracter fluidificator ( $Al_2O_3$ ), acestea putând fi folosiți, în procesul de reciclare, ca și lianți sau fluidificatori, pe lângă recuperarea elementului util (fierul);

- în prezent, există o creștere a ponderii utilizării deșeurilor cu conținut de fier sub formă de subproduse (pelete, brichete, aglomerat) în încărcătura metalică a agregatelor de elaborare a oțelului;

- folosirea subproduselor cu conținut de fier în agregatele de elaborare generează reduceri substanțiale de materii prime, combustibili și energie;

- valorificarea deșeurilor prin procedeele clasice (aglomerare, brichetare și peletizare), poate asigura subproduse utilizabile în industria siderurgică ca și materie primă la elaborarea oțelurilor;

- în cercetările și experimentările efectuate s-au aplicat tehnologiile de valorificare a deșeurilor pulverulente prin brichetare/aglomerare/peletizare;

- valorificarea deșeurilor prin brichetare/aglomerare/peletizare, prezintă interes deosebit pentru unitățile siderurgice puternic restructurate și cantități mari de deșeuri depozitate pe halde și iazuri, pe lângă cele care rezultă pe fluxurile curente;

- în cadrul cercetărilor și experimentărilor în fază de laborator s-au analizat următoarele deșeuri feroase mărunte și pulverulente - șlam feros, șlam de aglomerare-furnale/praf de furnal, praf de convertizor/șlam de convertizor, praf de oțelărie, fracția feroasă a zgurii de oțelărie, țunder/șlam de țunder și deșeu sideritic - deșeuri rezultate frecvent pe fluxurile tehnologice curente, cât și a celor depozitate ca urmare a unor fluxuri tehnologice de procesare a oțelului dezafectate;

- caracterizarea morfologică și compozițională a deșeurilor pulverulente și mărunte cu conținut de fier s-a efectuat cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj HITACHI model S-2600N echipat cu spectrometru de raze X dispersiv în energie (EDAX);

- s-a analizat morfologia tuturor probelor acestea fiind prezentate în imaginile de microscopie electronică cu baleiaj - imagini de electroni secundari și distribuția de raze X;

- compoziția chimică și granulometrică, precum și conținutul de elemente dăunătoare a deșeurilor analizate a condus la stabilirea variantei de procesare a acestora prin brichetare/aglomerare/peletizare obținându-se următoarele subproduse – brichete, aglomerat și pelete.

Din analiza datelor experimentale în fază de laborator, în ce privește **procesarea deșeurilor prin brichetare**, rezultă următoarele:

- deșeurile feroase pulverulente și mărunte, rezultate din industria siderurgică, procesate prin brichetare sunt: șlamul feros, țunder, șlamul de țunder, șlamul de aglomerare-furnale, zgura de oțelărie – fracția feroasă și praful de oțelărie;

- subprodusele rezultate au un conținut de fier de peste 45% și pot fi utilizate în încărcătura agregatelor de elaborare a oțelului ca și materie primă în proporție de 5-25%.

La procesarea prin brichetare s-au obținut următoarele subproduse:

- brichete din șlam feros, fără adaos de liant și cu adaos de liant (la rece și la cald), cu un conținut de fier de 59-72% și un grad de recuperare al fierului de 97,85-98%;

- brichete din țunder cu un conținut de fier de 60-65%, acestea având în componență și deșeuri cu conținut ridicat de carbon, pe lângă recuperarea fierului contribuie și la formarea unei zguri active respectiv la procesul de spumare a zgurii;

- brichete din șlam feros și zgură de oțelărie cu un conținut de fier de 48-55% și un grad de recuperare al fierului de 66%;

- brichete din șlamuri (șlam feros, șlam de țunder și șlam de aglomerare furnale) cu un conținut de fier de 60-78,76% și un grad de recuperare al fierului de 98%;

- brichete din șlam feros și praf de oțelărie cu un conținut de fier 42-61% și un grad de recuperare 68-82%.

Rezultatele obținute în cadrul experimentărilor, conduc la concluzia că deșeurile analizate pot fi procesate prin brichetare (cu obținerea pentru caracteristicile de rezistență mecanică a unor valori superioare celor minime pentru acest procedeu), acest procedeu permițând valorificarea deșeurilor cu limite de variație mari din punct de vedere granulometric (de dorit sub 2mm). Componența rețetelor se stabilește în funcție de disponibilul de deșeuri mărunte și pulverulente și de destinația materialului procesat - oțelării. Pentru obținerea unor indicatori calitativi superiori pentru produsele obținute (brichete), pot fi utilizate optimizări sau pot fi făcute o serie de alte modificări ale rețetelor șarjei crude, inclusiv prin utilizarea unui liant

care să elimine durificarea la cald – în acest caz fiind nevoie de controlul mult mai riguros a compoziției chimice, în special din punct de vedere a elementului util: fierul.

Din analiza datelor experimentale în fază de laborator, în ceea ce privește **procesarea deșeurilor prin aglomerare**, rezultă următoarele:

- deșeurile feroase pulverulente și mărunte, rezultate din industria siderurgică, procesate prin aglomerare sunt: șlamul feros, ținder, șlamul de ținder, șlamul de aglomerare-furnale, zgura de oțelărie – fracția feroasă;

- subprodusul rezultat (aglomeratul) are un conținut de fier de peste 42% și poate fi utilizat în încărcătura agregatelor de elaborare a oțelului ca și materie primă în proporție de 5-25% în funcție de conținutul de fier și gradul de recuperare al acestuia.

La procesarea prin aglomerare s-au obținut următoarele subproduse:

- aglomerat din șlam feros cu un conținut de fier de 54-60% și un grad de recuperare al fierului de 94%;

- aglomerat din șlam feros, ținder și zgură de oțelărie cu un conținut de fier de 42-46%;

- aglomerat din șlamuri (șlam feros, șlam de ținder și șlam de aglomerare furnale) cu un conținut de fier de 62-65% și un grad de recuperare al fierului de 95%.

Referitor la produsele obținute din procesarea deșeurilor cu un conținut de fier total cuprins între 30%-65% dar de compoziție chimică bine cunoscută se poate aprecia că acestea pot fi luate în considerație ca un component în încărcătura cuptoarelor cu arc electric în proporție de 4-5%, având în vedere și faptul că în practică de multe ori o parte din scoarțe (provenite din zgură) au conținut de fier în aceste limite.

Din analiza datelor experimentale în fază de laborator, în ceea ce privește **procesarea deșeurilor prin peletizare**, rezultă următoarele:

- determinarea rezistenței la compresiune pentru peletele crude și arse confirmă faptul că asemenea deșeuri pot fi valorificate prin peletizare iar peletele obținute au rezistența necesară pentru manipulare și transport la agentul economic pentru încărcarea în cuptoarele de elaborare a oțelului;

- peletele produse din deșeuri pulverulente cu conținut de fier/fier și carbon prin ardere pot fi metalizate, ceea ce permite utilizarea acestora ca și component în încărcătura cuptoarelor pentru elaborarea oțelurilor;

- la procesarea șlamului feros prin peletizare s-au obținut pelete cu un conținut de fier 60-67% și un grad de recuperare al acestuia de 95-96%.

Evaluarea proprietăților și caracteristicilor subproduselor obținute din punct de vedere morfologic, structural și topografic s-a realizat prin microscopie electronică (analiză chimică elementală prin tehnica EDS și analize SEM), analiză topografică (harta 2D și imagini 3D obținute pentru subprodusele experimentale cu ajutorul microscopului LEXT OLS4000 3D Confocal Laser Measuring Microscope) și analiza macrostructurală (realizate cu stereomicroscopului digital model 520SZM-D).

Analizând tehnologic corelațiile obținute la procesarea prin brichetare s-au identificat intervalele optime de variație pentru deșeurile din componența rețetelor brichetelor experimentale, astfel:

a) Pentru cazul brichetelor alcătuite din ținder, zgură de oțelărie și șlam de aglomerare furnale: 20-40% ținder; 15-25% zgură; 30-40% șlam aglomerare furnale;

b) Pentru cazul brichetelor alcătuite din șlamuri (șlam feros, șlam de ținder și șlam de aglomerare furnale): 40-100% șlam feros; 15-50% șlam de ținder; 5-10% șlam aglomerare furnale;

c) Pentru cazul brichetelor alcătuite din șlam feros, zgură LF și praf de oțelărie: 20-70% șlam feros; 5-10% zgură LF; 5-30% praf de oțelărie.

În funcție de disponibilul de deșeuri (materia primă pentru producerea brichetelor) se recomandă următoarele:

- Producerea brichetelor din șlam feros 100%;
- Producerea brichetelor care au în componență pe lângă șlamul feros unul sau două deșeuri (țunder, șlam de țunder, zgură de oțelărie – fracția feroasă, șlam de aglomerare furnale, praf de oțelărie), astfel: zgura de oțelărie 15-25%, țunder 20-40%, 15-50% șlam de țunder, șlam de aglomerare furnale 5-45% respectiv zgură de LF 5-10%;
- Brichetele experimentale sunt utilizate ca și materie primă la elaborarea oțelului în cuptoarele cu arc electric, în proporție de 5-25% din încărcătură, în funcție de calitatea oțelului elaborat;
- Subprodusele rezultate – brichetele/aglomeratul/peletele experimentale au ca domeniu de utilizare industria siderurgică.

Verificarea industrială a rezultatelor și datelor experimentale obținute în fază de laborator a confirmat veriguitatea acestora. Subprodusele obținute (brichete obținute din șlamul feros) se utilizează în proporție de 15-20% ca și materie primă în încărcătura cuptorului cu arc electric la producerea oțelului.

### **Contribuții originale**

Analizând rezultatele obținute în cadrul experimentărilor în fază de laborator și industriale, rezultă următoarele contribuții originale:

1. Evidențierea aspectelor importante în procesele de generare a produselor secundare la elaborarea oțelului precum și a alternativelor de procesare a deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier;

2. Realizarea unei sinteze tehnologice privind metodele, procedee și tehnologiile clasice respectiv neconvenționale de valorificare prin reciclare în siderurgie a deșeurilor feroase pulverulente și mărunte;

3. Determinarea caracteristicilor calitative a deșeurilor pulverulente și mărunte cu conținut de fier rezultate din industria siderurgică;

4. Stabilirea sortimentelor de deșeuri pentru cercetări și experimentări în fază de laborator, a rețetelor experimentale și a tehnologiei de procesare a acestora;

5. Stabilirea tehnologiilor experimentale de procesare, a deșeurilor mărunte cu conținut de fier, prin brichetare, aglomerare și peletizare;

6. Stabilirea rețetelor experimentale pentru fiecare tehnologie de procesare, astfel:

- Rețete brichete:

- 10 rețete având în componență – șlam feros;

- 4 loturi a câte 12 rețete având în componență – șlamuri feroase și țunder;

- 9 rețete având în componență – șlamuri feroase, țunder și zgură de oțelărie;

- 10 rețete având în componență – șlam feros, șlam de țunder și șlam de aglomerare furnale;

- 10 rețete având în componență – șlamuri feroase și praf de oțelărie;

- Rețete aglomerat:

- 2 rețete având în componență – șlam feros;

- 2 rețete având în componență – șlamuri feroase, țunder și zgură de oțelărie;

- 2 rețete având în componență – șlam feros, șlam de țunder și șlam de aglomerare furnale;

- Rețete pelete:

- 10 rețete având în componență – șlam feros.

7. Obținerea de subproduse experimentale (brichete/aglomerat/pelete) utilizând în rețete deșeuri mărunte cu conținut de fier rezultate din industria siderurgică (șlamul feros, țunder, șlamul de țunder, șlamul de aglomerare-furnale, zgura de oțelărie – fracția feroasă și praful de oțelărie).

8. Studiul caracterizării morfologice, structurale și topografice a deșeurilor utilizate respectiv determinarea caracteristicilor calitative și tehnologice a subproduselor obținute (brichete, aglomerat, pelete);

9. Modelarea matematică a datelor experimentale efectuată, aplicând metoda proiectării experimentelor, metoda celor mai mici pătrate și algoritmi genetici;

10. Stabilirea unor relații de corelație între factorii tehnologici de rezistență la compresiune a brichetelor experimentale, optimizarea făcându-se utilizând algoritmi genetici, rezultatele obținute conducând la îmbunătățirea performanțelor procesului experimental;

11. Determinarea componentei optime a rețetelor pentru producerea brichetelor, pe baza analizei matematice și tehnologice a corelațiilor obținute între caracteristicile de rezistență și componenții rețetelor experimentale. Optimizarea parametrilor tehnologici în vederea stabilirii domeniilor optime de variație pentru componenții rețetelor în vederea obținerii subproduselor experimentale de calitate superioară.

12. Determinarea gradului de recuperare a fierului (94-96%) din subprodusele experimentale, utilizându-le ca și materie primă la elaborarea oțelului în cuptorul cu inducție din laboratorul facultății;

13. Caracterizarea morfologică, topografică și compozițională a subproduselor experimentale obținute respectiv analiza și compararea rezultatelor;

14. Rezultatele obținute pot constitui un suport științific bine fundamentat din punct de vedere al performanței tehnologice, economice și ecologice în vederea utilizării subproduselor rezultate, obținute din deșeuri mărunte cu conținut de fier rezultate din industria siderurgică, utilizabile ca și materie primă la elaborarea oțelului în cuptoarele cu arc electric;

15. Stabilirea componentei optime a rețetelor pentru deșeurile supuse experimentărilor și confirmarea faptului că acestea pot fi valorificate prin procedeele clasice (brichetare, aglomerare și peletizare) și utilizate cu succes în practica industrială la elaborarea oțelului.

16. Procesele de valorificare identificate în cadrul tezei de doctorat oferă soluții sustenabile de valorificare a deșeurilor mărunte și pulverulente cu conținut de fier prin utilizarea subproduselor rezultate (brichete/aglomerat/pelete) ca și componente de capital natural în procesul de elaborare a oțelului.

17. Datele experimentale obținute pot fi utilizate ca suport pentru luarea deciziei de valorificare a deșeurilor cu conținut de fier rezultate din industria siderurgică pentru obținerea subproduselor și extinderea bazei de materii prime și materiale destinate fabricației oțelului.

18. Identificarea celor mai simple și rentabile metode de reciclare pentru implementarea cu ușurință în practica industrială, cu costuri reduse, de către firmele procesatoare de deșeuri sau de agenții economici din industria siderurgică.

Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru brichetele experimentale realizate din șlamuri, rețetele acestora fiind utilizate de firmele procesatoare de deșeuri din Parcul Industrial Hunedoara și utilizate în practica industrială la o uzină de elaborare a oțelului (TMK Reșița) ca și materie primă în proporție de 15-20%.

### **Direcții de continuare a cercetărilor**

- Dezvoltarea cercetărilor privind reciclarea din deșeurile pulverulente și mărunte a metalelor (mangan, crom, nichel, cobalt și wolfram) și reintroducerea lor în circuitul economic în contextul economiei circulare;

- Creșterea gradului de valorificare a zgurilor metalurgice feroase și neferoase și a cenușilor de termocentrală depozitate în halde;

- Recuperarea avansată a metalelor neferoase din cenușile piritice.



## BIBLIOGRAFIE

- [1/22] <https://www.midrex.com/technology/direct-reduced-iron/>
- [2/5] [https://www.sustainablesteel.eu/p/531/production\\_routes\\_for\\_steel.html](https://www.sustainablesteel.eu/p/531/production_routes_for_steel.html)
- [3/5] <http://dezvoltaredurabila.gov.ro/web/obiective/>
- [4/21] [https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:2941f748-b906-4952-8b11-03ffee835b39/Co-products\\_position\\_paper\\_vfinal.pdf](https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:2941f748-b906-4952-8b11-03ffee835b39/Co-products_position_paper_vfinal.pdf)
- [5/22] <https://www.midrex.com/technology/direct-reduced-iron/>
- [6/23] Heput, T., Socalici, A., Ardelean E., Ardelean M., Constantin N., Buzduga R., Valorificarea deșeurilor feroase mărunte și pulverulente, Timișoara, Editura Politehnica, 2011, pp. 8-200
- [7/33] **Lupu, O.**, Analiza situației actuale a generării și valorificării deșeurilor mărunte rezultate din procesul de elaborare și procesare a oțelului, Raport de cercetare nr.1, 2019
- [8/40] Socalici, A., Miloștean D., Baza energetică și de materii prime în industrie, Editura Politehnica, 2014
- [9/47] **Lupu, O.**, Socalici, A., Bucur F., Ardelean, E., “Capitalization possibilities of small ferrous and pulverous waste in the iron production industry”, International Conference on Applied Sciences ICAS 2019, Journal of Physics: Conference Series 1426, 012051, 2020
- [10/48] **Lupu, O.**, Dăscălescu, C., Valorificarea șlamului feros în industria siderurgică, Simpozion științific studentesc HD 49 STUD, 25-26 Mai, Hunedoara, 2019
- [11/49] Ardelean, E., Socalici, A., **Lupu, O.**, Bistriean, D., Dobrescu, C., Constantin, N., Recovery of waste with a high iron content in the context of the circular economy, Materials, 15(14), 2022, art.no. 4995, pp. 1-18
- [12/85] Bistriean, D.A., Numerical Methods, PIM Publishing House: Iasi, Romania, 2017
- [13/86] Bistriean, D.A., Mathematical Models, and Numerical Algorithms for Stability Investigation of Swirling Hydrodynamic Systems, Doctoral dissertation, Edition: Series 14, Nr.2, Politehnica Publishing House, Romania, 2011
- [14/87] Conslik, J., Optimal Response Surface Design in Monte Carlo Sampling Experiments, Ann. Econ. Soc. Meas. 1974, 3, 463–473
- [15/88] Bistriean, D.A., Parabolized Navier–Stokes model for study the interaction between roughness structures and concentrated vortices, Phys. Fluids 2013, 25, 104103
- [16/89] Myers, R., Montgomery, D., Anderson-Cook, C.M., Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2009
- [17/90] Miller, S., The Method of Least Squares; From the book The Probability Lifesaver: All the Tools You Need to Understand Chance, Princeton University Press: Princeton, USA, 2017
- [18/91] Nocedal, J., Wright, S. Numerical Optimization; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2006
- [19/92] Boyd, S., Vandenberghe, L., Convex Optimization, Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2004
- [20/93] Banzhaf, W., Nordon, P., Keller, R.E., Francone, F.D., Genetic Programming- An Introduction; Morgan Kaufmann Publishers: San Francisco, CA, USA, 1998