T 68 (6) V 68 (6)

# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»

# ChemChemTech

2025

2025

DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7174

УДК: 669.71.002.68; 691.542; 661.48

## ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОБЖИГА КЛИНКЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГОЛЬНОЙ ПЕНЫ И ЗОЛЫ-УНОС БЕРЕЗОВСКОЙ ГРЭС

## Б.П. Куликов, Н.В. Васюнина, И.В. Дубова, А.С. Самойло, Я.С. Сысоева, И.К. Иванова

Борис Петрович Куликов, Наталья Валерьевна Васюнина (ORCID 0000-0002-4334-3914), Ирина Владимировна Дубова (ORCID 0000-0002-3910-7513)\*, Александр Сергеевич Самойло (ORCID 0000-0002-8447-6465), Яна Сергеевна Сысоева, Ирина Константиновна Иванова

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, Российская Федерация, 660041 E-mail: kulikov-boris@yandex.ru, nvvasyunina@yandex.ru, idubova@mail.ru\*, x\_lab@rambler.ru, irinaswix11@gmail.com, yanasisoeva2000@yandex.ru

В статье изложены результаты исследований состава, структуры и свойств золы-унос Березовской ГРЭС-1 (Красноярский край). Представлены результаты исследований по использованию золы-унос в качестве известьсодержащего реагента при получении синтетического флюорита каустификацией электролитной угольной пены алюминиевого производства. Образцы золы-унос Березовской ГРЭС-1, фторсодержащих промпродуктов алюминиевого производства, получаемого из них синтетического флюорита анализировали с использованием ряда методов: рентгенофазового анализа (РФА); рентгеноспектрального анализа (PCA); сканирующей электронной микроскопии; лазерной гранулометрии. Микропористость золы-унос определяли по t-методу де Бура. Установлено, что для получения синтетического флюорита и раствора каустической соды предпочтительнее использовать предварительно гидратированную золу-унос. Дано теоретическое обоснование возможности использования гидратированной Березовской золы-унос для получения комплексного минерализатора для обжига портландцементного клинкера на основе синтетического флюорита и углерода, выполняющего функцию выгорающей добавки. Показана принципиальная готовность технологии для проведения промышленных испытаний на алюминиевом заводе с получением концентрата синтетического флюорита для производства портландцементного клинкера и раствора каустической соды для газоочистки алюминиевого завода. Получена эмпирическая зависимость оптимального расхода золы-унос (ЗУ) от концентрации фтора на обработку 100% фторсодержащих отходов и промпродуктов. Доказано, что внедрение данной технологии каустификации угольной пены позволит утилизировать до 25 тыс. т в год золы-унос Березовской ГРЭС-1 и обеспечит импортозамещение природного флюоритового концентрата, используемого сибирскими цементными заводами для обжига клинкера.

Ключевые слова: зола-унос Березовской ГРЭС-1, отходы и промпродукты алюминиевого производства, каустификация, синтетический флюорит, гидратация золы-унос, минерализатор обжига клинкера

# PRODUCTION OF FLUORINE-CONTAINING MINERALIZER FOR CLINKER BURNING USING COAL FOAM AND FLY ASH FROM BEREZOVSKAYA GRES

# B.P. Kulikov, N.V. Vasyunina, I.V. Dubova, A.S. Samoilo, I.K. Ivanova, Y.S. Sysoeva

Boris P. Kulikov, Natalia V. Vasyunina (ORCID 0000-0002-4334-3914), Irina V. Dubova (ORCID 0000-0002-3910-7513)\*, Alexander S. Samoilo (ORCID 0000-0002-8447-6465), Irina K. Ivanova, Yana S. Sysoeva

Siberian Federal University, Svobodny ave., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia E-mail: kulikov-boris@yandex.ru, nvvasyunina@yandex.ru, idubova@mail.ru\*, x\_lab@rambler.ru, irinaswix11@gmail.com, yanasisoeva2000@yandex.ru

The article presents the results of studies of the composition, structure and properties of fly ash from Berezovskaya GRES-1 (Krasnoyarsk Krai), and presents the results of studies on the use of fly ash as a lime-containing reagent in the production of synthetic fluorite by causticization of electrolytic carbon foam from aluminum production. Samples of fly ash from Berezovskaya GRES-1, fluorine-containing industrial products from aluminum production, and synthetic fluorite obtained from them were analyzed using a number of methods: X-ray phase analysis (XRD); X-ray spectral analysis (XRS); scanning electron microscope Tescan Vega III SBH (Tescan, Czech Republic); laser granulometry with the analyzer «Fritsch analyzette 22 microtec plus»; the microporosity of fly ash was determined by the t-method of de Boer. It has been established that it is preferable to use pre-hydrated fly ash to obtain synthetic fluorite and caustic soda solution. A theoretical justification is given for the possibility of using hydrated Berezovskaya fly ash to obtain a complex mineralizer for burning Portland cement clinker based on synthetic fluorite and carbon, which acts as a burnout additive. The fundamental readiness of the technology for industrial testing at an aluminum plant to obtain a synthetic fluorite concentrate for the production of Portland cement clinker and caustic soda solution for gas cleaning of an aluminum plant is shown. An empirical dependence of the optimal consumption of fly ash (FA) on the concentration of fluorine for the treatment of 100% fluorine-containing waste and industrial products was obtained. It has been proven that the implementation of this technology of causticization of coal foam will allow the utilization of up to 25 thousand tons of fly ash per year from Berezovskaya GRES-1 and will ensure import substitution of natural fluorite concentrate.

**Keywords:** fly ash of Berezovskaya GRES-1, waste and industrial products of aluminum production, causticization, synthetic fluorite, fly ash hydration, clinker burning mineralizer

#### Для цитирования:

Куликов Б.П., Васюнина Н.В., Дубова И.В., Самойло А.С., Сысоева Я.С., Иванова И.К. Получение фторсодержащего минерализатора для обжига клинкера с использованием угольной пены и золы-унос Березовской ГРЭС. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 6. С. 92–105. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7174.

#### For citation:

Kulikov B.P., Vasyunina N.V., Dubova I.V., Samoilo A.S., Ivanova I.K., Sysoeva Y.S. Production of fluorine-containing mineralizer for clinker burning using coal foam and fly ash from Berezovskaya GRES. *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.*]. 2025. V. 68. N 6. P. 92–105. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7174.

#### ВВЕДЕНИЕ

На 172 крупных угольных электростанциях России в год сжигается около 123 млн. т угля, средняя зольность которого составляет около 25%. При этом генерируется около 30 млн. т/год золошлаковых отходов (ЗШО). По экспертным оценкам в золоотвалах тепловых станций накоплено от 1,5 до 1,8 млрд. т. отходов. Утилизация ЗШО не превышает 13% от объема образования [1] и, в основном, используются гидратированные ЗШО на рекультивацию и ландшафтные работы. Их использование в строительстве ограничено из-за отсутствия на подавляющем числе угольных станций России системы сухого золошлакоудаления. Потенциальных потребителей в строительной отрасли интересует, прежде всего, сухая зола-унос, поскольку гидратированная зола-унос теряет свои потребительские свойства.

Вследствие ограниченной утилизации ЗШО в России сложилась критическая ситуация с золоотвалами ТЭС, большинство золоотвалов исчерпали свои мощности на прием ЗШО. Строительство новых золоотвалов связано со значительными финансовыми затратами и проблемами с землоотводом. Поэтому необходимо срочно решать задачи перехода на систему сухого золошлакоудаления и находить эффективные решения по применению сухих ЗШО.

Крупными потребителями сухой золы-унос могут стать производители цемента, бетонов, растворных смесей. При этом есть ограничения по высококальциевым золам уноса, содержащим в исходном сырье оксид кальция в свободном состоянии (CaO<sub>св.</sub>) более 10%, и обладающие как вяжущими, так и пуццолановыми свойствами [2, 3]. Такие золы-уноса представлены преимущественно частицами сферической формы, покрытыми стекловидной оболочкой, затрудняющей контакт с водой в начальные сроки твердения бетона. Замедленная гидратация CaO<sub>св.</sub> с образованием Ca(OH)<sub>2</sub> и увеличением объема, приводит к расширению и растрескиванию бетона во время твердения и является серьезной проблемой, препятствующей использованию высококальциевых зол в технологии бетона [3-5].

Березовская ГРЭС-1, расположенная в Шарыповском районе Красноярского края, генерирует золу-унос с аномально высоким (от 40 до 50%) содержанием оксида кальция, причем значительная часть представлена свободным оксидом СаО. Березовская ГРЭС – единственная электростанция в России с энергоблоками мощностью 820 и 800 МВт, которая в качестве топлива использует бурый уголь разреза «Березовский-1» Канско-Ачинского угольного бассейна. Объем образования золошлаковых отходов на Березовской ГРЭС-1 составляет около 180 тыс.т/год. Шлакоудаление твердое, отходы гидравлическим способом перекачивают в золоотвал, состоящий из трех секций. При этом ГРЭС имеет возможность отгружать золу-унос в сухом виде в биг-бегах с перспективой строительства линии по загрузке вагонов.

Использование высококальциевой золыунос Березовской ГРЭС-1 рассматривается в ряде исследований. В работах [6-8] предложены конструктивные решения по изготовлению наружных стеновых панелей из бетона с искусственным заполнителем на основе золы-унос и изучено влияние 10 активных минеральных добавок с целью улучшения свойств вяжущего и нивелирования расширения и растрескивания затвердевших образцов. Установлено, что микрокремнезем, добавляемый к золе-унос в количестве 42,9%, является единственной добавкой, которая не увеличивает объем и не приводит к трещинообразованию.

Экологическая безопасность топливноэнергетических комплексов при обогащения естественными радионуклидами (ЕРН) продуктов сжигания бурых углей (на примере Березовской ГРЭС-1) рассмотрена в работах [9, 10].

Получены закономерности выщелачивания естественных радионуклидов в процессе гидрозолоудаления и количественная оценка эксхаляции радона (оценка плотности потока радона из почвы в атмосферу), как дочернего продукта распада радия, содержащегося в золошлаковых отходах.

Нивелирование расширения и трещинообразования твердеющих образцов гипсовых вяжущих на основе золы-уноса изучено в работах [11, 12]. В патенте № 95113381/03 «Способ получения вяжущего» предложено закаливание горячей золы-унос Березовской ГРЭС-1 и последующее измельчение. Для этого высококальциевую золу-унос из фильтров с температурой около 700 °С подвергают быстрому охлаждению до температуры не менее 100 °С, а затем измельчают совместно с активной минеральной добавкой (полимиктовым песчаником) повышенной прочности и твердости с добавлением двуводного гипсового камня (в количестве 3-5% по массе вяжущего) и хлорида кальция (в количестве 1-3%) до тонкости помола 550-660 м<sup>2</sup>/кг. В патенте № 2077516 СО4В 7/28 предложено добавление в состав вяжущего известкового алевролита при следующем соотношении, мас. %: гипс 2,5-3,5; хлорид кальция 0,5-1,5; известковый алевролит 25-33; высококальциевая зола-унос - остальное. При этом высококальциевая зола-унос содержит свободный оксид кальция в количестве 16-32 мас.%.

В данной работе рассмотрено нетрадиционное направление, основанное на использовании свободного оксида кальция золы-унос Березовской ГРЭС-1 в качестве известьсодержащего соединения для каустификации фторсодержащих отходов и промпродуктов алюминиевого производства, в результате которой получают синтетический флюорит и раствор каустической соды [13-15]. Традиционно в качестве известьсодержащих реагентов применяют гашеную или негашеную известь, а также карбидную известь - отход производства ацетилена из карбида кальция. Синтетический флюорит используют как минерализатор при обжиге портландцементного клинкера, а раствор каустика – на газоочистке алюминиевых заводов [13]. Известно, что наличие минерализаторов позволит снизить температуру спекообразования портландцемента, однако при этом приводит к повышенному тепловыделению при гидратации цемента по отношению к его начальному составу и снижает время для завершения гидратации [16].

В Сибирском федеральном округе работают 4 цементных завода (Ангарский, Красноярский, Ачинский и Топкинский), использующих флюоритовый концентрат из Монголии, и 4 алюминиевых завода (Иркутский, Братский, Красноярский и Новокузнецкий), где образуются и накапливаются фторсодержащие отходы и промпродукты. Каустификацией фторсодержащих отходов и промпродуктов алюминиевого производства с получением синтетического флюорита можно организовать крупномасштабное производство минерализатора для цементных предприятий. Исходя из годовой потребности во фторсодержащем минерализаторе 4-х сибирских цементных заводов (~50 тыс. т), для получения указанного объема синтетического флюорита необходимо переработать 28-30 тыс. т угольной пены и примерно столько же золы-унос Березовской ГРЭС-1.

Цель настоящего исследования – отработка технологии получения синтетического флюорита для цементной промышленности с использованием золы-унос Березовской ГРЭС-1 и фторсодержащих промпродуктов алюминиевого производства.

Задачи исследования - изучение состава и свойств золы-унос Березовской ГРЭС-1, отработка технологии каустификации фторсодержащих промпродуктов алюминиевого производства с использованием золы-унос и получением синтетического флюорита и раствора каустической соды, а также оценка минерализующих свойств полученного флюорита при обжиге сырьевого шлама, выполненная методом термического анализа.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химический и минералогический состав изучен на образцах золы-унос Березовской ГРЭС-1 с четырех полей электрофильтра энергоблока № 1 и усредненной пробы, полученных в январе 2024 г.

## Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов золы-унос Березовской ГРЭС-1, фторсодержащих промпродуктов алюминиевого производства, получаемого из них синтетического флюорита выполнен на автоматизированном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в Си К<sub>α</sub> излучении. Рентгенограммы снимали в диапазоне углов 2  $\theta$  от 5° до 70° с шагом 0,03 град., скорость сканирования 1,5 град/мин. Рентгенофазовый анализ выполнен по программе информационно-поисковой системы (ИПС) РФА с использованием базы данных рентгенофазовых стандартов минералов PDF2 для идентификации фаз и количественного РФА по мультирефлексному методу «корундовых чисел». Для более точной идентификации фаз применены информационно-поисковая система (RetrieveQQPA) и база данных PDFICDD [17, 18].

### Рентгеноспектральный анализ

Съемка спектров образцов для рентгеноспектрального анализа (PCA) осуществлена на автоматизированном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu XRF-1800 (с Rhанодом). Пробы готовили истиранием материала вручную в тонкодисперсный порошок и прессованием его в таблетки под давлением в 2038,74 МПа и выдержке 10 с на подложку из H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Полуколичественный PCA образцов осуществляли в автоматическом режиме по методу фундаментальных параметров, в котором предлагается рассчитывать концентрации элементов в пробе с помощью выражения интенсивности флуоресценции, возбужденной полихроматическим первичным излучением. При этом учитываются все эффекты взаимного влияния элементов. Средняя погрешность метода около 20% отн.

Электронно-микроскопические исследования

Исследования выполнены на базе сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega III SBH (Tescan, Чехия) с интегрированной системой энерго-дисперсионного микроанализа Oxford X-Act (Oxford Instruments, Англия). Используемое вспомогательное оборудование: система пробоподготовки образцов (пост напыления) Quorum Q150RES; форвакуумный насос PFEIFFERDUO 6M. В качестве стандартных образцов применяли стандарт Со (MAC, reg. no. 9941 Co), кассета стандартных образцов (MAC, reg. no. 11192). Электронно-микроскопические исследования выполнены согласно ГОСТ Р ИСО 22309-2015 «Микроанализ электронно-зондовый».

Также фрагменты пробы помещали в цилиндрическую форму, заливали эпоксидной смолой и выдерживали под разрежением до отвердевания компаунда. Полученные эпоксидные «шашки» шлифовали и полировали. Готовые «шашки» исследовали на электронном микроскопе.

Метод лазерной гранулометрии

Дисперсный состав образцов определяли методом лазерной гранулометрии с использованием лазерного анализатора частиц «Fritsch analysette 22 microtec plus» с блоком диспергирования в жидкой среде. Диапазон измерений крупности частиц: 0,08-2000 мкм; поддиапазоны: 0,08-45 мкм; 15-2000 мкм. Расчет размера частиц проводили по теории Фраунгофера [19].

Определение пористой структуры золыунос

Площадь поверхности и пористую структуру золы-унос определяли с использованием автоматизированной системы ASAP 2020 V4.00. Навеску золы-унос массой 200 ± 20 мг загружали в пробирку объемом 250 мл в среду жидкого азота. Пробирку с образцом помещали в станцию дегазации, задавали максимальную температуру дегазации 250 °С. Время дегазации 1 ч при достижении максимальной температуры и конечном давлении в пробирке 5 мкм рт. ст. ртутного столба. Полноту удаления компонентов оценивали по показаниям датчика давления. После дегазации пробирку заполняли азотом, извлекали из станции дегазации и приступали к измерению поверхности образца, для чего строили изотерму адсорбции-десорбции по 56 точкам при температуре 77 К. Каждую точку измеряли при достижении адсорбционного равновесия в автоматическом режиме. После завершения анализа и достижения образцом комнатной температуры, образец взвешивали. Изменение массы учитывали при пересчете поверхности.

Общую удельную поверхность золы-унос измеряли по десорбционной кривой при давлении 100,82 кПа. Поверхность по БЭТ измеряли по 56 точкам. Суммируя рассчитанные значения для всех пор в исследуемом интервале относительных давлений (0,01-0,99), получали величину кумулятивной (суммарной) удельной поверхности. Площадь удельной поверхности золы-унос рассчитывали с помощью величины емкости монослоя, которую определяли на основании обработки экспериментальных данных по линейной форме уравнения БЭТ.

Микропористость золы-унос определяли по t-методу де Бура, т.е. определяли среднестатистическую толщину адсорбционной пленки. Каждому значению относительного давления соответствует определенное значение толщины адсорбционной пленки. По зависимости де Бура пересчитывали значения относительного давления в значения толщины адсорбционной пленки. Метод Де-Бура также позволяет рассчитать величину внешней удельной поверхности.

Распределение пор по размерам рассчитывали по методу Баррета-Джойнера-Халенда (BJH) [20]. Объем пор определяли с использованием величин площади поверхности стенок пор и длины пор. Для расчета использовали модели щелевых и цилиндрических пор. Пористость рассчитывали по

приведенным выше методикам автоматически с помошью лицензионного ПО компании Micromeritics. (США). Перед съемкой образцов корректность работы прибора проверяли измерением поверхности стандартного образца оксида алюминия.

# Термический анализ

Количественная оценка минерализующих свойств синтетического флюорита, полученного каустификацией угольной пены золой-унос, выполнена методом термического анализа. Исследование проведено с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 Jupiter. Образцы нагревали от 35 до 1460 °С со скоростью 8 °С/мин при недостатке окислителя (аргон + воздух, из расчета 5% кислорода в смеси). Масса навесок во всех случаях составляла 100 мг. Добавка минерализатора на основе синтетического флюорита в сырьевой шлам составляла 0,2% масс. в пересчете на фтор. Исследование проводили в корундовых тиглях для дифференциального термического анализа (ДТА). В ходе экспериментов контролировали качественный и количественный состав газовых продуктов термолиза с помощью квадрупольного масс-спектрометра Aelos. Энергия электронного удара 70 эВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение состава и свойств золы-унос Березовской ГРЭС

Результаты фазового анализа усредненной пробы золы-унос и образцов с первого по четвертое поле электрофильтра приведены в табл. 1.

Таблииа 1

Номер поля Минерал Формула Среднее 4 2 1 3 16,4 SiO<sub>2</sub>  $15,9 \pm 3,9$ 21,1 14,2 12,0 Кварц Известь CaO 41,6 50,0 42,3 42,2  $44,0 \pm 4,0$ MgO  $7,9 \pm 0,4$ Периклаз 7,4 8,2 8,2 7,6 CaSO<sub>4</sub> 11,5 14,0 11,8  $11,5 \pm 2,2$ Ангидрит 8,6  $Al_2Ca_3O_6$ 10.9 8.3 10.5 10,5  $10,1 \pm 1,2$ Грехкальциевый алюминат (CAS)

6,1

1.8\*

0

0,7

3.7

3,4

0

0,6

 $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$ 

 $Ca_4Al_6O_{12}(SO_4)$ 

 $Ca(OH)_2$ 

CaCO<sub>3</sub>

Минералогический состав золы-унос Березовской ГРЭС-1 по данным рентгенофазового анализа (РФА), % масс Table 1. Mineralogical composition of fly ash from Berezovskaya GRES-1 according to X-ray phase analysis, % mass

Результаты РФА подтвердили литературные данные о высоком содержании в золе-унос Березовской ГРЭС-1 свободного оксида кальция, которое составило 44,0%.

Браунмиллерит

Иелимит

Портландит

Кальцит

При этом общее содержание кальция в усредненной пробе равно 41,9%. Содержание примесей в золе-унос уточнили методом рентгеноспектрального анализа (РСА) (табл. 2).

6,5

3,4

0.85

0,6

 $5,6 \pm 1,3$  $3.4 \pm 0.03$ 

 $0.9 \pm 0.01$ 

 $0,6 \pm 0,1$ 

6,2

3,4

2,62

0,6

# Таблица 2

Na	Fe	Sr	Ba	Р	K	Ti	Mn	Ni
0,887	1,645	1,475	1,017	0,014	0,297	0,272	0,198	0,012
	Control of the second sec	a a	CALL TELEAN O MI SPU		Ver Med Source 1	ILES prin Delle Delle De	20 pm	
	33 33 67 78	2 76 76 6 72 71 59						

Концентрация основных примесей в золе-унос по данным PCA, % масс *Table 2.* Concentration of main impurities in fly ash according to X-ray diffraction data, % by weight

Рис. 1. Общий вид усредненной пробы золы-унос (a, б); общий вид микрошлифа золы-унос в полированной шашке (в,  $\Gamma$ ) Fig. 1. General view of the averaged fly ash sample (a, б); general view of the microsection of fly ash in a polished block (в,  $\Gamma$ )

## Таблица З

	Table 3. Results of micro-X-ray spectral analysis of fly ash particles, % mass												
Спектр	Минерал	0	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Fe	Sr	Ba
62	Шлак	39,78		2,02	4,18	10,03			40,82		3,18		
63	Карбонат	33,83		5,54	5,11	0,47			51,51		2,13	1,4	
64	Карбонат	35,49		3,11	7,49	0,42			48,83	0,68	2,25	1,73	
65	Карбонат	34,24		4,09	5,11	0,89			52,89		1,45	1,34	
66	Шлак	40,54		4,31	2,05	15,25			35		2,85		
67	Шлак	41,41	0,44	3,37	1,44	21,07			29,76		2,5		
68	Шлак	41,79	0,48	2,76	2,38	19,71			30,75		2,13		
69	Шлак	37,27		0,93	3,78	11,7			42,69		3,64		
70	Шлак	43,58		3,02	2,24	20,89			27,47	0,56	2,24		
71	Кварц	52,99				47,01							
72	Кварц	52,54				47,46							
73	Кварц	52,32				47,68							
74	Кварц	53,18				46,82							
75	Шлак	44,76	1,76	1,93	2,07	29,21			18,36		1,18		
76	Барит	22,31					2,4	4,31	1,43			3,95	65,6

Результаты микрорентгеноспектрального анализа частиц золы-унос, % масс *Table 3.* Results of micro-X-ray spectral analysis of fly ash particles, % mass

## Б.П. Куликов и др.

На рис. 1 (а, б) показан общий вид пробы золы-унос в обратно-рассеянных электронах. Проба почти полностью сложена сферическими частицами различного размера и состава. В подчиненном количестве отмечаются угловатые и неправильной формы частицы. На рис. 1 (в, г) представлен общий вид пробы в полированной шашке. Анализ показывает, что проба по большей части состоит из кварца, карбонатов переменного состава и шлаковых частиц состава Al-Si-Ca-O. Также в составе шлаковых частиц отмечены оксиды железа, стронция и барит. Цифры на фото соответствуют номерам спектров в табл. 3. Элементное картирование полированной пробы золы-унос показывает преобладание в ней кремния, кальция, алюминия и кислорода. Лишь единично отмечаются частицы, где помимо кремния и кислорода детектируется железо.

Размер частиц золы-унос варьирует в широких пределах от почти субмикронных до десятков микрон (рис. 1в, г). На рис. 2 и в табл. 4 приведены результаты гранулометрического анализа усредненной пробы золы-унос Березовской ГРЭС-1, полученные с использованием лазерного анализатора частиц Fritsch analysette 22 microtec plus. Распределение частиц по крупности носит бимодальный характер с выраженными модами, соответствующими размерам частиц ~13 мкм и ~ 33 мкм. Средняя крупность частиц составила около 21 мкм.

Площадь поверхности частиц золы-унос определяли из адсорбционной кривой по методу Брунауэра-Эммета-Теллера. Линейный график изотермы адсорбции-десорбции относится к изотерме II типа (по классификации Брунауэра), которая присуща непористым или макропористым адсорбентам. Площадь поверхности, которую рассчитывали по точкам, лежащим в интервале относительных давлений от 0,06 до 0,30, составила 3,99 м<sup>2</sup>/г (табл. 5).



Размер частиц, мкм

Puc. 2. Диаграмма распределения размеров частиц золы-унос Fig. 2. Particle size distribution diagram of fly ash

Таблица 4

Распределение частиц золы-унос по фракциям	
Table 4. Distribution of fly ash particles by fractions	

Table 4. Distribution of my ash particles by fractions										
Q3(x) [%]	5,00	10,00	25,00	50,00	75,00	90,00	95,00	99,00		
x [µm]	1,49	4,27	9,22	21,09	35,96	50,75	61,40	77,93		

#### Таблица 5

Площадь поверхности частиц золы-унос Березовской ГРЭС, м<sup>2</sup>/г *Table 5.* Surface area of fly ash particles of Berezovskaya GRES, m<sup>2</sup>/g

Площадь поверхности в точке P/P <sub>o</sub> = 0,300407403	Площадь поверхности ВЕТ	Площадь внешней поверхности
4,8544	3,9944	4,1457

Примечание -  $P/P_o$  – относительное давление адсорбата (P – давление адсорбата,  $P_o$  – давление насыщенных паров адсорбата) Note: -  $P/P_o$  – relative pressure of the adsorbate (P – pressure of the adsorbate,  $P_o$  – pressure of saturated vapors of the adsorbate)

Определение объема и размера пор в частицах золы-унос проводили по методу Баррета– Джойнера–Халенда (ВЈН) (табл. 6). Рассчитанная ширина пор ~7-9 нм и объем пор ~0,005-0,007 см<sup>3</sup>/г подтверждают их практическое отсутствие на сферических частицах золы-унос.

Объем и размер пор на поверхности частиц золы-унос Березовской ГРЭС-1 *Table 6.* Volume and size of pores on the surface of fly ash particles of Berezovskaya GRES-1

				l l	
	Объем пор, см <sup>3</sup> /г			Размер пор, нм	
Общий объем пор шириной менее 399,502 нм в точке Р/Р <sub>о</sub> = 0,300678130	ВЈН Адсорбция. Совокупный объем пор шириной от 1,7 до 300,0 нм	ВЈН Десорбция Совокупный объем пор шириной от 1,7 до 300,0 нм	Средняя ширина пор адсорбции (BET)	Средняя ширина пор адсорбции (ВЈН)	Средняя ширина пор при десорбции ВЈН
0,006887	0,005675	0,005687	6,89657	8,7891	8,9150

Отсутствие пор связано с условиями образования золы-унос в котлоагрегатах, где благодаря высокой температуре генерируются частицы с оплавленной структурой. Практически лишенная пор и дефектов оплавленная поверхность частиц золы-унос устойчива к различным видам химического воздействия.

Следует отметить, что все известные технические решения, касающиеся переработки золыунос Березовской ГРЭС, ориентированы на ее применение в строительных смесях и бетонах. В настоящей работе рассмотрено альтернативное направление, связанное с использованием золы-унос в качестве известьсодержащего соединения для получения синтетического флюорита.

Получение синтетического флюорита каустификацией электролитной угольной пены золойунос Березовской ГРЭС Для получения синтетического флюорита в качестве фторсодержащего сырья использовали электролитную угольную пену (УП) Красноярского алюминиевого завода с относительно низким содержанием фтора 29,1% (табл. 7).

Таблица 7

Фазовый и химический состав угольной пены (УП) *Table 7.* Phase and chemical composition of coal foam

Соединения	Содержание	Элементы	Содержание						
Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub>	14,5	С	35,8						
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	32,1	Al	12,9						
$Na_2SO_4$	0,5	Na	14,9						
Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	4,93	F	29,1						
K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub>	0,92	Ca	1,4						
CaF <sub>2</sub>	0,36	K	0,29						
С	35,8	0	5,25						
$Al_2O_3$	10,6	S	0,11						

Таблица 8

Table 8. Phase and chemical composition of hydrated fly ash, % mass									
Соединения	Содержание	Элементы	Содержание						
$SiO_2$	13,2	0	48,7						
CaO	2,27	С	0,19						
MgO	8,57	Н	2,34						
Ca(OH) <sub>2</sub>	31,3	Si	6,18						
$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	26,0	Al	3,73						
2CoO. A1.O., 0.17CoSO., 0.5Co(OH), 0.22CoCO., vH-O	19.4	Mg	5,17						
5CaO'A12O3'0,17CaSO4 '0,5Ca(OH)2'0,55CaCO3'XH2O	10,4	Ca	31,3						

Фазовый и химический состав гидратированной золы-унос, % масс Table 8. Phase and chemical composition of hydrated fly ash. % mass

Методика каустификации включала взаимодействие в воде 55 г золы-унос Березовской ГРЭС-1 усредненного (с 4-х полей электрофильтра) состава и 50 г УП. Были приготовлены 3 смеси УП и золыунос. Смесь 1 содержала золу-унос со средним размером частиц  $23 \pm 3$  мкм. Смесь 2 включала золуунос, измельченную до средней крупности  $9 \pm 2$  мкм. В смеси 3 использовали золу-унос после предварительной гидратации в воде при комнатной температуре в течение 7 ч, в результате которой основное количество СаО перешло в Ca(OH)<sub>2</sub>. В табл. 8 приведен состав золы-унос после гидратации в воде.

В результате гидратации золы-унос основное количество CaO гидролизовалось до Ca(OH)<sub>2</sub>, ангидрит CaSO<sub>4</sub> перешел в эттрингит Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>×  $\times$ 26H<sub>2</sub>O, трехкальциевый алюминат 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – в 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,17CaSO<sub>4</sub>·0,5Ca(OH)<sub>2</sub>·0,33CaCO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O [21].

Условия каустификации угольной пены золой-унос: весовое отношение Ж:Т = 12:1, температура 95 °С, продолжительность: для смеси 1 - 4 ч, для смеси 2 - 3 ч 30 мин, для смеси 3 - 2 ч, мешалка – 500 об./мин. По мере испарения в смесь добавляли воду. Через 30 мин после начала каустификации из мешалки отбирали пробы суспензии по 20 мл

## Б.П. Куликов и др.

с интервалом 30 мин для последующего анализа твердого продукта каустификации. Суспензию фильтровали в колбу Бунзена на воронке Бюхнера под разрежением. Кек высушивали при 110 °C до постоянной массы и проводили РФА и химический анализ продукта. Результаты экспериментов приведены в табл. 9-11.

## Таблица 9

Твердые про	дукты каустификации смеси 1 (УП + зола-унос)
Table 9. Solid p	products of causticization of mixture 1 (UP + fly ash)

Coorning	Marriano area	Продолжительность каустификации, мин								
Соединения	минералы	30	60	90	120	150	180	210	240	
$CaF_2$	Fluorite	3,5	5,34	9,1	16,0	20,2	23,5	27,4	28,6	
MgO	Periclase	4,3	3,93	4,2	4,4	4,38	3,87	3,62	3,9	
$Al_2O_3$	Corundum	9,9	11,6	10,9	11,2	11,3	11,9	11,5	11,4	
$SiO_2$	Quartz	8,9	9,15	11,8	10,0	10,6	11,3	11,2	11,0	
С	Gaphite	18,5	17,2	17,4	17,8	17,1	17,7	18,4	18,2	
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	Cryolite	24,1	23,3	20,5	14,6	11,8	9,5	6,3	5,6	
CaO	Lime	19,6	16,9	14,6	14,6	12,37	10,1	9,3	8,4	
K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub>	Elpasolite	0,6	0,7	0,3	0,3	0,58	0,6	0	0	
Al(OH) <sub>3</sub>	Nordstrandite	3,0	4,5	6,7	7,4	7,06	7,2	7,8	6,9	
Al(OH) <sub>3</sub>	Bayerite	0,5	1,4	1,3	1,5	1,50	1,6	2,0	3,4	
$3CaO \cdot Al_2O_3$		2,5	2,2	1,4	1,5	1,75	1,8	1,6	1,7	
Ca <sub>2</sub> (Fe <sub>1,28</sub> Al <sub>0,72</sub> )O <sub>5</sub>		2,0	1,8	0,9	0,8	1,0	0,6	0,7	0,6	
$Na_2Ca_3Al_2F_{14}$		1,5	1,2	0,6	0	0	0	0	0	
Прочие	e	1,3	0,7	0,3	0	0,36	0,4	0,3	0,3	

### Таблица 10

### Твердые продукты каустификации смеси 2 (УП + зола-унос измельченная) *Table 10.* Solid products of causticization of mixture 2 (UP + crushed fly ash)

Coommonia	Muuono uu		Продолжительность каустификации, мин								
Соединения	минералы	30	60	90	120	150	180	210			
$CaF_2$	Fluorite	11,9	17,2	23,0	30,0	32,4	33,2	35,3			
MgO	Periclase	4,1	3,5	4,6	4,4	4,4	4,1	4,3			
$Al_2O_3$	Corundum	7,1	7,4	7,6	8,0	8,0	8,2	8,0			
SiO <sub>2</sub>	Quartz	8,7	9,0	9,5	9,6	10,2	10,6	10,9			
С	Gaphite	18,6	18,3	18,5	18,2	18,5	18,9	18,9			
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	Cryolite	27,6	23,7	15,2	14,1	4,31	3,36	0,20			
CaO	Lime	9,6	7,0	7,3	4,0	4,8	3,6	4,3			
K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub>	Elpasolite	1,4	0,8	0,9	0,4	0,4	0,4	0,0			
Al(OH) <sub>3</sub>	Nordstrandite	3,8	5,9	5,9	8,5	9,8	11,4	12,1			
Al(OH) <sub>3</sub>	Bayerite	1,0	0,4	1,6	1,5	1,6	0,9	1,0			
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,7	2,86	3,58	2,0	2,06	2,82	3,0			
Ca <sub>2</sub> (Fe <sub>1,28</sub> Al <sub>0,72</sub> )O <sub>5</sub>		2,9	3,6	1,8	0,8	3,6	2,7	2,1			
Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>14</sub>		0,7	0,6	0,7	0,6	0	0	0			

Взаимодействие УП с золой-унос Березовской ГРЭС-1 (смесь 1) в течение 4 ч не привело к полной каустификации фтористых соединений, содержащихся в УП, а также к полной гидратации СаО. На графике (рис. 3) показана динамика изменения концентраций фтористых соединений и СаО, из которой следует, что за время эксперимента с Ca(OH)<sub>2</sub> полностью прореагировали только Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>, Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>14</sub>, K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>. Каустификация криолита Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> прошла на 80-82%. Эксперимент подтвердил вывод, сделанный при исследовании структуры и свойств золы-унос, относительно устойчивости оплавленной поверхности частиц к различным видам химического воздействия.

### Таблица 11

Coorner	Mariano area	Продолжительность каустификации, мин							
Соединения	минералы	30	60	90	120				
CaF <sub>2</sub>	Fluorite,	35,1	35,3	35,2	35,1				
MgO	Periclase	5,6	5,4	5,5	5,5				
$Al_2O_3$	Corundum	8,2	8,2	8,2	8,2				
С	Gaphite	21,0	21,1	21,2	21,1				
Al(OH) <sub>3</sub>	Nordstrandite	8,4	8,4	8,6	8,5				
Al(OH) <sub>3</sub>	Bayerite	2,6	2,7	3,1	2,9				
SiO <sub>2</sub>	Quartz	11,5	11,7	11,3	11,5				
CaO	Lime	2,4	2,1	1,9	1,4				
Ca(OH) <sub>2</sub>	Portlandite	3,3	3,4	3,9	4,2				
Пр	очие	2,0	1,9	1,2	1,7				

Твердые продукты каустификации смеси 3 (УП + зола-унос гидратированная) *Table 11.* Solid products of causticization of mixture 3 (UP + hydrated fly ash)



Рис. 3. Изменение концентрации фтористых соединений и CaO при каустификации УП золой-унос Березовской ГРЭС-1: 1 - CaF2, 2 - Na<sub>3</sub>AF<sub>6</sub>, 3- CaO, 4 - Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>14</sub>, 5 - K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub> Fig. 3. Change in the concentration of fluoride compounds and CaO during causticization of UP with fly ash from Berezovskaya GRES-1: 1 - CaF<sub>2</sub>, 2 - Na<sub>3</sub>AF<sub>6</sub>, 3 - CaO, 4 - Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>14</sub>, 5 - K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>

Наилучшие результаты по каустификации УП получены при использовании предварительно гидратированной золы-унос, в которой ~95% СаО гидролизовалось до Ca(OH)<sub>2</sub> (табл. 11). Через 30 мин после начала взаимодействия процесс полностью завершился. Это подтверждает последующий анализ проб (60, 90, 120 мин), состав которых практически постоянный и колеблется в рамках погрешности пробоотбора и анализа. Следует отметить, что в течение эксперимента продолжалась гидратация оксида кальция CaO, концентрация которого снизилась с 2,44% до 1,41%, а Ca(OH)<sub>2</sub>, соответственно, увеличилась с 3,30% до 4,21%.

При каустификации УП дозировка золыунос (55 г золы-унос на 50 г УП) оказалась избыточной. Поэтому в твердом продукте остались непрореагировавшие СаО и Са(OH)<sub>2</sub> (табл. 9-11). Для поиска оптимального соотношения УП и золыунос Березовской ГРЭС-1 проведен ряд дополнительных экспериментов. В результате теоретически обоснован и экспериментально подтвержден оптимальный расход золы-унос (%) в расчете на обработку 100% фторсодержащих отходов и промпродуктов:

$$3Y(\%) = (115\pm 4) \times C_F : C_{Ca}$$

где (115±4) – эмпирический коэффициент;  $C_F$  – концентрация фтора в отходах и промпродуктах, % масс.;  $C_{Ca}$  – концентрация кальция в золе уноса, % масс.

Вариации эмпирического коэффициента от 111 до 119 связаны с погрешностями проведения экспериментов и анализов исходных реагентов и продуктов каустификации. В этот интервал с надежностью 95% укладываются результаты экспериментов.

Оценка эффективности минерализатора на основе синтетического флюорита

Изучение минерализующих свойств полученного синтетического флюорита выполнено методом термогравиметрического анализа с использованием сырьевого шлама одного из цементных заводов. Сравнительная оценка проведена для индивидуального сырьевого шлама и шлама с добавкой фторсодержащего минерализатора, полученного из УП и золы-унос. Поведение образцов при обжиге исследовали в слабо окислительной атмосфере с анализом выделяющихся газов. Дериватограммы спекания сырьевого шлама для производства цемента без минерализатора и с минерализатором (синтетическим флюоритом) приведены на рис. 4.

При спекании индивидуального сырьевого шлама для производства цемента (без минерализатора) в интервале температур 35-335 °C зафикси-

рован эндотермический эффект с максимумом при 87 °С, обусловленный удалением гигроскопической и кристаллизационной влаги из образца в количестве 0,69 мг. В интервале температур 713-916 °С наблюдается эндотермический эффект, обусловленный разложением CaCO<sub>3</sub> с выделением CO<sub>2</sub> в количестве 35,38 мг, что подтверждается сигналом масс-спектрометра по массовому числу 44. Максимальной интенсивности выделения CO<sub>2</sub> достигают при 871 °С.



Рис. 4. Дериватограммы спекания: (а) индивидуального сырьевого шлама, где 1 – потеря веса ТГ, 2 – тепловые эффекты в системе ДТА, 3 – выделения паров воды H<sub>2</sub>O, 4 - выделения углекислого газа CO<sub>2</sub>; (б) шлама с минерализатором на основе синтетического флюорита в количестве 0,2 % в пересчете на фтор, где 1 – потеря веса ТГ, 2 – тепловые эффекты в системе ДТА, 3 – выделения паров воды H<sub>2</sub>O, 4 - выделения углекислого газа CO<sub>2</sub>, 5 – выделения газообразного НF

Fig. 4. Derivative diagrams of sintering: (a) of individual raw sludge 1 – weight loss TG, 2 – thermal effects in the DTA system, 3 – water vapor emissions H<sub>2</sub>O, 4 – carbon dioxide emissions CO<sub>2</sub>; (6) sludge with a mineralizer based on synthetic fluorite in an amount of 0.2% in terms of fluorine 1 – weight loss TG, 2 – thermal effects in the DTA system, 3 – water vapor emissions H<sub>2</sub>O, 4 – carbon dioxide emissions CO<sub>2</sub>, 5 – gaseous HF emissions

В интервале температур 920-1460 °С фиксируется экзотермический эффект при 1223 °С и эндотермический эффект при 1320 °С. Основные эндотермические процессы в данной температурной области связаны с образованием жидкой фазы, полиморфными превращениями диоксида кремния и двухкальциевого силиката C2S. Экзотермические эффекты вызваны синтезом основных клинкерных соединений: C3S, C2S, C4AF, C3A.

В интервале 1060-1447 °С в газовую фазу выделяется фтористый водород HF. Об этом свидетельствует сигнал масс-спектрометра по 19 массовому числу. Максимальная интенсивность выделения HF наблюдается при 1270 °С. Эмиссия фтора вызвана, по-видимому, пирогидролизом фторида кальция CaF<sub>2</sub>, входящего в состав известняка. К моменту окончания эксперимента фторсодержащие соединения разложились не полностью.

При спекании сырьевого шлама для производства цемента с минерализатором в интервале температур 35-340° С наблюдается эндотермическое отклонение линии ДТА с минимумом при 83 °С, обусловленное удалением гигроскопической и кристаллизационной влаги из образца в количестве 0,54 мг. Начиная с 550 °С фиксируется экзотермический эффект с максимумом при 633 °С, сопровождающийся выделением  $CO_2$  и вызванный горением углеродистой составляющей минерализатора (угольной пены). Этот факт подтверждается сигналом масс-спектрометра по 44 массовому числу. Максимальная интенсивность выделения  $CO_2$  соответствует температуре 693 °С.

Параллельно с выделением CO<sub>2</sub> от горения углерода минерализатора при 700 °C начинается эмиссия CO<sub>2</sub> от декарбонизации известняка. Этот процесс сопровождается эндоэффектом при 847 °C и заканчивается при 936 °C. Суммарное количество выделившегося CO<sub>2</sub> составляет 35,42 мг. Максимальная интенсивность эмиссии CO<sub>2</sub> наблюдается при 843 °C.

В интервале 940-1460 °C зафиксирован экзотермический эффект с максимумом при 1161 °C и два эндотермических эффекта с минимумом при 1284 °C и 1324 °C, вызванные образованием жидкой фазы и синтезом основных клинкерных соединений.

В интервале 1100-1450 °С происходит выделение фтористого водорода НF, что подтверждается сигналом масс-спектрометра по 19 массовому числу. Следует отметить, что к моменту окончания эксперимента фторсодержащие соединения разложились не полностью. По результатам термогравиметрического анализа сделаны следующие выводы. Введение минерализатора на основе синтетического флюорита в состав сырьевого шлама для производства клинкера в количестве 0,2% в пересчете на фтор обеспечило:

- смещение декарбонизации известняка в область более низких температур на ~30 °C; при одинаковых температурах степень декарбонизации CaCO<sub>3</sub> в образце с минерализатором на 15-50% выше, чем без минерализатора;

- уменьшение энергозатрат на обжиг на 6,6% (определено сравнением площади эндоэффектов термической диссоциации CaCO<sub>3</sub>: ΔH<sub>индив. шлам</sub> = -288,6 Дж/г; ΔH<sub>шлам с минерализатором</sub> = -269,6 Дж/г).

Углеродистая составляющая минерализатора выполняет функцию выгорающей добавки в интервале температур 500-750 °С. Также следует отметить, что индивидуальный сырьевой шлам содержит фтористые соединения, которые при спекании подвергаются испарению и пирогидролизу. Введение в сырьевой шлам синтетического флюорита приводит к дополнительной эмиссии газообразных фтористых соединений.

### выводы

По результатам изучения состава и свойств высококальциевой золы-унос Березовской ГРЭС-1 предложено принципиально новое направление ее использования. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования гидратированной Березовской золы-унос в качестве известьсодержащего реагента при каустификации фторсодержащих отходов и промпродуктов алюминиевого производства. При этом получают комплексный минерализатор для обжига портландцементного клинкера на основе синтети-

#### ЛИТЕРАТУРА

- Калачев А.И. Рынок ЗШО России глазами трейдера. Консорциум Феникс. V междунар. конф. Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование. М.: Изд. дом МЭИ. 2014. С. 41-46.
- Tepsri P., Chumphu A., Yoriya S. High-calcium fly ash recovery from t-stored condition and its properties. *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. N 11. P. 115506. DOI: 10.1088/2053-1591/aadd2a.
- 3. Панибратов Ю.П., Староверов В.Д. К вопросу применения зол ТЭС в бетонах. *Технологии бетонов*. 2011. № 1-2(54-55). С. 43-47.
- 4. **Xu G., Shi X.** Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review.

ChemChemTech. 2025. V. 68. N 6

ческого флюорита и углерода, выполняющего функцию выгорающей добавки.

Проведенные исследования показали принципиальную готовность технологии для проведения промышленных испытаний на алюминиевом заводе с получением концентрата синтетического флюорита для производства портландцементного клинкера и раствора каустической соды для газоочистки алюминиевого завода. Существующая на алюминиевых заводах аппаратурно-технологическая схема переработки электролитной угольной пены на флотационный криолит с минимальными изменениями может быть переоборудована на выпуск фторсодержащего минерализатора на основе синтетического флюорита для цементных предприятий. Внедрение технологии каустификации угольной пены позволит утилизировать до 25 тыс.т/год золы-унос Березовской ГРЭС-1, обеспечит импортозамещение природного флюоритового концентрата из Монголии, используемого сибирскими цементными заводами для обжига клинкера.

По результатам работы получено положительное решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2024127749/05(061734) «Способ получения синтетического флюорита».

Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2023-0009.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state task for scientific research of the Siberian Federal University, project number FSRZ-2023-0009.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

#### REFERENCES

- Kalachev A.I. The Russian Ash and Slag Market through the Eyes Trader. Phoenix Consortium. V International Conference. Ash and Slag from Thermal Power Plants: Removal, Transport, Processing, Storage. M.: Izd. dom MEI. 2014. P. 41-46 (in Russian).
- Tepsri P., Chumphu A., Yoriya S. High-calcium fly ash recovery from t-stored condition and its properties. *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. N 11. P. 115506. DOI: 10.1088/2053-1591/aadd2a.
- 3. **Panibratov YU.P., Staroverov V.D.** On the issue of using thermal power plant ashes in concrete. *Tekhnol. Betonov.* 2011. N 1-2. P. 43-47 (in Russian).
- 4. **Xu G., Shi X.** Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review.

*Resour. Conserv. Recycl* 2018. V. 136. P. 95-109. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.04.010.

- Zhang N., Yu H., Gong W., Liu T., Wang N., Tan Y., Wu C. Effects of low-and high-calcium fly ash on the water resistance of magnesium oxysulfate cement. *Constr. Build. Mater.* 2020. V. 230. P. 116951. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116951.
- Saurav D. Cementless binder based on high-calcium fly ash with calcium nitrate additive. *J. Civil Eng.* 2023. V. 124. N 8. P. 12405. DOI: 10.34910/MCE.124.5.
- Barabanshchikov Y., Usanova K. A Cementless Binder Based on High-Calcium Fly Ash, Silica Fume, and the Complex Additive Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+ MgCl<sub>2</sub>: PhaseComposition, Hydration, and Strength. *Buildings*. 2024. V. 14. N 7. P. 2121. DOI: 10.3390/buildings14072121.
- Usanova K.I., Barabanshchikov I.G., Uhanov A.V., Kalachev A.I. Neutralization of high-calcium fly ash expansion. *Construct. Unique Build. Struct.* 2022. V. 104. N 5. P. 10302-10302. DOI: 10.4123/CUBS.103.2.
- Крафт С.Л. Взаимосвязь содержания оксида кальция в золах, размеров частиц золы-уноса и радиационных показателей отходов буроугольных топливно-энергетических станций. Сб. научн. ст. конф. Актуальные вопросы строительства: взгляд в будущее. Красноярск. 2022. С. 461-463.
- Крафт С.Л. Показатели степени дисперсности золыуноса и содержания СаО как факторы, влияющие на радиоактивность золы-уноса буроугольных ТЭС. Изв. вузов. Строительство. 2022. № 9(765). С. 91-95. DOI: 10.32683/0536-1052-2022-765-9-91-95.
- Хворостухин А.О., Доманская И.К. Повышение экологической эффективности водостойких гипсовых вяжущих веществ. Сб. Тр. Энерго-и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика. Екатеринбург. 2018. С. 603-606.
- 12. Калашников В.И., Белякова Е.А., Тараканов О.В., Москвин Р.Н. Высокоэкономичный композиционный цемент с использованием золы-уноса. *Регионал. архи-тектура и строительство.* 2014. № 1. С. 24-29.
- Kulikov B.P., Vasyunina N.V., Dubova I.V., Samoilo A.S., Merdak N.V. Obtaining and using synthetic fluorite for Portland cement clinker production. *J Civil Eng*. 2024. V. 17. N 3(127). P. 133. DOI: 10.34910/MCE.127.3.
- Куликов Б. П., Васюнина Н. В., Дубова И. В., Самойло А.С., Кутовая А.С., Баланев Р.О. Переработка фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия. Экология и промышл. России. 2024. Т. 28. № 6. С. 4-9. DOI: 10.18412/1816-0395-2024-6-4-9.
- 15. Куликов Б.П., Васюнина Н.В., Дубова И.В., Самойло А.С. Переработка мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов алюминиевых заводов с получением синтетического флюорита и раствора каустической щелочи. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 4. С. 90. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.7009.
- 16. Усачева Т.Р., Крайнова А.А., Виноградова Л.А., Оганян В.В., Кокурина Г.Н., Мышенков М.С., Ануфри-

*Resour. Conserv. Recycl.* 2018. V. 136. P. 95-109. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.04.010.

- Zhang N., Yu H., Gong W., Liu T., Wang N., Tan Y., Wu C. Effects of low-and high-calcium fly ash on the water resistance of magnesium oxysulfate cement. *Constr. Build. Mater.* 2020. V. 230. P. 116951. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116951.
- Saurav D. Cementless binder based on high-calcium fly ash with calcium nitrate additive. *J. Civil Eng.* 2023. V. 124. N 8. P. 12405. DOI: 10.34910/MCE.124.5.
- Barabanshchikov Y., Usanova K. A Cementless Binder Based on High-Calcium Fly Ash, Silica Fume, and the Complex Additive Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+ MgCl<sub>2</sub>: PhaseComposition, Hydration, and Strength. *Buildings*. 2024. V. 14. N 7. P. 2121. DOI: 10.3390/buildings14072121.
- Usanova K.I., Barabanshchikov I.G., Uhanov A.V., Kalachev A.I. Neutralization of high-calcium fly ash expansion. *Construct. Unique Build. Struct.* 2022. V. 104. N 5. P. 10302-10302. DOI: 10.4123/CUBS.103.2.
- Kraft S.L. Relationship between calcium oxide content in ash, fly ash particle size and radiation parameters of waste from brown coal fuel and power plants. Collection of scientific articles from the conference. Current issues in construction: a look into the future. Krasnoyarsk. 2022. P. 461-463 (in Russian).
- Kraft S.L. Indicators of the degree of dispersion of fly ash and CaO content as factors influencing the radioactivity of fly ash from brown coal thermal power plants. *Izv. VUZov. Stroitelstvo.* 2022. N 9(765). P. 91-95 (in Russian). DOI: 10.32683/0536-1052-2022-765-9-91-95.
- Khvorostukhin A.O., Domanskaya I.K. Improving the environmental performance of water-resistant gypsum binders. Coll. Proceedings. Energy and resource conservation. Energy supply. Alternative and renewable energy sources. Nuclear power. Ekaterinburg. 2018. P. 603-606 (in Russian).
- Kalashnikov V.I., Belyakova E.A., Tarakanov O.V., Moskvin R.N. Highly economical composite cement using fly ash. *Region. Arkhitekt. Stroitelstvo.* 2014. N 1. P. 27-29 (in Russian).
- Kulikov B.P., Vasyunina N.V., Dubova I.V., Samoilo A.S., Merdak N.V. Obtaining and using synthetic fluorite for Portland cement clinker production. *J Civil Eng.* 2024. V. 17. N 3(127). P. 133 DOI: 10.34910/MCE.127.3.
- Kulikov B., Vasyunina N., Dubova I., Samoylo A., Kutovaya A., Balanev R. Processing the Fluorocarbon-containing Waste from Electrolytic Aluminum Production. *Ekol. Promyshl .Russia.* 2024. 28(6). P. 4-9 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0395-2024-6-4-9.
- Kulikov B.P., Vasyunina N.V., Dubova I.V., Samoilo A.S. Processing of fine fluorocarbon-containing waste from aluminum plants to obtain synthetic fluorite and caustic alkali solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2024. V. 67. N 4. P. 90-100. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.7009.
- 16. Usacheva T.R., Krainova A.A., Vinogradova L.A., Oganyan V.V., Kokurina G.N., Myshenkov M.S., Anufrikov Y.A., Shasherina A.Y., Adamtsevich A.O. Study of the influence of modifiers on the hydration of cement by the method of isothermal calorimetry. *ChemChemTech [Izv.*

ков Ю.А., Шашерина А.Ю., Адамцевич А.О. Исследование влияния модификаторов на гидратацию цемента методом изотермической калориметрии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 6. С. 88-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6979.

- Yakimov P.S., Dubinin A.N., Zaloga O.E., Piksina Ya.I. Regularization of methods of a standardless X-ray phase analysis. J. Struct. Chem. 2011. V. 52. P. 319–325. DOI: 10.1134/S0022476611020119.
- The Powder Diffraction File: a quality materials charcterization database. 2019. V. 34. N 4. P. 352-360. DOI: 10.1017/S0885715619000812.
- 19. Будак В.П., Ефременко Д.С., Смирнов П.А. Описание дифракции Фраунгофера в приближении теории светового поля. *Светотехника*. 2020. №. 4. С. 55.
- Barrett E.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. N 1. P. 373-380. DOI: 10.1021/ja01145a126.
- Pöllmann H. Syntheses, properties and solid solution of ternary lamellar calcium aluminate hydroxi salts (AFm-phases) containing SO4<sup>2-</sup>, CO3<sup>2-</sup> and OH<sup>-</sup>. *Neues Jahrb. fur Mineral. Abh.* 2006. V. 182. N 2. P. 173-182. DOI: 10.1127/0077-7757/2006/0042.

*Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. 2024. V. 67. N 6. P. 88-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6979.

- Yakimov P.S., Dubinin A.N., Zaloga O.E., Piksina Ya.I. Regularization of methods of a standardless X-ray phase analysis. J. Struct. Chem. 2011. V. 52. P. 319–325. DOI: 10.1134/S0022476611020119.
- The Powder Diffraction File: a quality materials charcterization database. 2019. V. 34. N 4. P. 352-360. DOI: 10.1017/S0885715619000812.
- Budak V.P., Efremenko D.S., Smirnov P.A. Description of Fraunhofer diffraction in the approximation of light field theory. *Svetotekhnika*. 2020. N 4. P. 55 (in Russian).
- Barrett E.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. N 1. P. 373-380 DOI: 10.1021/ja01145a126.
- Pöllmann H. Syntheses, properties and solid solution of ternary lamellar calcium aluminate hydroxi salts (AFm-phases) containing SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>and OH<sup>-</sup>. *Neues Jahrb. fur Mineral. Abh.* 2006. V. 182. N 2. P. 173-182. DOI: 10.1127/0077-7757/2006/0042.

Поступила в редакцию 19.11.2024 Принята к опубликованию 03.02.2025

*Received 19.11.2024 Accepted 03.02.2025*