

УДК 666.1.001.5

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 61.35.09

Научная специальность ВАК: 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (технические науки)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОЗДЕЙСТВИЯ НАТРИЙСОДЕРЖАЩИХ ПЛАВНЕЙ НА СПЕКАНИЕ И ПЛАВЛЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Гольцман Б.М.¹, Яценко Е.А.¹, Пантелеева А.Е.¹, Бостанов Ю.А.¹, Смолий В.А.¹

¹ Южно-Российский государственный политехнический университета (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ))

АННОТАЦИЯ

Рециклинг крупнотоннажных промышленных отходов с производством строительных материалов является весьма перспективным. Учитывая высокое содержание тугоплавких компонентов, целесообразным является снижение энергоёмкости синтеза за счет введения флюсующих добавок плавней. В данной статье рассматривается влияние наиболее активного класса плавней – натрийсодержащих соединений – на спекание и плавление золошлаковых отходов (ЗШО) тепловых электростанций. Был осуществлен высокотемпературный синтез составов, содержащих ЗШО и различные количества натрийсодержащих плавней (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaF , NaOH). Показано, что содержание Na_2O не является решающей характеристикой в оценке флюсующей активности. Выявлен наиболее активный пламень $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, даже небольшие количества которого обеспечивают резкое ускорение спекания и плавления. Установлена тенденция золошлаковых отходов к «самовспениванию» за счет окисления остаточного углерода и формирования пор выделившимися газами. Изучено изменение склонности к вспениванию при введении различных плавней и параметры получаемой пористой структуры, включающей темно-серые вспененные области и спеченные области коричневого цвета.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: силикатное сырьё, пламень, спекание, натрий, деполимеризация

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Гольцман Б.М. Сравнительный анализ воздействия натрийсодержащих плавней на спекание и плавление алюмосиликатных промышленных отходов / Гольцман Б.М., Яценко Е.А., Пантелеева А.Е., Бостанов Ю.А., Смолий В.А. // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т. 31, № 1. – С. 68-76.

Type of article - scientific article
OECD 2.04 Chemical engineering
II ENGINEERING, CHEMICAL

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE EFFECT OF SODIUM CONTAINING MELTS ON SINTERING AND MELTING OF ALUMINOSILICATE INDUSTRIAL WASTES

Gol'tsman B.M.¹, Yatsenko E.A.¹, Panteleeva A.E.¹, Bostanov Y.A.¹, Smoliy V.A.¹

¹Platov South Russian State Polytechnic University (NPI) (SRSPU(NPI))

ABSTRACT

Recycling of large-tonnage industrial waste with the production of construction materials is very promising. Taking into account the high content of refractory components, it is reasonable to reduce the energy intensity of synthesis by introducing fluxing additives of melts. In this article the influence of the most active class of melts - sodium-containing compounds - on sintering and melting of ash and slag wastes (ASW) from thermal power plants is considered. High-temperature synthesis of compositions containing ASW and different amounts of sodium-containing fines (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaF , NaOH) was carried out. It is shown that the Na_2O content is not a decisive characteristic in the evaluation of fluxing activity. The most active fluxing agent $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ is revealed, even small amounts of which provide sharp acceleration of sintering and melting. The tendency of ash and slag waste to "self-foaming" due to oxidation of residual carbon and formation of pores by released gases has been established. Change of propensity to foaming at introduction of various melts and parameters of the obtained porous structure including dark gray foamed areas and sintered areas of brown color have been studied.

KEY WORDS: silicate raw materials, flux, sintering, sodium, depolymerization

FOR CITATION: Gol'tsman B.M. Comparative analysis of the effect of sodium containing melts on sintering and melting of aluminosilicate industrial wastes / Gol'tsman B.M., Yatsenko E.A., Panteleeva A.E., Bostanov Y.A., Smoliy V.A. // Technique and technology of silicates. – 2024. Vol. – 31, No1. – Pp. 68 – 76.

ВВЕДЕНИЕ

Использование различных видов промышленных отходов в качестве сырьевых материалов является одним из перспективных путей их переработки. Вовлечение отходов в цикл производства и превращение их в полезный продукт позволяет решить целый комплекс современных проблем. Во-первых, это ведет к снижению объемов накопленных отходов, что снижает экологическую нагрузку на прилегающие территории и улучшает качество жизни. Во-вторых, использование отходов позволяет снизить содержание природного сырья, что также положительно влияет на экологическую обстановку. Кроме того, использование отходов, прошедших термическую обработку, снижает энергозатраты на синтез целевого продукта.

Весьма перспективно использование таких видов отходов, которые близки по химическому и фазовому составу к природному сырью. Также с логистической точки зрения целесообразно применение крупнотоннажных отходов. К таким отходам можно отнести золошлаковые отходы (ЗШО) тепловых электростанций (ТЭС). Эти материалы представляют собой смесь отходов, получаемых в процессе сжигания угля. По химическому составу они преимущественно состоят из оксидов кремния, алюминия и железа, а основными фазами являются кварц и аморфная фаза (стекло) [1].

Использование ЗШО в качестве сырья для производства спектра материалов является одним из актуальных трендов современного материаловедения. Золошлаки используются для производства керамики, цемента, в качестве добавок в бетоны, мелиорантов, в строительстве дорог, плотин и др. [2-3]. Использование их в качестве сырья для получения строительных материалов особенно перспективно, т.к. они удовлетворяют большинству требований, описанных выше: близки по химическому и фазовому составу к природному сырью, прошли первичную термообработку, обладают большими накопленными запасами. Их применение усложняется достаточно высоким содержанием в них тугоплавкого оксида алюминия, что существенно повышает температуру обработки.

Для нивелирования этого воздействия целесообразно использование добавок-плавней (флюсов). В качестве таких добавок используются $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CaF_2 , Na_2CO_3 , NaF , NaNO_3 и др. [4-10]. Наиболее активным классом плавней можно назвать соединения щелочных металлов (чаще всего, натрия). Щелочные металлы встраиваются в структуру силикатов, разрывая кислородные «мостики», что снижает связность решетки и облегчает ее плавление. Однако содержание натрия в соединении не всегда коррелирует с его эффективностью в качестве плавни. Вследствие этого, **целью данной работы** является сравнительный анализ воздействия натрийсодержащих плавней на спекание и плавление алюмосиликатных золошлаковых отходов.

Материалы и методы исследования

В качестве основного сырья использовался золошлаковый отход Новочеркасской ГРЭС, состав которого представлен в таблице 1. В качестве плавней в данной работе были выбраны: карбонат натрия Na_2CO_3 , тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, фторид натрия NaF , гидроксид натрия NaOH .

INTRODUCTION

The use of various types of industrial waste as raw materials is one of the promising ways of their processing. Involvement of waste in the production cycle and its transformation into a useful product allows solving a whole set of modern problems. Firstly, it leads to the reduction of accumulated waste, which reduces the environmental load on the adjacent territories and improves the quality of life. Secondly, the use of waste reduces the content of natural raw materials, which also has a positive impact on the environment. In addition, the use of heat-treated waste reduces energy consumption for the synthesis of the target product.

The use of such types of waste, which are close to natural raw materials in terms of chemical and phase composition, is very promising. Also, from the logistic point of view it is expedient to use large-tonnage waste. Ash and slag waste (ASW) from thermal power plants (TPP) can be referred to such waste. These materials are a mixture of wastes received in the process of coal combustion. By chemical composition they mainly consist of silicon, aluminum and iron oxides, and the main phases are quartz and amorphous phase (glass) [1].

The use of ash and slag (ASW) as a raw material for production of a range of materials is one of the actual trends of modern materials science. Ash and slag are used for production of ceramics, cement, as additives in concrete, ameliorants, in construction of roads, dams, etc. [2-3]. Their use as raw materials for the production of construction materials is especially promising, because they meet most of the requirements described above: they are close in chemical and phase composition to natural raw materials, have undergone primary heat treatment, have large accumulated reserves. Their application is complicated by their rather high content of refractory aluminum oxide, which significantly increases the processing temperature.

To level this effect, it is advisable to use flux additives (fluxes). As such additives $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CaF_2 , Na_2CO_3 , NaF , NaNO_3 , etc. are used. [4-10]. The most active class of melts can be called compounds of alkali metals (most often, sodium). Alkali metals are incorporated into the structure of silicates, breaking oxygen "bridges", which reduces the lattice cohesion and facilitates its melting. However, the sodium content of a compound does not always correlate with its effectiveness as a melter. Therefore, the purpose of this work is a comparative analysis of the effect of sodium-containing melts on sintering and melting of aluminosilicate ash and slag wastes.

Materials and methods of research

Ash and slag waste from Novocherkasskaya SDPP, the composition of which is presented in Table 1, was used as the main raw material. As melts in this work were chosen: sodium carbonate Na_2CO_3 , sodium tetraborate (borax) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, sodium fluoride NaF , sodium hydroxide NaOH .

ТАБЛИЦА 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СТЕКЛА
Table 1. Chemical composition of glass

Материал Material	Химический состав*, мас. % Chemical composition*, wt. %									
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	SO ₃	ППП
Золошлаковый отход ЗШО Ash and slag waste (ASW)	0,9	3,0	3,1	2,1	18,8	10,3	51,2	0,8	0,3	9,3

*Приведены оксиды, содержание которых выше 0,1 мас. %

*Oxides with a content above 0.1 wt. % are listed below.

Синтез образцов включал следующие стадии. В золошлак, предварительно измельченный до размера частиц менее 80 мкм, добавляли порошок плавня в заданном количестве (таблица 2) и перемешивали в течение 30 минут. Количество вводимого плавня определялось молярным содержанием Na₂O, а также результатами ранее проведенных исследований [10-12].

Затем полусухим способом осуществляли формование образцов в виде кубов с длиной грани 20 мм. Для обжига образцы помещали в холодную печь, осуществляли ее нагрев до заданной температуры обжига (900, 1000, 1100 °С), выдержку при этой температуре в течение 30 минут и охлаждение в течение 5 часов. Оценка степени спекания проводилась по параметру плотности, рассчитываемой как отношение массы к объему спеченного образца. Исследование структуры образцов проводилась с применением стереомикроскопа SZM-110 (ОПТИКА microscopes, Италия).

Synthesis of samples included the following stages. To the ash and slag, pre-crushed to particle size less than 80 microns, the fusion powder was added in a given amount (Table 2) and stirred for 30 minutes. The amount of introduced flux was determined by the molar content of Na₂O, as well as by the results of previously conducted studies [10-12].

Then the samples were molded in the form of cubes with a face length of 20 mm using the semi-dry method. For firing, the samples were placed in a cold furnace, heated to the specified firing temperature (900, 1000, 1100 °C), held at this temperature for 30 minutes and cooled for 5 hours. The degree of sintering was assessed by the density parameter calculated as the ratio of mass to volume of the sintered sample. The structure of the samples was studied using a stereomicroscope SZM-110 (OPTIKA microscopes, Italy).

ТАБЛИЦА 2 РЕЦЕПТУРНЫЙ СОСТАВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ
Table 2 Composition of the synthesized samples

Показатель Indicator	Плавень* Fusion powder*											
	NaF**			NaOH			Na ₂ B ₄ O ₇			Na ₂ CO ₃		
№ состава No. of the composition	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Количество плавня, мас. % Amount of fusion powder, wt. %	2	4	6	6	12	18	2	4	6	6	12	18
Количество Na ₂ O, мас. % Amount of Na ₂ O, wt. %	1,10	2,19	3,29	1,73	3,45	5,18	0,61	1,23	1,84	3,51	7,02	10,5 3
*Количество плавня (сверх 100) и пересчет на вводимый Na ₂ O *Fusion powder quantity (over 100) and conversion to input Na ₂ O	**Деполимеризующий эффект NaF рассчитывался, исходя из гипотезы Дитцеля-Бюргера **The depolymerizing effect of NaF was calculated based on the Dietzel-Bürger hypothesis											

Эксперименты и обсуждение результатов

Был осуществлен синтез образцов, содержащих добавки выбранных плавней, при температурах обжига 900, 1000, 1100 °С. Изменения формы, линейных размеров и плотности образцов представлены на рисунках 1-2.

Обжиг при 900 °С практически не оказал влияния на форму и плотность образцов, вследствие чего их фотографии не представлены. Плотность всех составов оставалась на уровне 1200-1250 кг/м³. Единственным значимым изменением было повышение плотности образцов, содержащих 6 масс. % буры, до 1600 кг/м³. Из данных, полученных при обжиге при более высоких температурах, очевидно, что введение всех натрийсодержащих

Experiments and discussion

Synthesis of samples containing additives of selected melts was carried out at firing temperatures of 900, 1000, 1100 °C. Changes in the shape, linear dimensions and density of the samples are presented in Figures 1-2.

Firing at 900 °C had practically no effect on the shape and density of the samples, so their photos are not presented. The density of all compositions remained at the level of 1200-1250 kg/m³. The only significant change was an increase in the density of samples containing 6 wt.% borax up to 1600 kg/m³. From the data obtained at firing at higher temperatures, it is obvious that the introduction of all sodium-containing melts into the raw material mixture has a fluxing

плавней в состав сырьевой смеси оказывает флюсующий эффект на золошлаковый отход. Увеличение его содержания интенсифицирует процессы, происходящие при термической обработке, а именно, спекание, вспенивание и оседание пены [13-14]. Высокотемпературная обработка провоцирует спекание отдельных частиц порошкообразной массы в монолитное тело, сопровождающееся уменьшением пористости и повышением плотности. Процесс спекания существенно ускоряется при повышении содержания жидкой фазы (расплава), играющего роль «связки» и обеспечивающего более плотный контакт частиц.

High-temperature treatment provokes sintering of individual particles of powdery mass into a monolithic body, accompanied by a decrease in porosity and an increase in density. The sintering process is significantly accelerated by increasing the content of liquid phase (melt), which plays the role of "binder" and provides a tighter contact of particles.

РИСУНОК 1

ИЗМЕНЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ И ПЛОТНОСТИ ОБРАЗЦОВ, ОБОЖЖЕННЫХ ПРИ 1000 °С

Figure 1

Change in linear dimensions and density of samples heated at 1000 °C

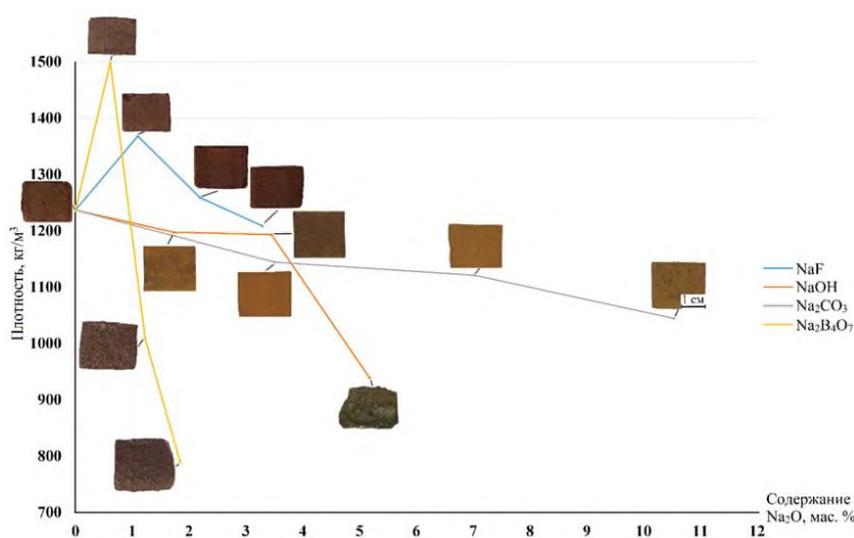
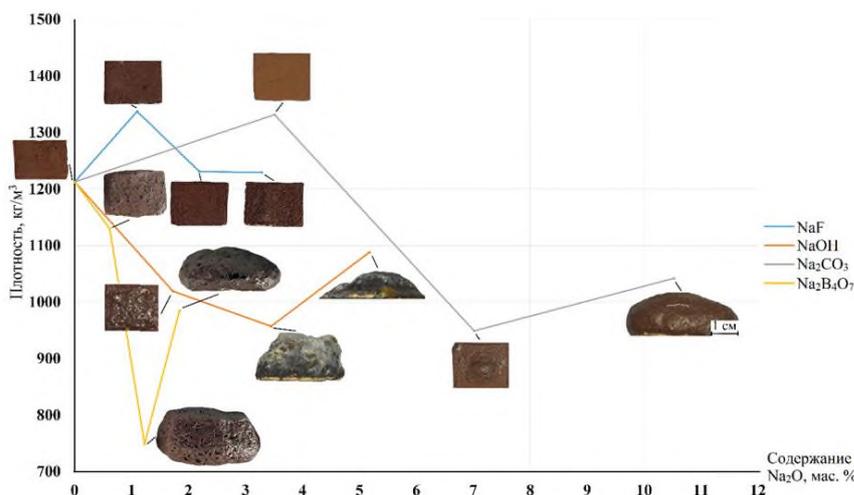


РИСУНОК 2

ИЗМЕНЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ И ПЛОТНОСТИ ОБРАЗЦОВ, ОБОЖЖЕННЫХ ПРИ 1100 °С

Figure 2

Change in linear dimensions and density of samples heated at 1100 °C



Исходя из расчетов молярного содержания, следовало ожидать, что наименее активным плавнем окажется бора (содержание Na₂O 1,84 масс. %). Однако из рисунков видно, что добавка бору Na₂B₄O₇ наиболее активно интенсифицирует спекание. Введение даже небольших ее количеств (2 масс. %) при обжиге при 1000 °С обеспечивает резкое повышение плотности с 1250 до 1500 кг/м³. Следующим по эффективности является фторид натрия, введение 2 масс. % которого также обеспечивает повышение плотности.

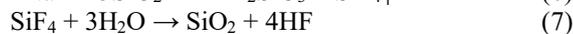
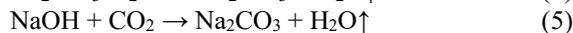
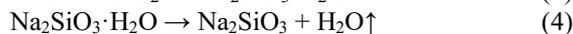
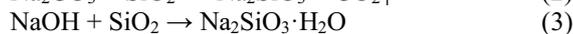
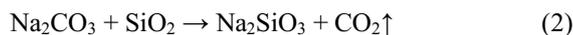
Based on the molar content calculations, it was expected that borax (Na₂O content 1.84 wt.%) would be the least active melting agent. However, the figures show that the addition of borax Na₂B₄O₇ most actively intensifies sintering. The introduction of even small amounts of borax (2 wt. %) during firing at 1000 °C provides a sharp increase in density from 1250 to 1500 kg/m³. The next most effective is sodium fluoride, the introduction of 2 wt. % of which also provides an

Использование NaOH и Na₂CO₃ влияет на интенсивность спекания намного слабее.

Дальнейший нагрев обеспечивает снижение вязкости алюмосиликатной массы до значений, характерных для плавления образца. При этом, если в составе сырьевой смеси присутствуют соединения, разлагающиеся с выделением газов, то в размягченной массе будут формироваться газовые пузыри (поры) т.е. масса будет вспениваться. Процесс вспенивания свойственен для всех исследованных составов, обожженных при достаточно высокой температуре, и объясняется т.н. «самовспениванием» золошлаковых отходов [4, 15-19]. Схематически этот процесс можно описать реакцией окисления остаточного углерода (т.н. «недожога») в ЗШО по реакции (1). Реальный процесс газовой выделению намного сложнее и включает ряд окислительно-восстановительных реакций с участием паров воды, сульфат-ионов, оксидов железа, а также продуктов их взаимодействия, что подробно рассмотрено в [20].



Вспенивание образцов характеризуется увеличением их линейных размеров и снижением плотности. Как видно из рисунков, наиболее интенсивное вспенивание также наблюдается у образцов с добавкой буры. Введение 6 масс. % буры и обжиг при 1000 °С позволяет получить пористый материал с плотностью ниже 800 кг/м³. Плотность образцов, содержащих другие натрийсодержащие плавни также снижается с повышением их количества и температуры обжига. Однако формирование пор в них интенсифицируется процессами взаимодействия ЗШО и плавня. В частности, введение Na₂CO₃ обуславливает протекание реакции (2), продуктом которой является CO₂, также выступающий в роли порообразующего газа. Добавление NaOH к силикатному сырью и нагрев смеси ведет к интенсивному взаимодействию с формированием щелочных гидросиликатов по схеме (3). Дальнейший нагрев обуславливает дегидратацию гидросиликатов по схеме (4), а выделяющиеся пары воды формируют поры в материале. Белый «налет» на образцах, содержащих NaOH, вероятно, объясняется частичной карбонизацией гидроксида натрия по реакции (5) за счет взаимодействия с углекислым газом воздуха и образованием карбоната натрия. Протекание этой реакции подтверждается тем фактом, что «налет» наблюдается только на поверхности образца, т.е. в месте контакта с воздухом. Также некоторый объем газов может образоваться в результате взаимодействия NaF, SiO₂ и воды по реакциям (6)-(7).



Дальнейшее снижение вязкости (как за счет повышения температуры, так и за счет увеличения содержания плавня) обуславливает начало оседания пены под собственным весом. Сравнивая влияние использованных плавней, можно заметить, что как интенсивность вспенивания, так и стабильность пены существенно зависят от выбранной добавки. Наиболее интенсивное вспенивание, также, как и

increase in density. The use of NaOH and Na₂CO₃ has a much weaker effect on the sintering intensity.

Further heating provides reduction of viscosity of aluminosilicate mass to the values characteristic for melting of the sample. At the same time, if the raw material mixture contains compounds that decompose with the release of gases, gas bubbles (pores) will be formed in the softened mass, i.e. the mass will foam. The foaming process is characteristic for all investigated compositions, fired at a sufficiently high temperature, and is explained by the so-called "self-foaming" of ash and slag waste [4, 15-19]. Schematically this process can be described by the reaction of oxidation of residual carbon (so-called "underburning") in ash and slag ash by reaction (1). The real process of gas emission is much more complicated and includes a number of redox reactions involving water vapor, sulfate ions, iron oxides, as well as products of their mutual interaction, which is considered in detail in [20].

Foaming of the samples is characterized by an increase in their linear dimensions and a decrease in density. As can be seen from the figures, the most intensive foaming is also observed in samples with borax addition. Introduction of 6 wt. % of borax and firing at 1000 °C allows to obtain porous material with density below 800 kg/m³. The density of samples containing other sodium-containing fusions also decreases with increasing their amount and firing temperature. However, the formation of pores in them is intensified by the processes of interaction of ash and melt. In particular, the introduction of Na₂CO₃ causes the reaction (2), the product of which is CO₂, which also acts as a pore-forming gas. Addition of NaOH to silicate raw material and heating of the mixture leads to intensive interaction with formation of alkaline hydrosilicates according to scheme (3). Further heating causes dehydration of hydrosilicates according to scheme (4), and water vapors released form pores in the material. White "plaque" on samples containing NaOH is probably explained by partial carbonization of sodium hydroxide by reaction (5) due to interaction with air carbon dioxide and formation of sodium carbonate. The occurrence of this reaction is confirmed by the fact that the "patina" is observed only on the surface of the sample, i.e., in the place of contact with air. Also, some volume of gases can be formed as a result of interaction of NaF, SiO₂ and water by reactions (6)-(7).

A further decrease in viscosity (both due to the increase in temperature and in the fusible agent content) causes the foam to start to settle under its own weight. Comparing the effects of the used blends, it can be seen that both the foaming intensity and the foam stability depend significantly on the selected additive. The most intensive foaming as well as the largest range of foam

наибольший диапазон стабильности пены наблюдается у образцов с бурой. Такой эффект, вероятно, обусловлен воздействием не только натрия, но и бора, что целесообразно исследовать в дальнейшем, поскольку это позволяет получать высокопористые материалы по технологии «самовспенивания», т.е. без использования порообразующих добавок. Введение NaOH ведет к резкому оплавлению образцов с узким интервалом стабильности пены. Это связано с формированием легкоплавких эвтектик дисиликата натрия, обладающих низкой температурой плавления, что ведет к снижению температуры плавления смеси, в целом. Оксид натрия, содержащийся в Na_2CO_3 , намного хуже взаимодействует с силикатным каркасом, поэтому вспененные образцы обладают большей стабильностью. Обжиг образца, содержащего 18 масс. % Na_2CO_3 , обладает плотностью, сходной с плотностью образца с 6 масс. % буры. Однако, в отличие от буры, при меньшем содержании карбоната отсутствует стадия сильно вспененного материала. Фторид натрия, в отличие от всех прочих плавней, не обеспечивает существенное снижение плотности. В то же время, образцы, содержащие NaF, обладают гладкой остеклованной поверхностью, что указывает на интенсивное спекание и оплавление.

Предположительно, формирование пор в образцах с NaF происходит во внутренних слоях материала, тогда как добавка остальных плавней провоцирует формирование пор по всему объему. Для проверки данной гипотезы была исследована внутренняя структура образцов с максимальным количеством плавней (составы серии 3), представленная на рисунке 3.

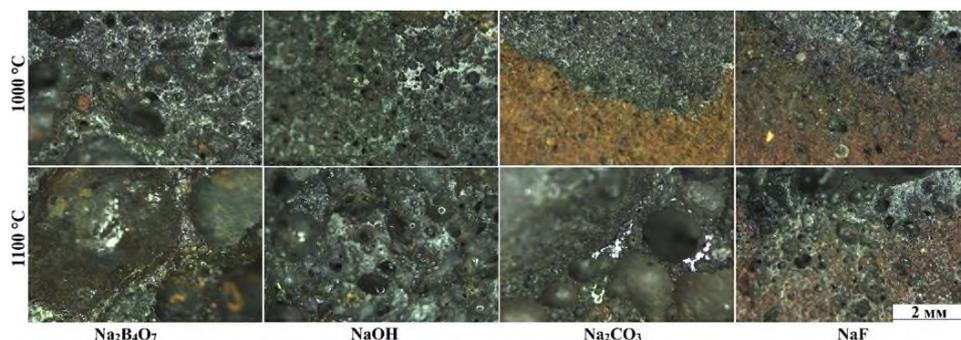
stability is observed in samples with borax. This effect is probably due to the influence of not only sodium, but also boron, which is reasonable to investigate further, since it allows to obtain highly porous materials by the technology of "self-foaming", i.e. without the use of pore-forming additives. The introduction of NaOH leads to a sharp melting of samples with a narrow foam stability interval. This is due to the formation of fusible eutectics of sodium disilicate with low melting point, which leads to a decrease in the melting temperature of the mixture as a whole. The sodium oxide contained in Na_2CO_3 interacts much less with the silicate framework, so the foamed samples are more stable. A fired sample containing 18 wt.% Na_2CO_3 has a density similar to that of a sample with 6 wt.% borax. However, unlike borax, there is no stage of heavily foamed material at the lower carbonate content. Sodium fluoride, unlike all other melts, does not provide a significant reduction in density. At the same time, samples containing NaF have a smooth vitrified surface, indicating intensive sintering and fusing.

Presumably, pore formation in samples with NaF occurs in the inner layers of the material, while the addition of other fusions provokes pore formation throughout the volume. To test this hypothesis, the internal structure of samples with the maximum amount of fusions (compositions of series 3) was investigated, presented in Figure 3.

РИСУНОК 3

ВНУТРЕННЯЯ СТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ

Figure 3
Internal structure of samples



Из рисунка видно, что внутренняя структура образцов с бурой и NaOH после обжига представляет собой темно-серые вспененные области, обладающие глянцевым блеском, указывающим на оплавление материала и формирование стеклофазы. Повышение температуры от 1000 до 1100 °C вызывает закономерное увеличение размера пор во всех составах. Поры наибольшего диаметра наблюдаются у образцов с бурой – 2-4 мм. Образец с NaOH вследствие чрезмерного размягчения демонстрирует более слабое увеличение пор – до 0,4-1 мм.

Составы с Na_2CO_3 и NaF, обожженные при 1000 °C, обладают неравномерной структурой. Внешняя часть образцов представляет собой спеченный невспененный материал коричневого цвета (нижняя часть фотографий). Внутренняя часть обладает вспененной структурой темно-серого цвета (верхняя часть фотографий). Однако обжиг при 1100 °C ведет к интенсивному вспениванию образцов с Na_2CO_3 (размер пор 2-6 мм), в то время как у образцов с NaF лишь появляется

The figure shows that the internal structure of samples with borax and NaOH after firing is dark gray foamy areas with a glossy sheen, indicating the melting of the material and the formation of glass phase. The temperature increase from 1000 to 1100 °C causes a regular increase in pore size in all compositions. Pores of the largest diameter are observed in samples with borax - 2-4 mm. The sample with NaOH due to excessive softening shows a weaker increase in pore size - up to 0.4-1 mm.

Compositions with Na_2CO_3 and NaF, fired at 1000 °C, have non-uniform structure. The outer part of the samples is a sintered unfoamed material of brown color (lower part of the photos). The inner part has a foamy structure of dark gray color (upper part of the photos). However, firing at 1100 °C leads to intensive foaming of the samples with Na_2CO_3 (pore size 2-6 mm), while the samples with NaF only show a transition zone between

переходная зона между вспененной и спеченной областями. Такое нетипичное воздействие фторида на интенсивность вспенивания связано, вероятно, с неоднозначным влиянием фторид-ионов на силикатный каркас [21], что целесообразно изучить в дальнейших исследованиях.

Таким образом, введение всех натрийсодержащих плавней оказывает флюсующее воздействие на алюмосиликатный каркас золошлаковых отходов. Однако молярное содержание натрия не является решающим фактором в оценке активности плавня. Так, бура, содержащая наименьшее количество Na_2O , проявила себя наиболее активным плавнем, добавки которого снизили температуру спекания и плавления на $100\text{ }^\circ\text{C}$ и более. Фторид натрия также показал себя активным плавнем, малые добавки которого интенсифицируют спекание ЗШО, но при этом не приводят к вспениванию. Это, вероятно, связано с особенностями воздействия NaF на алюмосиликатный каркас, что целесообразно исследовать в дальнейшем.

Заключение

Использование золошлаковых отходов (ЗШО) ТЭС, близких по составу и структуре к природному сырью, весьма перспективно при производстве строительных материалов. Основным недостатком ЗШО является достаточно высокое содержание тугоплавкого оксида алюминия, существенно повышающего температуру обработки. Для устранения этого воздействия целесообразно использование добавок-плавней (флюсов), наиболее активным из которых является класс соединений щелочных металлов (натрия). Целью данной работы является сравнительный анализ воздействия натрийсодержащих плавней на спекание и плавление алюмосиликатных золошлаковых отходов. Термическая обработка составов, содержащих добавки NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и NaF , подтвердила флюсующее воздействие всех натрийсодержащих плавней на ЗШО. Увеличение содержания плавней интенсифицирует процессы, происходящие при термической обработке, а именно, спекание, вспенивание и оседание пены. Добавка $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ проявила наибольшую эффективность, что выразалось в снижении температуры всех стадий. Было выявлено влияние добавок плавней на интенсивность порообразования в образцах на основе ЗШО, включая выделение паров воды, CO_2 и фтористых паров. Было показано, что добавки плавней также оказывают влияние на интервал стабильности пены. Введение NaOH ведет к резкому оплавлению образцов с узким интервалом стабильности пены. Наибольший диапазон стабильности пены наблюдается у образцов с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Образцы с Na_2CO_3 формируют поры только при повышенных температурах. Исследование внутренней структуры образцов показало, что вспененные области обладают оплавленной стекловидной структурой. Кроме того, образцы с Na_2CO_3 и NaF обладают неравномерной структурой: внешняя часть образцов – спеченный невспененный материал коричневого цвета, внутренняя часть – вспененная структура темно-серого цвета. Слабое вспенивание образцов с NaF , несмотря на интенсификацию спекания данным плавнем, целесообразно изучить в дальнейшем.

Литература

1. Пантелеев В.Г., Ларина Э.А., Мелентьев В.А. и др. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: Справочное пособие / Под ред. В.А. Мелентьева. – Л.: Энергоатомиздат: Ленингр. отделение, 1985. – 285 с.

the foamed and sintered regions. This atypical effect of fluoride on the foaming intensity is probably due to the ambiguous effect of fluoride ions on the silicate framework [21], which should be studied in further studies.

Thus, the introduction of all sodium-containing melts has a fluxing effect on the aluminosilicate framework of ash and slag wastes. However, the molar content of sodium is not a decisive factor in assessing the activity of the fusion agent. Thus, borax containing the smallest amount of Na_2O showed itself to be the most active melting agent, the additives of which reduced the sintering and melting temperature by $100\text{ }^\circ\text{C}$ and more. Sodium fluoride also proved to be an active fusion agent, small additives of which intensify sintering of ASW, but do not lead to foaming. This is probably due to the peculiarities of the NaF effect on the aluminosilicate framework, which is reasonable to investigate further.

Conclusions

The use of ash and slag waste (ASW) from TPPs, close in composition and structure to natural raw materials, is very promising for the production of construction materials. The main disadvantage of ash and slag is a rather high content of refractory aluminum oxide, which significantly increases the processing temperature. To eliminate this effect, it is advisable to use additives-fusions (fluxes), the most active of which is a class of compounds of alkali metals (sodium). The purpose of this work is a comparative analysis of the effect of sodium-containing fluxes on sintering and melting of aluminosilicate ash and slag wastes. Thermal treatment of compositions containing NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and NaF additives confirmed the fluxing effect of all sodium-containing melts on ASW. Increasing the content of fusions intensifies the processes occurring during heat treatment, namely, sintering, foaming and settling of foam. Addition of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ showed the greatest efficiency, which was expressed in the reduction of the temperature of all stages. The influence of fusions additives on the intensity of pore formation in ASW-based samples, including the release of water vapor, CO_2 and fluoride vapors, was revealed. It was shown that the addition of melting agents also affects the foam stability interval. The introduction of NaOH leads to a sharp melting of samples with a narrow foam stability range. The largest foam stability range is observed for samples with $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Samples with Na_2CO_3 form pores only at elevated temperatures. Examination of the internal structure of the samples showed that the foamed regions possess a melted glass-like structure. In addition, the samples with Na_2CO_3 and NaF have non-uniform structure: the outer part of the samples is sintered unfoamed material of brown color, the inner part is foamed structure of dark gray color. Weak foaming of samples with NaF , despite the intensification of sintering by this melting agent, should be studied further.

References:

1. Panteleev V.G., Larina E.A., Melentyev V.A. et al. Sostav i svoystva zoly i shlaka TES: Spravochnoye posobiye [Composition and properties of ash and slag from thermal power plants:

2. Luo Y., Wu Y., Ma S., Zheng S., Zhang Y., Chu P.K. Utilization of Coal Fly Ash in China: A Mini-Review on Challenges and Future Directions // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – V. 28. – P. 18727-18740.
3. Путилин Е.И., Цветков В.С. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС. – М.: НИИ Союздор, 2003. – 60 с.
4. Karamanov A., Hamzawy E.M.A., Karamanova E., Jordanov N.B., Darwish H. Sintered glass-ceramics and foams by metallurgical slag with addition of CaF₂ // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46(5). – P. 6507-6516.
5. Guo Y., Zhang Y., Huang H. et al. Novel glass ceramic foams materials based on red mud // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40(5). – P. 6677-6683.
6. Zhang Q., He F., Shu H. et al. Preparation of high strength glass ceramic foams from waste cathode ray tube and germanium tailings // *Construction and Building Materials*. – 2016. – V. 111. – P. 105-110.
7. Chen B., Luo Z., Lu A. Preparation of sintered foam glass with high fly ash content // *Materials Letters*. – 2011. – V. 65(23-24). – P. 3555-3558.
8. Guo Y., Zhang Y., Huang, H. et al. Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent. *Construction and Building Materials*. – 2016. – V. 125. – P. 1093-1100.
9. Li J., Zhuang X., Monfort E. et al. Utilization of coal fly ash from a Chinese power plant for manufacturing highly insulating foam glass: Implications of physical, mechanical properties and environmental features // *Construction and Building Materials*. – 2018. – V. 175. – P. 64-76.
10. Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Smolij V.A., Kosarev A.S. Investigation of flux influence on structure of foamed slag glass with a high content of slag waste // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. – 2016. – V. 7(6). – P. 136-146.
11. Goltsman B.M., Yatsenko E.A., Yatsenko L.A., Goltsman N.S., Kuzmenkov D.M. Investigation of the fluxing additives effect on the foaming of different silicate raw materials // *Materials Science Forum*. – 2021. – V. 1037. – P. 767-774.
12. Гольцман Б.М., Яценко Е.А., Яценко Л.А., Ирха В.А. Синтез пористых силикатных материалов при использовании фторида натрия в качестве флюсующей добавки // *Цветные металлы*. – 2021. – Т. 6. – С. 44-49.
13. Гольцман Б.М., Яценко Е.А., Яценко В.С., Яценко А.Н., Ли В. Исследование структурных изменений при термообработке шихт на основе отходов стекла и глицеринового порообразователя // *Техника и технология силикатов*. – 2023. – Т. 30. – № 1. – С. 75-83.
14. Зубехин А.П., Голованова С.П., Яценко Е.А., Верещака В.В., Гузий В.А. Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – М.: КАРТЭК, 2010. – 274 с.
15. Tsai C.C., Wang K.S., Chiou I.J. Effect of SiO₂-Al₂O₃-flux ratio change on the bloating characteristics of lightweight aggregate material produced from recycled sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 134(1-3). – P. 87-93.
16. Huang C.H., Wang S. Y. Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate. *Construction and Building Materials*. – 2013. – V. 43. – P. 174-183.
17. Tuan B.L.A., Hwang C.L., Lin K.L. et al. Development of lightweight aggregate from sewage sludge and waste glass powder for concrete. *Construction and Building Materials*. – 2013. – V. 47. – P. 334-339.
18. Qi Y., Yue Q., Han S. et al. Preparation and mechanism of ultra-lightweight ceramics produced from sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 176(1-3). – P. 76-84.
19. Kourtí I., Cheeseman C.R. Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from lignite coal fly ash and recycled glass. *Resources, Conservation and Recycling*. – 2010. – V. 54(11). – P. 769-775.
20. Гольцман Б.М., Яценко Е.А. Обзор и анализ современных методов вспенивания стекла и силикатного сырья // [Reference manual] / Eds. V.A. Melentyev. – Leningrad: Energoatomizdat: Leningr. otdelenie, 1985. – 285 p. (in Russian).
2. Luo Y., Wu Y., Ma S., Zheng S., Zhang Y., Chu P.K. Utilization of Coal Fly Ash in China: A Mini-Review on Challenges and Future Directions // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – V. 28. – P. 18727-18740.
3. Putilin E.I., Tsvetkov V.S. Obzornaya informatsiya otechestvennogo i zarubezhnogo opyta primeneniya otkhodov ot szhiganiya tverdogo topliva na TES [Review of domestic and foreign experience in the use of waste from burning solid fuels at thermal power plants]. – Moscow: NII Soyuzdor, 2003. – 60 p. (in Russian).
4. Karamanov A., Hamzawy E.M.A., Karamanova E., Jordanov N.B., Darwish H. Sintered glass-ceramics and foams by metallurgical slag with addition of CaF₂ // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46(5). – P. 6507-6516.
5. Guo Y., Zhang Y., Huang H. et al. Novel glass ceramic foams materials based on red mud // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40(5). – P. 6677-6683.
6. Zhang Q., He F., Shu H. et al. Preparation of high strength glass ceramic foams from waste cathode ray tube and germanium tailings // *Construction and Building Materials*. – 2016. – V. 111. – P. 105-110.
7. Chen B., Luo Z., Lu A. Preparation of sintered foam glass with high fly ash content // *Materials Letters*. – 2011. – V. 65(23-24). – P. 3555-3558.
8. Guo Y., Zhang Y., Huang, H. et al. Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent. *Construction and Building Materials*. – 2016. – V. 125. – P. 1093-1100.
9. Li J., Zhuang X., Monfort E. et al. Utilization of coal fly ash from a Chinese power plant for manufacturing highly insulating foam glass: Implications of physical, mechanical properties and environmental features // *Construction and Building Materials*. – 2018. – V. 175. – P. 64-76.
10. Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Smolij V.A., Kosarev A.S. Investigation of flux influence on structure of foamed slag glass with a high content of slag waste // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. – 2016. – V. 7(6). – P. 136-146.
11. Goltsman B.M., Yatsenko E.A., Yatsenko L.A., Goltsman N.S., Kuzmenkov D.M. Investigation of the fluxing additives effect on the foaming of different silicate raw materials // *Materials Science Forum*. – 2021. – V. 1037. – P. 767-774.
12. Гольцман Б.М., Яценко Е.А., Яценко Л.А., Ирха В.А. Синтез пористых силикатных материалов при использовании фторида натрия в качестве флюсующей добавки // *Цветные металлы*. – 2021. – Т. 6. – С. 44-49.
13. Гольцман Б.М., Яценко Е.А., Яценко В.С., Яценко А.Н., Ли В. Исследование структурных изменений при термообработке шихт на основе отходов стекла и глицеринового порообразователя // *Техника и технология силикатов*. – 2023. – Т. 30. – № 1. – С. 75-83.
14. Зубехин А.П., Голованова С.П., Яценко Е.А., Верещака В.В., Гузий В.А. Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – М.: КАРТЭК, 2010. – 274 с.
15. Tsai C.C., Wang K.S., Chiou I.J. Effect of SiO₂-Al₂O₃-flux ratio change on the bloating characteristics of lightweight aggregate material produced from recycled sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 134(1-3). – P. 87-93.
16. Huang C.H., Wang S. Y. Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate. *Construction and Building Materials*. – 2013. – V. 43. – P. 174-183.
17. Tuan B.L.A., Hwang C.L., Lin K.L. et al. Development of lightweight aggregate from sewage sludge and waste glass powder for concrete. *Construction and Building Materials*. – 2013. – V. 47. – P. 334-339.

Теоретические основы химической технологии. – 2022. – Т. 56. – № 5. – С. 549-558.
21 Goltsman B.M., Yatsenko E.A. Modern fluxing materials and analysis of their impact on silicate structures: A review // *Open Ceramics*. – 2024. – V. 17. – 100540.

18. Qi Y., Yue Q., Han S. et al. Preparation and mechanism of ultra-lightweight ceramics produced from sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 176(1-3). – P. 76-84.
19. Kourti I., Cheeseman C.R. Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from lignite coal fly ash and recycled glass. *Resources, Conservation and Recycling*. – 2010. – V. 54(11). – P. 769-775.
20. Gol'tsman, B. M., & Yatsenko, E. A. Modern Methods for Foaming of Glass and Silicate Raw Materials: Review and Analysis // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2022. – V. 56(5). – P. 678-686.
21 Goltsman B.M., Yatsenko E.A. Modern fluxing materials and analysis of their impact on silicate structures: A review // *Open Ceramics*. – 2024. – V. 17. – 100540.

Работа выполнена в ЮРГПУ(НПИ) при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках соглашения № 23-79-01004 «Исследование флюсующего эффекта фторидно-боратных смесей при термической обработке теплоизоляционных алюмосиликатных композиций» (руководитель – Гольцман Б.М.).

Гольцман Борис Михайлович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Общая химия и технология силикатов» (ОХиТС) Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ)), *E-mail:* boriuspost@gmail.com (автор для связи)

Яценко Елена Альфредовна – доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Общая химия и технология силикатов» (ОХиТС) Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ)), *E-mail:* e_yatsenko@mail.ru

Пантелеева Анна Евгеньевна – магистрант кафедры «Общая химия и технология силикатов» (ОХиТС) Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ)), *E-mail:* annapae@mail.ru

Бостанов Юрий Александрович – магистрант кафедры «Общая химия и технология силикатов» (ОХиТС) Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ)), *E-mail:* yurabostanov@mail.ru

Смолий Виктория Александровна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Общая химия и технология силикатов» (ОХиТС) Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ)), *E-mail:* vikk-toria@yandex.ru

Вклад авторов: Гольцман Б.М. - идея, научное руководство, научное редактирование статьи; Смолий В.А. – разработка методик, обработка материала, написание статьи; Пантелеева А.Е., Бостанов Ю.А. – выполнение экспериментов, обработка материала, написание статьи; Яценко Е.А. – научное руководство, научное редактирование статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Gol'tsman Boris Mikhailovich – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the department «General Chemistry and Technology of Silicates» of the Platov South Russian State Polytechnic University (NPI) (SRSPU(NPI)), (author for contact) *E-mail:* boriuspost@gmail.com

Yatsenko Elena Alfredovna – Doctor of Technical Sciences, Head of the department «General Chemistry and Technology of Silicates» of the Platov South Russian State Polytechnic University (NPI) (SRSPU(NPI)), *E-mail:* e_yatsenko@mail.ru

Panteleeva Anna Evgenievna – Master student of the department «General Chemistry and Technology of Silicates» of the Platov South Russian State Polytechnic University (NPI) (SRSPU(NPI)), *E-mail:* annapae@mail.ru

Bostanov Yuriy Alexandrovich – Master student of the department «General Chemistry and Technology of Silicates» of the Platov South Russian State Polytechnic University (NPI) (SRSPU(NPI)), *E-mail:* yurabostanov@mail.ru

Smoliy Victoria Aleksandrovna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the department «General Chemistry and Technology of Silicates» of the Platov South Russian State Polytechnic University (NPI) (SRSPU(NPI)), *E-mail:* vikk-toria@yandex.ru

Contribution of the author: B.M. Goltsman - idea, scientific guidance, scientific editing of the article; V.A. Smoliy - development of methods, material processing, writing of the article; A.E. Panteleeva, Y.A. Bostanov - performance of experiments, material processing, writing of the article; E.A. Yatsenko - scientific guidance, scientific editing of the article.

The authors declare that there is no conflict of interest.