

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
ИМЕНИ АКАДЕМИКА Н. В. МЕЛЬНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



ВОРОБЬЕВ КИРИЛЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЕПОНИРОВАНИЯ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЫБРОСОВ ШЛАКАМИ ОТ СЖИГАНИЯ
ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ**

Специальность 1.6.21. Геоэкология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Шадрунова Ирина Владимировна

Москва, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ МУСОРΟΣЖИГАТЕЛЬНЫХ ЗАВОДОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЫБРОСОВ	13
1.1 Современная практика обращения с ТКО.....	13
1.2 Образование, виды и состав остатков от сжигания ТКО	19
1.3 Технологии обращения с остатками от сжигания ТКО.....	27
1.4 Технологии секвестрации углеродсодержащих выбросов	32
1.5 Современное состояние и практика минеральной карбонизации в технологии секвестрации диоксида углерода	36
1.6 Постановка цели и задач исследования.....	47
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ МУСОРΟΣЖИГАТЕЛЬНЫХ ЗАВОДОВ	50
2.1 Методика проведения исследований.....	50
2.2 Исследование физических и химических свойств шлака и золы от сжигания ТКО	54
2.3 Исследование структуры и вещественного состава шлака и золы от сжигания ТКО.....	59
Выводы по главе 2.....	70
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛОВ ИЗ ШЛАКОВ И ЗОЛЫ В ВОДНУЮ ФАЗУ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ	74
3.1 Анализ выщелачивания загрязняющих веществ из остатков от сжигания ТКО с позиции эколого-гигиенического аспекта их утилизации или хранения.....	74
3.2 Результаты водных вытяжек шлаков от сжигания ТКО	78
Выводы по главе 3.....	85
ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ СЕКВЕСТРАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ШЛАКАМИ ТКО	87
4.1 Кинетические и термодинамические характеристики процесса минерального связывания диоксида углерода.....	87
4.2 Разработка методики исследования улавливания диоксида углерода шлаками	

ТКО в газовых средах на специально изготовленной модельной установке	96
4.3 Экспериментальное изучение закономерностей улавливания диоксида углерода шлаками и золой и определение оптимальных параметров ускоренной карбонизации	100
4.4 Определение секвестрационного потенциала природных и техногенных материалов	110
Выводы по главе 4.....	119
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАРШРУТОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТКОВ ОТ СЖИГАНИЯ ТКО И ОДНОВРЕМЕННОГО СВЯЗЫВАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЫБРОСОВ	123
5.1 Обоснование технологических маршрутов депонирования углеродсодержащих выбросов шлаками от сжигания ТКО.....	123
5.2 Разработка технологии комплексной переработки и использования шлаков от сжигания ТКО.....	128
5.3 Расчет потенциала секвестрации выбросов дымовых газов мусоросжигательного завода за счет карбонизации шлаков	138
Выводы по главе 5.....	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	143
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Выбросы углекислого газа, образующиеся в результате функционирования предприятий различных отраслей промышленности, существенно усиливают антропогенное воздействие на окружающую среду и становятся глобальной экологической проблемой. Глобальные выбросы парниковых газов составили порядка 53 млрд метрических тонн эквивалента диоксида углерода в 2023 г. Общеизвестно, чтобы избежать наихудших последствий изменения климата, миру необходимо сокращать выбросы диоксида углерода.

Согласно положениям новой Климатической доктрины Российской Федерации (Указ Президента РФ от 26 октября 2023 года № 812 "Об утверждении Климатической доктрины Российской Федерации"), в рамках долгосрочного социально-экономического развития РФ предполагается достижение с учетом национальных интересов и приоритетов развития не позднее 2060 г. баланса между антропогенными выбросами парниковых газов и их поглощением.

Передовые зарубежные и российские разработки по сокращению выбросов CO₂ промышленных предприятий ведутся в направлении технологий улавливания, утилизации и захоронения углекислого газа (CC(U)S), что позволило бы снижать углеродный след промышленных предприятий и сдерживать рост температуры на планете. Стабилизация концентраций парниковых газов в атмосфере является приоритетной научно-технической задачей Российской Федерации (распоряжение Правительства РФ от 29 октября 2021 г. № 3052-р).

Одним из направлений исследований в области полезного использования CO₂ является минеральная карбонизация, в процессе которой диоксид углерода вступает в химическую реакцию с оксидом щелочного или щелочноземельного металла или с силикатными минералами, в результате чего образуются стабильные твердые карбонаты, подлежащие безопасному складированию и хранению. Современным научным подходом к минеральной карбонизации природных минералов является использование в качестве исходного сырья отходов промышленного производства. При этом отходы производства должны обладать следующими свойствами: содержать кальций и магний в фазах, способных к гидратации; иметь низкую степень вредного воздействия на окружающую среду; иметь достаточный объем складированных отходов, близко к источникам выбросов.

Хранение и переработка отходов является одной из актуальных экологических

проблем РФ, требующей скорейшего решения. Данная отрасль в нашей стране пока находится в стадии становления и актуальность ее создания подтверждается принятой в 2018 году "Стратегией развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года". Скопление на территории Российской Федерации большого количества промышленных и бытовых отходов имеет ряд негативных последствий: из хозяйственного оборота выведены большие площади земель; опасность проникновения загрязняющих веществ из хранилищ в грунтовые воды и в поверхностные водоемы; выделение метана на свалках; низкая степень вторичного использования ресурсов; невозможность учета воздействия на окружающую среду.

Основным мировым трендом в области утилизации твердых коммунальных отходов (ТКО) является их глубокая сортировка и сжигание на мусоросжигательных заводах (МСЗ) той части отходов, которая не пригодна для повторного использования. При термической переработке ТКО в свою очередь образуется порядка 23–25 % твердых несгоревших остатков от сжигания – шлаков и летучей золы, которые перед захоронением или использованием необходимо дополнительно обрабатывать для уменьшения воздействия на окружающую среду токсичных компонентов.

Отходы сжигания ТКО в настоящее время определяются как ресурсы, потенциал которых значительно недоиспользуется, но при этом требующие значительных затрат на их безопасное для геосферных оболочек хранение или захоронение. При этом интерес общественности к их эффективной переработке быстро растет в связи с увеличением количества вводимых в эксплуатацию мусоросжигательных заводов на территории РФ.

В зарубежных и некоторых отечественных публикациях последних лет появились сведения о том, что метод ускоренной минеральной карбонизации различных отходов, в том числе шлаков и летучей золы от сжигания ТКО, является вполне перспективным, наиболее реализуемым методом секвестрации диоксида углерода и может стать многообещающей стратегией смягчения неблагоприятных последствий роста концентрации CO_2 в атмосфере. Считается, что отходы даже более подходят для связывания CO_2 из-за их сравнительно высокой реакционной способности, низкой стоимости и доступности вблизи промышленных площадок. Поэтому в мировой практике разрабатываются различные методы ускоренной карбонизации отходов, содержащих кальций-магнийсодержащие комплексы, которые различаются как видом используемых

отходов, так и широким варьированием условий проведения.

Также метод карбонизации шлаков рассматривается для получения химически стабильной структуры с улучшенными характеристиками выщелачивания для различных применений: к примеру, вторичный строительный материал в дорожных основаниях, ветровые и шумовые барьеры и другие гражданские инженерные сооружения и для более безопасного их хранения. Однако тема использования отходов производства и потребления в технологиях секвестрации углеродных выбросов в отечественной практике на сегодняшний день является малоизученной.

Несмотря на то, что только несколько проектов улавливания, использования и хранения диоксида углерода (CCUS), основанных на минерализации CO_2 неорганическими отходами, на сегодняшний день перешли в коммерческую или мелкомасштабную демонстрационную фазу, считаем актуальным проведение исследований в данной постановке проблемы – совместной экологически обоснованной соутилизации отходов от сжигания ТКО и секвестрации углекислого газа методом ускоренной минеральной карбонизации. Это актуально как с позиций необходимости развития технологий обращения с отходами, так и технологий улавливания, использования и хранения диоксида углерода, поскольку в ближайшие десятилетия технологии ускоренной карбонизации могут сыграть важную роль в обезуглероживании энергетического и промышленного секторов.

Для этого необходимо всестороннее исследование вещественного состава и свойств шлаков и зольных остатков от сжигания ТКО, их реакционной способности и активности к связыванию техногенного углекислого газа, установление оптимальных параметров процесса ускоренной карбонизации отходов и фактического потенциала связывания ими CO_2 и разработка технологических маршрутов депонирования углеродсодержащих выбросов шлаками от сжигания твердых коммунальных отходов, что и явилось предметом глубокого изучения в данном диссертационном исследовании.

Разработка технологических маршрутов минерализации выбросов CO_2 путем карбонизации техногенных отходов с переводом их из химически активной в термодинамически стабильную карбонатную форму является актуальной научно-практической задачей, решение которой будет приводить к связыванию некоторого количества диоксида углерода и сокращению выбросов CO_2 и к комплексной и экологически безопасной утилизации твердых коммунальных отходов. Более глубокая

переработка и утилизация отходов, возникающих в результате хозяйственной деятельности и эксплуатации ЖКХ, соответствует целям декарбонизации промышленности и увеличению поглощающей способности управляемых экосистем.

Основная **оригинальная идея диссертационного исследования** состоит в том, что минеральный, химический, фазовый состав отходов от сжигания ТКО, присутствие и них в достаточном количестве кальций–магнийсодержащих фаз, способных к химическому связыванию диоксида углерода в процессе принудительной минеральной карбонизации, определяют использование их в качестве альтернативы природным материалам для секвестрации диоксида углерода с одновременным повышением экологической безопасности хранения карбонизированных отходов.

Принятый автором **подход** – повышение комплексности использования техногенного сырья в виде остатков от сжигания ТКО и снижение экологической нагрузки на экосистемы регионов за счет утилизации в одном процессе техногенного газообразного диоксида углерода и техногенных отходов мусоросжигания.

Цель работы – обоснование и разработка технологических и технических условий депонирования углеродсодержащих выбросов шлаками от сжигания ТКО и повторного использования техногенных отходов.

Объектом исследования являются остатки от сжигания твердых коммунальных отходов – шлаки и летучая зола.

Предметом исследования являются процессы химического связывания диоксида углерода активными кальций- магнийсодержащими фазами остатков от сжигания ТКО.

В соответствии с целью и идеей работы были сформулированы **задачи исследования**:

- анализ мирового и отечественного опыта хранения, направлений и методов обработки золошлаковых отходов от сжигания ТКО;
- определение химического, минерального, гранулометрического состава, содержания экоконтролируемых элементов, текстурно-структурных характеристик шлаков и золы-уноса от сжигания ТКО комплексом минералого-аналитических методов, определение их физических и химических свойств;
- определение и исследование факторов, влияющих на процессы депонирования углеродсодержащих выбросов шлаками от сжигания ТКО;
- анализ выщелачивания загрязняющих веществ из остатков от сжигания ТКО с

- позиции эколого-гигиенического аспекта их утилизации или хранения;
- расчет потенциала карбонизации шлаков и золы от сжигания ТКО;
 - разработка лабораторной установки и проведение модельных лабораторных экспериментов по минеральной карбонизации на отобранных пробах золошлаковых отходов;
 - определение зависимости эффективности карбонизации шлаков и золы от вещественного состава сырья и основных параметров процесса;
 - разработка технологических маршрутов и развернутой технологической схемы комплексной переработки шлаков от сжигания ТКО и депонирования ими углеродсодержащих выбросов.

Научная новизна заключение в следующем:

1. Теоретический потенциал карбонизации шлаков и золы, рассчитанный по данным химического анализа, минералогических исследований фазового состава и фактического потенциала связывания диоксида углерода на уровне 47–79 кг CO₂ на 1 тонну сухого вещества, определенный экспериментально, доказывают возможность полезного использования остатков от сжигания ТКО в технологии секвестрации или депонирования углеродсодержащих выбросов.

2. Разработана методика, позволяющая на специально изготовленной модельной установке, экспериментально изучить улавливание диоксида углерода природными и техногенными материалами в газовых средах, установить оптимальные параметры процесса ускоренной карбонизации и определить фактический потенциал связывания диоксида углерода различными материалами.

3. Установлены зависимости степени карбонизации золы и шлаков от сжигания ТКО от вещественного состава отходов и основных параметров процесса ускоренной минеральной карбонизации: времени гидратации и времени карбонизации, температуры, концентрации и давления газа, соотношения жидкой и твердой фаз.

4. Сформирован научно-методологический подход разработки технологических решений по секвестрации углеродсодержащих выбросов шлаками от сжигания ТКО, основанный на расчете теоретического потенциала карбонизации по данным химического анализа, детальным минералогическим исследованиях фазового состава, оценке потенциальной опасности выщелачивания экоконтролируемых элементов по содержанию тяжелых металлов и микроэлементов в водных и буферных вытяжках, экспериментальном

определении фактического потенциала связывания диоксида углерода.

5. Впервые разработана схема технологических маршрутов переработки техногенных отходов от сжигания ТКО и минеральной карбонизации, обеспечивающих наиболее полную обработку и стабилизацию (нейтрализацию) отходов технологических процессов сжигания ТКО с получением вторичного сырья для производства строительных материалов и снижение экологической нагрузки.

Теоретическая значимость работы заключается в углублении существующих и получении новых научных знаний о вещественном составе и свойствах отходов от сжигания ТКО, их реакционной способности и активности к связыванию диоксида углерода; в теоретической и экспериментальной оценке секвестрационного потенциала остатков от сжигания ТКО для технологии ускоренной минеральной карбонизации; в уточнении механизмов и установлении закономерностей гидратации и принудительной карбонизации шлаков и летучей золы. Полученные новые научные знания и практические результаты расширяют и углубляют современные представления о принудительной карбонизации систем на основе остатков от сжигания ТКО с одновременным связыванием диоксида углерода в стабильные карбонатные комплексы.

Практическая значимость работы состоит в установлении рациональных параметров процесса минеральной карбонизации углеродсодержащих выбросов шлаками и летучей золой от сжигания твердых коммунальных отходов, в разработке развернутой схемы технологических маршрутов комплексной переработки остатков от сжигания ТКО и одновременного связывания углеродсодержащих выбросов методом минеральной карбонизации. Реализация процессов минерализации выбросов CO_2 путем карбонизации техногенных отходов будет способствовать, с одной стороны, более безопасному хранению, утилизации и вторичному использованию карбонизированных отходов, а, с другой стороны, – к связыванию некоторого количества диоксида углерода и сокращению его выбросов.

Методы исследования. В работе использован комплекс методов, включающий теоретические, аналитические, минералогические, экспериментальные лабораторные исследования на нескольких соподчиненных этапах выполнения работ. В соответствии с решаемыми задачами использовался комплекс современных апробированных прецизионным и инструментальными методами исследования. Изучение вещественного состава исходных материалов проводилось оптическим, рентгено-флуоресцентным и

рентгенофазовым, дифференциально-термическим методами анализа. Химический состав определен рентгено-флуоресцентным методом на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT`X компании Thermo Scientific. Для изучения особенностей структуры шлаков использован комплекс оптико-минералогических и петрографических методов анализа. Исследование физических и химических свойств объектов проводилось методами ситового анализа, лазерной гранулометрии, определения истинной и насыпной плотности, потенциометрии, статических тестов выщелачивания с микроэлементным анализом вытяжек методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе SUPES700 и макроэлементным анализом методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) на приборе EXPEC 6500 фирмы FPI. Проводилось термодинамическое моделирование возможных реакций гидратации и карбонизации минералов шлаков и расчет основных термодинамических характеристик, а также расчет теоретического потенциала связывания CO_2 . Фактическую способность объектов исследования к связыванию CO_2 определяли в автоматической карбонизационной камере, разработанной и изготовленной автором. На модельной установке проводилось экспериментальное определение оптимальных параметров карбонизации на изучаемых пробах отходов и верификация результатов теоретических исследований.

Все аналитические и минералогические исследования вещественного состава пробы шлака от сжигания ТКО, технологические исследования и испытания проведены с использованием уникального оборудования Центра коллективного пользования ИПКОН РАН и ЗАО "Урал Омега". Отдельные образцы шлаков были исследованы в ВИМС и ИГЕМ РАН.

Защищаемые положения:

1. Химический и минеральный состав, мелкая дисперсность частиц шлаков от сжигания ТКО, присутствие в них в достаточном количестве кальцийсодержащих фаз, способных к гидратации и химическому взаимодействию с диоксидом углерода, минимальное содержание токсичных элементов в количествах, не превышающих ПДК в водных объектах, предопределяют возможность и целесообразность их использования в качестве исходного сырья в процессе минеральной карбонизации для секвестрации диоксида углерода с одновременным повышением экологической безопасности хранения или использования карбонизированных отходов.

2. Химическое превращение кальций-магнийсодержащих минералов в составе шлаков в карбонаты со степенью карбонизации 4,71-5,58% и наибольший объем поглощенного диоксида углерода на уровне 25-30 дм³/кг сухого вещества достигаются соблюдением рациональных параметров процесса ускоренной (принудительной) карбонизации: продолжительность гидратации 3 часа при соотношении жидкого к твердому 0,25, карбонизация 12 часов при температуре 20°C, давление 100 кПа, концентрация газа 100% об.

3. Повышение комплексности использования техногенного сырья в виде остатков от сжигания ТКО и снижение экологической нагрузки на экосистемы регионов обеспечивается за счет соутилизации (или совместной утилизации) в одном процессе техногенного газообразного диоксида углерода и техногенных отходов мусоросжигания.

Степень достоверности научных положений и выводов обеспечивается применением современной приборной базы, апробированных методов анализа и статистической обработки фактического материала, представительностью исходных данных, использованием общепринятых критериев оценки полученных результатов. Обоснованность выносимых положений подтверждается согласованностью выводов теоретического анализа и данных эксперимента, удовлетворительной сходимостью результатов измерений и экспериментальных исследований.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на: Международном Московском конгрессе обогатителей (НИТУ МИСИС, Москва, 2025 г.); Международном научном симпозиуме "Неделя горняка" (НИТУ МИСИС, Москва, 2023 г., 2025 г.); Международной конференции "Плаксинские чтения" в 2022, 2024 и 2025 гг. (ДВФУ, г. Владивосток; ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты; УГГУ, г. Екатеринбург); XI Всероссийской молодёжной научной конференции (Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, г. Сыктывкар, 2023 г.); Ежегодной международной научно-практической конференции "Герценовские чтения" в 2021 и 2023 гг. (РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург); XIX Всероссийская научно-практическая конференция им. А. И. Щеповских "Промышленная экология и безопасность" – Татарстанский нефтегазохимических форум (Казань, 2024 г.); 6^й, 7^й и 8^й Международной конференции по строительству, архитектуре и техносферной безопасности ICCATS (г. Сочи, 2023, 2024, 2025 гг.).

Личный вклад автора. Анализ современного состояния и перспектив использования твердых отходов мусоросжигательных заводов для снижения углеродсодержащих выбросов, постановка цели и задач исследований, составление общей схемы экспериментальных исследований с разбивкой на этапы и выполняемые на них работы, обоснование применяемых методик, отбор проб шлаков и золы на мусоросжигательных заводах, организация и проведение экспериментов, разработка и изготовление модельной установки для изучения карбонизации шлаков в газовых средах, термодинамические расчеты, обработка и анализ полученных результатов, подготовка публикаций и апробация материалов на конференциях различного уровня выполнены автором лично или при его непосредственном участии.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 научные работы, в том числе: 9 статей в журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ, из них 3 по специальности 1.6.21 Геоэкология (технические науки), 4 статьи в изданиях, входящих Scopus и/или Web of Science – библиографические и реферативные базы данных рецензируемой научной литературы, а также в сборниках конференций и журналах, размещенных в национальной библиографической базе данных научного цитирования (РИНЦ).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 165 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников из 186 наименований, содержит 40 таблиц и 49 рисунков.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность и признательность за научное руководство и помощь на всех этапах выполнения диссертации доктору технических наук, профессору Ирине Владимировне Шадруновой; за интерес и внимание к моей работе, критическую оценку и помощь при обсуждении результатов сотрудникам отдела Горной экологии ИПКОН РАН; за методологическую помощь в проведении исследований, ценные советы и участие в написании совместных работ доктору технических наук Ольге Евгеньевне Горловой и кандидату технических наук Екатерине Владимировне Колодежной.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ МУСОРΟΣЖИГАТЕЛЬНЫХ ЗАВОДОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЫБРОСОВ

1.1 Современная практика обращения с ТКО

В настоящее время существует несколько федеральных проектов, направленных на решение проблемы размещения твердых коммунальных отходов (ТКО). Один из таких проектов – "Комплексная система обращения с твердыми коммунальными отходами", включенный в нацпроект "Экология". Целью этой инициативы является создание высокотехнологичной инфраструктуры для обработки и утилизации отходов, включая экотехнопарки и "нулевые" полигоны¹. Еще один федеральный проект – "Чистая страна"², входит в рамки Государственной программы Российской Федерации "Охрана окружающей среды" и направлен на ликвидацию несанкционированных свалок в городах с целью улучшения качества жизни населения.

К 2030 г. по национальным стратегическим целям планируется добиться 100 % сортировки отходов и уменьшить объем захоронения в два раза, одновременно увеличив долю утилизированных отходов на 50 %. Несмотря на проведение федеральных проектов, пока не удастся избежать захоронения отходов. Под процессом захоронения понимается изоляция отходов, не пригодных для последующей утилизации, в специальных хранилищах с целью предотвращения попадания опасных веществ в окружающую среду.

Согласно данным официальной статистики Росприроднадзора [1], в 2022 г. на территории РФ было образовано 45,9 млн. т ТКО, что на 5,2 % ниже уровня 2021 г. (48,3 млн т). Лидирующим по образованию ТКО традиционно остается Центральный федеральный округ (ЦФО), характеризующийся высокой плотностью населения. В 2022 г. в ЦФО было образовано 29,5 % от общероссийского объема образования ТКО (рисунок 1.1). При этом количество обработанных ТКО в РФ в 2022 г. составило только 22,4 млн (48,8 % от общей массы образованных ТКО), что на 0,4 % меньше, чем в 2021 г. Лидирующим по обработке ТКО также остается ЦФО, где в 2022 г. было обработано

1 Национальный проект "Экология" [Электронный ресурс] // Национальные проекты России. URL: <https://национальныепроекты.рф/projects/ekologiya> (дата обращения: 12.11.2023).

2 Национальный проект "Чистая страна". URL: https://www.mnr.gov.ru/activity/np_ecology/fpchistaya-strana/ (дата обращения: 12.11.2023)

45,9 % от общероссийского объема обработки ТКО [1].

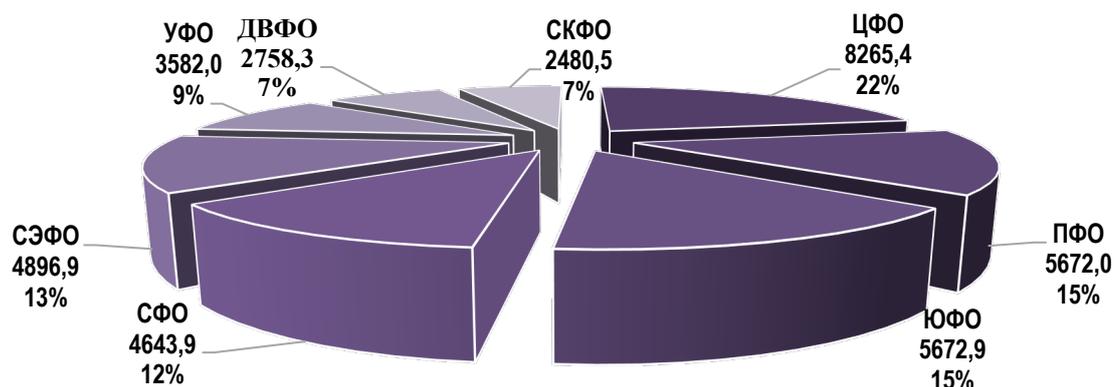


Рисунок 1.1 – Распределение объема образования ТКО в разрезе федеральных округов РФ в 2022 г., тыс. т

Источник: данные Росприроднадзора (с округлением)

Высокие значения показателя в ЦФО связаны с наибольшей численностью населения и с более развитой инфраструктурой мусороперерабатывающих, мусоросжигательных заводов, предприятий и полигонов по утилизации, обезвреживанию и захоронению бытовых отходов.

Общее количество обезвреженных ТКО в РФ в 2022 г. составило 1,1 млн т, то есть 2,4 % от общей массы образованных ТКО. Общее количество утилизированных ТКО составило 3,0 млн т или соответственно 6,6 % от общей массы образованных ТКО), что на 3,6 % меньше, чем в 2021 г. [1].

Структура обезвреживания и утилизации ТКО по федеральным округам Российской Федерации представлена на рисунке 1.2. Основная масса ТКО по-прежнему поступает на захоронение – 36,8 млн т в 2022 г. Из них наибольшая часть пришлась на ЦФО – 8,37 млн т или 22,8 % от совокупной массы захороненных ТКО.

В целях создания эффективной системы обращения с ТКО и снижения полигонного захоронения в рамках национального проекта "Экология" реализуется федеральный проект (ФП) "Комплексная система обращения с ТКО". Он направлен на достижение показателя национальной цели "Комфортная и безопасная среда для жизни": "Создание устойчивой системы обращения с твердыми коммунальными отходами, обеспечивающей сортировку отходов в объеме 100 % и снижение объемов отходов, направляемых на полигоны в 2 раза" (определена Указом Президента Российской Федерации от 21.07.2020 № 474 "О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года") [1].

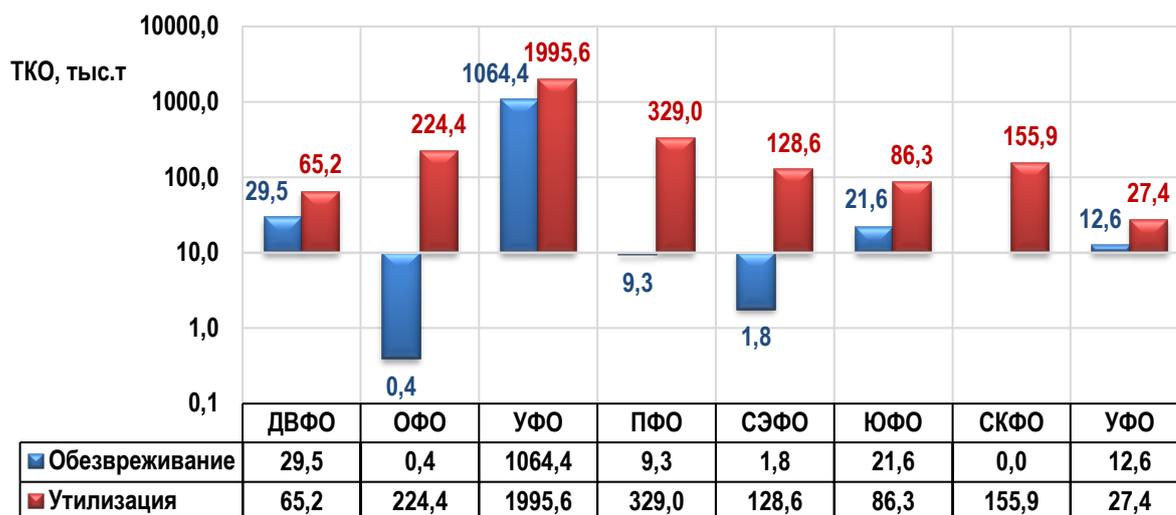


Рисунок 1.2 – Динамика утилизации и обезвреживания ТКО по федеральным округам РФ в 2022 г., тыс. т
 Источник: данные Росприроднадзора (с округлением)

Решение задачи построения комплексной системы обращения с ТКО основывается на создании инфраструктуры обращения с отходами. В этой связи ФП "Комплексная система обращения с ТКО" определены целевые результаты по вводу в промышленную эксплуатацию объектов по обработке (сортировке), утилизации ТКО, а также по модернизации и созданию высокотехнологичных полигонов, минимизирующих негативное воздействие ТКО на окружающую среду.

По данным ППК "Российский экологический оператор" в 2022 г. в субъектах РФ введено в эксплуатацию 36 объектов мощностью 3,33 млн т по обработке (сортировке) ТКО, 0,66 млн т – по утилизации ТКО, по размещению – 0,13 млн т. Всего с 2019 г. построено 211 объектов инфраструктуры по обработке, утилизации и размещению ТКО. Мощность введенных в эксплуатацию объектов составляет 19,06 млн т/год по обработке ТКО, по утилизации – 5,14 млн т/год, по захоронению (размещению) – 2,35 млн т/год [1].

Реализация мероприятий по созданию инфраструктуры позволила обеспечить достижение показателей ФП "Комплексная система обращения с ТКО", "Доля ТКО, направленных на обработку (сортировку), в общей массе образованных ТКО", "Доля направленных на утилизацию отходов, выделенных в результате отдельного накопления и обработки (сортировки) ТКО, в общей массе образованных ТКО" – за 2022 г. фактические значения указанных показателей по Российской Федерации составили 49,9 % и 11,9 % соответственно.

В рамках ФП "Комплексная система обращения с твердыми коммунальными

отходами” решаются задачи по формированию комплексной системы обращения с ТКО, предотвращению вредного воздействия таких отходов на здоровье человека и окружающую среду, вовлечению их в хозяйственный оборот в качестве сырья, материалов, изделий и превращению во вторичные ресурсы для изготовления новой продукции и получения энергии [1]. Показатели реализации данного федерального проекта представлены в таблице 1.1. Из приведенных данных следует, что благодаря системным мерам государственной поддержки в стране все больше появляется новых объектов для обработки и утилизации твердых коммунальных отходов.

Таблица 1.1 – Показатели реализации ФП “Комплексная система обращения с твердыми коммунальными отходами” [2]

Показатели	Год реализации										
	2018	2019		2021		2023		2024		2025	2026
	базовое значение	план	факт	план	факт	план	факт	план	факт	план	план
Доля ТКО, направленных на обработку (сортировку), в общей массе образованных ТКО, %	3,0	15,8	29,71	26,6	43,3	39,7	53,4	50,2	53,4	53,9	54,6
Доля направленных на утилизацию отходов, выделенных в результате раздельного накопления и обработки (сортировки) ТКО, в общей массе образованных ТКО, %	1,0	3,8	4,41	6,2	11,6	9,2	13,0	12,1	12,8	13,4	13,7
Доля направленных на захоронение ТКО, в т.ч. прошедших обработку (сортировку), в общей массе образованных ТКО, %	99,0	-	-	93,8	73,2	90,8	80,5	87,9	92,6	86,6	86,3

В свете внедрения принципов замкнутого цикла в экономику обращения с отходами в России ожидается, что значительная часть отходов будет рециклирована и вступит в повторный оборот. Тем не менее, как показано выше, только 6,6 % из 45,9 млн т ТКО, произведенных в 2022 г., было направлено на утилизацию. При этом сжигание мусора сейчас также рассматривается как метод утилизации.

Несмотря на тот факт, что большинство отходов относятся к IV и V классам опасности, огромные объемы такого разнообразного по составу мусора, при неправильной утилизации и размещении, наносят серьезный ущерб окружающей среде и человечеству. Поэтому разработка комплексных подходов, эффективных методов и технологий

утилизации ТКО остается крайне важной и актуальной задачей на пути к устойчивому развитию природы, экономики и общества.

Проводимая в настоящее время комплексная реформа системы обращения с отходами в нашей стране уже приносит некоторые положительные результаты, в том числе она благоприятно отразилась на реорганизации и улучшении инфраструктуры действующих полигонов ТКО. Сегодня идет речь о создании крупных современных комплексов – "хабов", обеспечивающих сортировку, переработку (включая компостирование), утилизацию (сжигание и пиролиз) и захоронение ТКО [3]. В СП 320.1325800.2017 "Полигоны для твердых коммунальных отходов. Проектирование, эксплуатация и рекультивация" [4] с поправками 2022 г. говорится, что в состав полигона ТКО помимо участка размещения отходов, в обязательном порядке должен входить цех по обработке и сортировке отходов, участок дробления крупногабаритных отходов, участок компостирования и радиационного контроля.

Сжигание ТКО остается распространенным методом обработки отходов, так как он позволяет уменьшить их массу на 70 % и объем до 90 %, а также позволяет вырабатывать электроэнергию за счет использования отходящих газов. В мире сжигается в среднем более 10 % образующихся коммунальных отходов. Во многих европейских странах, таких как Швеция, Франция, Нидерланды и Дания, этот показатель превышает 50 % [5].

Всего, в развитых странах, ежегодно образуется свыше 550 млн т муниципальных отходов. Наиболее остро проблема переработки шлаков, образующихся при сжигании мусора, стоит в Японии, где сжигается свыше 70 % муниципальных отходов. По данным Агентства по защите окружающей среды США (US EPA, 2000 г.) на 102 мусоросжигательных заводах было переработано 35 млн т (39 % от общего объема), что привело к образованию 8,75 млн т шлаков и "пепла". В Бельгии еще в 90-х годах 20 века на 11 мусоросжигательных заводах перерабатывалось около 900 тыс. т твердых отходов ежегодно. В результате чего в год образовывалось 200–250 тыс. т шлака и 35 тыс. т зольного остатка и летучей золы. В Швеции сжигание – один из основных методов переработки твердых бытовых и других горючих отходов. В 2003 г. подвергнуто сжиганию было 45 % (1,9 млн т) твердых бытовых отходов и 1,2 млн т промышленных горючих отходов. В Германии в отрасли утилизации обрабатывается более 20 % всех твердых отходов, в том числе и муниципальных [6]. Начиная с 90-х годов 20 века количество отходов, размещаемых на полигонах захоронения, с каждым годом сокращается, а

подвергаемых переработке увеличивается. Так ежегодно сжигается 9 – 11 млн т отходов [7].

В России в настоящее время распространяется сооружение мусоросжигательных заводов (МСЗ). Приоритетный проект "Чистая страна" (утвержден президиумом Совета при Президенте Российской Федерации по стратегическому развитию и приоритетным проектам 21 декабря 2016 года) [8] предусматривает строительство пяти экологически безопасных объектов термической переработки твёрдых коммунальных отходов (мусоросжигающих заводов) в Московской области и в Республике Татарстан. Работа мусоросжигательных заводов позволит к 2023 году снизить объём размещения отходов на свалках Московской области на 30 %. В Казани планируется достичь модели "нулевого захоронения". В случае успеха эта модель может быть распространена на другие крупные города России [8].

Крупнейшим и первым в России предприятием, которое выполняет полный комплекс работ по переработке и утилизации твердых бытовых отходов, санитарной очистке города от ТКО, является ГУП "Экотехпром", созданное в соответствии с Постановлением Правительства Москвы № 604 от 29 июня 1993 г. ГУП "Экотехпром" осуществляет сбор, транспортировку, селективную сортировку и термическое обезвреживание муниципальных ТКО, а также биологических и медицинских отходов. Оно также предоставляет информационные и консультативные услуги в сфере обращения с отходами. Проблема утилизации ТКО была определена Правительством Москвы как приоритетная в части развития городского хозяйства в связи с увеличением количества населения и, как следствие, количества бытовых отходов.

ГУП "Экотехпром" расширяется за счет строительства и реконструкции объектов по переработке отходов в Москве. На крупнейшей в России мусоросортировочной станции "Котляково", которая работает с 2005 г., было переработано более 380 тыс. т отходов в 2008 г. В Москве интенсивно развивается термическое обезвреживание отходов с получением энергии из-за острой нехватки площадей для размещения полигонов, а первый мусоросжигательный завод был запущен в Москве в 1975 г.

В настоящее время в Москве также функционирует мусоросжигательный завод № 4, который был введен в эксплуатацию в 2003 г. на территории промзоны "Руднево" Восточного административного округа. Мощность завода по приему бытовых отходов составляет 250 тыс. т/год. Шесть ступеней очистки отходных газов и система газоочистки,

установленная на заводе, соблюдают стандарты Европы в отношении термического обезвреживания и очистки дымовых газов. Несмотря на то, что депонирование отходов на полигонах в Московской области по-прежнему является основным способом обезвреживания, использование термического обезвреживания продолжает быстро развиваться в городе. Это связано с необходимостью удовлетворения экологических требований и ограничений на размещение полигонов в городской местности.

Мусоросжигательные заводы являются важным элементом системы обращения с твердыми коммунальными отходами. Они позволяют сократить объем отходов, уменьшить риск загрязнения окружающей среды, значительно снизить необходимость в мусоровозах и повысить эффективность использования ресурсов. Кроме того, такие заводы могут работать на автономных источниках энергии, что позволяет снижать зависимость от централизованного электроснабжения, что в свою очередь снижает риск аварий и отключений в электрической сети в периоды повышенного потребления. Все это важно для обеспечения экологической безопасности и поддержания чистоты городской среды. Кроме того, эксплуатация мусоросжигательных заводов внесла свой вклад в экономическое развитие региона. Завод ГУП "Экотехпром" регулярно производит тепловую и электрическую энергию, которая используется для обеспечения потребностей не только собственных нужд, но и других предприятий и населения. Таким образом, мусоросжигательный завод является не только экологически, но и экономически выгодным ресурсом для города и его жителей.

1.2 Образование, виды и состав остатков от сжигания ТКО

Сжигание отходов – это высокотехнологичный и сложный процесс, сопровождающийся в свою очередь образованием остатков от сжигания. При этом способы обработки и трансформация твердых остатков сжигания в окружающей среде недостаточно изучены. Некоторые вопросы, связанные с образованием и составом остатков от сжигания ТКО, рециклингом, выщелачиванием загрязняющих веществ и др., нашли отражение в работах [9, 10].

При мусоросжигании, который остается распространенным методом обработки ТКО как в России, так и в некоторых зарубежных странах, образуются так называемые остатки сжигания, которые перед захоронением или использованием необходимо дополнительно

обрабатывать для уменьшения воздействия на окружающую среду токсичных компонентов [11, 12]. Производятся два основных типа остатков как в процессе собственно сжигания, так и в результате последующей очистки дымовых газов [11]: донная зола (в зарубежной литературе классифицируется как bottom ash, BA) со шлаком (далее вместе "шлак", так как в технологическом процессе сжигания донная зола обычно перемешивается со шлаком – несгоревшим остатком ТКО, и не выделяется в отдельную категорию при классификации твердых остатков МСЗ.) и летучая зола (в зарубежной литературе классифицируется как зола-унос, fly ash, FA). Летучая зола включает золу бойлера; золу зоны рекуперации энергии; золу, собранную в электростатическом пылеулавливателе; остатки скруббера и др. Эти отдельные потоки впоследствии часто смешиваются в зависимости от вариантов дальнейшей обработки и/или действующего законодательства [11].

Массовое отношение шлака и золы-уноса обычно составляет от 4 : 1 до 5 : 1 [13], по другим данным около 10 : 1 – примерно 20 и 2 масс. % поступающих отходов соответственно [14]. Например, в Дании ежегодно производится около 600 тыс. т шлака и 90 тыс. т летучей золы из примерно 3 млн т сжигаемых ТКО, следовательно, остатки от сжигания составляют 23 масс. %. Летучая зола обычно составляет около 2 – 6 % от исходной массы сжигаемых отходов [11]. Таким образом, можно заключить, что при термической обработке коммунальных отходов образуется порядка 25 – 30 % твердых несгоревших остатков – шлаков и летучей золы.

В национальном Информационно-техническом справочнике по наилучшим технологиям "Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов)" (ИТС 9-2015) [15] используется следующая номенклатура остатков термической переработки ТКО. "...В течение процессов сжигания могут образовываться твердые отходы. Такие твердые отходы обычно называются "зола" или "шлак". Зола бывает двух типов: один называют "нелетучий остаток", обычно извлекаемый на поду камеры сжигания, другой, называемый "летучая зола", состоит из мелкодисперсных фракций и уносится с дымовыми газами. Этот последний тип обычно извлекается с помощью оборудования для очистки дымовых газов" [15].

Планируется, что производительность предприятий термической переработки твердых коммунальных отходов в Московской области к 2025 г. достигнет 30 тыс. т/год. При функционировании заводов на уровне проектных показателей ежегодно будет образовываться порядка 9 тыс. т шлаков и 3 тыс. т, золы, требующих комплексного

подхода к их утилизации.

Шлак значительно обогащен токсичными микроэлементами по сравнению с исходным материалом отходов [15, 16], но после специальной обработки обычно захоранивается на полигонах, либо используется, например, в качестве вторичного сырья в строительстве. Летучая зола содержит токсичные вещества в бóльших количествах, чем шлак. Такие тяжелые металлы (ТМ), как Cd и Pb, могут легко вымываться из золы и загрязнять почву и грунтовые воды, создавая высокую опасность для окружающей среды и здоровья человека [17]. Поэтому летучая зола подлежит постоянному хранению на полигонах опасных отходов, либо специальной обработке с последующим захоронением с менее строгими требованиями или использованием, например, для производства стекла и керамики [13].

Количество опасных химических соединений в шлаке намного ниже, чем в летучей золе от сжигания ТКО. Поэтому шлак, как правило, относится в IV классу и не включается в категорию опасных отходов. Зола-унос имеет III класс опасности и обычно классифицируется как опасные отходы из-за присутствия токсичных тяжелых металлов и диоксинов [18]. Продукты газоочистки имеют еще более высокую степень токсичности, чем зола [19]. В нескольких исследованиях были получены или обобщены данные о химическом составе шлака и летучей золы [11, 13, 14, 20, 21, 22, 23]. Отмечается, что основными элементами являются Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, S, P и Cl, которые содержатся в виде оксидов, силикатов, фосфатов, хлоридов и сульфатов.

Важными элементами являются As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb и Zn из-за их токсичности. В золе обычно присутствуют следовые количества высокотоксичных органических соединений – полициклических углеводородов (ПАУ), хлорбензолов (ХБ), полихлорированных бифенилов (ПХБ) и полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и фуранов (ПХДФ). В шлаке, кроме O и C, наиболее распространенными элементами являются Si, Fe, Ca и Al. В золе-уносе наиболее распространены Cl, Ca, Si, K и Na. Часть кальция может происходить из добавок или сорбентов на основе извести, а не из сжигаемых ТКО. Металлы на МСЗ переносятся вместе с дымовыми газами и обогащаются в минеральных агрегатах (кварц, полевой шпат, волластонит, стекло) или испаряются и конденсируются в виде хлоридов или сульфатов [14].

Диапазоны содержания элементов и органических соединений в шлаке и летучей золе по данным работы [13] приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Диапазоны содержания элементов и органических соединений в шлаке и летучей золе от сжигания ТКО [14]

Элемент	Единица измерения	Шлак		Летучая зола	
		min	max	min	max
Al	г/кг	21,9	72,8	6,4	93
Ca	–	0,37	123	46	361
Cl	–	0,8	4,19	45	380
Fe	–	4,12	150	0,76	71
K	–	0,75	16	17	109
Mg	–	0,4	26	1,1	19
Mn	–	0,083	2,4	0,2	1,7
Na	–	2,87	42	6,2	84
P	–	1,4	6,4	1,7	9,6
S	–	1	5	1,4	32
Si	–	91	308	36	190
Ti	–	2,6	9,5	0,7	12
Ag	мг/кг	0,28	36,9	0,9	192
As	–	0,12	189	18	960
Ba	–	400	3000	34	14000
Cd	–	0,3	70,5	16	1660
Co	–	6	350	1,9	300
Cr	–	23	3170	72	570
Cu	–	190	8240	16	2220
Hg	–	0,02	7,75	0,1	31
Mo	–	2,5	276	9,3	49
Ni	мг/кг	7	4280	19	710
Pb	–	87	13700	254	27000
Se	–	0,05	10	0,7	31
Sn	–	2	380	367	5900
Sr	–	85	1000	<80	500
V	–	20	122	4	150
Zn	–	613	7770	4308	41000
ПАУ	мкг/кг	н.д.*	н.д.	18	5600
ХБ	–	–	–	0,03	890
ПХБ	–	–	–	<40	
ПХДД	–	–	–	0,7	1000
ПХДФ	–	–	–	1,4	370
ТХДД	экв.	–	–	0,8	2,5
ООУ**	г/кг	–	–	4,9	17
ЛОИ***	–	–	–	11	120

Примечание: *н.д. – недоступно; ООУ** – общий органический углерод; ЛОИ*** – потери при прокаливании

Как следует из данных, состав их существенно различается. В летучей золе содержится значительно больше загрязняющих веществ, включая тяжелые металлы (ТМ) и диоксины, поэтому они и классифицируются как опасные отходы. Тем не менее, многие аспекты обращения с остатками сжигания ТКО схожи для шлака и летучей золы: проблемы рециклинга, экологическое регулирование, оценка токсичности, методы тестирования и геохимического моделирования выщелачивания загрязняющих веществ, способы обработки.

Химические составы золы и шлака при колосниковом сжигании и при пиролизе по данным работ [21, 22] приведены в таблице 1.3. Сообщается, что зола после сжигания на колосниковых решетках пригодна для использования в производстве пеностекла, так как в ней преобладает общее количество соединений кальция, а шлак рекомендуется для теплоизоляционного кирпича из-за малого содержания соединений хлора [21, 24].

Таблица 1.3 – Химический состав золы и шлака, % (по массе)*

Компонент	Шлак	Зола	Зола
	<i>при колосниковом сжигании</i>		<i>при высокотемпературном пиролизе</i>
ППП	12,8-18,2	22,8-27,2	2,9-4,0
Na ₂ O	2,6-5,1	0,9-2,5	3,2-3,7
MgO	1,3-2,7	0,6-1,2	2,1-3,2
Al ₂ O ₃	4,5-6,1	0,9-1,1	11,6-13,1
SiO ₂	35,0-48,1	1,0-1,5	33,5-36,9
P ₂ O ₅	1,0-2,1	0,1-0,6	2,8-3,1
SO ₃	3,5-4,4	4,5-5,6	4,3-5,3
NaCl	0,1-0,5	1,3-1,9	-
KCl	0,2-0,4	0,9-1,2	-
CaCl ₂	0,2-0,4	6,3-7,1	-
CaSO ₄	2,9-3,3	4,3-5,9	-
CaCO ₃	10,9-12,4	31,9-33,1	-
ZnO	0,2-0,3	0,4-0,7	-
K ₂ O	0,4-0,8	2,2-2,8	1,2-1,9
TiO ₂	0,3-0,7	0,2-0,3	1,8-2,4
Fe ₂ O ₃	1,9-2,7	0,2-0,6	2,8-3,7
CaO	-	-	21,6-22,8
Cl	-	-	1,8-2,1

Примечание: В таблице не указаны оксиды, содержащиеся в количестве менее 0,1 % (по массе): Cr₂O₃, MnO, NiO, CuO, SrO, PbO и т.д.

В работе [25] был изучен шлак ОАО "Пятигорский теплоэнергетический комплекс" и исследование состава шлака показало возможность использования его в качестве сорбента для очистки сточных вод от ионов никеля, меди, железа.

По составу и свойствам шлак термической обработки ТКО отнесен к IV классу опасности, т.к. по результатам анализа индекс токсичности (К) по определяемым компонентам соответствует IV классу опасности, т.е. $K \geq 30$. Преобладающими компонентами шлака являются оплавленные и частично спеченные осколки стекла и бой бытовой и строительной керамики (56 %); клинкер (21 %), представляющий собой спекшиеся мелкие частицы минерального материала; песок и камни (4 %); лом металлов (6,1 %), остатки от сжигания органики (6 %).

В таблицах 1.4 и 1.5 приведены свойства шлаков и химический состав.

Таблица 1.4 – Свойства шлаков термической обработки ТКО

Показатель	Шлаки	
	отсев	дробленый
Насыпная плотность, кг/м ³	987	1200
Истинная плотность, кг/м ³	2,44	2,44
Пустотность, %	59,5	50,8
Массовая доля пыли и глины, %	0,3	7,26

Таблица 1.5 – Химический состав шлака

Компонент	Химический состав шлака								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	прочие
Содержание, %	53,44	0,76	8,51	4,5	13,66	2,15	5,21	1,13	10,58

В отношении зольных остатков от сжигания мусора практически всегда делается вывод о том, что они относятся к опасным отходам и обычное полигонное захоронение или вторичное использование неприемлемы.

Содержания тяжелых металлов в зольных остатках московских МСЗ, приводимые в работе [19], представлены в таблице 1.6.

Как следует из таблицы, содержание тяжелых металлов в пробах золы уноса, и особенно в продуктах газоочистки, находится на достаточно высоком уровне и значительно превышает ПДК. Тяжелые металлы могут содержаться в золе в подвижной и активной форме, что значительно повышает экологические риски для окружающей природной среды и здоровья человека [19]. При этом часто смешиваемые на МСЗ шлак, летучая зола и продукты газоочистки имеют различную токсичность. Химический состав шлака и золы-уноса мусоросжигательных заводов Германии по данным [26] приведен в таблице 1.7, который свидетельствует, что содержание таких элементов как кремний, алюминий, кальций, кислород, железо, никель, медь, хром, фосфор в них сопоставимо.

Таблица 1.6 – Содержание тяжелых металлов по валу (мг/кг) в золошлаковых отходах московских мусоросжигательных заводов

Металл	Мусоросжигательный завод					ПДК (ОДК)	ПДК, (буферная вытяжка)
	№ 2		№ 4				
	отходы	после котла	зола слоя	после циклона	отходы газоочистки	мг/кг почва	мг/кг для под- вижных форм
Ртуть	0–0,1	0,3	–	0–0,1	0–1,3	2,1	
Кадмий	0–5,6	50	–	25	58–130	0,5–2	
Свинец	1655–2701	146–1100	215–379	1200–2300	1380–10725	32–130	
Кобальт	6,7–33,0	7–17	17	13–37	6–23		5
Хром	179–181	470–870	99–140	480–690	260–1300	90	6
Марганец	332–593	800–1000	180–410	1309	501–830	1500	
Никель	26–60	47–61	13–26	90–120	64–110	20–80	4
Мышьяк	4–12	2,5–10	3–12	3–8,5	5–11	2–10	
Медь	925–2290	370–580	529–669	2600–3200	1800–6235	33–132	3
Цинк	1267–4000	1369–3180	547–1130	7900–13100	4500–12540	55–220	23
Ванадий	15–16	20–27	8–19	23–32	10–34	150	

Таблица 1.7 – Химический состав шлака и золы уноса МСЗ Германии, мг/кг (осредненные значения по 20 установкам)

Элемент	Шлак	Зола
Кремний, Si	200 100	140 600
Алюминий, Al	54 300	77 000
Кальций, Ca	76 800	77 400
Натрий, Na	23 400	37 100
Магний, Mg	9 400	16 500
Калий, K	9 600	36 400
Железо, Fe	59 600	33 900
Медь, Cu	2 100	1 400
Хром, Cr	1 200	1 000
Никель, Ni	210	200
Цинк, Zn	4 700	25 700
Свинец, Pb	2 000	12 800
Олово, Sn	450	3 000
Кадмий, Cd	21	400
Ртуть, Hg	0,7	8
Хлор, Cl	2 800	50 700
Фосфор, P	13 700	10 400
Сера, S	3 300	18 000
Фтор, F	310	2 400
Углерод, C	28 000	15 100
Кислород, O	508 000	440 000
<i>Итого</i>	<i>~ 1 000 000</i>	<i>1 000 000</i>

Содержание натрия, магния, калия, олова, хлора, серы и особенно тяжелых металлов цинка, свинца, кадмия, ртути в золе-уносе выше в десятки раз. Об этом же свидетельствуют данные МИСИС и европейские данные по содержанию ТМ в остатках, образующихся после сжигания ТКО [26], приведенные в таблицах 1.8 и 1.9. Вклад Zn и Pb в экологическую опасность золы составляет 84–98 %, что дает возможность ограничить производственный контроль опасности токсичной золы только этими двумя металлами [26].

Таблица 1.8 – Содержание различных металлов в золе уноса и шлаке по данным НИТУ МИСИС, мг/кг

Фракция	Pb	Zn	Ni	Cd	Cr	Cu	Hg
Шлак	2 000	7 700	230	5	9 600	1 300	1
Зола уноса	6 300	18 200	270	290	1 200	1 000	4

Таблица 1.9 – Содержание тяжелых металлов в остатках, образующихся после сжигания ТКО, мг/кг сухой массы

Элемент	Шлак	Остаток из парового котла	Летучая зола
Мышьяк, As	1–200	20–60	40–300
Барий, Ba	400–2 500	2 000–3 000	30–3 000
Кадмий, Cd	1–70	20–1 300	50–450
Кобальт, Co	20–50	200–1 000	140–1 100
Медь, Cu	300–8 000	500–1 000	600–3 200
Молибден, Mo	2–300	20–40	15–150
Никель, Ni	100–600	100–1 500	60–260
Свинец, Pb	100–14 000	1 000–35 000	5 300–26 000
Сурьма, Sb	10–400	200–1 000	260–1 100
Селен, Se	<10	10–100	1–30
Олово, Sn	20–400	200–700	550–2 000
Цинк, Zn	1 000–7 000	5 000–50 000	9 000–70 000

Летучая зола содержит высокие концентрации диоксинов (до 10–20 мкг/кг). Содержание в золе растворимых в воде веществ в 20–30 раз выше их концентрации в шлаке [26]. В состав золы входит до 20 % сульфатов и большое количество растворимых в воде микропримесей, таких как соли свинца, ртути, особенно кадмия, хлоридов и фторидов.

В системе пылеулавливания в газовом потоке наблюдается значительная концентрация в пыли элементов, имеющих высокую упругость паров, таких как Pb, Zn, Sn, Cd, Hg, которые концентрируются в мелкодисперсной пыли. Так как такие токсичные металлы обычно присутствуют в форме очень мобильных хлоридов или сульфатов, склонных к выщелачиванию, их депонирование является очень опасным для окружающей

среды [26].

Сравнительные данные по составу золы-уноса московских МСЗ № 2 и № 4 и сведения по другим предприятиям [26], представленные в таблице 1.10, говорят о существенно меньшем (в разы) содержании тяжелых металлов в золе-уносе московских МСЗ по сравнению с немецкими и бельгийскими. Высокие содержания металлов в золе-уносе открывают возможность переработки пыли с целью извлечения ценных компонентов, таких как Zn, Cd, Pb и др.

Таблица 1.10 – Сравнительные данные состава золы-уноса, мг/кг московских и европейских мусоросжигательных заводов (МСЗ)

Компонент	МСЗ Германии	Данные "Экотех- прома"	Данные "ИМЭТ"	МСЗ №2, Москва	МСЗ № 4, Москва	Университет г. Лёвена (Бельгия)
ПХДД+ПХДФ	10–20, мкг/кг	–	–	0,675 мкг/кг	0,896 мкг/кг	–
Мышьяк, As	–	7	9,4	11	6,5	40–300
Цинк, Zn	6 200–55 000	–	3873	4 020	6 470	9 000 –70 000
Свинец, Pb	2 400–15 000	–	540,7	1320	4 200	5 300 – 26 000
Кадмий, Cd	60–600	30–42	23	51,7	50,2	50–450
Никель, Ni	50–460	96–110	28,6	46	36,4	60–260
Хром, Cr	200–3 200	360–1 000	103	118	159	140–1 100
Медь, Cu	690–2 000	850–930	–	2 680	2 550	600–3 200
Ртуть, Hg	0,2–25	4,2	≤ 0,01	27,75	4,27	–

Таким образом, проведенный анализ показал, что шлак от сжигания ТКО значительно обогащен токсичными микроэлементами по сравнению с исходным материалом отходов, но после специальной обработки обычно захоранивается на полигонах, либо используется, например, в качестве вторичного сырья в строительстве. Летучая зола содержит токсичные вещества в больших количествах, чем шлак.

Такие тяжелые металлы, как Cd и Pb, могут легко вымываться из золы и загрязнять почву и грунтовые воды, создавая высокую опасность для окружающей среды и здоровья человека.

1.3 Технологии обращения с остатками от сжигания ТКО

Технологии обращения с остатками мусоросжигательных установок, близкие к этапу реализации, можно условно разделить на четыре основных направления: строительные

материалы, геотехнические сооружения, сельское хозяйство и реакционноспособные материалы. На основании анализа работ [23, 24, 26, 26, 28, 29, 30, 31, 32] обобщены области утилизации золошлаковых отходов от сжигания ТКО и продукция на их основе, представленные на рисунке 1.3.

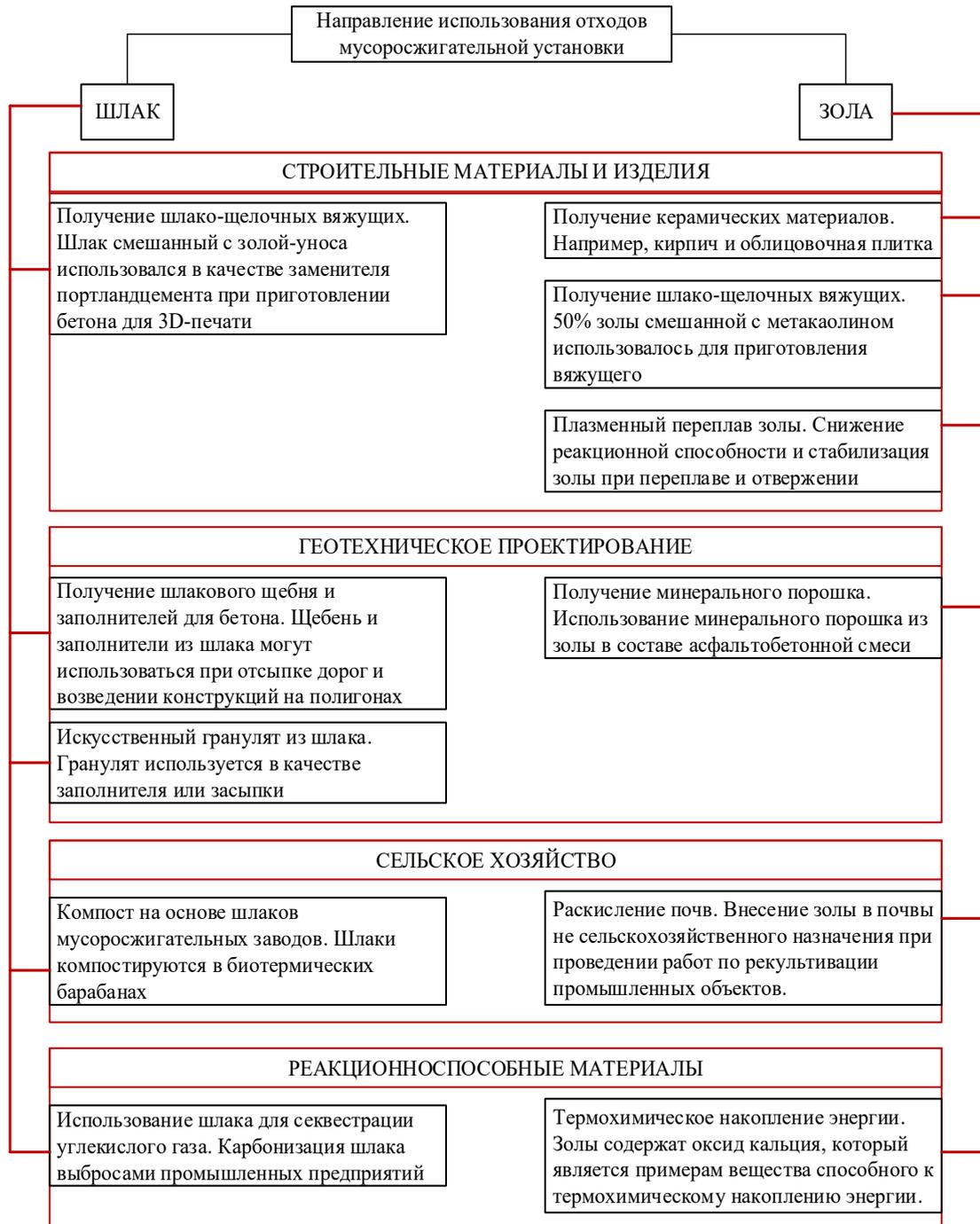


Рисунок 1.3 – Области использования отходов от сжигания ТКО и продукция на их основе

Проведенный анализ показывает, что золы и шлаки обладают потенциалом для использования во многих направлениях хозяйственной деятельности. В настоящий момент имеется ряд разработок с возможностью получения и внедрения в производство продукции конкретной номенклатуры. Разработанные решения могут принести как экономическую,

так и экологическую выгоду по сравнению с захоронением отходов мусоросжигательных установок на полигонах и такой вариант является предпочтительным. На практике отходы от сжигания мусора обычно применяют в строительстве или вывозят для захоронения [33].

В странах Европы наибольшее распространение получила практика использования шлаков и зол при строительстве и геотехническом проектировании территорий полигонов. Шлаки дробят до крупности менее 40 (50) мм и рассеивают на фракции 0 – 2 (3) мм, 2 – 6 мм и 6 – 40 (50) мм. Крупный фракционированный шлак подвергается дополнительной переработке на магнитных и пневмосепараторах для удаления металла. Мелкие фракции 0 – 2 (3) мм и хвосты переработки крупных фракций вывозятся на полигоны и используются в качестве строительного сырья, для частичного замещения цемента, заполнителей и посыпной крошки. Получение керамических огнестойких и кислотоупорных материалов с использованием золы от сжигания мусора является весьма перспективным направлением утилизации, однако требует тщательной проработки составов и корректировки режимов технологических процессов [34, 35].

Отечественными и зарубежными учеными предлагается несколько способов переработки зол и шлаков от сжигания мусора. Однако они, как правило, не предполагают доизвлечения металлов из шлаков, а только позволяют нейтрализовать токсичные отходы. Так, например, "холодная переработка" зол и шлаков от сжигания мусора, которая заключается в приготовлении гранулята, содержащего до 50 % по массе золошлаковых отходов, который используется в бетоне вместо щебня. Недостатком предлагаемых мероприятий является недостаточное изучение вопроса выбора связующего и подбора состава сырья для производства гранул с учетом изменчивости химического и гранулярного состава шлака. Этот способ позволяет нейтрализовать токсичную золошлаковую смесь.

Еще одним направлением в изучении вопроса утилизации шлаков от сжигания горючих отходов является технология, основанная на сорбции тяжелых металлов из золовых отходов гуминоминеральным концентратом (ГМК). Однако, вопросы утилизации продуктов, содержащих сорбированные металлы, в работах не освещены.

Термическая переработка шлаков, образующихся от сжигания твердых бытовых отходов, хотя и обеспечивает высокую степень извлечения железа и цветных металлов, но включает повторный нагрев шлаков в дуговой электропечи до температуры 600 – 900°C, что значительно увеличивает затраты на их утилизацию.

Таким образом, основу совершенствования и развития существующих и создания новых технологий переработки шлаков и золы-уноса от сжигания мусора должны составлять реальные и достоверные данные о свойствах отдельных минералов, минеральных фаз и минеральных ассоциаций в шлаках на макро-, микро- и наноуровнях, а также изменения этих свойств при вторичных гипергенных процессах нахождения минералов в составе отходов, что и будет определять качественные и количественные показатели их утилизации.

Основная экологическая проблема обращения с остатками от сжигания ТКО заключается в потенциальном риске выщелачивание элементов в окружающую среду из захороненных остатков и переработанных материалов, полученных в результате их применения [13]. Для уменьшения выщелачивания загрязняющих веществ в окружающую среду из захороненных остатков или из произведенных из них материалов применяются различные методы обработки. Эти методы используются в большей степени для золы-уноса. В основном это химическая и физическая сепарация (процессы, включающие экстракцию и удаление определенных компонентов), стабилизация и отверждение (процессы связывания и удерживания загрязняющих веществ с помощью химических реакций) и термическая обработка (процессы, связанные с нагреванием и изменением их физических и химических характеристик) [21]. Предлагается также экстрагирование тяжелых металлов путем биовыщелачивания.

В таблице 1.11 приведена сводка принципов и методов обработки остатков от сжигания ТКО, принятых в мировой практике, по данным работы [13]. При этом лишь небольшая часть предлагаемых методов обработки в настоящее время используется в коммерческих целях, часто методы были протестированы только в лабораторном или пилотном масштабе [13]. Приводятся данные [22], что стабилизированный карбонизацией золошлаковый остаток использовался в Италии в качестве заполнителя в цементных смесях и асфальтобетоне для дорожного покрытия с максимальным содержанием 10 %. При этом 30 % цемента было заменено измельченным золошлаковым осадком MSWI при производстве цементных композитов.

В национальном Информационно-техническом справочнике по наилучшим технологиям "Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов)" (ИТС 9-2015) [15] заложены подходы, связанные с обработкой и обезвреживанием шлаков и зольных остатков, образующихся в результате мусоросжигания.

Таблица 1.11 – Принципы и методы обработки шлака и золы от сжигания ТКО [13]

Принципы обработки	Процессы / методы
Химическая и физическая сепарация	Промывание
	Электрокинетическая ремедиация
	Вихретоковая сепарация
	Электролиз
	Химическая экстракция / перевод в подвижное состояние
	Химическое осаждение
	Кристаллизация / испарение
	Адсорбция
	Дистилляция
	Ионный обмен
	Магнитная сепарация
	Сепарация на основе плотности и размера частиц
Стабилизация и отверждение	Химическая стабилизация
	Гидротермическое отверждение
	Ускоренная карбонизация
	Выдерживание / выветривание
	Использование вяжущих и добавок
Термическая обработка	Остекловывание
	Плавление
	Спекание
	Испарение / конденсация

В таблице 1.12 приведен перечень отечественных наилучших доступных технологий (НДТ) за исключением подходов, связанных с использованием плазменных печей для остекловывания структуры.

Наилучшие доступные технологии [15] включают подходы, связанные с обработкой шлака с использованием вызревания для приобретения им требуемых свойств. В соответствии с данным стандартом после сепарации металлов шлак можно хранить на открытом воздухе или в специализированном крытом здании в течение нескольких недель. Хранение обычно осуществляется в отвалах на бетонном полу. Дренаж и сточная вода собираются для очистки. Отвалы могут быть увлажнены при необходимости с использованием спринклерного оросителя или рукавной системы, для того чтобы предотвратить образование пыли и выбросов, и для создания благоприятных условий выщелачивания солей и карбонизации, если шлак недостаточно влажный [15].

На практике обычно устанавливается период старения от 6 до 20 недель для обработки шлака перед использованием в качестве строительного материала или в некоторых случаях перед размещением на полигоне. Этот способ можно применять ко всем новым и существующим установкам, на которых образуется шлак.

Таблица 1.12 – Перечень наилучших доступных технологий [15]

Номер	Номер структурного элемента справочника и наименование НДТ	Краткое описание НДТ
		<i>НДТ содержит подходы, связанные</i>
68	5.2.12 Обезвреживание шлаков и зольных остатков	с предшествующим контролем ряда параметров выбору технических решений
69	5.2.12 Улучшение дожига шлака	с оптимизацией технологических параметров для уменьшения токсичности образующихся шлаков
70	5.2.12 Отделение шлака от остатков	с отдельной обработкой и переработкой шлака от остатков очистки дымовых газов и зольных остатков очистки дымовых газов
71	5.2.12 Сепарация металлов из шлака	с необходимостью извлечения черных и цветных металлов из зольных остатков
72	5.2.12 Обработка шлака с использованием вызревания	с возможностью хранения зольных остатков для приобретения ими требуемых свойств
73	5.2.12 Обработка шлака с использованием систем сухой очистки	с комбинированной обработкой шлака
74	5.2.12 Обработка шлака с использованием систем мокрой очистки	с возможностью получения шлака с минимальной выщелачиваемостью металлов и анионов

В процессе хранения и вызревания шлаков протекают процессы их естественной карбонизации и окисления и за счет этого создаются бескислородные, восстановительные условия вследствие биоразложения остаточного органического вещества; происходит снижение pH (в диапазоне 8-10) вследствие потребления CO₂ из воздуха или биологической активности; гидратирование и другие изменения в минеральных фазах, вызывающие сцепление частиц [15]. Эти процессы являются очень медленными. Поэтому в мировой практике разрабатываются различные методы ускоренной карбонизации различных отходов, в том числе шлаков и золы-уноса от сжигания ТКО.

1.4 Технологии секвестрации углеродсодержащих выбросов

Выбросы углекислого газа, образующиеся в результате функционирования предприятий различных отраслей промышленности, существенно усиливают антропогенное воздействие на окружающую среду и вносят глобальные изменения в климатическую систему нашей планеты [36]. Антропогенные выбросы увеличили содержание углекислого газа в атмосфере примерно на 50 % по сравнению с доиндустриальным уровнем [37]. По данным доклада Международного энергетического агентства (IEA) за 2022 г. ежегодная эмиссия CO₂ только от энергообъектов составляет

более 36,8 Гт [38]. Глобальные выбросы оцениваются в 57×10^9 т эквивалент CO_2 в год (2021 г.) [39]. Для повышения ресурсной эффективности, снижения углеродоемкости мировой экономики и достижения целей Парижского соглашения эмиссии парниковых газов необходимо сократить примерно на 45 % к 2030 г. (по сравнению с 2010 г.) с последующим снижением до нуля к 2050 г [39, 41, 41].

Общепризнано, чтобы избежать наихудших последствий изменения климата, миру необходимо сокращать выбросы. Но вопрос о том, как эта ответственность распределяется между регионами, странами и отдельными лицами, является предметом бесконечных споров в международных дискуссиях.

Основными источниками выбросов являются угольные электростанции (почти три четверти от совокупной глобальной эмиссии), сельское и лесное хозяйство, а также выбросы, связанные с производственными процессами и отходами [40, 42]. По данным Межправительственной группы экспертов по изменению климата [37] наибольшая доля выбросов углекислого газа приходится на предприятия черной металлургии (30 % или 17×10^9 т CO_2 -эквивалента) и цементной промышленности (26 % или 14×10^9 т CO_2 -эквивалента). Согласно Бюллетеню о текущих тенденциях российской экономики [43] в 2019 г. примерно 34 % от общего объема антропогенных выбросов парниковых газов приходилось на энергетику, 24 % – на промышленность, 22 % – на сельское хозяйство.

Традиционно в российской экономике наибольшая доля выбросов парниковых газов приходится на энергетический сектор (рисунок 1.4).

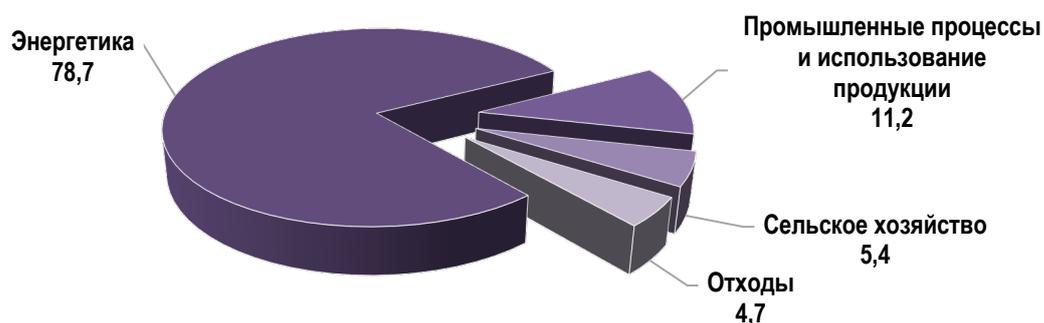


Рисунок 1.4 – Структура выбросов парниковых газов по секторам экономики РФ, %

По данным Росстата [44] второе место стабильно удерживают промышленные процессы и использование промышленной продукции. Следовательно, в обозримой перспективе работу по снижению углеродного следа антропогенного происхождения необходимо вести в данном направлении.

Согласно положениям новой Климатической доктрины Российской Федерации

(Указ Президента РФ от 26 октября 2023 года № 812 "Об утверждении Климатической доктрины Российской Федерации"), в рамках долгосрочного социально-экономического развития РФ предполагается достижение с учетом национальных интересов и приоритетов развития не позднее 2060 г. баланса между антропогенными выбросами парниковых газов и их поглощением. При этом к 2030 г. планируется обеспечить сокращение выбросов парниковых газов до 70 % относительно уровня 1990 г., что составляет не более 2162,4 млн т CO₂-эквивалента (Указ Президента РФ от 4 ноября 2020 года № 666 "О сокращении выбросов парниковых газов"). Обозначенный целевой показатель является основой определяемого на национальном уровне вклада РФ в реализацию Парижского соглашения, принятого 12 декабря 2015 г. 21^{ой} сессией Конференции Сторон Рамочной конвенции ООН об изменении климата. Для достижения данной цели необходимы дополнительные меры по декарбонизации промышленности и увеличению поглощающей способности управляемых экосистем.

Применение технологий улавливания, утилизации и захоронения углекислого газа (carbon capture and storage technology – CCS, либо Carbon Capture, Utilization and Storage – CC(U)S) позволит существенно снизить углеродный след промышленных предприятий и сдерживать рост температуры на планете [45, 46, 47]. Применение этих технологий – это эффективный способ существенного снижения объемов выбросов "грязных" предприятий, поэтому необходимо включать CCS и CC(U)S в долгосрочные стратегии на государственном уровне и начать модернизацию существующей инфраструктуры уже сегодня [48]. Комплекс CC(U)S включает улавливание CO₂ из отходящих газов промышленных предприятий (например, сталелитейных, химических и цементных заводов), угольных теплоэлектростанций, нефте- и газоперерабатывающих комбинатов, а также его компримирование (сжатие), транспортировку, использование (в ряде случаев) и закачку в геологические хранилища для бессрочного хранения [48]. Самым распространенным вариантом использования CO₂ является его применение для повышения нефтеотдачи (проекты CO₂-EOR (Enhanced Oil Recovery) с последующим хранением в истощенных нефтяных и газовых месторождениях [48]. Из 29 действующих проектов по всему миру только в 8 углекислый газ не используется для повышения нефтеотдачи пластов (CO₂-EOR) [48].

Большая часть проектов (14) реализуется на территории США, затем следуют Китай и Канада – по четыре проекта в каждой стране. В 14 из действующих проектов CO₂

улавливается на предприятиях по переработке природного газа. В 2021 г. в Исландии начал работу первый крупномасштабный проект CCS с улавливанием углекислого газа напрямую из атмосферы (Direct Air Capture – DAC); во всех остальных действующих проектах CO₂ улавливается из промышленных источников (техногенный CO₂) [48].

По состоянию на 2022 г. в России нет действующих проектов CC(U)S [48], хотя пилотные проекты и осуществлялись [48]. Можно предположить, что в условиях России интерес ко всему спектру решений CCS и CC(U)S будет постепенно возрастать. Так, Счетная палата РФ уже приступила к сбору и анализу данных о наиболее распространенных технологиях сокращения (предотвращения) выбросов парниковых газов, в том числе о технологиях CCS [49]. Выявленные потенциальные общественные эффекты от реализации CC(U)S проектов по таким направлениям, как социум и экономика, безопасность и здоровье, окружающая среда, долгосрочное экологоориентированное развитие [48], говорят об их актуальности и перспективности.

Структура технологической цепочки CC(U)S варьирует в зависимости от источника выбросов, способа улавливания, варианта транспортировки и того, на какие цели направляется уловленный CO₂ [50, 52 53, 54, 55].

На рисунке 1.5 приведены основные технологические маршруты приоритетных технологий CC(U)S [55, 57]. Типология технологий CC(U)S также представлена в [48].

Наиболее распространенными проектами в мире являются Carbon Capture and Storage (CCS), то есть комплекс технологий улавливания и последующего бессрочного захоронения CO₂ в глубоких геологических формациях [48].

Количественные прогнозы развития мощностей улавливания (5,8 Гт CO₂ в год по консенсус-прогнозу [58]) и их возможного вклада в достижение углеродной нейтральности в долгосрочной перспективе (порядка 16 %.) подтверждают перспективность данного комплекса технологий среди прочих мер достижения углеродной нейтральности [48].

Большинство существующих установок использует подземную секвестрацию – геосеквестрацию (in-situ) [59, 60] и, в частности, технологию геоаккумулирования, то есть закачку CO₂ на нефтяных и газовых месторождениях с целью повышения нефтеотдачи [60].

Можно выделить три зрелых варианта хранения углекислого газа [46, 61]: закачка углекислого газа в нефтяной пласт для повышения нефтеотдачи и последующего хранения (технологии CO₂-EOR); хранение в соленосных пластах и истощенных (выработанных) нефтяных и газовых месторождениях.



Рисунок 1.5 – Схема применения технологий улавливания, хранения и использования CO₂

Проекты CC(U)S, направленные не только на хранение, но и на полезное использование газа, в мире находятся на начальном этапе развития, в основном реализуются их пилотные версии на различных производствах [61]. Факторы, сдерживающие их развитие, связаны с экономическими и организационно-управленческими аспектами, безопасностью, а также реакцией общества на долгосрочное захоронение техногенного CO₂ под землей [61].

Таким образом, секвестрация диоксида углерода может осуществляться путём геологического хранения в выработанных пространствах с использованием природных поглотителей (по типу озера), повторным использованием в технологических процессах и секвестрацией на основе минеральной карбонизации.

1.5 Современное состояние и практика минеральной карбонизации в технологии секвестрации диоксида углерода

Важнейшей стратегией в снижении углеродного следа является не только улавливание и геологическое хранение газообразного CO₂, но и разработка эффективных

методов использования углекислого газа в качестве сырья для продукции массового потребления. Причем используемый CO_2 может быть невысоких степеней очистки и концентраций с минимальной подготовкой [62, 63]. Таким перспективным направлением исследований является область, известная как минеральная карбонизация, в процессе которой диоксид углерода химически взаимодействует с природными минералами с образованием стабильных твёрдых карбонатов (*in situ* или *ex situ*) [64]. Химические реакции минеральной карбонизации способствуют экзотермическому отводу энергии при образовании карбонатов [65, 66].

Многие минералы, необходимые для минеральной карбонизации, широко распространены в земной коре, они не агрессивны и не несут рисков с точки зрения экологической и технологической безопасности [67, 68]. Наиболее отзывчивыми компонентами для минеральной карбонизации являются оксиды двухвалентных металлов кальция и магния (Ca^{2+} , Mg^{2+}), которые встречаются в виде силикатов, алюмосиликатов и гидроксидов: серпентинит ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), оливин ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), ортопироксен ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{--Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), клинопироксен ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--CaFeSi}_2\text{O}_6$) и серпентин ($(\text{Mg, Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Когда CO_2 растворяется в воде (в поровой воде), он вступает в реакцию с этими силикатами, образуя соответствующие карбонаты, где CO_2 закрепляется в минеральной форме [69]. Карбонизация, по сути, представляет собой ускоренную форму выветривания природных силикатных пород. Способ реализуется в соответствии с реакцией:



Эти реакции могут протекать как под землей (*in situ*), так и на поверхности земли (*ex situ*).

При выборе сырья для минеральной карбонизации важными параметрами являются массовая доля катионов, участвующих в реакциях карбонизации, эффективность и скорость протекания реакций. Процесс минеральной карбонизации потребует 1,6–3,7 тонн чистых природных силикатов для связывания 1 тонны CO_2 .

Минеральная карбонизация CO_2 , также называемая минерализацией CO_2 , является важным методом улавливания, использования и хранения диоксида углерода (CCUS) в виде стабильных минеральных карбонатов, о чем свидетельствуют многочисленные публикации по данной тематике [62, 64, 67, 68, 69, 69, 71, 72, 73, 73, 75, 76, 77, 78, 78, 80, 81]. Она была предложена в качестве альтернативного подхода для улавливания CO_2 еще с

1990-х годов [82], а в последние два десятилетия вызывает большой интерес исследователей во всем мире [78]. Сегодня некоторые технологии, минеральной карбонизации вышли на коммерческую стадию, как следует из детальных обзоров, приведенных в [64, 78].

Карбонизация минералов – это способ постоянного и безопасного хранения CO_2 , который не вызывает потенциальных опасений по поводу долгосрочного мониторинга и безопасности по сравнению с геологическим хранением в подземных хранилищах [78]. И считается лучшей стратегией CCS для малых и средних источников выбросов (< 2,5 млн тонн CO_2), на долю которых приходится около 10-15 % от общего объема выбросов CO_2 [64].

Карбонизация минералов *in situ* является очень перспективным вариантом с точки зрения доступных ресурсов (большие мантийные отложения перидотитов и крупные скопления базальтов, обогащенные силикатами Mg, Fe и Ca) и повышенной безопасности. К примеру, общая потенциальная емкость только океанических базальтов оценивается в 8238 Гт CO_2 [64]. Но технология закачивания CO_2 в природные силикатные породы, в том числе и на шельфе, все еще находится в зачаточном состоянии, а затраты на транспортировку и хранение по-прежнему выше, чем на геологическое хранение в осадочных бассейнах (17 долларов вместо 8 долларов за тонну CO_2) [64].

Текущие ограничения карбонизации *in situ* обусловлены темпами процесса (сотни лет) из-за медленной кинетики растворения силикатных минералов и выпадения карбонатных минералов и необходимостью искусственных способов усиления химических реакций, требующих большого количества энергии. Карбонизация *in situ* может быть жизнеспособной для крупных источников выбросов углекислого газа [64].

Процессы минеральной карбонизации *ex situ*, которые имитируют естественные процессы ускоренного выветривания и превращения силикатов кальция или магния в карбонаты, разрабатываются как для природных силикатов, так и для отходов. Разработано несколько технологических маршрутов:

1) прямая карбонизация (*direct carbonation DC*) – это самый простой подход, при котором твердое вещество с высоким содержанием $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ карбонизируется за одну технологическую стадию. Дополнительно разделяется на газотвёрдую карбонизацию и прямую водную карбонизацию минералов. Прямой водный способ карбонизации минералов с помощью предварительной обработки (технология DCP) считается самым

современным и обычно выбирается для сравнения с другими технологиями;

2) непрямая карбонизация (*indirect carbonation IC*) заключается в первой стадии в извлечении из исходного сырья реакционноспособного оксида или гидроксида Mg / Ca, а на последующей стадии – в реагировании выщелачиваемых катионов с CO₂ с образованием требуемого карбоната [64, 78].

В работе [64] приведены ключевые параметры процесса для каждого технологического маршрута карбонизации *ex situ*, некоторые из них представлены в таблице 1.13.

Таблица 1.13 – Основные характеристики карбонизация минералов в процессах прямой карбонизации с предварительной обработкой (DCP) и непрямой карбонизации (IC)

Минерал	R _{реал.}	Условия процесса	E _{CO₂} , %
Серпентин	3,39	DCP: М, Т (75 мкм, 630°C), 115 бар, 155°C, 0,64 М NaHCO ₃ , 1 М NaCl, 6 часов	62
Серпентин	3,33	IC: М (37 мкм), 120 бар, 300°C, NH ₃ , 1 час	70
Серпентин	5,83	IC: М, Т (250-425 мкм), 20 бар, 500-550°C, (NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₃ , 0,5 часа	60
Оливин	2,22	DCP: М (38 мкм), 150 бар, 185°C, 0,64 М NaHCO ₃ , 1 М NaCl, 3 часа	68
Оливин	н.д.	IC: М (75 мкм), 250°C, 150 бар, 2 часа	11
Волластонит	н.д.	DCP: М (38 мкм), 40 бар, 100°C, дистиллированная вода, 1 час	80
Волластонит	н.д.	IC: 80°C, 30 бар, янтарная кислота	н.д

Как следует из приведенных данных, параметры включают используемое исходное сырье; отношение минерала к CO₂ (R_{реальное} – массовое отношение необходимой руды к карбонатной единице массы CO₂); тип предварительной обработки минерала (М-механическая, С-химическая, Т-термическая); рабочую температуру и давление; используемые химические добавки. Параметры процессов и E_{CO₂}, % – эффективность реакции, то есть процентная стехиометрическая конверсия катионов Ca²⁺, Fe²⁺ и Mg²⁺ в силикатном сырье в карбонат, варьируются в широких пределах. Процессы проводятся в реакторах, часто в автоклавах для создания высокого давления.

Из обзора [64] следует, что прямые способы газотвёрдой и водной карбонизации обеспечивают простую конструкцию и отсутствие неводных растворителей. Однако скорости реакционных превращений низки и требуются: высокое давление и температура CO₂, введение химических реагентов или восстановительного газа.

Для повышения скорости реакции карбонизации и эффективности за счет увеличения площади поверхности разработано несколько процессов предварительной

обработки: высокоэнергетическое механическое измельчение; химическое выщелачивание, термическая и механохимическая предварительная обработка. Основные сделанные выводы по высокоэнергетическому истирающему измельчению силикатов заключались в том, что оно приводит к более высокой степени конверсии за счет увеличения площади поверхности, но потребление энергии слишком высоко. Измельчение силикатов магния или кальция происходило при температуре 150-200°C, давлении 100-150 бар, при этом к растворам добавляли 0,64 М NaHCO_3 и 1 М NaCl [83]. Карбонизация оливина составила $> 80\%$ за 6 часов.

Термообработка более эффективна для ускорения извлечения Mg, чем механическая активация, хотя связанные с ней энергетические потери по-прежнему остаются значительно высокими [84]. Термическая обработка серпентина при температуре выше 630°C приводит к удалению химически связанной воды из кристаллической решетки и превращения в псевдофорстерит. По технологии NETL (Национальная лаборатория энергетических технологий США) термически обработанный серпентин при температуре 630°C в течение 2 часов достиг 65 % емкости для хранения CO_2 [64].

Предложен процесс прямой карбонизации минералов с использованием органических кислот для усиления растворения силикатных пород [85]. О взаимодействии между органическими лигандами и силикатами магния сообщалось в геохимической литературе, поскольку органические кислоты более эффективны, чем вода, в ускорении выщелачивания силикатов, диссоциации связей Mg–O–Si в присутствии протонов [64]. Работа Б. Бонфилса [85] показала, что присутствие динатриевого оксалата при давлении CO_2 20 бар приводит к образованию в растворе прочных оксалатно-магниевых комплексов и выпадению в осадок $\text{MgC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (глушинскит), которые препятствуют осаждению карбоната магния. В отличие от солей оксалата, цитрата и ЭДТА, лиганды не образуют с магнием никаких твердых побочных продуктов, но также не способствуют карбонизации, что вызывает серьезные сомнения в возможности разработки прямого водного процесса карбонизации минералов с использованием органических солей.

Таким образом, предварительная обработка исходного сырья путем тонкого измельчения, термической активации и добавкой химических веществ в процессах прямой водной карбонизации значительно повышает эффективность улавливания CO_2 (до 85 % при использовании чистого потока CO_2) [83]. Но необходимо решать проблемы, связанные с регенерацией и возможностью повторного использования добавок (NaOH , NaHCO_3 и др.).

Непрямая карбонизация обычно включает экстракцию химически активных компонентов (Mg^{2+} , Ca^{2+}) из минералов с использованием кислот или других растворителей с последующей реакцией экстрагированных компонентов с CO_2 в газовой, либо в водной фазе. Для растворения силикатных пород использовалось большое количество сильных оснований и кислот, таких как HCl , H_2SO_4 , HNO_3 [86]. Влияние кислот на растворение серпентина при $20^\circ C$ и различных концентрациях раствора (1, 2 и 4 М) показали, что их способность растворять минерал уменьшается в следующем порядке: $H_2SO_4 > HCl > HNO_3$. Несмотря на их эффективность при извлечении Mg из силикатов, процессы минеральной карбонизации с использованием сильных кислот признаются не жизнеспособными из-за общей сложности и больших энергетических затрат [86].

В качестве растворителей также были исследованы органические кислоты с целью снижения энергетические потерь, связанных с сильными кислотами. Было обнаружено, что уксусная (CH_3COOH) и муравьиная ($HCOOH$) кислоты способны выщелачивать значительное количество магния из серпентина [86]. Также было установлено, что натриевые соли цитрата, оксалата и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) значительно усиливают растворение серпентина в слабокислых условиях. В ходе этого процесса тонкоизмельченный серпентин с размером частиц менее 75 мкм подвергался реакции в растворе с растворенными солями в атмосфере CO_2 и при $120^\circ C$ [87].

Предложен процесс минерализации CO_2 с низким уровнем рН с использованием солей аммония или аммиака [88]. Было установлено, что при $100^\circ C$ 1,4 М водный раствор NH_4HSO_4 извлекает 100 % Mg из серпентина за 3 часа. Предлагаемый процесс состоит из пяти этапов, включая регенерацию добавки, и позволяет получать гидромагнезит [64].

Процессы непрямо́й карбонизации минералов солями аммония, аммиаком, нацеленные на получение коммерческих химических продуктов и на регенерацию добавок, остаются сложными, многоступенчатыми, энергозатратными, требующими большого количества воды, которую необходимо отделить от солей на стадии регенерации.

Процессы с изменением рН позволяет выделять три различных продукта: диоксид кремния, магнезит и оксид железа в качестве побочного продукта [86, 88, 89, 90]. Но чистые карбонаты могут быть получены непрямими методами за счет удаления примесей на предыдущих стадиях осаждения карбонатов [90].

Энергоемкая стадия химической регенерации в многостадийных водных непрямо́х процессах в присутствии добавок замедляет развитие этой группы технологий.

Несмотря на большие природные ресурсы, доступные для улавливания CO_2 , и явные преимущества по сравнению с геологическим хранением, стоимость процессов минеральной карбонизации как *in situ*, так и *ex situ* в настоящее время слишком высока (затраты на добычу, транспортировку, активацию природных минералов) для широкого внедрения и делает их экономически нецелесообразными, поэтому изучаются новые системы, для преодоления таких неизменных технологических проблем, как экономия энергетических затрат процесса, скорости химических реакций, обращение с материалами (для карбонизации *ex situ*) [64, 78].

Альтернативой использованию природных минералов в качестве исходного сырья при изолировании CO_2 являются отходы промышленного производства [62, 91].

Подходящим сырьем для минеральной карбонизации являются различные твердые отходы, образующиеся в результате крупномасштабных промышленных процессов, такие как доменные и сталеплавильные шлаки, золы ТЭЦ, работающих на угле или горючем сланце, золошлаковые остатки мусоросжигательных заводов, цементная пыль, щелочные отходы бумажной промышленности, хвосты асбестообогатительных фабрик, красный шлам, хвосты никелевых руд [22, 62, 64, 76, 78, 80, 81, 90, 91, 92, 93, 94, 95]. При этом отходы производства должны обладать следующими свойствами: высокое содержание кальция и магния в фазах, способных к гидратации; низкая степень вредного воздействия на окружающую среду; тонкий размер зерен; достаточный объем заскладированных отходов; близость к источникам выбросов [57, 95].

В некоторых случаях карбонизация может снижать экологическую нагрузку при хранении отходов производства за счет образования на поверхности частиц карбонатной оболочки и снижения растворимости тяжелых металлов [53, 95].

Такой подход имеет ряд преимуществ: эти материалы часто связаны с выбросами CO_2 из точечных источников и находятся вблизи промышленных площадок; они доступны и имеют низкую стоимость; они, как правило, химически менее стабильны, чем минералы геологического происхождения и, следовательно, требуют меньшей степени предварительной обработки и менее энергоемких условий эксплуатации для повышения выхода карбонизации; отходы могут служить легкодоступным источником кальций-магнийсодержащих минеральных веществ без необходимости добычи; они обычно мелкозернистые с высокой реакционной способностью поверхности; может быть снижен класс опасности таких отходов (зола-унос от сжигания твердых коммунальных отходов

(MSWI FA) и остатки средств контроля загрязнения воздуха мусоросжигательных заводов (APC), асбестовые хвосты, красный шлам, летучая зола от каменного и бурого угля) путем нейтрализации pH и преобразования минералов в стабильные карбонатные формы; конечный продукт стадии связывания может быть пригоден для повторного использования как дорожное основание или для других строительных материалов [93, 96], а также могут быть получены чистые осажденные карбонаты кальция и магния [78, 90, 97].

Источником диоксида углерода может быть как чистый CO₂, так и любой другой газ, богатый CO₂, например, выбросы промышленных предприятий. Следовательно, использование способности золошлаковых отходов улавливать CO₂ из отходящих газов может стать еще одной перспективной возможностью их утилизации. Этот процесс может способствовать снижению парникового эффекта и сократить продолжительность хранения отходов с целью их стабилизации за счет ускорения реакций карбонизации по сравнению с атмосферным воздействием [64, 81, 98].

Таким образом, можно констатировать, что область принудительной минеральной карбонизации отходов активно развивается в зарубежных и отчасти в отечественных исследованиях (таблица 1.14).

Таблица 1.14 – Проработанность темы исследования

Предмет исследования	Исследователи	Что установлено
1	2	3
Теоретическое изучение ТБО и ТКО	Осипов В. И., академик РАН, д.г-м.н, проф. (ИГЭ РАН); Мариан Чертоу, Dr. (США, Йельский университет)	Сравнительный анализ методов переработки и ликвидации ТКО. Разработаны фундаментальные модели управления потоками ТКО, которые легли в основу современных стратегий обращения с отходами.
Муниципальные отходы и экономика переработки	Генцлер И. В., к.т.н., доц. (Фонд 'Институт экономики города'); Дэвид Попп, Dr. (Сиракузский университет, США)	Оценена достаточность финансирования региональных программ для достижения национальных приоритетов в сфере обращения с ТКО к 2030 году. Проведены экономические исследования, демонстрирующие эффективность инвестиций в переработку ТКО и их положительное влияние на экономическое развитие регионов.
Полигоны ТКО и экологическая безопасность	Цховребов Э. С., к.э.н., доц. (ВНИИ ГОЧС); Витковская С. Е., д.б.н., проф. (РГГМУ); Хмельниченко Е. Г., к.б.н., доц. (ГУУ)	Разработаны меры по организации системы экологической безопасности в регионах и муниципальных образованиях, включающие комплекс ресурсосберегающих мероприятий.

1	2	3
Состав ТКО	Даниэль Хоффман, Dr. (Технический университет Дрездена, Германия); Майкл Уильямс, Dr. (Университет Южной Калифорнии, США)	Проведены исследования морфологического состава ТКО в различных регионах, выявлены отличия в содержании органических и неорганических компонентов, что позволяет оптимизировать процессы переработки.
Оценка жизненного цикла (LCA) систем обращения с ТКО	Штефан Зальхофер, Dr. (Университет природных ресурсов и прикладных наук о жизни, Вена, Австрия) Маркус Бауэр, Dr. (Технический университет Мюнхена, Германия)	Проведены исследования по оценке жизненного цикла различных методов обращения с ТКО, выявлены наиболее экологически эффективные подходы. Разработаны модели LCA для систем управления ТКО, позволяющие оптимизировать процессы переработки и утилизации с учётом минимизации экологического следа.
Использование отходов ТКО в строительстве	Гаркави М. С., д.т.н., проф. Колодежная Е. В., к.т.н., доц. (МГТУ им. Г.И. Носова); Ульрих Д. В., д.т.н., проф. (СПбГАСУ) Ксенофонтова Б.С., д.т.н., проф. (МГТУ им. Баумана)	Разработаны технологии использования отходов ТКО в строительстве: использование отсортированных материалов и дробленного бетона как альтернативное сырьё для производства клинкера и как минеральные добавки в цемент.
Сжигание ТКО (энергетика)	Алексеенко С. В., академик РАН (ИТ СО РАН); Чмыхалова С. В., к.т.н., доц. (НИТУ МИСИС); Хорошавин Л. Б., д.т.н., проф. (УрФУ)	Разработаны технологии сжигания ТКО, обеспечивающие повышенную энергетическую эффективность и снижение выбросов вредных веществ.
Технологии переработки и утилизации ТКО	Шубов Л. Я., д.т.н., проф. (НИИ ЦЭПП); Плашиннов К. С., к.т.н., доц. (УрФУ); Шадрунова И. В., д.т.н., проф. (ИПКОН РАН) Горлова О. Е., д.т.н. доц. (МГТУ им. Г.И. Носова)	Обоснована возможность комплексной переработки и утилизации ТКО. Показана взаимосвязь технологических аспектов обращения с отходами с позиций экологии, экономики, ресурсо- и энергосбережения. Разработал основы технологий переработки ТКО в компост и биогаз. Анализ методов переработки отходов обосновал использование последовательных и параллельных систем обращения с ТКО для повышения эффективности региональных программ утилизации.
Мусоро-сжигательные заводы и воздействие на окружающую среду	Гэрри В. Фуллер, Dr. (Имперский колледж Лондона, Великобритания); Тугов А. Н., к.т.н., доц. (ВТИ)	Оценено влияние выбросов мусоросжигательных заводов на качество атмосферного воздуха; Предложены методы мониторинга и стратегии снижения негативного воздействия на здоровье населения.

Химические составы шлаков и шламов российских металлургических предприятий свидетельствуют о значительном потенциале данных отходов к реакциям карбонизации и связыванию газообразного CO_2 . Содержание CaO и MgO – наиболее реакционноспособных соединений к взаимодействию с CO_2 – в представленных техногенных отходах составляет от 34 до 77 %. [62, 100].

Сталеплавильные шлаки более подходят для карбонизации минералов благодаря повышенной основности, наличию свободного CaO и различных кристаллических силикатно-кальциевых фаз: Ca_3SiO_5 (C_3S), $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ($\gamma\text{-C}_2\text{S}$) [102].

Согласно обзору [64], значения степени карбонизации E_{CO_2} представлены в очень широком диапазоне – от 1,7 до 28,9 % – в зависимости от типа и состава шлака, а также условий процесса. А в работе [78] сообщается, что способность к связыванию CO_2 достигла уже 536 г/кг для стального шлака и 361 г/кг для доменного шлака, что свидетельствует о приемлемости свойств данных техногенных материалов для минеральной карбонизации.

Использование повышенных давлений и температур, добавок и ультразвуковой обработки значительно улучшили кинетику карбонизации, но также увеличили затраты до 4000 евро за тонну шлака. Размер частиц также был важным параметром, поскольку карбонизация значительно улучшалась при использовании более тонких фракций (38-106 мкм) [90, 99].

Немногочисленные отечественные исследования принудительной карбонизации доменных шлаков показывают значительную эффективность этого процесса: карбонизация приводит к снижению содержания $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, C_3S и увеличению концентрации различных карбонатных новообразований [62].

Шлаки мусоросжигательных установок также имеют достаточное содержание кальция и магния в активных фазах, способных к гидратации, для связывания диоксида углерода, невысокую степень вредного воздействия на окружающую природную среду, заскладированы и располагаются в промышленных районах с развитой инфраструктурой, поэтому могут рассматриваться в качестве техногенных поглотителей парниковых газов. Использование шлаков мусоросжигательных заводов для снижения углеродсодержащих выбросов представляет собой одну из возможностей экологически обоснованной утилизации этих отходов [95, 103, 104, 105, 106]. С одной стороны, отверждение карбонизацией является идеальным методом для безопасного изолирования и хранения CO_2 [107, 108] в виде термохимически стабильного продукта – CaCO_3 , с другой стороны,

продукт реакции заполняет поры и улучшает механические характеристики и долговечность материалов [109, 110].

При карбонизации поверхности частиц шлаков также может снижаться миграция экоконтролируемых элементов и соединений меди, свинца, цинка, мышьяка, присутствующие в шлаках, за счет сведения к минимуму их выщелачивания, и, тем самым снижается возможное негативное воздействие продуктов переработки на компоненты окружающей среды.

Таким образом, стабилизация отходов от сжигания мусора путем ускоренной карбонизации позволит связывать углекислый газ выбросов промышленных предприятий и повысить потенциал использования отходов за счет снижения их токсичности. Карбонизированные материалы могут использоваться в качестве добавки к цементу, в качестве минерального порошка в асфальтобетонной смеси и т.п.

Многие зарубежные и отечественные ученые изучают механизмы ускоренного карбонатного твердения цемента на основе доменных и сталеплавильных шлаков и других техногенных отходов [62, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122]. Однако, несмотря на положительные результаты научных исследований, полученные мировым научным сообществом, такие технологии утилизации отходов в строительные материалы и изделия принудительного карбонатного твердения на сегодняшний день реализуются в очень ограниченном объеме.

Технологии использования шлаков мусоросжигательных установок, как и других подобных отходов, для секвестрации углекислого газа находится на исследовательском этапе и ограничиваются на данный момент техническими, технологическими, экологическими, правовыми и иными ограничениями. Поэтому необходимо проведение развернутого лабораторного исследования процессов минерального связывания диоксида углерода и оценки секвестрационного потенциала шлаков от сжигания ТКО для ускоренной/принудительной минеральной карбонизации на основании термодинамических и фактических эмпирических данных о поглощающей способности изучаемых отходов, уточнение условий и механизмов гидратации и принудительной карбонизации шлаков, свойств получаемого материала для разработки научно обоснованных технологических основ процессов искусственной карбонизации шлаков мусоросжигательных заводов.

1.6 Постановка цели и задач исследования

Взятый государством генеральный курс на снижение общего объема захораниваемых на полигонах бытовых отходов с постепенным увеличением до 100 % отходов, направляемых на переработку, побуждает к активному внедрению, совершенствованию существующих и разработке альтернативных методов обращения с отходами, к максимальному извлечению из них вторичных ресурсов, к утилизации отходов в рамках перехода на рельсы экономики замкнутого цикла.

В соответствии с наилучшими доступными технологиями обращения с остатками от сжигания ТКО национального Справочника по НДТ "Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами", принципами и методами обработки, предлагаемыми в мировой практике, а также в соответствии с технологическими маршрутами приоритетных технологий улавливания, связывания и хранения диоксида углерода $CC(U)S$, в данной диссертационной работе рассматриваются теоретические основы и приводятся собственные полученные результаты по связыванию диоксида углерода шлаками и золами от сжигания ТКО методом минеральной карбонизации.

Остатки от сжигания ТКО обладают значительным ресурсным потенциалом и потенциалом карбонизации, чтобы оказать воздействие на величину и направление потоков углерода. Однако в настоящее время на территории РФ он фактически недооценен. Вопросам карбонизации ультраосновных пород посвящена обширная литература. В отношении золошлаковых остатков от сжигания ТКО, включая климатические аспекты, эти вопросы недостаточно изучены. Изучение механизмов и кинетики реакций, сопровождающихся поглощением углекислого газа отходами сжигания мусора, включая анализ их поглотительной способности, а также поиск путей интенсификации процесса принудительного минерального связывания CO_2 этими отходами, представляется актуальным и перспективным направлением решения глобальных экологических проблем, связанных с эмиссией углекислого газа, так и с безопасным использованием и хранением остатков мусоросжигательных заводов, охраны окружающей среды, ресурсо- и энергосбережения.

Анализ современного состояния и практики обращения с твердыми коммунальными отходами; вида, вещественного состава золошлаковых остатков мусоросжигания; принципов и методов обработки остатков от сжигания ТКО с целью их безопасного складирования или производства товарной продукции; технологических перспектив

минеральной карбонизации твердых отходов мусоросжигательных заводов для связывания углеродсодержащих выбросов промышленных предприятий позволили определить объект и предмет данного диссертационного исследования, сформулировать цели и задачи исследования.

Основная **оригинальная идея диссертационного исследования** состоит в том, что минеральный, химический, фазовый состав отходов от сжигания ТКО, присутствие и них в достаточном количестве кальций- магнийсодержащих фаз, способных к химическому связыванию диоксида углерода в процессе принудительной минеральной карбонизации, предопределяют использование их в качестве альтернативы природным материалам для секвестрации диоксида углерода с одновременным повышением экологической безопасности хранения карбонизированных отходов.

Принятый автором **подход** – повышение комплексности использования техногенного сырья в виде остатков от сжигания ТКО и снижение экологической нагрузки на экосистемы регионов за счет утилизации в одном процессе техногенного газообразного диоксида углерода и техногенных отходов мусоросжигания.

Цель работы – обоснование и разработка технологических и технических условий депонирования углеродсодержащих выбросов шлаками от сжигания ТКО и повторного использования техногенных отходов.

Объектом исследования являются остатки от сжигания твердых коммунальных отходов – шлаки и летучая зола.

Предметом исследования являются процессы химического связывания диоксида углерода активными кальций- магнийсодержащими фазами остатков от сжигания ТКО.

В соответствии с целью и идеей работы были сформулированы **задачи исследования**:

- анализ мирового и отечественного опыта хранения, направлений и методов обработки золошлаковых отходов от сжигания ТКО;
- определение химического, минерального, гранулометрического состава, содержания экоконтролируемых элементов, текстурно-структурных характеристик шлаков и золы-уноса от сжигания ТКО комплексом минералого-аналитических методов, определение их физических и химических свойств;
- определение и исследование факторов, влияющих на процессы депонирования углеродсодержащих выбросов шлаками от сжигания ТКО;

- анализ выщелачивания загрязняющих веществ из остатков от сжигания ТКО с позиции эколого-гигиенического аспекта их утилизации или хранения;
- расчет потенциала карбонизации шлаков и золы от сжигания ТКО;
- разработка лабораторной установки и проведение модельных лабораторных экспериментов по минеральной карбонизации на отобранных пробах золошлаковых отходов;
- определение зависимости эффективности карбонизации шлаков и золы от вещественного состава сырья и основных параметров процесса;
- разработка технологических маршрутов и развернутой технологической схемы комплексной переработки шлаков от сжигания ТКО и депонирования ими углеродсодержащих выбросов.

Обозначенное направление является **новым**, предопределяет всестороннее исследование вещественного состава и свойств отходов от сжигания ТКО, их реакционной способности и активности к связыванию техногенного углекислого газа, установление механизмов и закономерностей принудительной карбонизации систем на основе остатков от сжигания ТКО и свойств получаемого материала. Все перечисленные направления исследований позволят получить новые знания в области принудительной карбонизации сложных минеральных систем, которыми и являются отходы мусоросжигания, и разработать технологию депонирования ими углеродсодержащих выбросов.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ МУСОРОСЖИГАТЕЛЬНЫХ ЗАВОДОВ

2.1 Методика проведения исследований

Вещественный состав и технологические свойства шлаков и золы-уноса от сжигания отходов формируются под влиянием большого количества факторов техногенного характера, что приводит к многообразию и непостоянству их состава и свойств, а, следовательно, делает их трудными объектами для переработки и вовлечения в хозяйственный оборот. Именно по этой причине, развитие процессов глубокой и комплексной переработки этого нового вида сырья и в целом выбор стратегии обращения с техногенным ресурсом должны базироваться на всестороннем изучении вещественного состава и технологических свойств отходов для прогнозирования поведения их в различных разделительных процессах, на технологических инновациях [120].

Для всестороннего целенаправленного изучения шлаков от сжигания ТКО и разработки технологии депонирования ими углеродсодержащих выбросов проведены аналитические, минералогические, теоретические, технологические исследования на нескольких соподчиненных этапах выполнения работ. В соответствии с решаемыми задачами использовался комплекс современных апробированных прецизионным и инструментальных методов исследования.

Общая схема экспериментальных исследований включала следующие этапы и выполняемые на них работы. На этапе изучения особенностей минерального состава, структуры и технологических свойств проб шлаков и золы-уноса от сжигания ТКО, установления по совокупности их физико-химических свойств границ применимости для процесса минеральной карбонизации, определялись элементный, минеральный состав, формы нахождения минеральных ассоциаций, гранулометрический состав, некоторые физические и химические свойства.

Техногенные материалы, образующиеся при высокотемпературных процессах, шлаки и золы мусоросжигательных установок, представляют собой композиционные материалы и в своем составе содержат разнородные компоненты, содержание которых варьируется в широком диапазоне значений. В связи с этим изучение вещественного состава исходных материалов проводилось микроскопическим, рентгено-флуоресцентным

и рентгенофазовым методами анализа. Химический состав определен рентгенофлуоресцентным методом на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X компании Thermo Scientific. Особенностью методы РФА является возможность количественного анализа состава элементов в сложных многокомпонентных смесях с погрешностью 10^{-2} %.

Определение минеральных форм основных элементов проводилось методом рентгенографического количественного фазового анализа (РКФА) на рентгеновском дифрактометре X'Pernt PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) (рентгеновская трубка CuK α) в соответствии с методическими указаниями НСОММИ № 191 "Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта". Кристаллические фазы минералов с содержанием > 1 % идентифицировали по набору межплоскостных расстояний и относительными интенсивностями дифракционных максимумов с применением расчетного метода Ритвельда в программном обеспечении DIFFRAC.EVA и DIFFRAC.TOPASS, с использованием базы порошковых дифракционных данных (PDF-2,2016).

Рентгеноспектральный микроанализ с электронным зондом (РСМА) осуществлялся на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8100 фирмы Jeol, оснащенный волновыми спектрометрами и энергодисперсионной приставкой Link Pentafel.

Оптическим методом пробы анализировались в проходящем поляризованном свете при одном и скрещенных николях с помощью оптического микроскопа марки Olympus BX 51. Изучаемые шлифы имели толщину 0,3 мм, покрыты покровным стеклом, что делало невозможным изучение образцов с помощью электронного микроскопа. В ходе работы измерялись размеры зерен, изучались их погасание, оптический рельеф, оптическая осность и интерференционные окраски с целью установления их минеральной принадлежности и специфики зональности.

Гранулометрический состав исследуемого шлака определялся ситовым анализом по ГОСТ 8735 – 88 "Песок для строительных работ. Методы испытаний". Для исследований проба массой 5 кг, высушенная в сушильном шкафу при температуре 105-110°C до стабилизации массы, рассеивалась на стандартном наборе сит по ГОСТ 2851-75. Продукты отсева на ситах взвешивались с помощью весов в соответствии с ГОСТ 29329-92 и определялись их выходы. Дисперсный состав золы определялся на лазерном анализаторе размера частиц Mastersizer 2000 Malvern Instruments (ГОСТ Р 8.777-2011 "Государственная

система обеспечения единства измерений. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения”).

Определение влажности, насыпной плотности и гранулометрического состава шлака и летучей золы осуществлялось по ГОСТ 8735 – 88 “Песок для строительных работ. Методы испытаний”.

Удельная поверхность образцов была определена методом газопроницаемости на приборе ПСХ-10а.

Определение плотности образцов (композитов) проводили по ГОСТ Р 55122-2012 “Топливо твердое из бытовых отходов. Определение плотности пеллет и брикетов”. М.: Стандартиформ, 2019.

Водородный показатель рН водных вытяжек проб шлака и летучей золы был определен методом потенциометрии по стандартной рабочей методике для измерения рН почвы (ГОСТ 26423-85) на рН-метре РН2101.

В составе шлаков и золы от сжигания ТКО могут содержаться в повышенных концентрациях соединения тяжелых металлов, легкорастворимых солей (хлоридов, сульфатов), что заставляет рассматривать все способы их утилизации, хранения, депонирования, прежде всего, с позиций экологического риска, связанного с потенциальным вымыванием токсичных веществ в почву, воды и т.п., или с привнесением этих веществ в товарную продукцию. Поэтому требуется количественная оценка выщелачивания, в частности тяжелых металлов, солей и других легкорастворимых соединений [13], которая может также рассматриваться как важная часть процедуры оценки воздействия жизненного цикла (LCIA), различных сценариев обращения с отходами [9, 10, 121]. Для правильной оценки этих сценариев необходимо знать об эмиссиях загрязнителей, например, о выщелачивании из шлака и из захороненной летучей золы [9, 10, 11, 121, 118].

Поэтому в данном диссертационном исследовании на втором этапе работ для оценки выщелачивания микроэлементов были проведены статические серийные тесты по методике, изложенной в [123], позволяющие оценить переход экоконтролируемых компонентов из остатков от сжигания ТКО в жидкую фазу. Для этого пробы шлаков были выдержаны при комнатной температуре в течение нескольких дней для испарения лишней влаги. Шлак был просеян через сито с размером ячейки 10 мм. Материал крупнее удален. Пробы навеской 50 г шлака помещались в стеклянную емкость и к ним добавлялось 500 мл

дистиллированной воды (рН 5,8). Смесь устанавливалась на магнитную мешалку для слабого перемешивания в течение 8 часов, а затем отстаивалась в спокойном состоянии в течение 12 часов. Жидкость отделялась от пробы и отфильтровывалась через фильтр бумагу 2 раза, определялся рН. Через 6 часов отфильтрованная жидкость анализировалась на микроэлементный состав.

Микроэлементный состав водных вытяжек, включающий Li, B, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Ba, W, Re, Pb и U, был определен методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе SUPES700 фирмы FPI. Концентрации макроэлементов Ca, Mg, K и Na были измерены методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) на приборе EXPEC 6500 фирмы FPI.

На третьем этапе проводился расчет термодинамических характеристик процесса минерального связывания диоксида углерода отходами от сжигания ТКО и расчет потенциала карбонизации. Способность минералов шлаков вступать в химическое взаимодействие и связывать CO₂ устанавливали методами химической термодинамики, используя общеизвестные справочные термодинамические параметры.

Для проведения термодинамических расчетов карбонизации были составлены возможные общие уравнения химических реакций карбонизации основных минералов шлаков ТКО и рассчитаны тепловой эффект (ΔH), изменение энтропии (ΔS) и изменение энергии Гиббса, (ΔG), по которому судили о степени вероятности вступления в химическую реакцию карбонизации.

Фактическую способность техногенного сырья к связыванию CO₂ определяли в автоматической карбонизационной камере, разработанной, изготовленной автором. На модельной установке проводилось экспериментальное установление оптимальных параметров карбонизации на изучаемых пробах отходов и верификация результатов теоретических исследований.

На заключительном этапе по результатам экспериментальных исследований разрабатывались технологические рекомендации по реализации технологии *in situ*.

Все аналитические и минералогические исследования вещественного состава пробы шлака от сжигания ТКО, технологические исследования и испытания проведены с использованием уникального оборудования Центра коллективного пользования ИПКОН РАН и ЗАО "Урал Омега". Отдельные образцы шлаков исследованы в ВИМС и ИГЕМ РАН.

Таким образом, для обоснования технологии депонирования углеродсодержащих выбросов шлаками от сжигания твердых коммунальных отходов, определения основных технологических параметров процессов должны быть проведены исследования по установлению закономерностей перехода металлов из шлаков в водную фазу при выщелачивании; по извлечению металлов методами механической сепарации с целью снижения класса опасности отходов и получения дополнительной продукции; по термодинамическому моделированию возможных реакций гидратации и карбонизаций минералов шлаков; по установлению закономерностей принудительной карбонизации кальций-магнийсодержащих фаз шлака. Это позволит в конечном итоге обосновать условия и механизм реализации технологических маршрутов депонирования углеродсодержащих выбросов шлаками от сжигания твердых коммунальных отходов. Все перечисленные направления исследований и полученные результаты позволят получить новые научные знания в области принудительной карбонизации таких сложных минеральных систем как остатки от сжигания ТКО и разработать инновационную технологию депонирования углеродсодержащих выбросов.

2.2 Исследование физических и химических свойств шлака и золы от сжигания ТКО

Отбор и подготовка представительных технологических проб для лабораторных исследований вещественного состава и технологических свойств шлаков и золы-уноса от сжигания ТКО проводились в соответствии с общепринятыми методиками. Репрезентативные пробы твердых отходов были отобраны на "ЕФН-Экотехпром МСЗ 3", г. Москва, Российская Федерация и КПУП "Брестский мусороперерабатывающий завод", г. Брест, Республика Беларусь. Объектами исследования являлись пробы шлака (шлак 1) и летучей золы МСЗ 3 и проба шлака Брестского мусороперерабатывающего завода (шлак 2). Шлак 1 был отобран непосредственно из-под решетки теплоагрегата, а шлак 2 отбирался на полигоне складирования. Зола-унос сухого удаления отобрана на выгрузке из тканевых фильтров систем газоочистки (рисунок 2.1).

Пробы подвергались перемешиванию и квартованию. Из усредненных проб были отобраны технологические пробы для определения физических и химических свойств, изучения вещественного состава, проведения лабораторных исследований массой по 75 кг шлака и 25 кг золы-уноса.

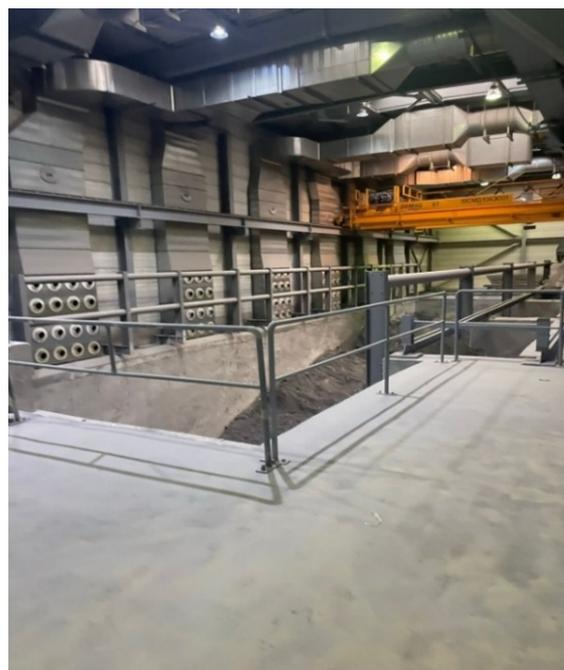


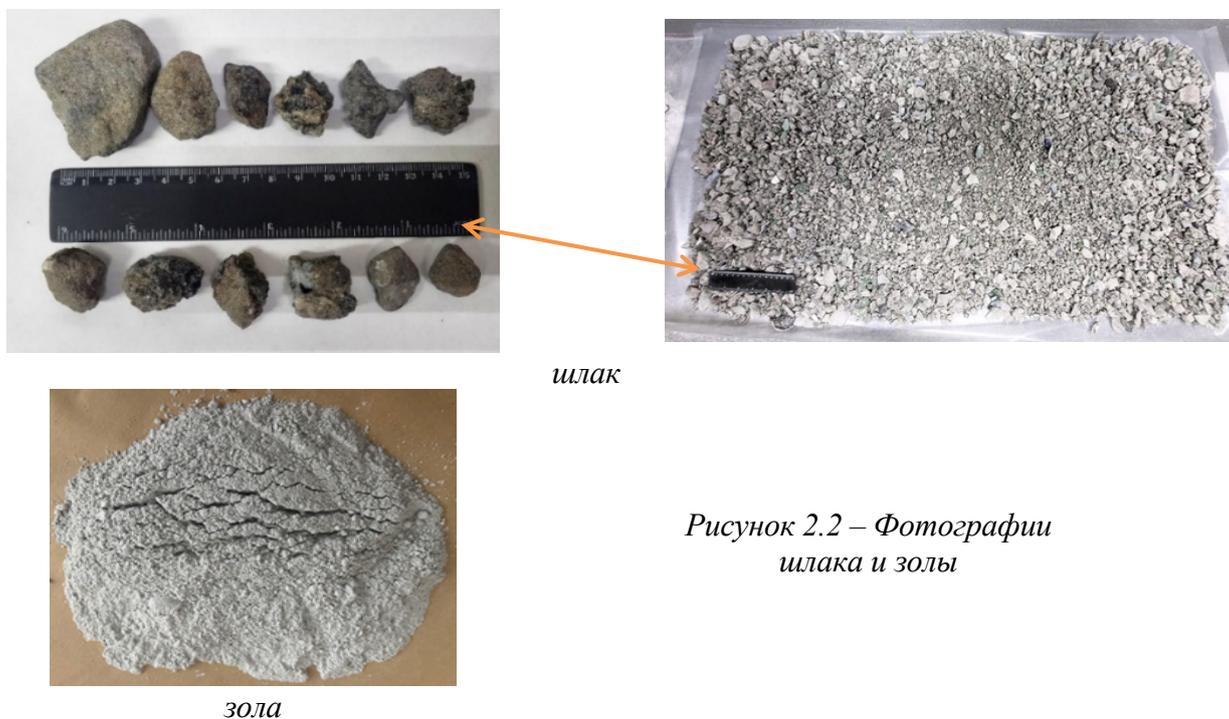
Рисунок 2.1 – Фотографии отбора пробы шлака и золы на заводе по термическому обезвреживанию ТКО

Пробы для проведения химического, фазового и дифференциально-термического анализов были стадийно измельчены до крупности менее 0,071 мм. В процессе измельчения проб шлаков из них были удалены недробимые частицы металлов (железа, алюминия, меди и т.п.).

Макроскопически шлак мусоросжигательных установок представляет собой

кусковой материал серого цвета. Шлаковая масса, представленная вновь образованными при сжигании фазами, имеет пористую, слабосцементированную структуру с максимальной крупностью агрегатов до 40 мм. Установлено наличие в шлаке небольшого количества металлического скрапа. Сильномагнитные частицы, представленные мелким металлическим ломом, выделены из пробы шлака при подготовке образцов к рентгенофазовому анализу. Выход скрапа составил 1,5 %. Летучая зола представляет собой тонкодисперсный порошок светло-серого цвета, склонна к слеживанию и формированию комков, легко смачивается водой, но при погружении пробы золы в воду на поверхности жидкости различимы гидрофобные частицы более темного цвета.

Внешний вид образцов шлака и золы-уноса представлен на рисунке 2.2.



*Рисунок 2.2 – Фотографии
шлака и золы*

Ситовой анализ является важным минерально-аналитическим методом, который применяется при исследовании твердых отходов, в том числе шлаков от сжигания ТКО. Данная процедура позволяет определить гранулометрический или зерновой состав исследуемого материала, что имеет большое значение для различных аспектов обращения с отходами.

Результаты ситового анализа шлаков представлены в таблице 2.1 и на рисунке 2.3. В шлаках преобладают частицы крупностью более 1,25 мм: в пробе шлака 1 на них приходится 96,1 % пробы, а в шлаке 2 – 77,3 %. Частиц крупнее 20 мм – не более 2,5 % [124].

Таблица 2.1 – Гранулометрический состав шлаков

Название образца	Остатки на ситах	Остатки на ситах с ячейкой, мм, %								
		20	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	Дно
Шлак 1	Частные	2,5	41,3	41,5	7,5	3,3	0,9	0,8	0,7	1,5
	Полные	2,5	43,8	85,3	92,8	96,1	97,0	97,8	98,5	100
Шлак 2	Частные	2,5	15,8	17,6	18,5	22,9	5,2	4,7	4,1	8,7
	Полные	2,5	18,3	35,9	54,4	77,3	82,5	87,2	91,3	100,0

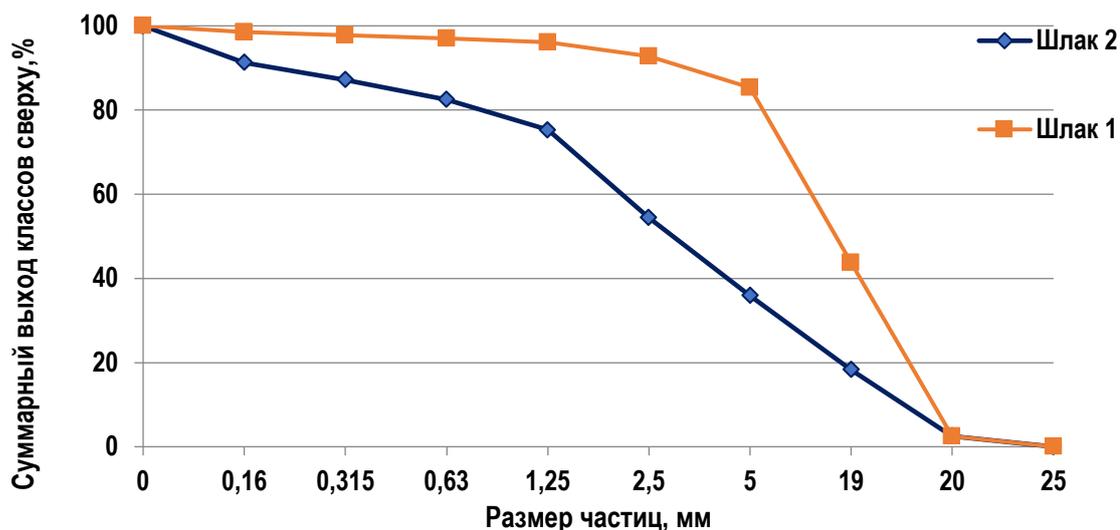


Рисунок 2.3 – Гранулометрический состав шлаков

Результаты определения гранулометрического состава золы на лазерном анализаторе размера частиц Mastersizer 2000 Malvern Instruments, приведенные в таблице 2.2 и на рисунке 2.4, свидетельствуют о ее тонкодисперсном характере – 80 % частиц имеют размер менее 18,9 мкм.

Результаты изучения физических и химических свойств остатков от сжигания ТКО приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.2 – Показатели гранулометрического состава золы

Показатели	Гранулометрический состава золы					
Размер частиц D, мкм	3,6	4,8	8,7	18,9	32,9	60
Количество материала меньше размера частиц D, %	10	20	50	80	90	98

Анализ гранулометрического состава позволяет предположить возможность использования золы в качестве вяжущего и тонкого наполнителя, что будет более подробно рассмотрено в главе 4. Анализ распределения частиц по размерам показывает, что средний медианный диаметр частиц шлака составляет 3,25 мм, зольного остатка – 8,7 мкм.



Россия, 455000, Магнитогорск, пр.
Ленина, 89 строение 7

+(3519)220049, +(3519)220051, +(3519)316611,
+7(3519)498150 - факс
www.uralomega.ru info@uralomega.ru



Результаты гранулометрического анализа

Название образца:
Зола Проба 1

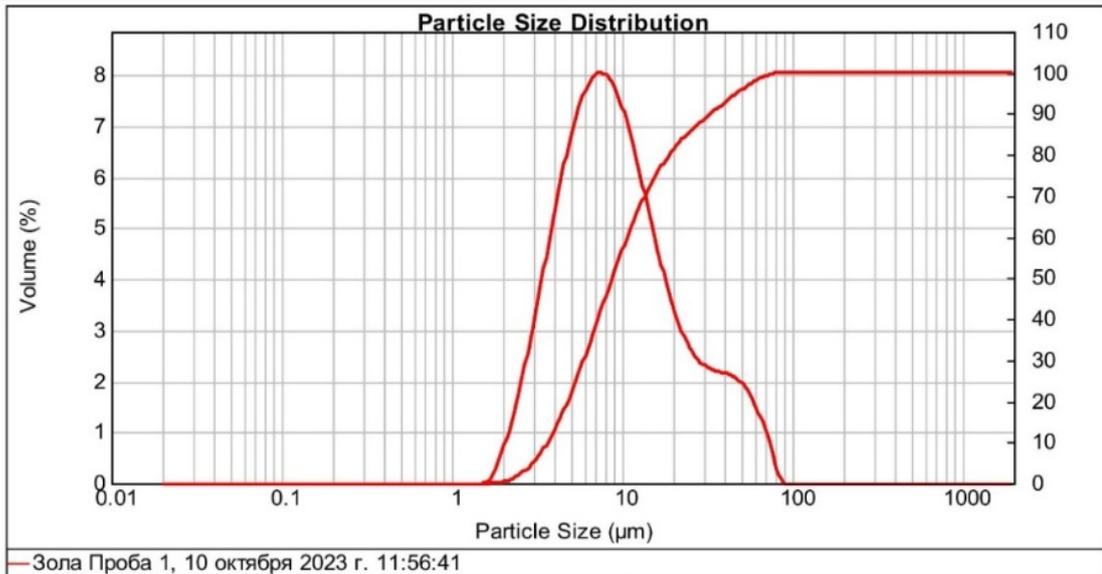
Оператор:
Колодежная Е. В.

Источник образца:

Измерение:
10 октября 2023 г. 11:56:41

Образец: SiO2	Коеф. преломления частиц: 1.540	Модель анализа: General purpose	Затемнение: 1.97 %
Название дисперсанта: Ethanol	Коеф. преломления дисперсанта: 1.360	Взвешенная невязка: 3.097 %	Размерный диапазон: 0.020 - 2000.000 мкм
			Невязка: 2.494 %

d (0.1) : 3.644 мкм	d (0.8) : 18.878 мкм	Средний арифметический диаметр: D(1,0) : 3.67 мкм
d (0.2) : 4.787 мкм	d (0.9) : 32.899 мкм	Средний объёмный диаметр: D(4,3) : 13.85 мкм
d (0.5) : 8.717 мкм	d(0.98) : 59.994 мкм	Средний поверхностный диаметр: D(3,2) : 7.28 мкм



Size (µm)	Vol Under %										
0.010	0.00	16.000	75.51	40.000	92.80	120.000	100.00	250.000	100.00	550.000	100.00
1.000	0.00	17.000	77.28	45.000	94.45	125.000	100.00	260.000	100.00	600.000	100.00
2.000	0.42	18.000	78.81	50.000	95.86	130.000	100.00	270.000	100.00	650.000	100.00
3.000	5.12	19.000	80.15	55.000	97.04	135.000	100.00	280.000	100.00	700.000	100.00
4.000	13.02	20.000	81.34	60.000	98.00	140.000	100.00	290.000	100.00	750.000	100.00
5.000	21.90	21.000	82.40	65.000	98.74	145.000	100.00	300.000	100.00	800.000	100.00
6.000	30.58	22.000	83.35	70.000	99.30	150.000	100.00	320.000	100.00	850.000	100.00
7.000	38.53	23.000	84.21	75.000	99.71	160.000	100.00	340.000	100.00	900.000	100.00
8.000	45.55	24.000	84.99	80.000	99.94	170.000	100.00	360.000	100.00	950.000	100.00
9.000	51.63	25.000	85.70	85.000	100.00	180.000	100.00	380.000	100.00	1000.000	100.00
10.000	56.86	26.000	86.37	90.000	100.00	190.000	100.00	400.000	100.00	1050.000	100.00
11.000	61.32	27.000	86.99	95.000	100.00	200.000	100.00	420.000	100.00	1100.000	100.00
12.000	65.12	28.000	87.57	100.000	100.00	210.000	100.00	440.000	100.00		
13.000	68.35	29.000	88.11	105.000	100.00	220.000	100.00	460.000	100.00		
14.000	71.11	30.000	88.63	110.000	100.00	230.000	100.00	480.000	100.00		
15.000	73.48	35.000	90.90	115.000	100.00	240.000	100.00	500.000	100.00		

Заметки оператора:

Таблица 2.3 – Физические и химические свойства остатков от сжигания ТКО

Параметр	Шлак 1	Шлак 2	Летучая зола
Истинная плотность, кг/м ³	2,1–2,3	2,2–2,4	2,7–3,2
Насыпная плотность, кг/м ³	0,9–1,1	0,9–1,2	0,6–0,7
Влажность, %	0,24	0,36	1,96
Средний медианный диаметр, мкм	3250	9530	8,7
Максимальный размер частиц, мкм	25000	25000	60
Удельная поверхность, м ² /кг	-	-	280,0
pH	8,9	9,3	11,4
Модуль основности	0,48	0,58	6,2
Модуль активности	0,18	0,22	0,38

Летучая зола по сравнению со шлаком имеет меньшую плотность, меньший размер частиц, большую удельную поверхность и большую щелочность. Уровень pH золы-уноса и твердых остатков, образующихся при обработке дымовых газов (АРС), высок и обычно превышает $11 \div 12$ ед. из-за избытка извести, вводимой для очистки газов.

Для оценки использования шлаков термической утилизации ТКО в качестве вяжущего в составе бетонов применяется модуль основности ($\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), который определяет количество кальция и магния в фазах способных к гидратации, но не в карбонатах, и модуль активности ($\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$), дающие представление о соотношении отдельных минералов и позволяющие оценить способность шлака к гидратации [13].

По результатам химического анализа проб были рассчитаны модули основности и активности шлаков. Шлаки относятся к кислым с модулем основности 0,48–0,58 и модулем активности 0,18–0,22 (см. табл. 2.3), что указывает на возможно низкую гидратационную активность. В вышеописанных характеристиках шлака для вычисления значений модулей используется процентное содержание основных оксидов без учета соединений, в которых они находятся, и последовательности происходящих между ними реакций. Поэтому однозначно оценить активность шлака по данным показателям возможно только после анализа фазового состава.

2.3 Исследование структуры и вещественного состава шлака и золы от сжигания ТКО

Микроскопически оптическим методом было изучено пространственное соотношение зерен и полостей, микроструктура и микротекстура образцов шлаков. Изученные шлаки представляют из себя образцы преимущественно алюмосиликатного

состава. Отчетливо выделяются пять компонентов шлаков в следующем соотношении: стекловатый, аморфный компонент 30 %, девитрифицированное стекло с большим количеством кристаллов 35 %, поры 15-20 %, обломки кристаллов (ксенокристы) 5-10 % и углистое вещество 5-10 % (рисунок 2.5).

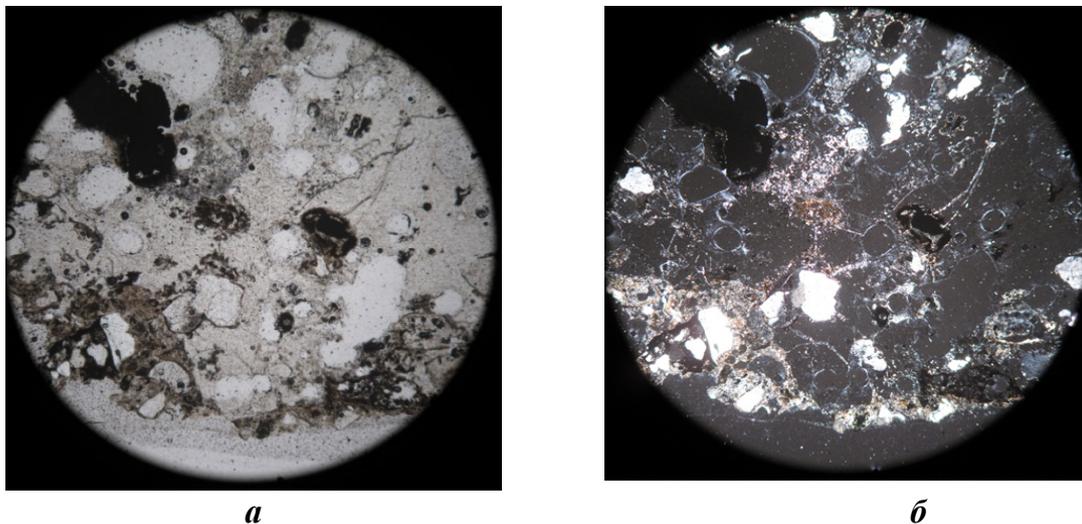


Рисунок 2.5 – Основные компоненты шлака. Общий вид шлифа:

- а)* бесцветное, бледно-бежевое стекло сходится с бежевым девитрифицированным стеклом, черным органическим веществом, бесцветными порами и кристаллами кварца. Фото при одном николе. Диаметр поля зрения – 4 мм;
б) фото в скрещенных николях

Раскристаллизованное стекло отлично от других частей шлифа изотропностью оптических свойств и бледно-желтым цветом, в нем есть тончайшие скелетные кристаллы, которые практически не влияют его окраску. Цвет и форма раскристаллизованных минералов весьма разнообразны: мелкие таблитчатые кристаллы геленита (рисунок 2.6), а также длинные иголки псевдоволластонита (рисунок 2.7). Кроме этого, встречаются редкие кристаллы акерманита и геленита.

В кристаллах выделяются округлые ксенокристаллы и овальные пустые поры (рисунок 2.8). В контакте с углистым веществом стекло может слегка менять свой цвет, становясь более зеленым.

Обломки кристаллов представлены по преимуществу силикатными слабоудлиненными обломками размером от 0,1 до 0,6 мм в диаметре, преобладающий размер обломков – 0,2 мм.

В отдельных обломках встречаются трещины, выполненные стеклом, что говорит о возникновении трещин и последующем их заполнении во время технического процесса, а также структуры растворения.

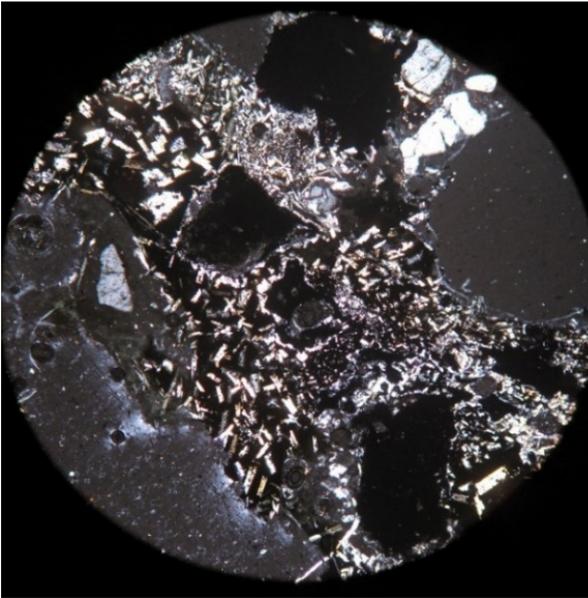


Рисунок 2.6 – Денитрифицированное стекло с мелкими кристаллами геленита.

Фото в скрещенных николях, диаметр поля зрения – 1 мм

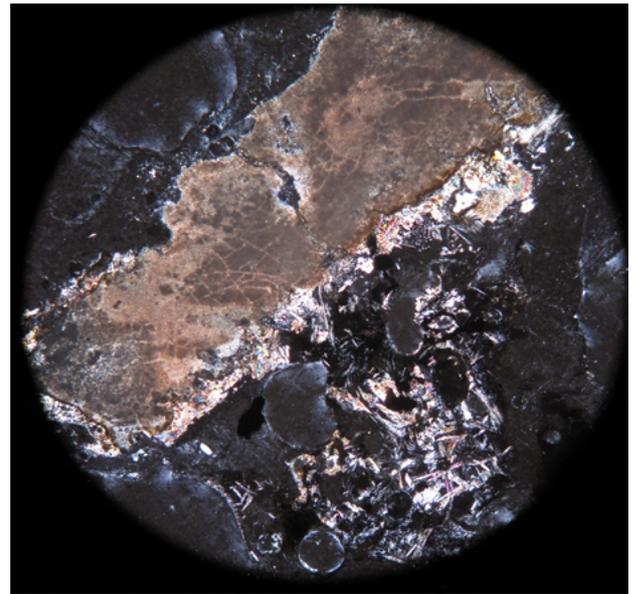
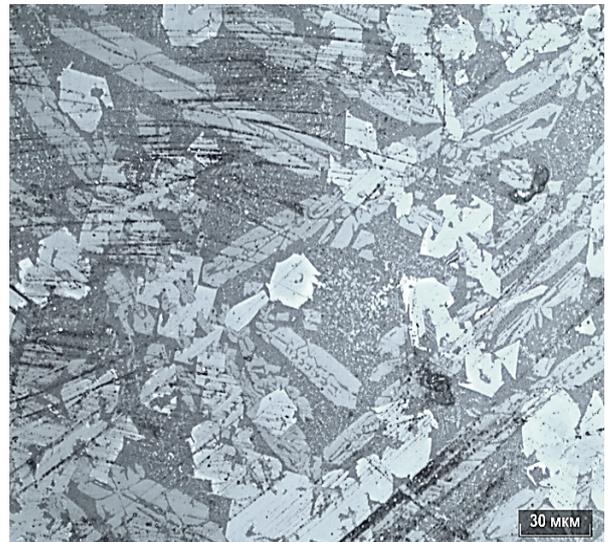


Рисунок 2.7 – Замещенный коричневым цементом удлиненный обломок, на который нарастают кристаллы псевдоволластонита. Фото при скрещенных николях, диаметр поля зрения – 1 мм



а



б

Рисунок 2.8 – Структура зерен раскристаллизованного стекла:

а) раскристаллизованное стекло с тончайшими скелетными кристаллами; б) округлые ксенокристаллы в раскристаллизованном стекле

Минеральный состав обломков: 80 % силикаты, 20 % алюмосиликаты. Встречаются также небольшие (до 1 мм) псевдоморфные выделения, полностью замещенные сдвойникованными кристаллами силикатов.

Для силикатных минеральных фаз характерны две морфологические особенности: первая – наличие средних кристаллов от скелетных до хорошо ограненных (рисунок 2.9 а)

в силикатной матрице; вторая – тонкие, удлинённые скелетно-дендритные формы в силикатной массе (рисунок 2.9 б). Кристаллы дендритной структуры имеют развитую поверхность с большим количеством активных центров, что при прочих равных условиях, способствует интенсификации гидратации шлака.

Более светлые кристаллы расположены в темной скрытокристаллической (аморфной) массе, характерной особенностью которой является обогащенность титаном (рисунок 2.9, а).

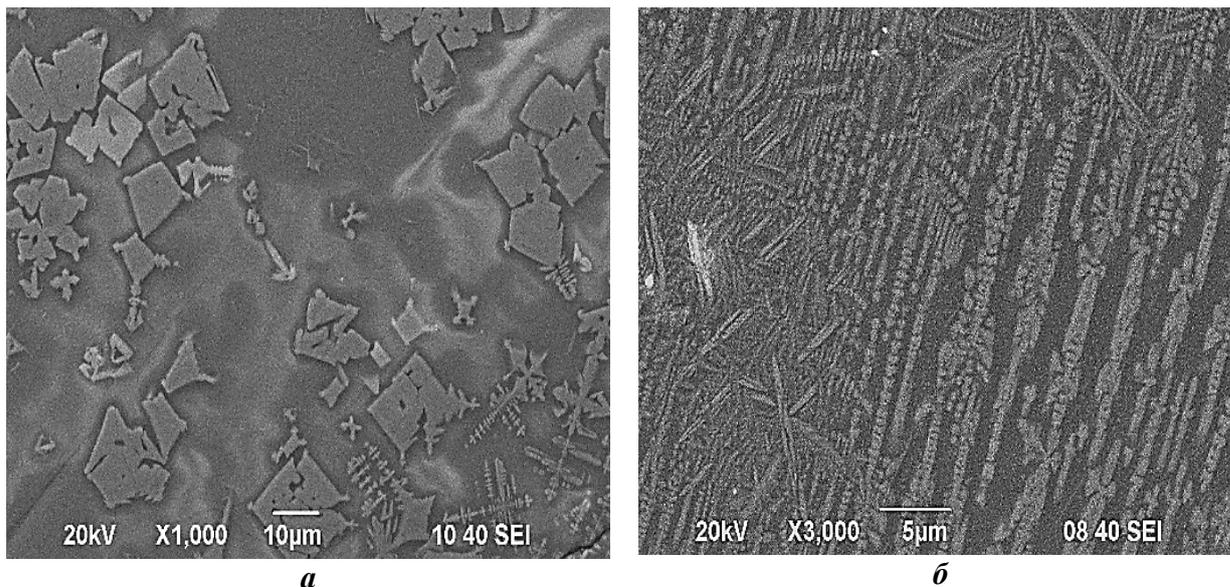


Рисунок 2.9 – Структура силикатных зерен шлака:

а) кристаллы ферригеленита (светлые) в темной скрытокристаллической (аморфной) массе, обогащенной титаном; *б)* таблитчатые кристаллы фаялита в стекле. РСМА

Результаты исследований показали, что оксид титана в расплаве шлака термической переработки ТКО ведет себя как модификатор, занимает тетраэдрические позиции, укрупняя кремнекислородный каркас.

В изученных пробах шлака самостоятельные металлические фазы не фиксируются рентгенофазовым и рентгеноспектральным микроанализами. Это позволяет предположить, что металлы в шлаке могут содержаться в виде микропримесей в других минеральных комплексах, что в перспективе подтверждает предположение о возможности снижения токсичности шлаков в составе бетонов.

Детальное оптико-минералогическое изучение зерен шлака показало, что некоторые зерна силикатов имеют включения различной формы, размера и химического состава (рисунок 2.10, таблица 2.4).

Состав включений силикатов подтверждает предположение о возможности снижения токсичности шлаков в результате минеральной карбонизации. Наличие в

силикатных зернах с включениями полиметаллического состава позволило предположить возможность сепарации шлаков гравитационным методом обогащения.

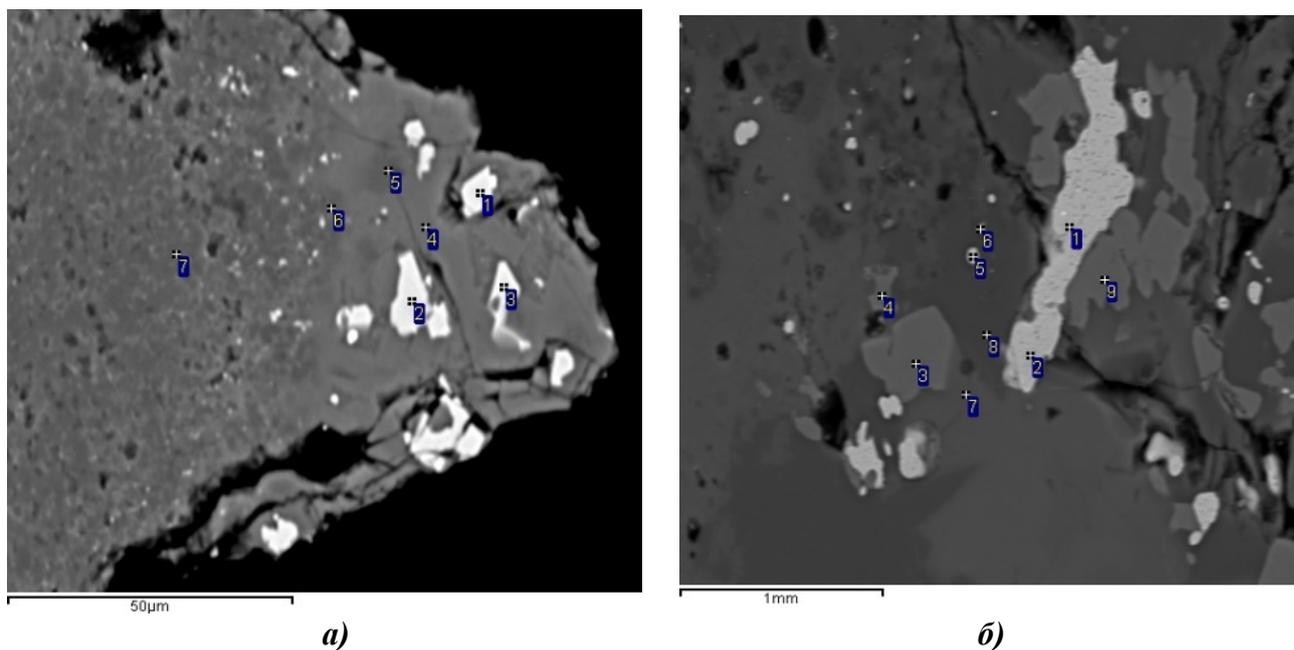


Рисунок 2.10 – Микрофотографии силикатов

Таблица 2.4 – Результаты анализа включений в зерна силикатов (к рис. 2.10)

Номер включения на микрофотографии	Массовая доля элемента, %							
	O	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Cu	Zn
2 (рисунок 2.10 а)	26,5	2,8	0,1	0,9	0,8	65,9	0,6	0,5
5 (рисунок 2.10 а)	35,7	8,3	17,1	26,8	0,1	5,7	0,6	0,7
1 (рисунок 2.10 б)	3,5	1,2	0,3	0,7	0,3	82,3	1,8	0,5
6 (рисунок 2.10 б)	24,7	13,2	8,5	17,4	0,1	31,7	0,8	0,6

На границах фаз, особенно в переходных зонах между раскристаллизованным и аморфным веществом, часто встречается углистое вещество. Чаще всего оно имеет четкие, слабоугловатые границы и образует анклавы от 1 до 3 мм, однако в некоторых участках углистое вещество становится частью стекловатого вещества, "распыляясь" в нем (рисунок 2.11).

Поры распространены и в стекловатой, и в раскристаллизованной, и в углистой массе, большинство из них имеет овальную, реже округлую форму. Размер пор варьируется от 0,1 до 2,5 мм, встречаются также и цепочки пор. Оптико-минералогическое изучение шлаков подтвердило, что исследуемый материал имеет сложный многофазный состав. Силикатная часть представлена преимущественно псевдоволластонитом, муллитом, в подчинённом количестве присутствует арконит, геленит, фаялит, анортит.

Химический состав шлаков и золы уноса представлен в таблице 2.5.

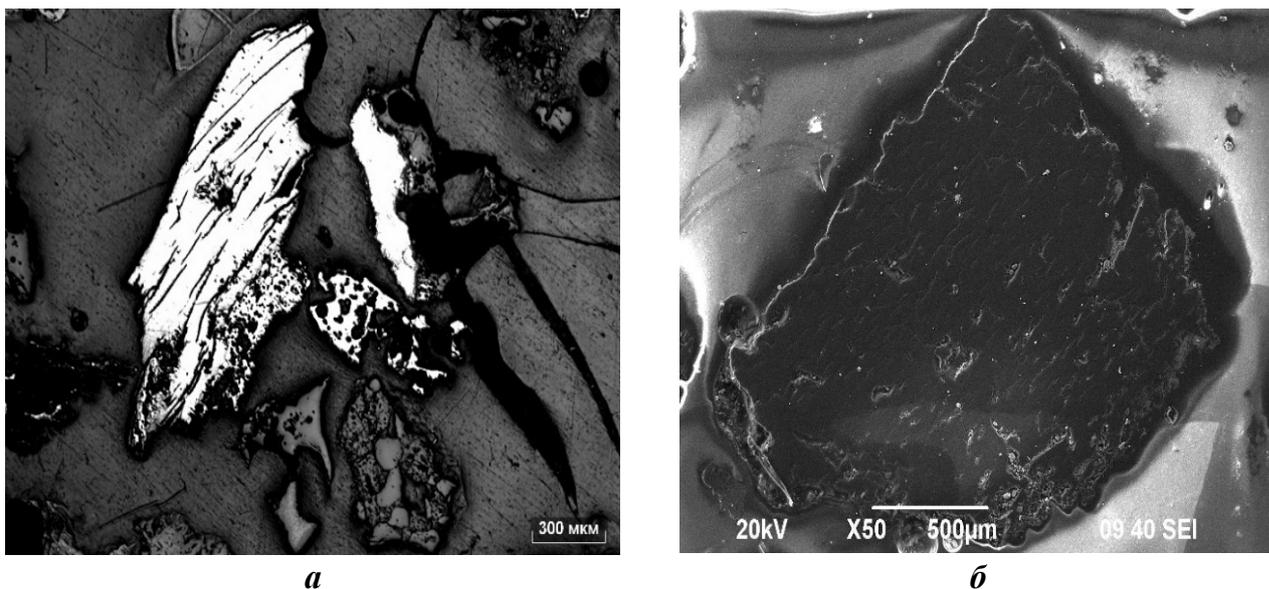


Рисунок 2.11 – Формы выделений углистого вещества в шлаке:

а) углистое вещество частично "распыленное" в стекловатом веществе; *б)* углистое вещество. Зерно с четкими, слабоугловатыми границами

Таблица 2.5 – Химический состав исследуемых шлаков и золы уноса

Компоненты и параметр пмпп	Массовая доля элементов и соединений, %		
	шлак 1	шлак 2	зола уноса
SiO ₂	36,4	32,3	4,63
Al ₂ O ₃	6,54	7,2	1,76
CaO	19,5	20,9	39,07
MnO	0,10	0,08	0,73
MgO	0,97	1,87	0,53
TiO ₂	0,47	0,42	0,34
K ₂ O	0,95	1,47	4,96
P ₂ O ₅	0,40	0,2	0,20
SO ₃	1,03	3,53	3,50
ZnO	0,11	0,03	0,66
Fe ₂ O ₃	5,22	-	-
FeO	-	9,51	1,58
CuO	-	0,03	-
NiO	-	0,005	-
Na ₂ O	2,25	-	3,24
PbO	-	-	0,13
Cl	0,43	-	16,64
As ₂ O ₃	-	-	0,16
пмпп при 900°С	1,5	10,6	15,26

Пробы шлаков имеют близкий химический состав и значительно отличаются только количеством органики и карбонатов, что отражается в потере массы при прокаливании

пробы. Основными компонентами шлаков являются кремнезем, глинозем, оксиды кальция, магния, натрия, калия, которые в совокупности составляют 64,81 % для первой пробы и 63,74 % для второй пробы. Из рудных компонентов в значимых количествах присутствуют оксид железа (II, III) и оксид титана.

Основными элементами, содержащимися в золе-уносе, являются Ca, Cl, Si, Al, Na, K, S, Mg, Fe, O. Присутствуют достаточно высокие уровни летучих элементов, таких как As, Pb, Zn, а также растворимых солей, в основном хлоридных и сульфатных. Зола характеризуется большим содержанием оксидов кальция и калия при значительно меньшем содержании остальных оксидов. Содержание хлоридов в золе в десятки раз больше, чем в шлаке. Потери при прокаливании больше в золе-уносе.

В химическом составе золы значимо выделяются экоконтролируемые тяжелые металлы – Zn, Pb, As. Массовая доля цинка в летучей золе в 6 раз больше, чем в шлаке 1, что является закономерным.

Более летучие микроэлементы, такие как Cd, Hg, As, Pb и Zn, присутствуют в относительно низких концентрациях в шлаке и в значительной степени сконцентрированы в золе-уносе и твердых остатках, образующихся при обработке дымовых газов (АРС).

Результаты химического состава шлаков и золы по основным элементам согласуются с данными, приводимыми в литературе [13, 14, 15, 18, 22]. Концентрации редких, цветных и экоконтролируемых тяжелых металлов значительно ниже, чем приводятся в литературных источниках [21, 24, 26].

Фазовый состав может быть графически изображен на плоскости концентрационного треугольника. Точки внутри треугольника соответствуют составу трехкомпонентной системы. Результаты химического анализа проб шлаков и золы были нанесены на диаграмму состояния системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ для определения равновесного фазового состава шлака и золы (рисунки 2.12 и 2.13).

Согласно диаграммам состояния, основными фазами шлака являются двух- и трехкальциевый силикат ($2\text{CaO}\times\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), псевдоволластонит ($\alpha\text{-CaO}\times\text{SiO}_2$) и геленит ($2\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times\text{SiO}_2$). Основными фазами золы являются муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3\times 2\text{SiO}_2$) и алюминаты кальция ($\text{CaO}\times 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3$).

Важнейшие сведения о минеральных формах присутствующих фаз в отходах от сжигания ТКО дает фазовый состав, который был изучен методом рентгенографического количественного фазового анализа. Результаты фазового анализа двух проб шлаков и золы

приведены в таблице 2.6.

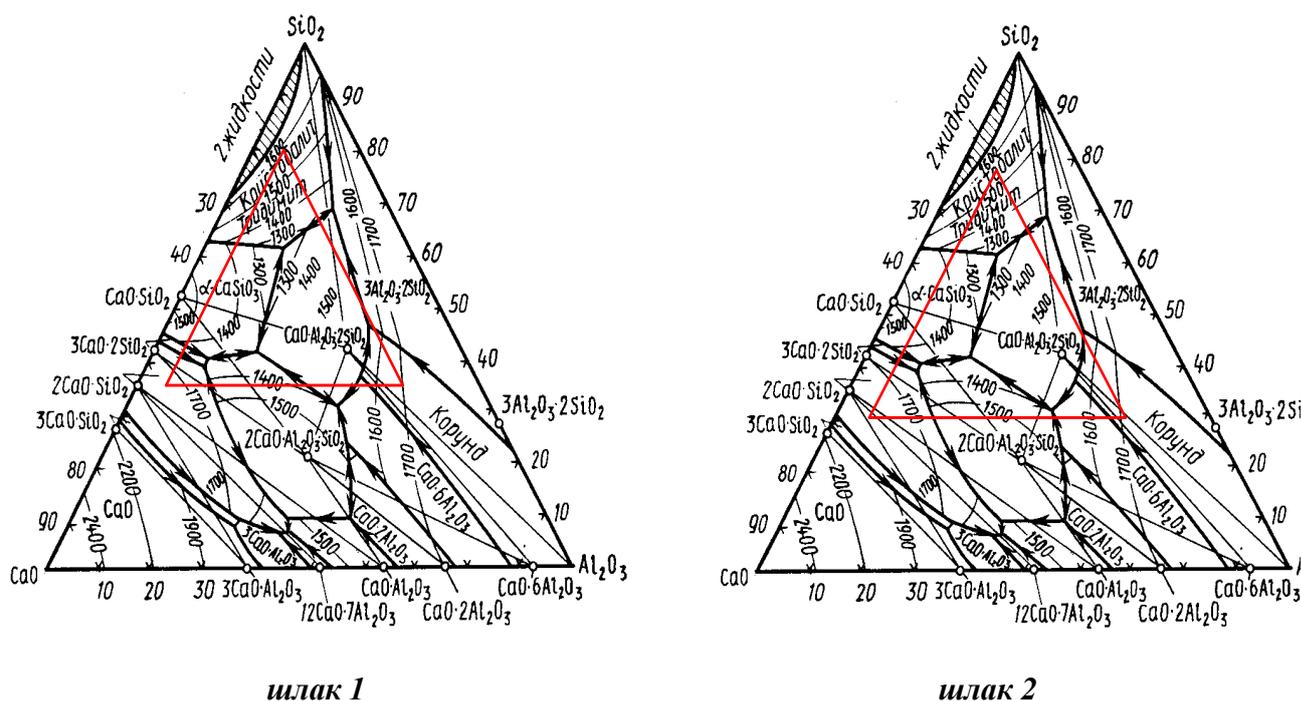


Рисунок 2.12 – Диаграмма состояния шлаков

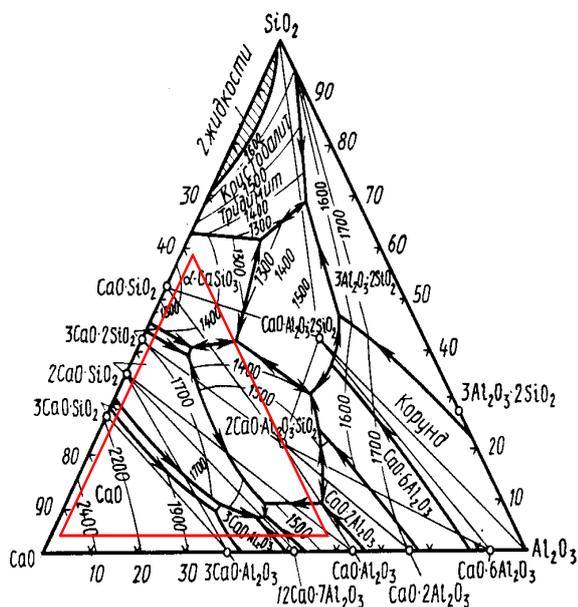


Рисунок 2.13 – Диаграмма состояния исследуемой золы

Проба 2 отличается бóльшим (в два раза) содержанием кальцита и присутствием значительного количества псевдоволластонита, который не был идентифицирован в пробе 1. Проба 2 была отобрана на полигоне складирования, где в процессе хранения и вызревания шлаков в течение нескольких недель могли протекать процессы естественной карбонизации и окисления, чем и можно объяснить повышенное содержание карбонатов.

Основными минеральными фазами летучей золы являются портландит и гидроксихлорид кальция, что объясняется использованием в качестве сорбента, вводимого в дымовой газ для его очистки, в основном извести. Распространенными минеральными фазами золы-уноса и мелких твердых частиц, собираемых в скрубберах и тканевых фильтрах систем газоочистки, являются: ангидрит, галит, сильвит, кальцит, двухкальциевый силикат.

Таблица 2.6 – Фазовый состав исследуемых шлаков и летучей золы

Фаза	Формула	Массовая доля, %		
		<i>шлак 1</i>	<i>шлак 2</i>	<i>зола</i>
Кварц	SiO ₂	12,77	8,10	0,49
Белит	Ca ₂ SiO ₄	7,46		4,18
Акерманит	Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	5,84	3,97	
Геленит	Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₇	4,28	4,06	
Кальцит	CaCO ₃	3,6	7,04	2,16
Майенит	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	3,48	3,17	
Ангидрит	CaSO ₄	2,24	2,12	3,86
Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1,78	4,90	
Вюстит	FeO	1,58		
Галит	NaCl	1,04		5,38
Микроклин	KAlSi ₃ O ₈	0,93		
Кристобалит	SiO ₂	0,44	0,91	
Арканит	K ₂ SO ₄		3,67	
Фаялит	Fe ₂ SiO ₄		2,88	
Псевдоволлластонит	CaSiO ₃		10,07	
Гидроксихлорид кальция	CaClOH			19,74
Известь	CaO			0,08
Периклаз	MgO			0,28
Портландит	Ca(OH) ₂			18,39
Сильвит	KCl			4,97
Аморфная фаза, %		54,38	49,11	40,46

Содержание кварца при этом незначительное. Минералогические исследования показали, что CaClOH является основной кристаллической фазой, содержащей кальций и хлориды, что хорошо согласуется с данными, приводимыми в источниках [18, 98]. Это происходит независимо от типа процесса очистки дымовых газов, режима фильтрации и удельной поверхности сорбента на основе кальция [18].

Высокое содержание растворимых солей (хлоридов, сульфатов) в пробе золы говорит о том, что она представляет собой, вероятнее всего, смесь летучей золы от сжигания с

остатками от сухой и полусухой очистки кислых дымовых газов, которые содержат легкорастворимые соли. Данный отход требует тщательного обращения и особого подхода, чтобы ограничить воздействие растворимых солей, а также присутствующих в повышенных количествах тяжелых металлов, на окружающую среду при окончательной утилизации.

Минералогические исследования, выполненные с целью изучения особенностей фазового состава шлаков и золы-уноса от сжигания ТКО и определения возможных направлений их дальнейшего использования (утилизации), показали присутствие фаз потенциально активных для ускоренной карбонизации в технологии связывания диоксида углерода. Такими фазами в шлаках являются псевдоволластонит, геленит, акерманит, майенит, белит. В золе обнаружено даже большее содержание фаз, способных к взаимодействию с CO_2 и к минеральной карбонизации, а именно легкоактивных портландита, гидроксихлорида кальция и двухкальциевого силиката. Поэтому можно предположить, что способ карбонизации золовых остатков будет более простым по сравнению со шлаком.

Для определения наличия в шлаке и золе фаз, способных к разложению, был проведен дифференциально-термический анализ, результаты которого представлены на рисунках 2.14 – 2.16.

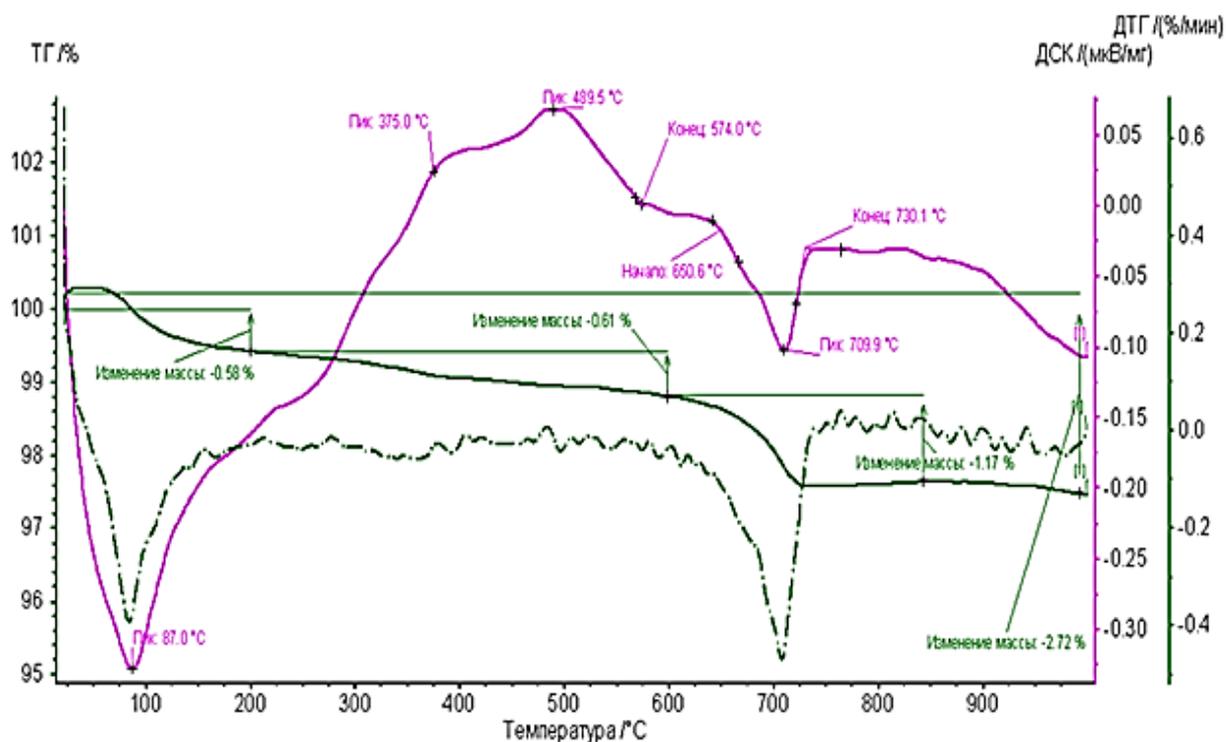


Рисунок 2.14 – Термограмма пробы шлака 1

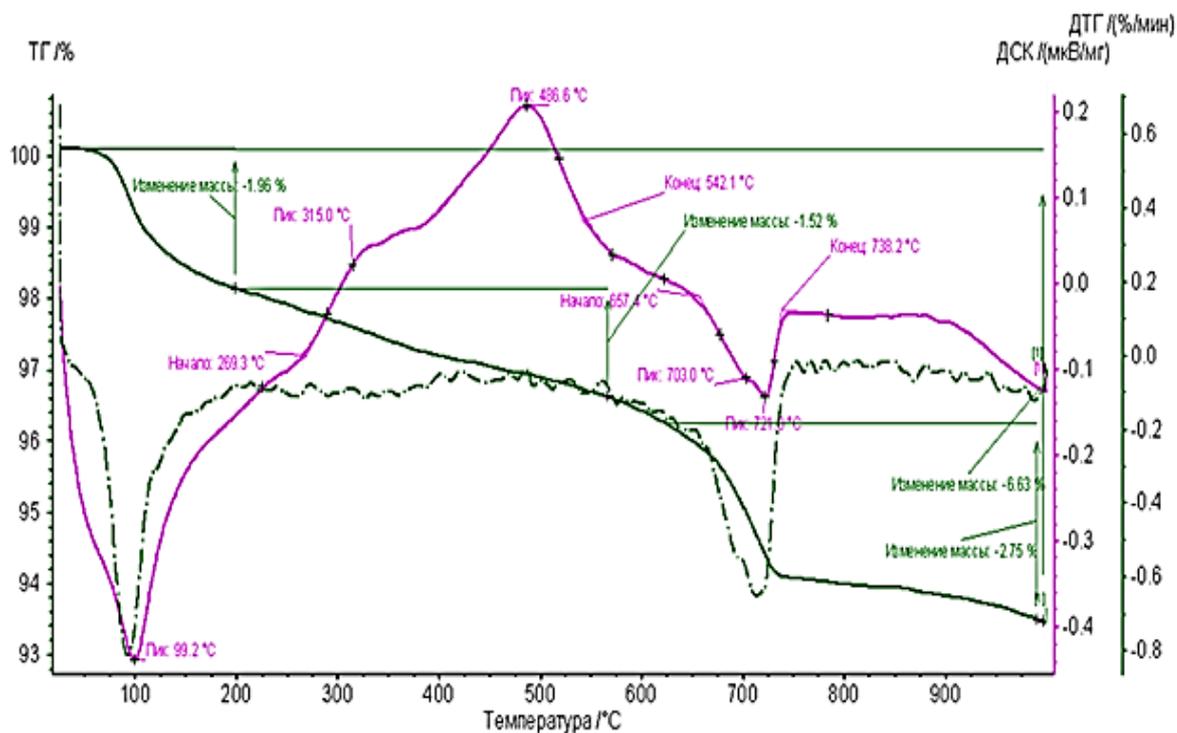


Рисунок 2.15 – Термограмма пробы шлака 2

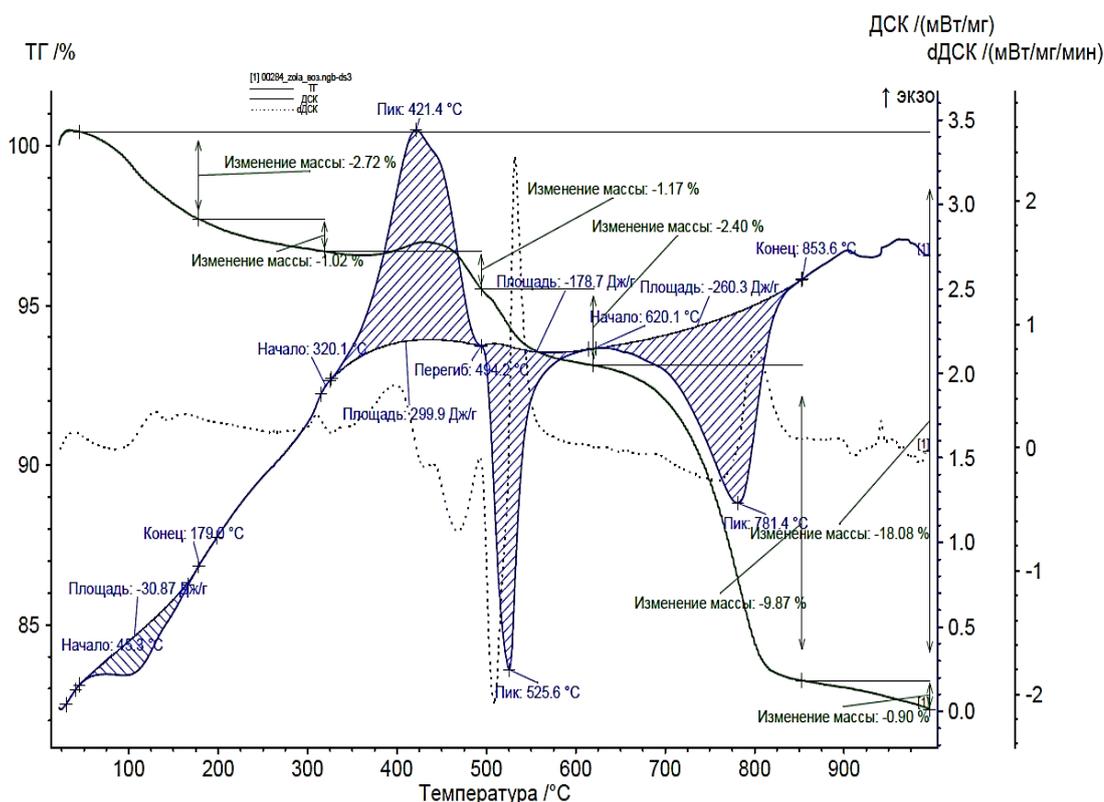


Рисунок 2.16 – Термограмма пробы летучей золы

Термический анализ осуществлялся в приборе STA 499 F3 Jupiter. Условия проведения анализа: динамический нагрев от 27°C до 1000°C, скорость нагрева 10°K/мин – 1 ч. 38 мин.; изотермический сегмент при 1000°C – 10 мин.; динамическое охлаждение от

1000°C до 27°C, скорость охлаждения 20°K/мин – 47 мин.; время исследования одного образца – 2 ч. 35 мин.

Анализ кривых термограмм показывает, что у золы отмечаются незначительный эффект дегидратации в интервале температур 45,3–179,9°C – потеря адсорбционной влаги.

Большой экзотермический эффект с максимумом при 421,4°C сопровождается потерей массы в 4,91 % характеризует процессы выгорания органических остатков.

Глубокие эндоэффекты с максимумами при температурах 525,6°C и 781,4°C вероятнее всего характеризует процессы дегидратации гидроксида кальция и декарбонизации и сопровождаются потерей массы на кривой ТГ в 2,04 % и 9,87 % соответственно.

Результаты ДТА коррелируют с данными химического и фазового анализов. Из термограмм следует, что в пробах шлаков и летучей золы присутствуют карбонаты, что свидетельствует о протекании процесса естественной карбонизации.

Наличие экзотермического эффекта в шлаках в интервале температур от 700 до 760°C указывает на потери массы при разложении карбонатов. При этом из кривой ТГ следует, что в области разложения карбонатов изменение массы составляет для шлака 1 1,17 %, а для шлака 2 с бóльшим содержанием карбонатов по данным химического и фазово-минерального составов изменение массы больше – 2,75 %. Наличие экзотермического эффекта в интервале температур от 450 до 490°C указывает на выгорание органической составляющей шлака и золы.

Таким образом, образующиеся остатки от сжигания ТКО шлак и зола представляет собой сложные минеральные композиции, имеющие силикатную основу с широким колебанием содержания основных компонентов. Состав и свойства шлака и летучей золы изменяются в зависимости от состава ТКО. К важнейшим показателям, определяющим возможность последующего использования шлака, относятся: минералогический, химический и гранулометрический состав, влажность, истинная и насыпная плотность, пористость, абразивность.

Выводы по главе 2

С целью разработки технологии переработки шлаков от сжигания ТКО проведена экспериментальная работа по отбору проб шлаков и золы-уноса и изучению их

вещественного состава и технологических свойств. Установлено, что тонкодисперсные остатки, образующиеся в системах сжигания ТКО, являются сырьем техногенного происхождения, в значительной степени отличающимся по составу и свойствам от природного сырья, но имеющем много общего с остатками другим термических процессов – металлургическими шлаками и золошлаковыми отходами от сжигания углей. Качественные и количественные показатели переработки шлаков будет определяться свойствами отдельных минералов, минеральных фаз и минеральных ассоциаций в шлаках на макро- и микроуровнях, а также изменением этих свойств при вторичных гипергенных процессах нахождения минералов в составе отходов. Детальное изучение вещественного состава проб шлаков двух объектов термической переработки ТКО и золы-уноса комплексом минералого-аналитических методов, а также их физических и химических свойств позволило сделать следующие выводы:

1. Остатки сжигания ТКО, как продукты высокотемпературных процессов, представляют собой сложные минеральные композиции, имеющие силикатную основу с широким колебанием содержания основных компонентов.

2. В шлаке преобладают частицы крупностью более 1,25 мм: в пробе шлака 1 на них приходится 96,1 % пробы, а в шлаке 2 – 77,3 %. Частиц крупнее 20 мм – не более 2,5 %. Зола имеет тонкодисперсный состав, 80 % частиц имеют размер менее 18,9 мкм. Средний медианный диаметр частиц шлака составляет 3,2 мм, зольного остатка – 8,7 мкм.

3. При изучении двух проб шлака разных мусоросжигательных заводов и пробы летучей золы одного из заводов было установлено, что химический состав золы существенно отличается от состава шлаков, которые имеют близкий химический состав. Зола значимо отличается от шлаков высокими уровнями летучих экоконтролируемых элементов, таких как свинец, цинк, мышьяк, а также растворимых солей, в основном хлоридных и сульфатных, что объясняется условиями ведения процесса сжигания мусора и образования летучих остатков.

4. Результаты химического анализа шлаков и золы показали наличие Cu, Zn, Cr, P и Ni в количествах, превышающих ПДК. Однако отсутствие самостоятельных фаз, зерен и выделений, содержащих данные элементы, свидетельствует о том, что металлы в шлаке могут содержаться в виде микропримесей в других минеральных комплексах. Следовательно, выбор приоритетных маршрутов снижения токсичности шлаков термической переработки ТКО должен осуществляться в направлении их стабилизации в

составе искусственного камня, перевода в инертные химические соединения в объеме, либо путем формирования инертного слоя на поверхности частиц.

5. Фазово-минеральный состав шлаков, установленный методами оптической микроскопии и рентгенографически, также свидетельствует о достаточно сходном фазовом составе шлаков двух разных МСЗ, но которые при этом отличаются содержанием карбоната кальция и псевдоволластонита. Фазовый состав золы существенно отличается от состава шлаков присутствием в значительных количествах гидроксида и гидроксихлорида кальция, хлоридов и сульфатов.

6. В шлаках от сжигания ТКО основу химического состава составляют оксиды CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Кальцийсодержащие фазы присутствуют в виде свободного CaO и различных кристаллических кальциево-силикатных соединений, способных к химическим реакциям гидратации с образованием гидроксида кальция и последующей карбонизации диоксидом углерода. Остатки от сжигания ТКО содержат основные элементы Si, Ca, Al, O в тех фазах, которые относятся к трехкомпонентной системе SiO_2 – CaO – Al_2O_3 , составляющей также и основу большинства строительных материалов.

7. Установлено наличие в минеральном составе шлаков кальциево-силикатных комплексов – геленита, акерманита, майенита, псевдоволластонита, двукальциевого силиката белита, а в составе летучей золы – портландита, гидроксихлорида кальция, белита, что открывает потенциальные возможности их использования для принудительной карбонизации в технологии секвестрации диоксида углерода. В золе обнаружено даже большее содержание фаз, способных к взаимодействию с CO_2 и к минеральной карбонизации, а именно легкоактивных портландита, гидроксихлорида кальция и двухкальциевого силиката. Поэтому можно предположить, что способ карбонизации золовых остатков будет более простым по сравнению со шлаком.

8. Изученные шлаки содержат 19,5 – 21 % оксида кальция и 1 – 1,87 % оксида магния, что сопоставимо с альтернативными источниками техногенного сырья для минеральной карбонизации. При этом зола-унос характеризуется значительно бóльшим содержанием оксида кальция 39 % и повышенным содержанием оксидов калия и натрия (8 %) при значительно меньшем содержании остальных оксидов.

9. Присутствие в шлаках продуктов карбонизации, в частности карбоната кальция CaCO_3 , подтверждает возможность протекания процесса карбонизации в естественных условиях хранения шлака.

10. Морфологической особенностью силикатных минеральных фаз исследуемых шлаков является наличие кристаллизованных зерен, обогащенных титаном, в аморфной массе схожего состава. Оксид титана в расплаве шлака термической переработки ТКО ведет себя как модификатор, занимает тетраэдрические позиции, укрупняя кремнекислородный каркас.

11. Равновесный фазовый состав шлака в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ свидетельствует о возможности наличие высокоосновных силикатов кальция в шлаках. При гидратации этих фаз образуется гидроксид кальция, участвующий в процессе карбонизации.

12. Установлено наличие в шлаках активных фаз анортита, псевдоволластонита и железистого геленита, гидратация которых сопровождается образованием гидроксида кальция и активируется в присутствии щелочи. Присутствие активных фаз в виде дендритовых структур, обладающих развитой поверхностью и большим количеством активных центров, определяет возможность утилизации шлаков в составе искусственного камня.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛОВ ИЗ ШЛАКОВ И ЗОЛЫ В ВОДНУЮ ФАЗУ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

3.1 Анализ выщелачивания загрязняющих веществ из остатков от сжигания ТКО с позиции эколого-гигиенического аспекта их утилизации или хранения

В главе 1 при анализе образования и состава остатков от сжигания ТКО было показано, что шлак и особенно летучая зола характеризуются присутствием в повышенных концентрациях соединений тяжелых металлов (цинк, свинец, кадмий, медь, хром и др.) в форме оксидов, карбонатов, хлоридов, сульфатов, нитратов и других солей [125], значительно превышающих ПДК почв. При этом зольные остатки мусоросжигания (пыль, пепел из циклонов и скрубберов, зола реактора от сжигания мусора), виду особенностей их образования, содержит высокотоксичные тяжелые элементы и некоторые другие опасные химические соединения в более концентрированном состоянии, чем шлак. Поступление ионов тяжелых металлов в окружающую среду связано с антропогенным влиянием на биосферу, поскольку многие соединения тяжелых металлов обладают способностью растворяться, диссоциировать, перераспределяться и мигрировать в объектах окружающей среды. Поэтому одну из наиболее важных решаемых задач системы обращения с остатками от сжигания ТКО представляет минимизация их негативного воздействия на геосферные оболочки в результате миграции в природные среды (почвы, поверхностные и грунтовые воды) подвижных форм тяжелых металлов (главным образом, свинца, кадмия, цинка, меди, хрома) [126].

С целью определения возможности безопасного использования или размещения шлака в качестве техногенного грунта на полигонах ТБО, безопасного хранения золы-уноса всегда требуется изучение потенциального выщелачивания тяжелых металлов из золы и шлаков, а также из продукции, полученной с использованием золошлаковых отходов, что позволило бы оценить эколого-гигиенические аспекты их утилизации. При этом данные о составе фильтрата водных вытяжек, о скорости вымывания тяжелых металлов, о степени опасности/безопасности для природных сред, приводимые в разных источниках, существенно разнятся между собой.

Химическое состояние, в которое переходят металлы в процессе сжигания отходов, очень важно, поскольку от этого зависит последующий переход их в окружающую среду в местах конечного захоронения (почвы, грунтовые и поверхностные воды) или вторичного

использования таких материалов. Традиционно считается, что зольные остатки содержит экотоксичные компоненты в форме относительно легкорастворимых соединений (хлориды, сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов, соли растворимых металлов), что может приводить к выщелачиванию тяжелых металлов [22, 127, 128] и представляет наибольшую экологическую угрозу [129].

В Китае увеличилось число недавно построенных установок по сжиганию твердых бытовых отходов (MSWI), поэтому большое внимание уделяется токсичности остатков MSWI при выщелачивании тяжелых металлов [129]. Результаты выщелачивания отдельных металлов (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn) из золошлакового остатка сжигания ТКО, приводимые в работах китайских ученых [129, 131, 132] показали, что выщелачивание Cu, Pb и Zn в основном контролировалось реакциями осаждения / растворения, тогда как поверхностное комплексообразование оказывало некоторое влияние на выщелачивание Cr, Cd и Ni при определенных диапазонах pH.

Изучение закономерностей выщелачивания загрязняющих веществ из остатков сжигания твердых отходов является сложной задачей и является предметом многих специальных исследований.

В работе [132] было исследовано выщелачивание 15 элементов из свежей и лежалой золы-уноса при различных диапазонах pH от 2 до 14. Результаты показали, что большинство элементов следовали схеме катионного выщелачивания, при которой концентрации выщелачиваемых элементов из золы-уноса снижались с увеличением pH.

Результаты экспериментов по выщелачиванию металлов из зол МСЗ показали, что наибольшая миграционная активность элементов наблюдалась при контакте отходов с кислыми и слабокислыми выщелачивающими растворами [133]. В водную среду из золы в первую очередь мигрируют легкорастворимые хлориды Na и K. Меньшей степени водной миграции подвержены Ca и Al. Из токсичных металлов в водных вытяжках присутствуют Pb, Zn, Cu, Cr [133].

По данным, приводимым в работе [126], 78 % кадмия, 43 % свинца, 38 % цинка, поступающих с ТКО на сжигание, концентрируются на частицах золы. Содержание в летучей золе растворимых в воде веществ в 20-30 раз выше их концентрации в шлаке. В состав летучей золы входит до 20 % сульфатов, большое количество растворимых в воде примесей, таких как соли свинца, цинка, ртути, особенно кадмия, хлоридов и фторидов [126]. Поэтому практически во всем мире зольные остатки классифицируются как опасные

отходы, обычное полигонное захоронение которых или вторичное использование чаще всего неприемлемы [125, 126, 133].

В подавляющем большинстве стран отсутствует законодательная база, затрагивающая вопросы контроля качества и оборота золы после сжигания ТКО, а также аккредитованные методики оценки ее биологической опасности и угрозы для окружающей среды в целом [134].

В Российской Федерации в соответствии с требованиями свода правил "Объекты размещения отходов производства. Основные положения по проектированию" (СП 127.13330.2023, утв. Министерством строительства и жилищно-коммунального хозяйства РФ 19 июля 2023 г., приказ № 511/пр), Инструкции по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов для твердых бытовых отходов (утв. Министерством строительства РФ, 02.10.1996), Санитарных правил "Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов" (СП 2.1.7.1038-01. утв. Минздравом РФ. 2001.) шлак мусоросжигательных заводов, наряду с другими отходами IV класса опасности, принимаются без ограничений в качестве техногенного грунта / изолирующего материала (п. 1.39.1 приложения № 9 Инструкции по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов для твердых бытовых отходов) при условии, что выполняется требование по содержанию токсичных веществ, полученных в вытяжке из отхода, а размер частиц должен быть не менее 250 мм [19].

Из данных по содержанию тяжелых металлов в золошлаковых отходах московских мусоросжигательных заводов в сравнении с ПДК почв, приведенных в табл. 1.7 (глава 1) данного исследования, следует однозначный вывод о значительном превышении тяжелых металлов гигиенических нормативов для почв различных видов и изменении этих содержаний в широких пределах в зависимости от технологии переработки отходов [19].

В главе 1 было показано, что благодаря высокому содержанию соединений кремния, алюминия, кальция, железа, магния, натрия и других элементов в некоторых странах остатки от мусоросжигания нашли применение в качестве добавок к строительным материалам (бетону, цементу, гравиям и т.п.) [135]. Имеются данные, что шлак практически безопасен и для его утилизации могут быть использованы существующие технологии получения из силикатного сырья целевых полупродуктов или изделий промышленного назначения [23, 137, 138, 139]. Установлено, что химический состав шлака близок к химическому составу шихты для изготовления стекла и стеклоэмалей [126].

Для оценки воздействия на окружающую среду шлакового остатка от сжигания ТКО, содержащегося в проницаемой асфальтобетонной смеси, было изучено выщелачивание четырех тяжелых металлов (Zn, Pb, Cu и Cr) [140]. Результат показал, что фильтрат оказывает очень небольшое негативное воздействие на качество окружающих поверхностных и подземных вод, а проницаемая асфальтобетонная безопасна для окружающей среды. Делается вывод о том, что концентрация загрязняющих веществ при выщелачивании обычно бывает ниже соответствующих нормативных предельных значений при переработке остатков сжигания ТКО для различных целей [23].

Имеются различные предложения и по утилизации летучей золы в качестве добавок в бетон, железобетон, кирпич, асфальтобетон для дорожного строительства и другие композиционные материалы. Однако в нашей стране предъявляются чрезвычайно жесткие гигиенические требования к строительным материалам. Поэтому по эколого-гигиеническим требованиям такие добавки весьма ограничены и требуется контроль перехода подвижных форм тяжелых металлов из такой продукции в природные среды.

В работе [141] был исследован процесс связывания в цементном камне подвижных форм тяжелых металлов, содержащихся в золе ТЭЦ-22, в соответствии с методиками, разработанными в Институте экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина (НИИЭЧиГОС), в частности с СП 2 1.7.1386-03 "Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления", а также Методическими указаниями МУ 2.1.674-94 "Санитарно-гигиеническая оценка строительных материалов с добавлением промотходов".

Для этого были изготовлены образцы цементно-золяного камня с содержанием золы от 30 до 70 %, которые твердели при нормальных условиях в течение 28 сут. Данные образцы в виде мелких кусочков выдерживали в воде и в ацетатно-аммонийном буферном растворе в течение 1, 3, 10 и 30 сут, а затем определяли содержание основных токсикантов. Результаты исследований для образцов цементно-золяного камня с содержанием золы 70 % свидетельствовали, что количество никеля и кобальта в буферных и водных вытяжках из цементно-золяной композиции ниже гигиенических нормативов для воды водоемов. В то же время в других работах [126] делается вывод о том, что золяные отходы непригодны для использования в составе сырьевой шихты в производстве строительных материалов.

Таким образом, и при складировании шлака и золы от сжигания ТКО, и при их возможном использовании в качестве техногенного грунта, сырьевого компонента

строительных и композиционных материалов, в технологии депонирования углеродсодержащих выбросов, и в целом в определении интегрированного подхода к использованию отходов от сжигания ТКО во всех рассматриваемых вариантах необходимо проведение тестов по выщелачиванию для оценки потенциального экологического риска, создаваемого экотоксикантами. Тесты по выщелачиванию проводятся для изучения характеристик выщелачивания при различных условиях рН и результаты сравниваются с соответствующими экологическими стандартами и критериями.

3.2 Результаты водных вытяжек шлаков от сжигания ТКО

Результаты элементного анализа водных вытяжек шлаков сжигания ТКО представляют собой ценный материал для изучения геохимических процессов, протекающих при термической обработке отходов, и их влияния на окружающую среду. Оценка возможного неблагоприятного влияния отхода на окружающую среду проводится путем сопоставления уровня фактического соединения компонентов отходов в водном и буферном экстрактах с их ПДК для воды водоемов (ПДКв) и содержания токсикантов в мг/кг в отходах с их ПДК в почве (ПДКп).

Тест на выщелачивание загрязняющих веществ был проведен только на пробах шлаков, поскольку из результатов химического анализа летучей золы следовало, что содержание экоконтролируемых тяжелых металлов – цинка, свинца, мышьяка, превышает ПДК химических веществ в почве в соответствии с [142]. ПДКп приведены в таблице 3.1.

По данным химического анализа летучей золы МСЗ 3 (см. табл. 2.7, глава 2) произвели пересчет содержания некоторых экоконтролируемых металлов (Mn, Zn, Pb, As) в мг/кг и сравнили с ПДК этих веществ в почвах (таблица 3.2), из чего следует, что содержания этих элементов в десятки и сотни раз превышают ПДКп.

С целью изучения закономерностей перехода металлов из изучаемых проб шлаков в водную фазу при выщелачивании выполняли процедуру получения экстракта выщелачивания по методике, изложенной в [123]. Наиболее адекватно прогнозировать потенциальную опасность промышленного отхода для окружающей среды позволяет буферная вытяжка, поскольку она наиболее приближенно к реальным условиям моделирует кислотность почвенного раствора и кислотных дождей, поэтому проводили процедуру выщелачивания в дистиллированной воде и в ацетатно-аммонийном буферном

растворе.

Таблица 3.1 – Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почвах и допустимые уровни их содержания по показателям вредности [142]

Наименование	ПДК, мг/кг почвы, с учетом фона	Лимитирующий показатель вредности
<i>Водорастворимые формы</i>		
Фтор	10,0	Транслокационный
<i>Подвижные формы</i>		
Медь	3,0	Общесанитарный
Никель	4,0	Общесанитарный
Кобальт	5,0	Общесанитарный
Цинк	23,0	Транслокационный
Фтор	2,8	Транслокационный
Хром трехвалентный	6,0	Общесанитарный
<i>Валовое содержание</i>		
Сурьма	4,5	Водно-миграционный
Марганец	1500	Общесанитарный
Ванадий	150	Общесанитарный
Свинец	32,0	Общесанитарный
Мышьяк	2,0	Транслокационный
Ртуть	2,1	Транслокационный
Свинец + Ртуть	20+1	Транслокационный

Таблица 3.2 – Содержание некоторых экоконтролируемых элементов в летучей золе в сравнении с ПДКп

Соединение	Массовая доля в золе, %	Элемент	Содержание элемента, мг/кг	ПДК почв, мг/кг
MnO	0,73	Mn	5621	1500
ZnO	0,66	Zn	5280	23,0
PbO	0,13	Pb	1200	32,0
As ₂ O ₃	0,16	As	1210	2,0

Приготовление вытяжки.

1. Шлак выдержан при комнатной температуре в течение нескольких дней для испарения лишней влаги.
2. Шлак просеян через сито с размером ячейки 10 мм. Материал крупнее удален.
3. Пробы маркированы:
4. пробы 1 и 2 – шлак ООО "ЕФН-Экотехпром МСЗ 3", г. Москва;
5. пробы 3 и 4 – шлак КПУП "Брестский мусороперерабатывающий завод", г. Брест.

6. Пробы навеской 50 г шлака поместили в стеклянную емкость и добавили 500 мл дистиллированной воды (рН 5,8). *Пробы 1 и 3.*
7. Пробы навеской 50 г шлака поместили в стеклянную емкость и добавили 500 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора (рН 4,8). *Пробы 2 и 4.*
8. Смесь установили на магнитную мешалку для слабого перемешивания в течение 8 часов, а затем отстояли в спокойном состоянии в течение 12 часов (накрыв сверху листом бумаги).
9. Жидкость отделили от пробы и отфильтровали через фильтровальную бумагу 2 раза.
10. Отфильтрованную жидкость проанализировали через 6 часов.

Образцы вытяжек были изучены с использованием современных аналитических методов.

Микроэлементный состав, включающий Li, B, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Ba, W, Re, Pb и U, был определен методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе SUPEC700 фирмы FPI.

Концентрации макроэлементов Ca, Mg, K и Na были измерены методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) на приборе EXPEC 6500 фирмы FPI.

Элементный состав вытяжек водных (пробы 1 и 3) и в ацетатно-аммонийном буферном растворе (пробы 2 и 4) по микроэлементам в размерности ppb (миллиардная доля, в системе единиц СИ означает множитель 10^{-9}) приведен в таблице 3.3 и для наглядности на рисунке 3.1.

Элементный состав вытяжек по макроэлементам в размерности ppm (миллионная доля, 10^{-6}) приведен на рисунке 3.2.

Образцы проб из Российской Федерации и Республики Беларусь различны по элементному составу, что обусловлено как исходным составом ТКО, так и различиями в технологиях сжигания и условиям.

Для российских шлаков характерно статистически значимое повышение концентраций Li, B, Cr, Fe, Rb, Sr, Ba, W и Re. Данные элементы связаны с определенными компонентами ТКО, характерными для городской среды мегаполиса, также включающими промышленные и бытовые отходы.

Таблица 3.3 – Элементный состав вытяжек по микроэлементам, в ppb

Элементы	Состав вытяжек, ppb			
	шлак 1		шлак 2	
	1-я проба	2-я проба	3-я проба	4-я проба
Li	66,9	87,2	35,7	44,5
B	196,7	243,8	134,5	170,5
V	2,31	3,25	3,44	4,67
Cr	35,5	47,0	0,7	9,7
Mn	5,0	9,3	23,8	39,7
Fe	278,6	434,8	148,6	194,7
Co	<п.о.	<п.о.	0,15	0,42
Ni	0,47	3,13	6,26	6,30
Cu	8,2	24,8	15,5	18,0
Zn	5,42	5,00	39,8	61,1
As	0,62	1,10	5,51	12,54
Rb	43,1	58,7	7,4	10,6
Sr	1038,3	1129,9	372,8	532,7
Cd	0,17	0,43	0,15	0,38
Ba	99,6	102,5	60,9	62,2
W	935,7	1037,7	33,0	88,7
Re	0,52	281,8	<п.о.	0,29
Pb	0,23	0,49	1,07	1,84
U	0,06	0,03	0,40	0,71

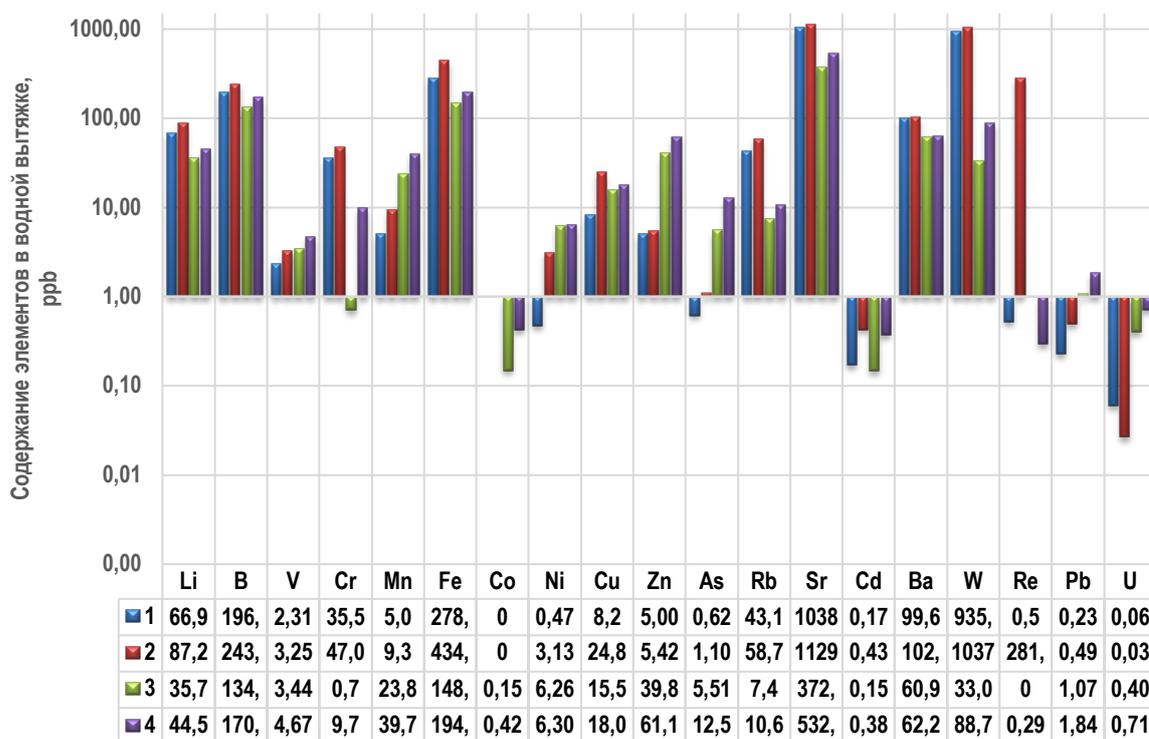


Рисунок 3.1 – Элементный состав водных и буферных вытяжек шлаков по микроэлементам

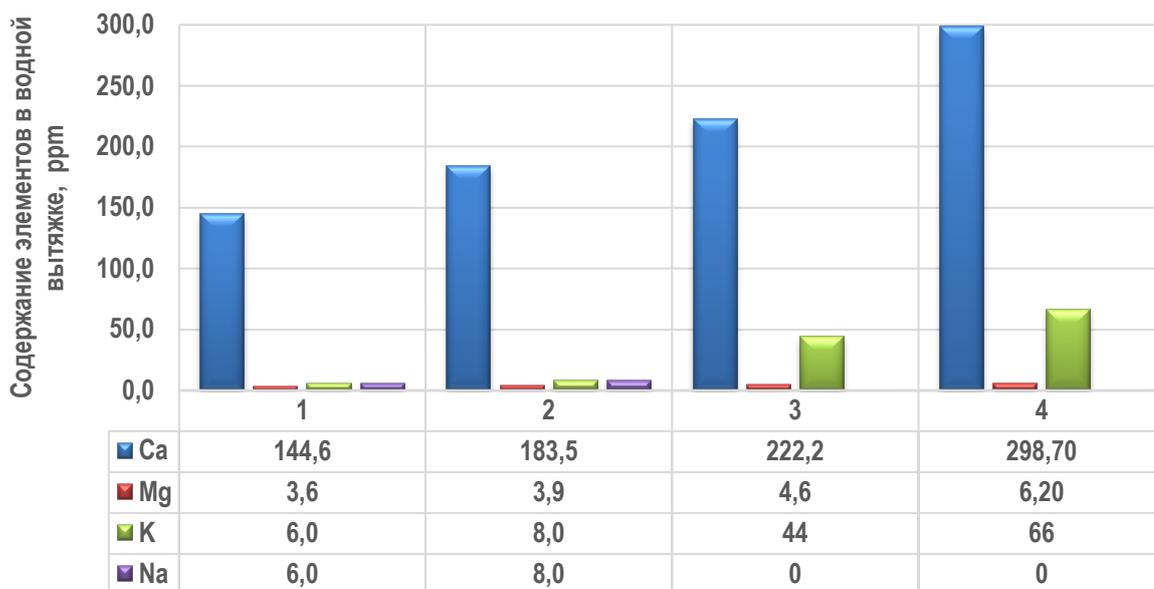


Рисунок 3.2 – Элементный состав водных и буферных вытяжек шлаков по макроэлементам

В складированных белорусских шлаках фиксируется повышенное содержание марганца (23.8 и 39.7 ppb), никеля (6.26 и 6.30 ppb), цинка (39.8 и 61.1 ppb), мышьяка (5.51 и 12.54 ppb), свинца (1.07 и 1.84 ppb) и урана (0.40 и 0.71 ppb) по сравнению с российскими, где, например, свинца всего 0.23 и 0.49 ppb. Это может быть связано не только с особенностями состава отходов и процессами выщелачивания при длительном хранении, но и с влиянием на отходы "Объекта-802" в г. Брест, занимавшегося обработкой радиоактивных материалов и химическим производством, что привело к загрязнению окружающей среды на территории Брестской области.

В буферных вытяжках содержания как микроэлементов, так и макроэлементов выше, по сравнению с водными вытяжками, ввиду слабокислой среды ацетатно-аммонийного буферного раствора (pH 4,8).

Проведено сравнение содержаний элементов в водных вытяжках шлаков с ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [143]. Из таблицы 3.4 следует, что по основным тяжелым металлам содержания гораздо ниже ПДКв. Превышение ПДКв наблюдается только по литию для обоих шлаков и по вольфраму для шлака МСЗ 3.

Приведенные данные по водным и буферным вытяжкам свидетельствуют, что перехода тяжелых металлов из шлаков практически не происходит, и подтверждают исключение возможности миграции вредных веществ из шлаков или продуктов их переработки в окружающую среду.

Таблица 3.4 – Сравнение содержаний тяжелых металлов и микроэлементов в водных вытяжках с ПДК химических веществ в воде водных объектов

Наименование элемента	ПДК, мг/л	Содержание элемента в вытяжке, мг/л*			
		в водной		в буферной	
		проба 1 (шлак 1)	проба 3 (шлак 2)	проба 2 (шлак 1)	проба 4 (шлак 2)
Литий Li	0,03	0,0669	0,0357	0,0872	0,0445
Бор В	0,5	0,1967	0,1345	0,2438	0,1705
Ванадий V	0,1	0,00231	0,00344	0,00325	0,00467
Хром трехвалентный Cr ⁺³	0,5	0,0355	0,0007	0,047	0,0097
Марганец Mn	0,1	0,0050	0,0238	0,0093	0,0397
Железо Fe	1	0,2786	0,1486	0,4348	0,1947
Кобальт Co	0,1	<п.о	0,00015	<п.о.	0,00042
Никель Ni	0,02	0,00047	0,00626	0,00313	0,00630
Медь Cu	1	0,0082	0,0155	0,0248	0,018
Цинк Zn	1	0,005	0,0398	0,005	0,0611
Мышьяк As	0,01	0,00062	0,00515	0,0011	0,01254
Стронций Sr	7	1,038	0,3728	1,1299	0,5327
Кадмий Cd	0,001	0,00017	0,00015	0,00043	0,00038
Барий Ba	0,7	0,0996	0,0609	0,1025	0,0622
Вольфрам W	0,05	0,9357	0,033	1,0377	0,0887
Свинец Pb	0,01	0,00023	0,00107	0,00049	0,00184
Магний Mg	50	3,6	4,6	3,9	6,2
Натрий Na	200	6,0	0	8,0	0

* элементный состав в ppb был приведен к размерности мг / л; 1 ppb = 0.001 мг / л

Элементный состав вытяжек шлаков, определенный методами количественного анализа, позволяет установить класс опасности отходов расчетным методом по ориентировочному водно-миграционному показателю (ОВМП) в соответствии с СП 2 1.7.1386-03 "Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления". Этот показатель используется для предварительной оценки водно-миграционной опасности отхода и характеризует возможное отрицательное влияние отхода на условия жизни и здоровье человека в результате миграции его компонентов в грунтовые и поверхностные воды. По результатам химического анализа водного экстракта производился расчет ОВМП_в, по результатам анализа буферного экстракта отхода – расчет ОВМП_б по формулам:

$$\text{ОВМП}_в = \sum \frac{C_i^в}{\text{ПДК}_i^в} \quad \text{ОВМП}_б = \sum \frac{C_i^б}{\text{ПДК}_i^б}$$

где $C_i^в, C_i^б$ – фактические концентрации i -того компонента в водном и буферном

экстрактах, соответственно, мг/л; ПДК_i^B - предельно-допустимая концентрация содержания данного компонента в воде водоемов, мг/л.

По полученным значениям можно установить класс опасности отхода в соответствии с таблицей 3.5.

Таблица 3.5 – Классы опасности отходов по величине ОВМП

Показатели опасности	Классы опасности			
	I	II	III	IV
	<i>чрезвычайно опасные</i>	<i>высоко опасные</i>	<i>умеренно опасные</i>	<i>мало опасные</i>
ОВМП _б	> 1000	> 100 - 1000	> 10 - 100	≤ 10
ОВМП _в	> 100	> 50 - 100	> 10 - 50	> 3 - 10

По результатам расчета для пробы 1 ОВМП_в = 22,38, класс опасности III, для пробы 3 ОВМП_в = 6,77, класс опасности IV. Для пробы 2 ОВМП_в = 26, класс опасности III, для пробы 4 ОВМП_в = 6,76, класс опасности IV. Таким образом, шлак московского МСЗ по ориентировочному водно-миграционному показателю является умеренно опасным, а шлак Брестского мусороперерабатывающего завода – мало опасным [144].

При рассмотрении потенциальной возможности секвестрации диоксида углерода, с точки зрения геохимии, важными факторами являются концентрации кальция и магния, которые выступают в качестве катионов, участвующих в карбонизации. Несколько более высокое содержание кальция в вытяжках шлаков БМПЗ – 222,2 и 298,7 ppm, против 144,6 и 183,5 ppm в шлаках МСЗ 3 предполагает потенциально более высокую емкость связывания CO₂. Результаты водных вытяжек согласуются с данными химического, фазового анализов шлаков, приведенных в главе 2.

Присутствие тяжелых металлов в шлаках может оказывать как прямое, так и косвенное влияние на процессы карбонизации. С одной стороны, некоторые металлы могут выступать в качестве катализаторов или ингибиторов химических реакций, а с другой, они могут образовывать труднорастворимые соединения, препятствующие доступу CO₂ к реакционно-активным поверхностям минералов. К примеру, российские шлаки, с несколько более низким содержанием кальция, но и меньшим количеством ингибирующих тяжелых металлов, таких как свинец (0,23 и 0,49 ppb), может иметь сопоставимый или при определенных условиях даже немного больший потенциал для карбонизации CO₂, чем белорусские, где при большем содержании кальция, свинца в несколько раз больше (1,07 и 1,84 ppb). Процессы выщелачивания, окисления-восстановления и вторичного минералообразования значительно изменяют состав шлаков, что влияет на потенциал для

связывания CO₂ и воздействие на окружающую среду [145]. Закономерности данных процессов весьма сложны, требуют специального глубокого изучения, как это следует из обзора, приведенного в п. 3.1, и не являлись предметом детального исследования в данной диссертационной работе.

Выводы по главе 3

1. Проведен сравнительный анализ литературных данных о наличии в шлаках и зольных остатках от сжигания ТКО загрязняющих веществ и их способности мигрировать в соприкасающиеся с отходами среды с позиции эколого-гигиенического аспекта их утилизации или хранения. Сделан однозначный вывод о значительном превышении в летучей золе содержания тяжелых металлов гигиенических нормативов для почв, и о высокой миграционной способности тяжелых металлов из золы в почвы, в воды поверхностных и подземных источников.

2. Зольные остатки классифицируются как опасные отходы, обычное полигонное захоронение которых или вторичное использование чаще всего неприемлемы. В отношении шлаков такого однозначного вывода об их опасности/неопасности не делается, потому что данные, приводимые в разных источниках, существенно разнятся.

3. Для каждого изучаемого отхода, наряду с достоверными данными о его качественно-количественных характеристиках, необходимо проведение тестов по выщелачиванию для оценки потенциального экологического риска, создаваемого экотоксикантами. Наличие ингредиентов, например, тяжелых металлов в водной вытяжке характеризует их максимальную миграционную активность и, следовательно, максимальную возможность неблагоприятного воздействия отходов и продуктов их переработки на окружающую среду.

4. Был произведен пересчет содержания некоторых экоконтролируемых металлов (Mn, Zn, Pb, As) в летучей золе Московского мусоросжигательного завода №3 по данным химического анализа и сравнение с ПДК этих веществ в почвах. Содержания всех элементов в десятки и сотни раз превышают ПДК химических веществ в почвах, поэтому тест на выщелачивание золы не проводился.

5. Были получены экстракты выщелачивания (водные и ацетатно-аммонийные буферные вытяжки) проб шлаков Московского и Брестского мусоросжигательных заводов

и проанализированы на содержание в них макро- и микроэлементов современными аналитическими методами. В буферные вытяжки при $\text{pH} = 4,8$ переходит несколько большее количество элементов по сравнению с водными вытяжками.

6. Для шлаков МСЗ 3 характерны более высокие концентрации Li, B, Cr, Fe, Rb, Sr, Ba, W и Re, что связано с определенными компонентами ТКО, характерными именно для городской среды мегаполиса.

7. Для шлаков Брестского мусороперерабатывающего завода зафиксированы повышенные содержания Mn, Ni, Zn, As, Pb, U по сравнению с московскими шлаками. Это может быть связано не только с особенностями состава отходов и процессами выщелачивания при длительном хранении, но и с влиянием на отходы "Объекта-802" в г. Брест, занимавшегося обработкой радиоактивных материалов и химическим производством.

8. Сравнение содержаний тяжелых металлов и микроэлементов в водных вытяжках шлаков с ПДК химических веществ в воде водных объектов показало, что по всем основным экоконтролируемым элементам концентрации гораздо ниже ПДКв. Некоторое превышение ПДК наблюдается только по литию для обоих шлаков и по вольфраму для шлака МСЗ №3.

9. В водных вытяжках шлаков БМПЗ фиксируется несколько большее содержание кальция по сравнению со шлаками МСЗ 3, что предполагает потенциально более высокую емкость к связыванию CO_2 . Содержание магния сопоставимо в обоих шлаках. В шлаках БМПЗ наблюдается более высокое содержание водорастворимого калия.

10. Из результатов испытаний на выщелачивание изучаемых шлаков следует, что перехода тяжелых металлов из шлаков практически не происходит, значит шлаки стабильны и пригодны для использования в технологии ускоренной карбонизации без каких-либо ограничений.

ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ СЕКВЕСТРАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ШЛАКАМИ ТКО

4.1 Кинетические и термодинамические характеристики процесса минерального связывания диоксида углерода

Результаты анализа литературных источников, приведенные в главе 1, и собственные результаты изучения вещественного состава шлаков и летучей золы от сжигания ТКО на двух мусоросжигательных заводах, приведенные в главе 2, показали, что минеральный состав остатков от сжигания ТКО предопределяет их потенциальную возможность быть сырьем для минеральной карбонизации. Шлак или донная зола (в зарубежной литературе обозначается как MSWI bottom ash или BA), состоящий в основном из силикатов (SiO_2 , $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$), сульфатов (CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \times 26\text{H}_2\text{O}$), карбонатов (CaCO_3), оксидов металлов, гидроксидов ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4) и хлоридов, обычно классифицируется как неопасные отходы [98, 145, 147, 148, 149]. В некоторых исследованиях делается вывод, что поскольку содержание кальций- и магнийсодержащих фаз в них достаточно низкое для значительного связывания CO_2 , то метод карбонизации шлаков в основном применяется для получения химически стабильной структуры с улучшенными характеристиками выщелачивания [98, 145, 147, 148] для различных применений (к примеру, вторичный строительный материал в дорожных основаниях, ветровые и шумовые барьеры и другие гражданские инженерные сооружения), либо перед захоронением зóлового остатка на свалке [81, 147].

Тем не менее, сравнительная оценка жизненного цикла минерализации диоксида углерода с использованием различных промышленных отходов, таких как сталелитейный шлак, отходы бетона, зола от сжигания твёрдых бытовых отходов, показывает, что технология является перспективной для сокращения выбросов углекислого газа [148, 150].

Минеральная карбонизация донной золы (шлака) была изучена в сравнении с естественным атмосферным воздействием для снижения щелочности и остаточной подвижности металлов [98, 148, 149, 151]. Также были исследованы механизмы регулирования скорости и влияние рабочих параметров, таких как температура, парциальное давление CO_2 , соотношение жидкого и твердого вещества, время пребывания в реакторе и размеры частиц, которые в процессах [81, 98]. Донная зола показывала поглощение CO_2 порядка 3,0–6,5 мас. % [81, 98, 145, 153]. В работе [154] тестирование

донной золы, образующейся при сжигании отработанного топлива (RDF), показало поглощение CO_2 в пределах 4-14 % в зависимости от размера частиц.

Механизмы, участвующие в карбонизации этих материалов, сложны. Хотя в большинстве исследований рассматривалась только карбонизация портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [81]. Очевидно, что силикаты Ca и Mg также участвуют в реакциях связывания CO_2 . Сообщалось, что растворение Ca из твердой матрицы в жидкую фазу и диффузия CO_2 в поры являются стадиями, ограничивающими скорость всего процесса [145]. Кинетика поглощения CO_2 включает две следующие стадии реакции: (1) начальное быстрое поглощение CO_2 , в котором участвуют более быстрореагирующие минералы, такие как $\text{Ca}(\text{OH})_2$, за которым следует (2) снижение скорости до тех пор, пока не будет достигнуто приблизительно постоянное значение поглощения CO_2 , которое включает менее реакционноспособные Ca-Mg-силикаты [98, 148, 149].

Остатки, которые образуются в системе очистки дымовых газов при сжигании ТКО, обычно в зарубежной литературе имеют аббревиатуру APC, содержат смесь золы-уноса, несгоревшего углерода и непрореагировавшей извести, участвующей в очистке отходящих газов. Из-за повышенного содержания извести (обычно $\text{pH} > 12$) и высокой концентрации тяжелых металлов, растворимых солей и хлорированных соединений остатки APC классифицируются как опасные отходы [98, 147, 155]. Безопасная переработка золы-уноса APC требует надлежащей утилизации тяжелых металлов и диоксинов [152]. Но они содержат большее количество легкоактивных гидроксидов кальция, что делает карбонизацию остатков APC потенциально пригодной для улавливания CO_2 [98, 152, 156]. Кроме того, продукты карбонизации APC будут иметь значение pH , которое соответствует нормативным ограничениям ($\text{pH} < 9,5$).

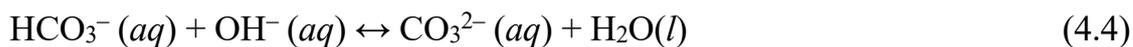
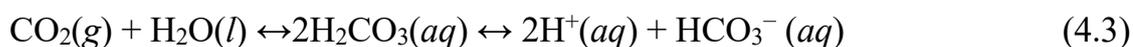
Основные реакционноспособные соединения остатков APC включают $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaClOH , поэтому способ карбонизации считается более простым по сравнению с донной золой (шлаком). Кинетика поглощения CO_2 показала аналогичную тенденцию, только с более высоким приростом массы, обусловленным более высоким содержанием извести и большей удельной поверхностью частиц [98]. Поглощение E_{CO_2} остатками APC составляет от 7 до 25 мас. % (0,07-0,25 т CO_2 на т APC) [98, 156, 157].

В работах Р. Бачокки [154, 156, 157] сравниваются сухой (1 бар, 10-50 % CO_2 , 350-500°C) и мокрый (1-10 бар, 100 % CO_2 , 30-50°C, Ж : Т = 0-0,6) способы карбонизации. Оба способа достигали одинаковой максимальной конверсии углекислого газа в карбонаты

(65 %), что соответствует потенциальной емкости 0,25 т CO₂ на 1 т APC, но сухой способ обеспечивал более быструю кинетику реакции [157].

Несмотря на то, что только несколько проектов поглощения CO₂, неорганическими отходами на сегодняшний день перешли в коммерческую или мелкомасштабную демонстрационную фазу, считаем необходимым продолжение исследований в данной постановке проблемы – совместной экологически обоснованной утилизации и одновременно обезвреживания отходов от сжигания ТКО и секвестрации углекислого газа методом ускоренной минеральной карбонизации, то есть их соутилизации. Это актуально как с позиций необходимости развития технологий обращения с отходами, так и технологий улавливания, использования и хранения диоксида углерода, поскольку в ближайшие десятилетия технологии ускоренной карбонизации могут сыграть важную роль в обезуглероживании энергетического и промышленного секторов. Реализация процессов минерализации выбросов CO₂ путем карбонизации техногенных отходов с переводом их из химически активной в термодинамически стабильную форму будет способствовать сокращению выбросов CO₂ и комплексной и безопасной утилизации промышленных отходов.

Остановимся на химизме процесса и кинетике реакций карбонизации отходов. Промышленные отходы могут содержать определенное количество свободной извести. В процессах водной карбонизации необратимая гидратация оксида кальция (уравнение 4.1) сопровождается одновременным растворением Ca(OH)₂ (уравнение 4.2) и диссоциацией водного CO₂ (уравнения 4.3 и 4.4), предшествующей реакции карбонизации (уравнение 4.5) [64, 80, 81, 158]:

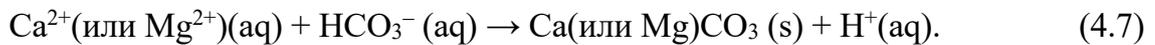
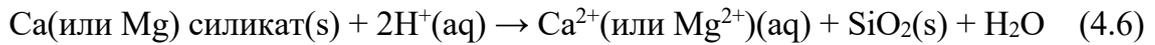
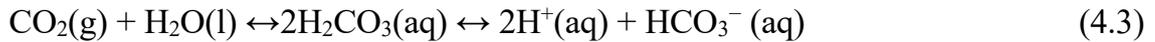


s – твердая фаза, *l* – жидкая фаза, *g* – газообразная фаза, *aq* – водный раствор

По мере того как ионы Ca²⁺ превращаются в CaCO₃ и осаждаются, больше Ca(OH)₂ растворяется, выравнивая концентрацию Ca²⁺.

Водная карбонизация отходов, в которых CaO находится преимущественно в виде

силикатов, таких как сталеплавильные шлаки, шлаки от сжигания ТКО, в общем случае может быть выражена с помощью уравнений 4.3, 4.6, 4.7 [64, 158, 159]:



Сначала CO_2 растворяется в водной фазе (в поровой воде), образуя гидроксид-ионы H^+ (уравнение 4.3). Далее Ca (Mg) выщелачивается из минеральной матрицы силиката в слабокислой среде, создаваемой гидроксид-ионами H^+ (уравнение 4.6). Катионы Ca^{2+} и/или Mg^{2+} вступают в реакцию с гидрокарбонат-ионом и образующиеся карбонаты CaCO_3 и/или MgCO_3 выпадают в осадок (уравнение 4.7).

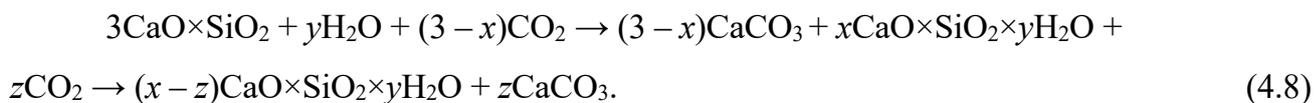
Было обнаружено, что скорость и степень выщелачивания ионов кальция обратно пропорциональны размеру частиц и pH и увеличиваются с повышением температуры, давления и площади поверхности [83, 145, 149].

Карбонизация рассматривается чаще как метод стабилизации /отверждения отходов, то есть процесс, при котором токсичные отходы превращаются (капсулируются) в твердую массу. Сжигание ТКО происходит при высоких температурах, затем зóловый остаток быстро охлаждается, то есть он является термодинамически нестабильным в атмосферных условиях. Следовательно, атмосферные воздействия – выветривание, взаимодействие с CO_2 воздуха стабилизируют материал, изменяя его минералогические характеристики. Это будет иметь некоторый положительный эффект и с точки зрения уменьшения выщелачивания тяжелых металлов (Cd, Cr, Pb, Zn), поскольку они капсулируются в составе вновь образовавшихся более стабильных карбонатов [81].

По данным работ [160, 161] во время карбонизации силикатных материалов происходит последовательность отдельных стадий:

- 1) диффузия CO_2 в воздухе и проникновение через твердое вещество;
- 2) растворение газообразного $\text{CO}_2(\text{g})$ до водного $\text{CO}_2(\text{aq})$,
- 3) гидратация $\text{CO}_2(\text{aq})$ до H_2CO_3 ,
- 4) ионизация H_2CO_3 до H^+ , HCO_3^- и CO_3^{2-} ,
- 5) растворение силикатных "цементирующих" фаз (Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4) с высвобождением ионов Ca^{2+} и SiO_4^{2-} ,
- 6) образование зародышей CaCO_3 и силикатно-гидратного геля кальция,
- 7) осаждение твердых фаз,

8) вторичная карбонизация путем превращения силикатно–гидратного геля кальция в конечном итоге в силикатно–гидратный гель и карбонат кальция (уравнение 4.8).



Степень и скорость карбонизации зависят главным образом от коэффициента диффузии и реакционной способности CO_2 , которые, в свою очередь, зависят от типа связующего и степени гидратации, а также от типа пор и условий процесса (парциальное давление CO_2 , относительная влажность, температура и давление) [161].

Согласно работам [96, 99, 158], основными механизмами, влияющими на скорость и степень карбонизации, являются механизмы, контролируемые транспортировкой, такие как диффузия CO_2 и ионов Ca^{2+} в места реакции и из них, эффекты пограничного слоя (диффузия через осадок на поверхности частиц, растворение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на поверхности частиц), а также закупорка пор/ покрытие осадками. Обычно для описания гетерогенных реакций на межфазной границе "твердое тело – жидкость" используется классическая модель типа сжимающегося ядра для определения механизма, ограничивающего скорость реакции.

Процесс растворения твердых частиц обычно контролируется: (1) диффузией через пленку жидкости, окружающую частицу, (2) диффузией через слой твердого продукта на поверхности частицы или (3) химической реакцией на поверхности частицы [64]. Скорость всего процесса контролируется самой медленной из этих последовательных стадий.

В реакционной системе "вода – твердое вещество" ограничивающим скорость этапом является растворение минерала с последующим контролем диффузии в слое продукта, то есть слой кремнезема или карбонатного осадка будет уменьшать диффузию CO_2 . В системах " CO_2 –вода–твердое вещество" скорость реакции растворения CO_2 , то есть контроль диффузии газа через пленку жидкости, является ограничивающей стадией [64]. Считается, что скорости растворения минералов пропорциональны поверхности их кристаллов. При этом осаждение вторичных фаз снижает скорость растворения тех поверхностей, на которых они осаждаются. Но недавние испытания диопсида на растворение в воде (25-70°C, в присутствии NaHCO_3) не показали никакой разницы между скоростью растворения в экспериментах с карбонатным осаждением и без него [64]. На основании чего было высказано предположение, что осажденный карбонат образует пористое покрытие на минерале, которое позволяет ионам из растворяющегося минерала

легко переноситься в объемную фазу.

Размер частиц является ключевым параметром, влияющим на карбонизацию, поскольку с уменьшением размера увеличивается площадь поверхности и, следовательно, доступность химически активных ионов Ca и Mg [162]. Перемешивание или обработка ультразвуком во время карбонизации ограничивает образование карбонатных оболочек, обеспечивая дальнейшее растворение Mg и Ca и диффузию CO₂ [162]. Температура влияет как на растворение CO₂ в воде (растворение углекислого газа уменьшается с повышением температуры), так и на растворение кальция и магния из минералов (растворение увеличивается с повышением температуры). Низкие температуры усиливают диффузию CO₂ в карбонизированной оболочке, в то время как высокие температуры увеличивают количество доступных ионов магния и кальция [162].

Высокое давление (40-150 бар) может использоваться как для ускорения растворения CO₂ в водной среде, так и для диффузии газа в твердую матрицу. Давление CO₂ и скорость перемешивания (1500 об/мин) могут существенно влиять на скорость реакции при прямой водной карбонизации в оптимальном диапазоне температур (150-200° C). При превышении этих значений карбонизация считалась независимой от скорости перемешивания и давления CO₂ [64].

Соотношение жидкого и твердого вещества (Ж : Т) является одним из наиболее важных параметров, поскольку для эффективной карбонизации требуются определенные соотношения [162]. При соотношении Ж : Т ниже 2 не может быть достигнуто достаточно тщательное перемешивание в автоклавном реакторе, что может привести к снижению скорости массообмена CO₂ в системах "газ – жидкость" и "твердое тело – жидкость". Ожидается, что механизмы контроля карбонизации чистого CO₂ и карбонизации дымовыми газами будут аналогичными, но скорость реакции "разбавленного" CO₂ будет медленнее, поскольку скорость его растворения ниже, чем у чистого CO₂.

Таким образом, для достижения максимальной эффективности карбонизации минералов, в том числе входящих в состав шлаков и золы от сжигания мусора, необходимо знать механизмы управления процессом и определять его оптимальные параметры, включая давление, температуру, соотношение жидкого и твердого, расход газа, размер частиц.

Для разработки технологии депонирования углеродсодержащих выбросов остатками от сжигания ТКО, решения прогнозных задач по определению оптимальных

условий карбонизации необходимо проведение теоретического обоснования минерального связывания диоксида углерода конкретными образцами шлаков и золы-уноса, принятыми в качестве объектов исследования. В данной работе основным критерием теоретического обоснования являлось термодинамическое обоснование возможных реакций принудительной карбонизации минералов, составляющих основу большинства шлаков и золы уноса МСЗ, шлаков черной и цветной металлургии, зол ТЭЦ.

Химическая термодинамика использует законы таких превращений, чтобы выявить направленность и уровень протекания исследуемых химических реакций. В термодинамических исследованиях объектом выступает "термодинамическая система". Для ее характеристики используют набор определенных свойств, таких, как параметры состояния. К ним относят химический состав, избыточное давление, температуру и прочее.

Анализ работ авторов [10, 22, 24, 80, 81, 84, 98, 145, 152] и результаты минералогического анализа объектов исследования (глава 2) позволили установить перечень основных минералов, характеризующих фазовый состав шлаков и летучей золы от сжигания ТКО. Для проведения термодинамических расчётов принудительной карбонизации выбранных минералов исследуемых шлаков МСЗ, были составлены возможные общие уравнения химических реакций карбонизации с учетом гидратации.

Для изучения термодинамики процессов принудительной карбонизации исследуемых систем производится расчет энергии Гиббса реакций гидратации и карбонизации. Вероятность протекания реакций карбонизации определяется знаком и величиной изобарно-изотермического потенциала ΔG , кДж/моль. Результаты расчета величины свободной энергии Гиббса реакций карбонизации активных фаз шлаков с учетом данных, приводимых в [59, 163, 164], и на основании справочных данных [165] представлены в таблице 4.1.

Из таблицы следует, что все исследуемые минералы потенциально способны к реакции карбонизации при нормальных условиях, то есть при 25°C и атмосферном давлении. С повышением температуры величина ΔG напротив растёт, то есть вероятность протекания и скорость реакции карбонизации снижается, что, вероятно, связано с уменьшением растворимости углекислого газа в поровой воде с повышением температуры [64, 145, 163]. Также из полученных данных следует, что теоретически реакция карбонизации может протекать и при нормальном атмосферном давлении, что значительно упростит и снизит расходы на практическую реализацию процесса. Таким образом, можно

констатировать, что системы на основе техногенных отходов мусоросжигания способны вступать в реакцию карбонизации в условиях повышенных концентраций углекислого газа при нормальных температуре и давлении CO_2 .

Таблица 4.1 – Результаты расчета энергии Гиббса химических реакций карбонизации минералов отходов мусоросжигания*

№ п/п	Название минерала	Уравнение химической реакции карбонизации	ΔG (кДж)	
			298 К	400 К
1	Акерманит	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	-146,10	-80,70
2	Белит (ларнит)	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-158,77	-130,5
3	Белит (шеннонит)	$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-133,27	-100,8
4	Геленит	$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7] + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-122,18	-80,10
5	Портландит	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-74,92	-60,65
6	Форстерит	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{MgCO}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-69,27	-24,68
7	Фаялит	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{FeCO}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-62,97	-21,86
8	Псевдоволластонит	$\text{CaSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-43,09	-18,79

Примечание: *Используемые в расчетах значения ΔH_{298f}^0 , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, S_{298f}^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$, ΔG_{298f}^0 , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ приняты по справочным данным [165]

Основываясь на результатах термодинамических расчетов, можно предположить, что анализируемые шлаки и зола-унос обладают существенным потенциалом в части разработки на их основе технологии минерального связывания углекислого газа.

Важной количественной характеристикой секвестрации углекислого газа различными природными и техногенными материалами является потенциал карбонизации – это необходимое количество вещества для связывания одной тонны углекислого газа. Например, потенциал карбонизации природных минералов оливина составляет 1,8 т, а серпентина – 2,1÷2,5 т на 1 т CO_2 [64]. Следовательно, рассчитав потенциал карбонизации активных фаз, входящих в состав шлаков и золы от сжигания ТКО, и, зная содержание этих фаз в шлаке, можно дать оценку потенциалу использования данного сырья для связывания и хранения углерода [166, 167]. Для предварительной количественной оценки поглощения CO_2 остатками от сжигания ТКО, соответствующий максимально возможной улавливающей способности в %, был выполнен расчет по формуле Стенуара, приводимой во многих источниках [64, 98, 168].

Теоретический потенциал карбонизации определяется как:

$$E_{CO_2} (\%) = 0,785(CaO \% - 0,7SO_3 \%) + 1,09MgO \% + 0,71Na_2O \% + 0,468K_2O \%,$$

где CaO, SO₃, MgO, Na₂O, K₂O – массовые доли соответствующих оксидов, %.

Полагаем, что теоретически весь CaO (кроме связанного в CaSO₄) и прочие оксиды будут реагировать с CO₂ с образованием соответствующих карбонатов. Результаты расчета приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Теоретический потенциал карбонизации остатков от сжигания ТКО

Потенциал карбонизации CO ₂ , %		
<i>шлак 1</i>	<i>шлак 2</i>	<i>зола</i>
17,84	17,19	33,95

Как и следовало ожидать, потенциал карбонизации золы практически в два раза выше, чем шлака. Это объясняется присутствием в ее составе большего количества минералов, способных реагировать с CO₂. Потенциал карбонизации проб шлаков практически одинаков, несколько меньше у шлака 2 за счет бóльшего содержания в его составе кальцита.

Таким образом, теоретически 1 т шлака от сжигания мусора может связывать 0,17–0,18 т CO₂, а 1 т золы – 0,34 т CO₂. Это является вполне закономерным ввиду установленных особенностей вещественного состава шлаков и золы (глава 2). Теоретически изученные шлаки и зола способны к связыванию газообразного диоксида углерода.

Для определения фактической эффективности карбонизации необходимо проведение соответствующих экспериментов или расчетов [78, 81].

По данным [24, 26] с учетом кинетических ограничений SE ~10–50 % или 0,1–0,5 т CO₂/т CaO для летучей золы российских углей. Для APC поглощение CO₂ составляет от 7 до 25 мас. % (0,07–0,25 т CO₂ на т 1 т) [22].

Согласно данным [81, 98, 145], значения степени карбонизации E_{CO_2} металлургических шлаков представлены в очень широком диапазоне – от 1,7 до 28,9 % – в зависимости от типа, состава шлака и условий процесса.

Полученные нами данные вполне согласуются с приводимыми в литературе, что свидетельствует о приемлемости состава изучаемых объектов исследования для минеральной карбонизации.

4.2 Разработка методики исследования улавливания диоксида углерода шлаками ТКО в газовых средах на специально изготовленной модельной установке

Для изучения кинетики и установления закономерностей принудительной карбонизации шлаков МСЗ в газовых средах автором была предложена, изготовлена и запатентована лабораторная установка по изучению сорбции газов шлаками мусоросжигательных заводов при различных переменных параметрах.

Принципиальная схема лабораторной установки изображена на рисунке 4.1 [103].

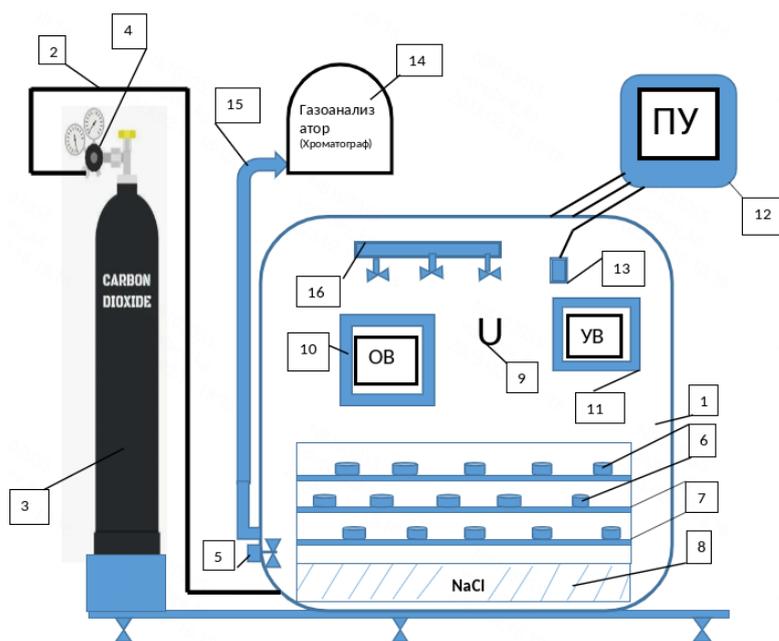


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема лабораторной установки для исследования скорости улавливания диоксида углерода шлаками в газовых средах:

1 – герметичная камера; 2 – трубопровод; 3 – баллон с диоксидом углерода (CO_2); 4 – редуктор; 5 – вентилятор; 6 – образцы; 7 – стеллаж, оснащенный решеткой; 8 – чаша с насыщенным раствором поваренной соли; 9 – U образная трубка для сбора конденсата полученного в ходе эксперимента; 10 – осушитель воздуха; 11 –увлажнитель воздуха; 12 – пульт управления автоматическим газоанализатором ОКА-Т- CO_2 ; 13 – датчик автоматического газоанализатора, установленного внутри камеры; 14 – химический газоанализатор (или хроматограф); 15 – система тихоходных вентиляторов; 16 – гибкий рукав, соединяющий камеру 1 с газоанализатором (хроматографом)

Установка работает следующим образом. Перед началом реакции камера подвергается трехкратной продувке диоксидом углерода с целью создания контролируемой атмосферы и исключения влияния посторонних газов, содержащихся в воздухе. После отладки всех узлов установки и загрузки испытуемых образцов, в камеру (1) подается из баллона (3) газ CO_2 и с помощью вентилятора (5) газ прогоняется через слой образцов (6).

Повышенное давление создается путем регулирования редуктора 4 на баллоне с CO_2 . Газоанализатором ОКА-Т- CO_2 фиксируется изменение концентрации CO_2 во время

проведения эксперимента, используя данные, полученные от датчика (13) внутри камеры.

Хроматографом (14), подключенным к камере гибким рукавом (16) изучается состав газовой смеси, выходящей из герметичной камеры. Чаша (8) с насыщенным раствором поваренной соли обеспечивает необходимую влажность в камере и имитацию атмосферы, а U-образная трубка (10) собирает конденсат, образующийся в процессе эксперимента.

Методика исследования состояла из 3 основных этапов [103, 104]:

1. Подготовка лабораторной установки. Необходима для обеспечения правильного функционирования и безопасной работы всех компонентов, а также для создания оптимальных условий для проведения экспериментальных исследований: включает монтаж, проверку и настройку приборов и обеспечение безопасности в лабораторной области): установка герметичной камеры на стеллаже; подключение редуктора к баллону с диоксидом углерода; подключение гибкого рукава от редуктора к камере для подачи газа; установка химического газоанализатора и датчика автоматического газоанализатора внутри камеры; расстановка образцов шлаков на решетке внутри камеры.

2. Проведение эксперимента. Необходимо для получения конкретных данных и информации, которые позволят проверить гипотезу, подтвердить или опровергнуть предположения, а также для получения объективных результатов и выводов на основе наблюдений и измерений, позволяет проверять и уточнять научные теории, разрабатывать новые методы и технологии, а также обогащать исследовательскую базу для дальнейших исследований и развития научных областей. Эксперимент включает работы: заполнение чаши с насыщенным раствором поваренной соли; включение пульта управления автоматическим газоанализатором ОКА-Т-СО₂; включение системы тихоходных вентиляторов для обеспечения перемешивания газов в камере; прогон газа через гибкий рукав в камеру на протяжении определенного времени для удаления воздуха, первоначально присутствовавшего в камере; запуск химического газоанализатора для контроля концентрации СО₂ в камере в процессе эксперимента; регистрация данных скорости улавливания диоксида углерода шлаками в газовых средах в течение определенного времени; прекращение подачи диоксида углерода в камеру; запись окончательных данных на химическом газоанализаторе для определения конечной концентрации диоксида углерода в камере.

3. Анализ и обработка результатов. Необходимы для выявления закономерностей, связей и выводов на основе полученных данных из эксперимента или исследования,

процесс включает в себя статистический анализ данных, визуализацию результатов, интерпретацию их значимости и объяснение обнаруженных явлений, что позволяет сформулировать выводы и сделать научные заключения, являются неотъемлемой частью научных исследований и помогают расширить наше понимание изучаемого явления или проблемы. Включает работы: обработка и анализ данных, полученных от химического газоанализатора; определение скорости улавливания диоксида углерода шлаками в газовых средах; сравнение результатов для различных образцов шлаков и различных условий эксперимента; вычисление эффективности улавливания CO_2 шлаками на основе полученных данных; статистический анализ и интерпретация результатов.

Таким образом, с помощью разработанной лабораторной установки возможно проведение эксперимента, в ходе которого можно изучить кинетику и установить закономерности улавливания диоксида углерода различными образцами шлаков при различных переменных параметрах.

Экспериментальное исследование по данной тематике имеет несколько целей: исследование позволяет изучить, насколько эффективно шлаки мусоросжигательных заводов могут улавливать и удерживать диоксид углерода [169, 170]. Это важно для оценки потенциала использования таких шлаков в качестве материала для снижения выбросов в атмосферу, а также, позволит оценить влияние различных факторов (например, состав шлаков, условия экспозиции и температуры) на эффективность улавливания диоксида углерода, это позволит оптимизировать процесс и определить рациональные условия использования шлаков для снижения углеродсодержащих выбросов.

Образование карбоната кальция приводит к увеличению массы образца, что может быть напрямую связано с количеством связанного диоксида углерода [105]. Поэтому определение степени карбонизации образцов было основано на регистрации изменения их массы при взаимодействии с углекислым газом при заданных давлении, концентрации CO_2 и температуре.

Определение приращения массы образца Δm проводилась после взвешивания карбонизированного и высушенного в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы опытного образца. По истечении определенного времени реакции образец удаляли из камеры, взвешивали и повторно вводили в камеру. Каждый эксперимент прекращали, когда вес образца оставался постоянным, то есть когда реакция карбонизации заканчивалась.

Для установления массы образцов, воды для создания определенной влажности (или Ж : Т), при которых можно свести к минимуму погрешности проведения испытаний от данных факторов, были проведены предварительные опыты.

Наибольшая схожесть протекания процесса карбонизации наблюдается при использовании образцов массой 20 г, которая и была принята в качестве исходной массы.

Степень карбонизации в % на единицу массы сухого образца определяли по приращению массы образцов после карбонизации по формуле [62, 76]:

$$C_{CO_2} = \left(\frac{m_{\text{карб.}} - m_{H_2O}^{\text{связ.}}}{m_{\text{исх.}}^{\text{сух.}}} - 1 \right) \cdot 100 \%, \quad (4.9)$$

где $m_{\text{карб.}}$ – масса сухого карбонизированного образца, г; $m_{\text{исх.}}^{\text{сух.}}$ – масса сухого отхода (шлака или золы) в исходном образце, г; $m_{H_2O}^{\text{связ.}}$ – масса образца с учетом химически связанной воды в результате гидратации материала образца, г.

Масса образца с учетом химически связанной воды в результате гидратации материала определяется по формуле:

$$m_{H_2O}^{\text{связ.}} = m_{\text{исх.}}^{\text{сух.}} \cdot \frac{w_{H_2O}^{\text{хим.связ.}}}{100}, \quad (4.10)$$

где $w_{H_2O}^{\text{хим.связ.}}$ – количество химически связанной в результате гидратации воды в образце определяется по формуле:

$$w_{H_2O}^{\text{хим.связ.}} = \frac{m_{\text{норм.тв.}}^{\text{сух.}} - m_{\text{исх.}}^{\text{сух.}}}{m_{\text{исх.}}^{\text{сух.}}}, \quad (4.11)$$

где $m_{\text{норм.тв.}}^{\text{сух.}}$ – масса образца нормального твердения после сушки, г.

Опытные образцы, подвергнутые карбонизации, и после хранения в нормальных температурно-влажностных условиях под крышкой в эксикаторе взвешивали и высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105°C.

Экспериментальную разницу между начальной и конечной массой образцов (Δm) можно перевести в объем поглощенного CO_2 на кг сухого вещества, используя уравнение идеального газа, по приведенному выражению [81]:

$$V_{CO_2} = \left(\frac{RT}{P} \right) \cdot \frac{\Delta m / M_{CO_2}}{(100 - h) \cdot m_i} = \left(\frac{RT}{P} \right) \cdot \frac{\Delta m / M_{CO_2}}{m_{\text{исх.}i}^{\text{сух.}}}, \quad (4.12)$$

где V_{CO_2} – объем поглощенного CO_2 (m^3/kg сухого вещества) при комнатной температуре и давлении CO_2 1×10^5 Па; $R = 8,3145$ Дж/ К моль; P – давление CO_2 (1×10^5 Па); T – температура окружающей среды (293 К); M_{CO_2} – молярный вес CO_2 (кг /моль); m_i

– начальная масса образца (кг); h – содержание влаги в образце (%).

Рассчитанный объем углекислого газа можно перевести в его массу при нормальных условиях $\rho_{CO_2} = 1,84 \text{ кг/м}^3$ при температуре 20°C и давлении 100 кПа) и тем самым получить фактический потенциал связывания CO_2

Фактический потенциал связывания P_{CO_2} в кг CO_2 на 1 т шлака/золы рассчитывался по формуле:

$$P_{CO_2} = V_{CO_2} \cdot \rho_{CO_2} \cdot 10^3. \quad (4.13)$$

По фактическому потенциалу связывания CO_2 можно сравнивать "углеродную емкость" разных отходов.

4.3 Экспериментальное изучение закономерностей улавливания диоксида углерода шлаками и золой и определение оптимальных параметров ускоренной карбонизации

Для максимально полного использования ресурсного потенциала шлаков и золы от сжигания ТКО и разработки технологии депонирования ими углеродсодержащих выбросов необходимо было изучение параметров, влияющих на процесс карбонизации опытных образцов в газовой среде. Изменяли продолжительность карбонизации, давление и концентрацию газа, температуру в камере и соотношение жидкого и твердого по массе. Варьируемые параметры были выбраны с учетом проведенных теоретических исследований процесса карбонизации кальцийсодержащих материалов и преследовали целью установление оптимальных условий осуществления принудительной карбонизации исследуемых образцов шлаков и золы в условиях повышенных концентраций и давления углекислого газа.

Кинетику карбонизации образцов шлаков и золы изучали в среде углекислого газа при концентрации 10, 20 и 100 % при температуре $293 - 333 \text{ К}$ ($20 - 60^\circ\text{C}$) в условиях нормального и избыточных давлений в интервале давлений CO_2 от 100 до 200 кПа и различном начальном водосодержании, изменяемым в пределах от 5 до 25% масс. ($J : T = 0,05 \div 0,33$).

Согласно классическим представлениям протекания гетерогенных реакций, – при реакции карбонизации минеральных техногенных отходов в любой момент времени происходит процесс взаимодействия в трех фазах [62]:

- в жидкой фазе – диссоциация гидратных соединений, образующихся в системе при взаимодействии минералов с водой; угольной кислоты; абсорбция углекислого газа;
- в газообразной фазе – переход углекислого газа из газовой среды в капиллярную жидкость, испарение паров воды в процессе экзотермического нагрева;
- в твердой фазе – образование коллоидных частиц, кластеров до критического размера, посткритических ядер, кристаллов и их полиморфные переходы.

Процесс карбонизации представляется как сложное структурно-химическое преобразование, проходящее в полиагрегатной и многокомпонентной системе. Следуя ионной природе процессов [171], главная реакция образования твердых осадков CaCO_3 будет происходить в жидкой составляющей системы. Поэтому, прежде чем произойдет ионная реакция, газ CO_2 одновременно с твердыми фазами техногенных отходов должен пройти через предварительный процесс растворения.

Провели исследование по гидратации шлаков и золы. Образцы предварительно высушивались при температуре 105°C до постоянной массы.

Образцы массой $20 \pm 0,1$ г смешивали с водой при соотношении Ж : Т = 1 : 4 и выдерживали в течение 1, 2, 3, 6, 12, 24 ч в закрытых емкостях – бюксах. По истечении определенного времени выдерживания образцы помещали на 2 ч в муфельную печь, нагретую до температуры $(520 \pm 10)^\circ\text{C}$, охлаждали в герметически закрытом эксикаторе в присутствии влагопоглощающего вещества, а затем взвешивали. По разнице масс образцов определяли количество химически связанной воды в составе гидратных новообразований ($w_{\text{связ.}}$, %) по ГОСТ 22688–2018 [172].

Графики на рисунке 4.2 свидетельствуют, что активное связывание воды происходит в первые три часа, после чего количество связанной воды остается практически постоянным. Таким образом, активной фазой гидратации примем 3 часа.

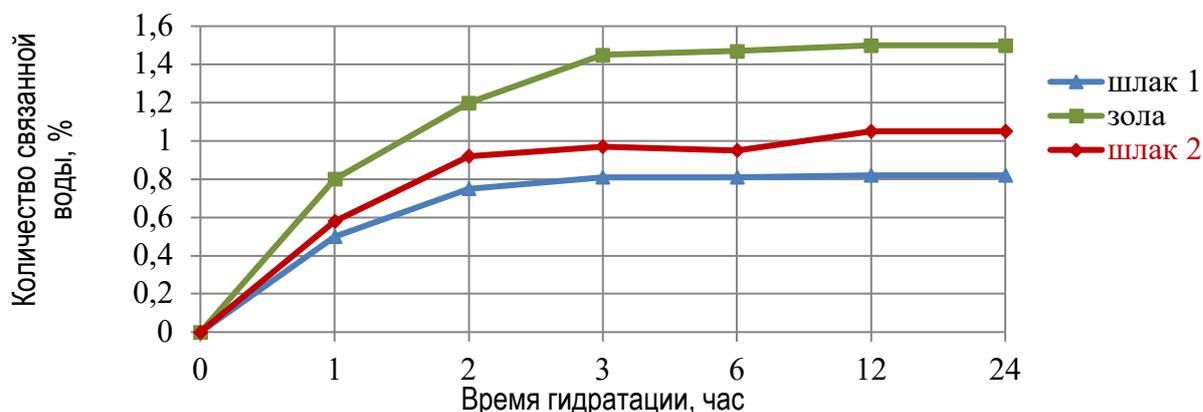


Рисунок 4.2 – Результаты гидратации образцов шлака и золы

Зола обладает бóльшей гидратационной активностью по сравнению со шлаками, что объясняется присутствием в ней фаз, склонных к гидратации – портландита, гидроксихлорида кальция извести. Гидратационная активность шлаков двух мусороперерабатывающих заводов сопоставимая.

Карбонизацию опытных образцов проводили в автоматической карбонизационной камере в газовой среде с концентрацией $\text{CO}_2 \sim 100\%$ об. при нормальном давлении и температуре 20°C . Содержание влаги в образцах составляло 20% (по массе). Образцы в чашках Петри переносились в камеру, куда подавался CO_2 , чтобы имитировать движение дымового газа над тонким слоем золошлакового остатка. Во всех опытах предварительно проводилась гидратация образцов в закрытых чашках в течение 3 часов.

Первоначально образцы выдерживали в камере в течение 7 суток и фиксировали изменение массы через каждые сутки. Существенной разницы в массах образцов не наблюдалось (рисунок 4.3). Поэтому сузили интервал карбонизации до 12 часов и проводили измерение массы образцов через каждый час (рисунок 4.4).

Из представленных данных следует, что основной прирост массы образцов наблюдается в первые 6 часов карбонизации. После этого процесс стабилизируется, и масса образцов изменяется незначительно.

Степень карбонизации летучей золы значительно выше, чем шлаков. Это в основном связано с высоким содержанием в ней портландита, псевдоволластонита, то есть минералов, способных к карбонизации. Хотя некоторые физические характеристики также играют важную роль – частицы золы имеют гораздо меньший размер и поэтому площадь поверхности и микропористость золы гораздо выше, чем у шлака.

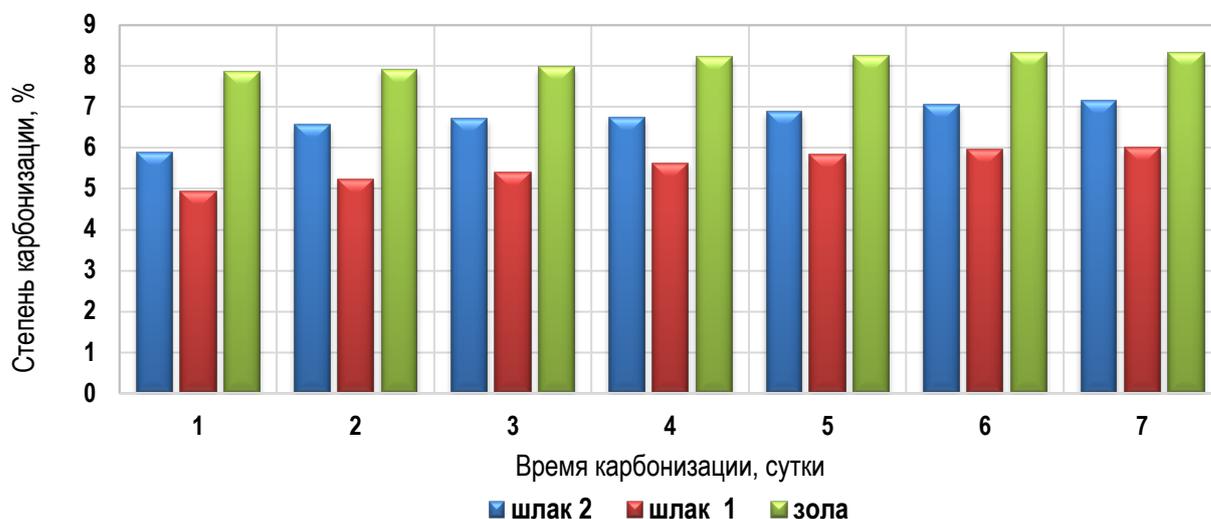


Рисунок 4.3 – Изменение степени карбонизации образцов в течение 7 суток карбонизации

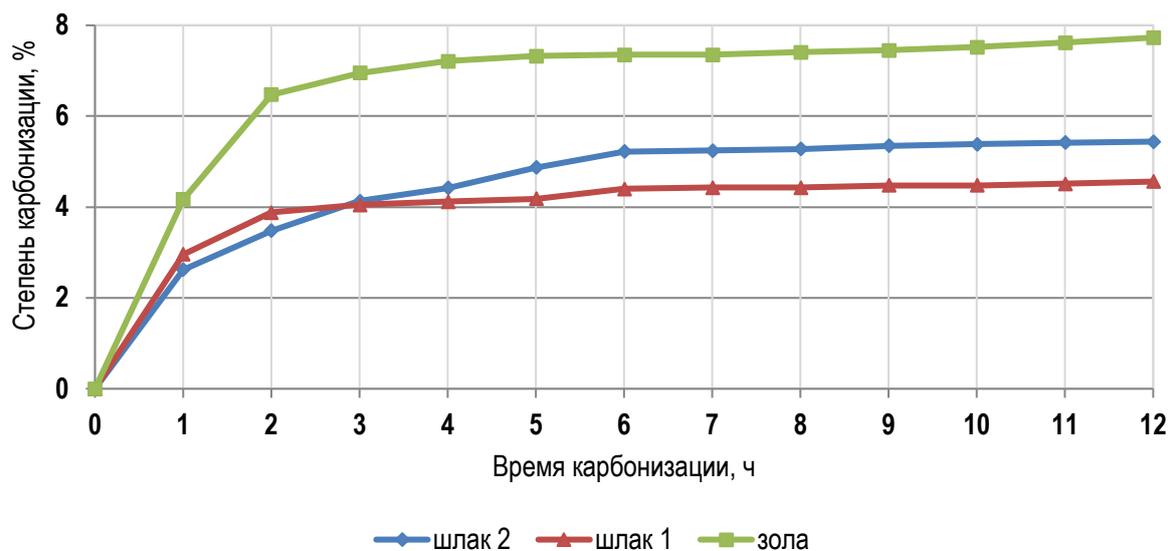


Рисунок 4.4 – Влияние времени на степень карбонизации образцов

Степень карбонизации шлака МСЗ 3 (шлак 1) несколько ниже, чем шлака БМПЗ (шлак 2), что можно объяснить меньшим содержанием в его составе фаз, способных к карбонизации, о чем говорится в п. 2.3.

Изучили влияние температуры в камере на процесс карбонизации. Концентрация CO_2 ~100 % об., нормальное давление 100 кПа (1 атм.), время карбонизации 6 часов, температура в камере изменялась от 20 до 60°C. Содержание влаги в образцах составляло 20 % (по массе). Результаты карбонизации шлака и золы МСЗ 3 при различной температуре в камере приведены на рисунке 4.5. Со шлаком БМПЗ (шлак 2) получены схожие зависимости с несколько большим значением степени карбонизации.

Температура не оказывает существенного влияния на степень карбонизации исследуемых материалов, что согласуется с данными термодинамических расчетов. При повышенной температуре 50–60°C, напротив, степень карбонизации образцов даже снижалась, что может быть объяснено уменьшением растворимости CO_2 в поровой воде. Таким образом, специальное повышение температуры при карбонизации не требуется, если это только технологически неизбежно, например, при поступлении горячих шлаков.

Важнейшее влияние на процессы карбонизации оказывает начальная влажность образцов w , % или соотношение жидкого и твердого, которые связаны между собой соотношением $Ж : Т = w / 100 - w$. Образцы с содержанием влаги от 5 % до 35 % были получены путем смешивания предварительно рассчитанных масс сухого твердого материала и воды. Сначала увлажненные образцы выдерживали 3 часа в закрытых чашках, чтобы прошла гидратация, после чего помещали их в камеру карбонизации.

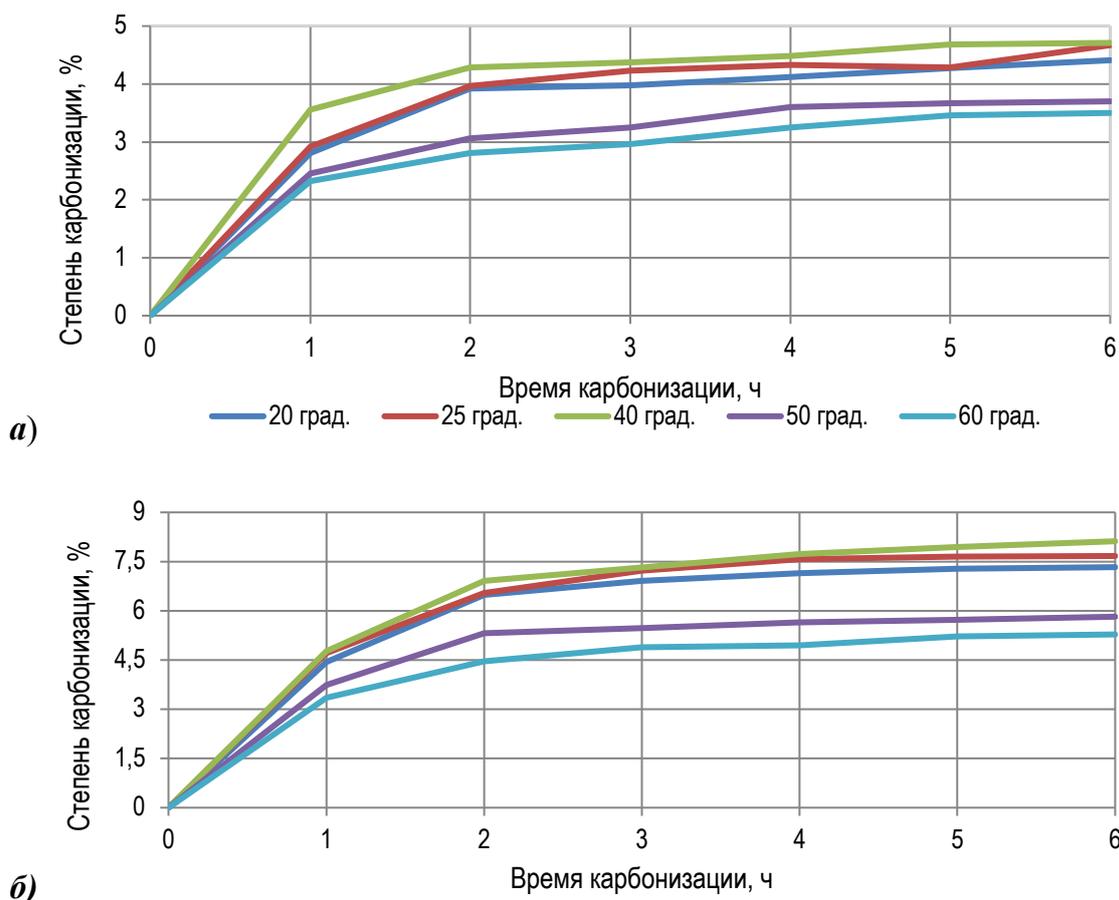


Рисунок 4.5 – Влияние температуры на карбонизацию шлака (а) и золы (б) МСЗ 3

Также в камеру помещали высушенные до постоянной массы в сушильном шкафу при 105°C образцы, влажность которых принималась 0 %. Концентрация $\text{CO}_2 \sim 100\%$ об., нормальное давление 100 кПа (1 атм.), время карбонизации 6 часов, температура в камере 20°C . Результаты испытаний представлены на рисунке 4.6.

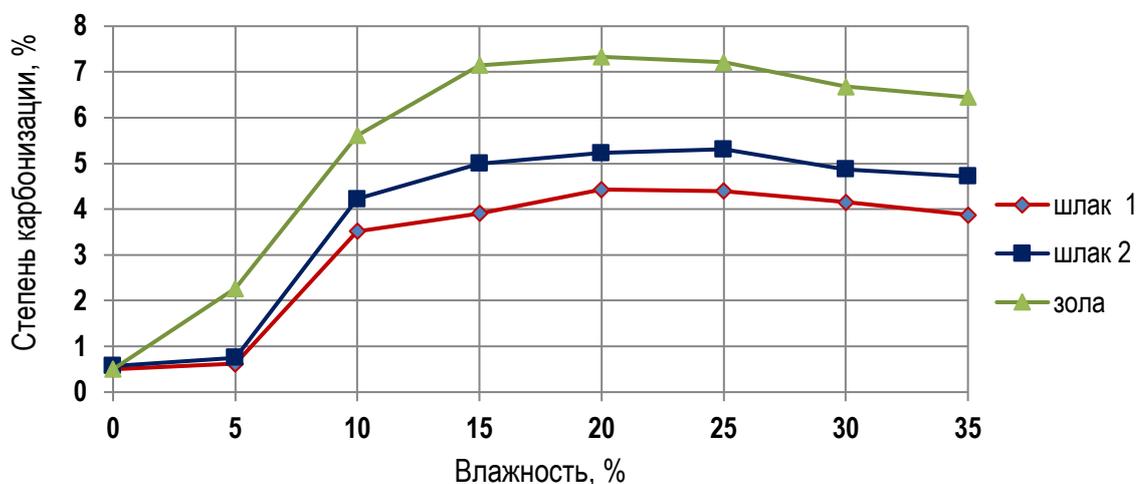


Рисунок 4.6 – Влияние влажности образцов шлаков и золы на результаты карбонизации

Для полностью высушенных образцов их масса практически не изменялась в процессе карбонизации, поскольку реакция карбонизации протекает именно в водной фазе. Как показано в уравнениях механизма реакции карбонизации (уравнения 4.3–4.5), для ускорения реакции необходима вода. Без присутствия влаги может происходить прямая газотвёрдая карбонизация, но с очень медленной скоростью по сравнению с водной карбонизацией, как это было показано в работе [64].

Наиболее целесообразной представляется влажность образцов 15-25 % масс., что соответствует $Ж : Т = 0,18-0,54$. При водосодержании свыше 25 % степень карбонизации снижалась. Это может указывать на то, что реакция в основном происходит в порах твердой матрицы.

Избыток воды, вероятно, представляет собой межкристаллитную воду и в этом случае происходит меньший контакт между зольными остатками и растворенным CO_2 , концентрация которого в водной среде зависит только от внешнего давления и температуры CO_2 . Этот результат должен приниматься во внимание в зонах выветривания золоотвалов летом, когда они сухие, и для развивающихся закрытых полигонов, где кучи защищены от дождя и не увлажняются регулярно.

Влияние соотношения $Ж : Т$ в исходном материале на процесс карбонизации, поскольку это очень важный параметр, также выразили через объем поглощенного CO_2 , используя закон идеального газа, учитывая, что CO_2 является идеальным газом. По приросту массы каждого образца после карбонизации в течение 6 часов (Δm) по выражению (4.12) рассчитали V_{CO_2} в m^3/kg сухого вещества при $T = 293 K$, $P = 10^5 Pa$, $R = 8,3145 Дж/ K моль$, $M_{CO_2} 0,044 кг /моль$. Для удобства на рисунке 4.7 объем поглощенного CO_2 приведен в dm^3/kg сухого вещества.

Как следует из представленных данных, объем захваченного CO_2 уменьшается с повышением влаги в образцах свыше определенного предела, что еще раз подтверждает факт: избыток воды в системе блокирует диффузию CO_2 в поры твердого вещества и тормозит реакцию карбонизации. Наибольший объем поглощенного диоксида углерода будет при соотношении жидкого к твердому 0,18 - 0,33.

Был изучен процесс карбонизации при различном содержании CO_2 в газовой среде – 10 и 20 %. Концентрация углекислого газа в газовой среде изменялась при помощи редуктора на баллоне и контролировалась при помощи показаний газового анализатора. Температура в камере $20^\circ C$, влажность образцов 20 % масс. Давление в камере 100 кПа.

Результаты карбонизации образцов шлаков и золы при сниженной концентрации CO_2 приведены на рисунке 4.8.

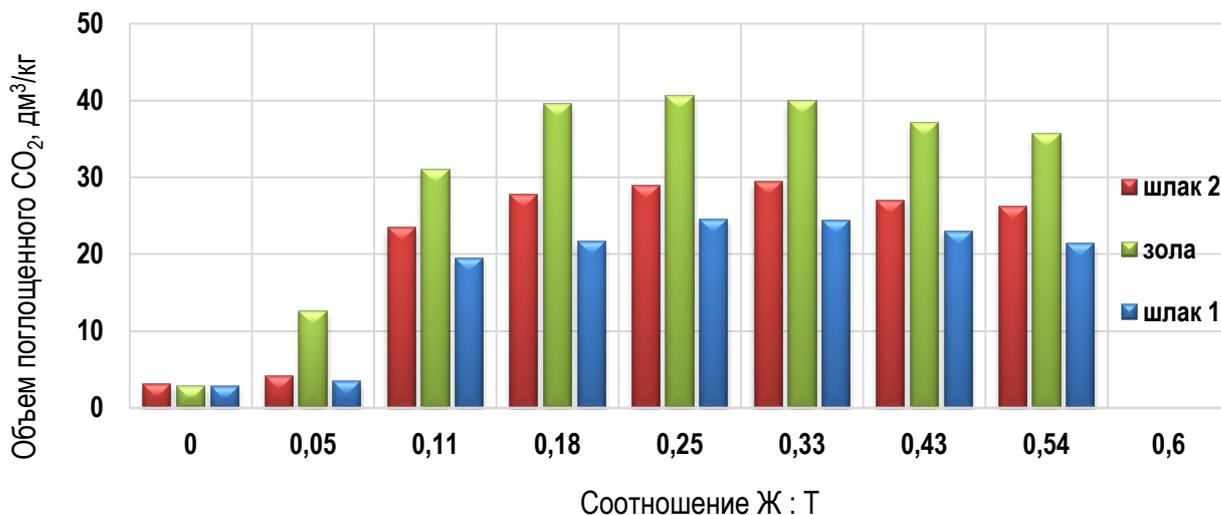


Рисунок 4.7 – Влияние соотношения воды и твердого вещества шлаков и золы на объем поглощенного CO_2

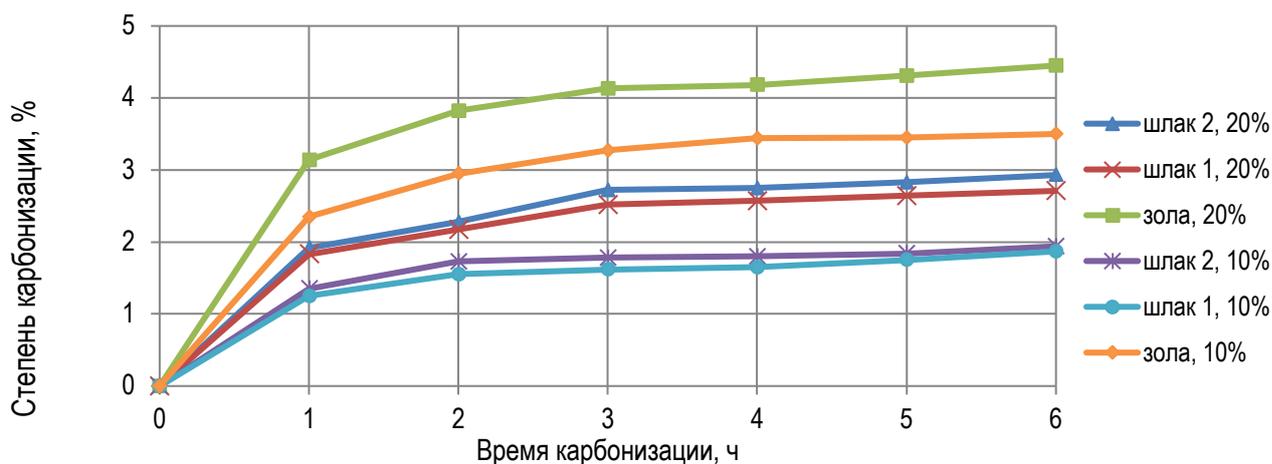


Рисунок 4.8 – Результаты карбонизации шлаков и золы при концентрации диоксида углерода 10 и 20 % об.

При сниженной концентрации диоксида углерода степень карбонизации образцов практически в два раза ниже, чем в предыдущих сериях, где подавался газ из баллона с концентрацией $\text{CO}_2 \sim 100$ % об. Тем не менее, эти результаты стоит принять во внимание, поскольку на практике, как правило, имеем дело с дымовыми газами, в которых концентрация углекислого газа невысока. Для оценки влияния парциального давления CO_2 на карбонизацию остатков от сжигания ТКО было проведено эксперименты при давлении в камере карбонизации 100 и 200 кПа (1 и 2 атм.). Содержание влаги в образцах было 20 % масс. Рисунок 4.9 показывает прирост массы образцов за счет образующихся карбонатов

при различных давлениях в течение первых 6 часов. Высокие значения давления CO_2 в камере не принимались, поскольку создание повышенных давлений потребует больших затрат на процесс и вряд ли он будет реализуемым.

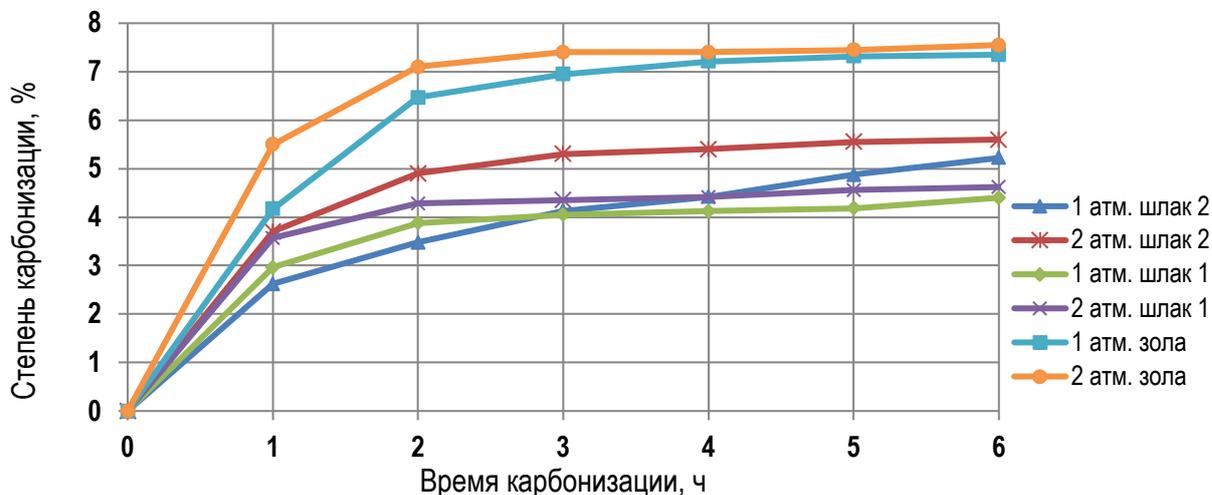


Рисунок 4.9 – Влияние давления CO_2 на результаты карбонизации шлаков и золы

Из графиков следует, что разница в давлении в 1 атм. не оказывает существенного влияния на кинетику реакции, как для шлаков, так и для золы. Градиент графиков может служить отражением уровня поглощения CO_2 или скорости карбонизации с течением времени. Как видно, при давлении 2 атм. плато достигается за более короткий промежуток времени $\sim 2 - 3$ часа, то есть карбонизация происходит быстрее. При этом, как и в предыдущих опытах, степень карбонизации летучей золы выше степени карбонизации шлаков, а степень карбонизации шлака 2 выше, чем шлака 1, при обоих давлениях.

Давление диоксида углерода не влияет на равновесие карбонизации с термодинамической точки зрения, но оно играет важную роль в кинетике всего процесса. То есть при повышенных парциальных давлениях CO_2 реакция карбонизации может быть завершена гораздо быстрее. В то же время в нормальных условиях парциальное давление углекислого газа в атмосферном воздухе составляет всего $0,0003 \text{ кг/см}^2$. В этих условиях для завершения реакции карбонизации потребуется большой промежуток времени. В работе [149] было показано, что даже после 7-месячного периода выветривания зóловый остаток все еще может поглощать CO_2 . Это еще больше стабилизирует структуру зóловых и шлаковых остатков.

Данные, приводимые в работе [76], свидетельствуют, что при исследовании карбонизации золы-уноса при высоких начальных давлениях, вплоть до 6 МПа (60 атм.),

давление газа внутри резервуара скорее влияет на скорость поглощения CO_2 , чем на прирост содержания карбоната кальция. При этом образцы подвергали карбонизации в герметичном сосуде высокого давления при различных начальных давлениях CO_2 , а влияние начального давления внутри камеры оценивалось по падению давления в системе после завершения реакции. С увеличением начального давления с 2 до 6 МПа падение давления в камере за счет потребления CO_2 для реакции карбонизации происходило за более короткое время, что указывает на гораздо более быструю карбонизацию золы-уноса. При этом максимальное падение давления ΔP , достигаемое в конце 10-часового периода реакции, примерно одинаково при различных начальных давлениях, около 0,35–0,4 МПа. Разница в приросте массовой доли CaCO_3 в золе-уносе после карбонизации при различных начальных давлениях также была приблизительно постоянной. Это означает, что начальное давление CO_2 внутри реактора оказывает незначительное влияние на общее количество поглощаемого CO_2 , но напрямую влияет на скорость связывания. При давлении 6 МПа реакция карбонизации завершалась менее чем за 1,5 часа [76]. Следовательно, для сокращения времени, необходимого для завершения реакции минерализации, может быть применена ускоренная карбонизация при высоких парциальных давлениях газа, но при этом затраты на процесс будут вероятно очень высоки.

В то же время давление газа влияет на количество CO_2 , присутствующего в воде при насыщении, по закону Генри [76]:

$$[\text{CO}_2] = k_{\text{CO}_2} \times P(\text{CO}_2), \quad (4.13)$$

где $[\text{CO}_2]$ – предел растворимости CO_2 , моль /м³; $P(\text{CO}_2)$ – парциальное давление в окружающей газовой фазе, атм. (бар); k_{CO_2} – постоянная Генри, зависит только от температуры ($k_{\text{CO}_2} = 34,13$ моль /м³ бар при 20 °С [173]).

Принимая во внимание это соотношение, были рассчитаны значения $[\text{CO}_2]$ при давлении CO_2 1 и 2 атм. (бар). Значения предела растворимости CO_2 получились соответственно 34 и 68 моль /м³.

Согласно закону Генри, при данной температуре концентрация газа, который растворяется в растворе, прямо пропорциональна парциальному давлению газа над раствором [76]. Поскольку парциальное давление контролирует количество молекул газа при столкновении с поверхностью раствора, более высокое парциальное давление приведет к образованию большего количества растворенного CO_2 в поровой воде при насыщении. Это увеличит количество растворенного CO_2 , доступного для реакции карбонизации, и,

следовательно, увеличит скорость реакции связывания CO_2 посредством минеральной карбонизации [76]. Однако это существенно не изменяет количество образующихся карбонатов.

Из закона Генри следует, что концентрация насыщения CO_2 в воде зависит не только от давления газа, но и от температуры: чем выше температура, тем меньше количество молей CO_2 , растворенных в воде. Этим можно объяснить некоторое снижение степени карбонизации образцов шлаков и золы и в нашем опыте с повышением температуры в камере (см. рис. 4.5).

Полученные результаты согласуются с литературными данными, что самой медленной стадией реакции карбонизации является растворение CO_2 в поровой воде и его диффузия. По максимальному изменению массы образцов шлаков и золы при времени карбонизации 6 часов, температуре 20°C и давлениях в камере 100 и 200 кПа было рассчитано значение объема поглощенного CO_2 на 1 кг сухого вещества V_{CO_2} м³/кг по формуле (4.12). Масса поглощенного CO_2 на 1 т шлака/золы, то есть фактический потенциал связывания CO_2 P_{CO_2} , кг/т, была рассчитана умножением объема на плотность диоксида углерода ($\rho_{\text{CO}_2} = 1,84$ кг/м³) и приведена к размерности кг/т $P_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}_2} \times \rho_{\text{CO}_2} \times 10^3$. Результаты определения углеродной емкости изучаемых образцов шлаков и золы при различном давлении приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Объем поглощенного CO_2 и потенциал связывания CO_2 при различных давлениях газа при температуре 20°C

Давление газа	Шлак 1			Шлак 2			Зола		
	$V_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-3}$,	P_{CO_2} ,		$V_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-3}$,	P_{CO_2} ,		$V_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-3}$,	P_{CO_2} ,	
$P \times 10^5, \text{Па}$	м ³ /кг	кг/т	%	м ³ /кг	кг/т	%	м ³ /кг	кг/т	%
1	24,4	44,85	4,48	28,92	53,21	5,32	40,72	74,92	7,49
2	12,8	23,55	2,35	15,51	28,54	2,85	20,91	38,48	3,85

Максимальное количество секвестрируемого в результате минерализации CO_2 , как и следовало ожидать, было получено для летучей золы. Потенциал карбонизации шлака 2 несколько больше, чем шлака 1. Потенциал связывания CO_2 при создании повышенного давления в камере 2 атм. снижается.

Таким образом, было экспериментально установлено, что парциальное давление CO_2 внутри камеры карбонизации при небольших его значениях существенно не влияет на общее количество связанного CO_2 , но влияет на скорость связывания. Следовательно, для сокращения времени, необходимого для завершения реакции минерализации, может быть

применена ускоренная карбонизация с улучшенными условиями реакции. Если используемые отходы содержат значительное количество доступных оксидов, реакция минеральной карбонизации может привести к поглощению атмосферного CO_2 .

4.4 Определение секвестрационного потенциала природных и техногенных материалов

Основной проблемой при удалении CO_2 из атмосферы с помощью технологий секвестрации природными минералами и горными породами является геологическое время, необходимое для завершения реакции, как это было показано в главе 1. Это не позволяет использовать какие-либо экономически оправданные технологии связывания CO_2 со скоростью, сопоставимой с уровнем выбросов. Ускоренная карбонизация твердых отходов может значительно сократить это время, что обеспечит уже вполне жизнеспособный подход к снижению нежелательных уровней CO_2 в атмосфере и в отходящих дымовых газах самих мусоросжигательных заводов. В качестве природного минерала для связывания углеродсодержащих выбросов часто рассматривается и активно изучается серпентинит ($\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$) и отходы, содержащие серпентинит, которые благодаря своему минералогическому составу и химическим свойствам способны эффективно улавливать диоксид углерода с превращением в стабильные карбонатные минералы.

Проведены заверочные опыты по секвестрации диоксида углерода природными и техногенными материалами при установленных рациональных параметрах процесса ускоренной карбонизации и расчет их фактического потенциала карбонизации. Давление в камере карбонизации составляло 100 кПа, концентрация $\sim 100\%$ об., соотношение Ж : Т в образцах 0,25 (20 % влаги). Максимальная достигнутая степень карбонизации серпентинита и отходов от сжигания ТКО при времени карбонизации 12 часов приведена на рисунке 4.10, а рассчитанный фактический потенциал связывания CO_2 – в таблице 4.4.

Как следует из полученных данных, наибольшей "углеродоёмкостью" обладает природный минерал серпентинит, что связано с высоким содержанием в нем оксидов магния.

Потенциал связывания CO_2 отходами от сжигания ТКО закономерно ниже, ввиду значительно меньшего содержания в них кальций-магниесодержащих фаз, способных вступать в химическое взаимодействие с CO_2 .

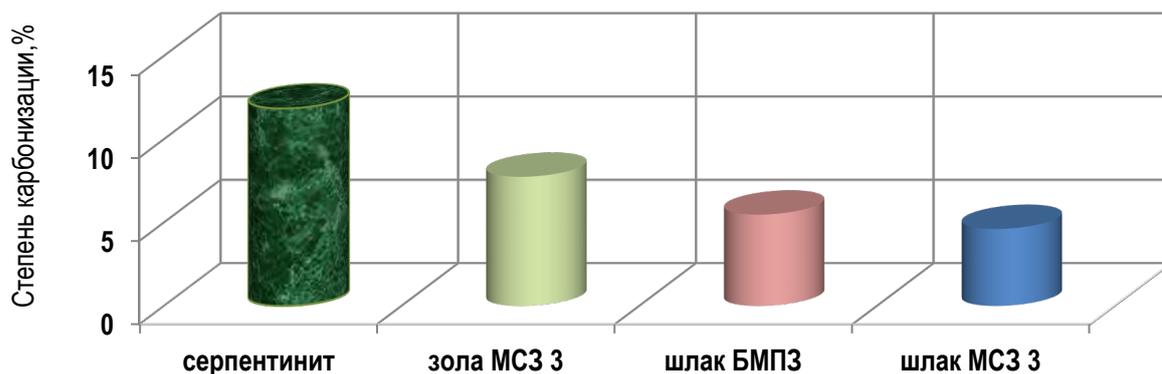


Рисунок 4.10 – Сравнение степени карбонизации природных и техногенных материалов

Таблица 4.4 – Фактический потенциал связывания CO₂ различными материалами

Материал	Δm ,	$V_{CO_2} \cdot 10^{-3}$,		P_{CO_2}
	%	m^3/kg	kg/m	%
Серпентинит	11,85	65,65	120,79	12,1
Зола мусоросжигательного завода №3, Москва	7,75	42,93	79,00	7,90
Шлак Брестского мусороперерабатывающего предприятия, г. Брест	5,48	30,36	55,86	5,58
Шлак мусоросжигательного завода №3, Москва	4,62	25,6	47,1	4,71

Ограничивающим параметром образования карбонатов, очевидно, является максимальное количество доступных для реакции ионов кальция в водной среде, которое в свою очередь зависит от физико-химических параметров воды (температура, pH, ионная сила и т.д.) и от фазового состава кальций-магнийсодержащих минералов (гидроксид, сульфат, хлорид, фосфат, силикат и др.). Тем не менее, шлаки от сжигания ТКО также обладают определенным потенциалом связывания углекислого газа, который может быть полезно использован в технологиях секвестрации CO₂. Летучая зола, несмотря на то, что потенциал ее выше, чем рассматриваемых шлаков, на данном этапе не может рассматриваться в качестве сырья для минеральной карбонизации ввиду высокого содержания в ней хлоридов, сульфатов, фосфатов, экоконтролируемых тяжелых металлов, превышающих ПДК почв в десятки и сотни раз, как это показано в п. 1.2, 2.3 и 3.1 данного исследования. Но полученные результаты показывают, что ввиду достигнутого достаточно высокого потенциала летучей золы, исследования в данном направлении должны быть продолжены, но требуют специального отдельного изучения.

Образцы карбонизированного шлака от сжигания ТКО, полученные при проведении заверочных испытаний по секвестрации диоксида углерода в лабораторной установке, моделирующей процесс ускоренной карбонизации, были изучены электронно-

микроскопическим методом на аналитическом сканирующем электронном микроскопе (АСЕМ) Leo 1420 VP) с аналитической энергодисперсионной приставкой INCA 350 и дифференциально-термическим методом анализа (ДТА).

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен с использованием порошкового дифрактометра Rigaku MiniFlex600 (CuK α -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, непрерывный режим съемки, $2\theta = 3^\circ\text{--}70^\circ$). Идентификация и количественное определение фаз осуществлялось с помощью программного пакета Profex [174] и базы данных Crystallographic Open Database (COD). Изучаемый образец тщательно перетирался в агатовой ступке под слоем ацетона, затем препарат наносился на стеклянную подложку, закрепленную в держателе, который в свою очередь помещался в дифрактометр. При количественном анализе для корректного описания формы пиков уточнялись параметры, отвечающие за микродеформацию (k_1) в изотропном приближении и размер кристаллитов (B_1) в анизотропном приближении. Также в ряде случаев уточнялась текстура основных фаз. Параметр GoF (goodness of fit) показывает, насколько рассчитанная дифрактограмма совпадает с наблюдаемым PXRD спектром. Во всех рассчитанных образцах значение GoF меньше 2, что указывает на достаточно хорошее соответствие между наблюдаемыми данными и рассчитанным образцом в каждом конкретном случае.

О протекании процессов гидратации и карбонизации шлаков могут свидетельствовать образования зародышей CaCO $_3$ и силикатно-гидратного геля на поверхности частиц [175]. С учетом того, что степень карбонизации шлака не превышает 10 % и размер частиц осажденного карбоната кальция сопоставим с размером анализируемой области спектрометра, была изучена поверхность силикатных зерен и пространства между ними на наличие новообразований и изменения микроструктуры компонентов шлаков.

Проведенный анализ фиксирует снижение контрастности изображений в отраженных электронах карбонизированных образцов шлака 1 и 2 по сравнению с исходными формами, что свидетельствует о протекании процесса гидратации шлака и изменении дисперсного состава материала и микроструктуры зерен.

Образец шлака 1 представляет собой силикатную, частично гидратированную матрицу с многофазными силикатно-алюминатными включениями (рисунок 4.11).

При рентгеновском анализе в составе матрицы были выделены три компонента гелеобразной массы, отличающиеся по содержаниям кремнезема и кальция (рисунок 4.12,

таблица 4.5), по-видимому, являющиеся продуктами карбонизации псевдоволластонита и силикатов кальция, наличие которых в шлаке подтверждено в главе 2.

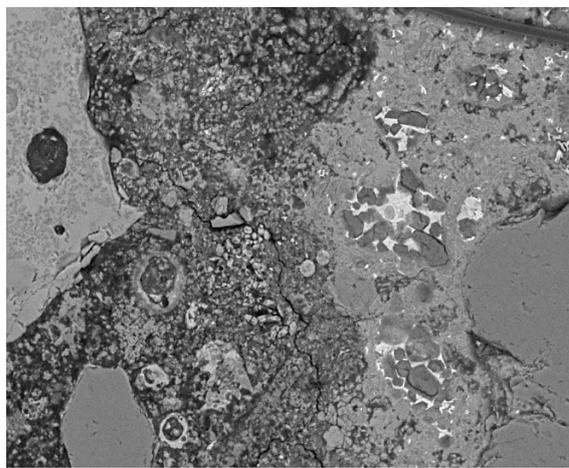


Рисунок 4.11 – Типичное строение цементной части образца.

Изображение в отраженных электронах (BSE). Темная алюмосиликатная матрица и поликомпонентные включения

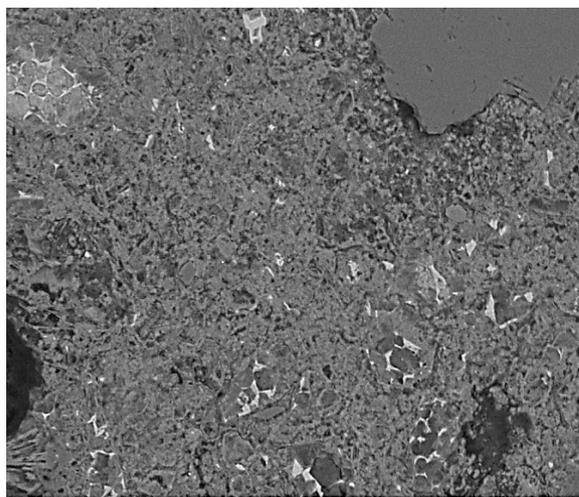


Рисунок 4.12 – Характерный вид трехкомпонентной

гидроксидно-силикатной матрицы: темно-серые включения Ca_3SiO_5 , серые включения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + силикаты Ca, светло-серые включения Ca_2SiO_4

Таблица 4.5 – Химический состав основных фаз матрицы шлака 1

Элемент	Фаза А - Ca_3SiO_5 (темно-серая на рис. 4.12)		Фаза Б - кальцит, замещающий $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + Ca-силикат с отношением Ca/Si ~ 5/1 (серая на рис. 4.12)				Фаза В - Ca_2SiO_4 (светло-серая на рис. 4.12)	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
Si	10,06	9,13	4,63	4,42	5,08	4,82	14,75	12,79
Ti	-	-	-	-	-	-	0,37	0,19
Al	0,78	0,73	1,59	1,58	0,79	0,78	2,78	2,51
Ca	50,35	32,01	55,35	37,02	58,08	38,63	37,12	22,57
Fe	0,54	0,25	3,64	1,75	1,31	0,62	2,12	0,93
Na	0,58	0,65	-	-	-	-	-	-
K	0,73	0,47	0,39	0,27	0,65	0,45	1,41	0,88
S	1,12	0,89	1,01	0,84	1,02	0,84	1,67	1,27
Cl	1,41	1,02	1,95	1,47	1,37	1,03	2,04	1,40
O	34,43	54,85	31,42	52,64	31,70	52,82	37,73	57,46

В матрице образца шлака 1 выделяются яркие поликомпонентные включения характерного облика (рисунок 4.13 а, б).

Небольшие включения равномерно распределены по объему матрицы, а при увеличении размера отмечается их преимущественная равноудаленность от окружающих песчинок бетона (см. рис. 4.11). Как правило, в ядре этих образований преобладает силикатная фаза А (присутствующая и в материале матрицы) с небольшим участием фазы Д, являющейся промежуточным продуктом карбонизации алюмосиликатов шлака, периферические части сложены преимущественно прогидратированными частицами фазы Г (рисунок 4.13, таблица 4.6).

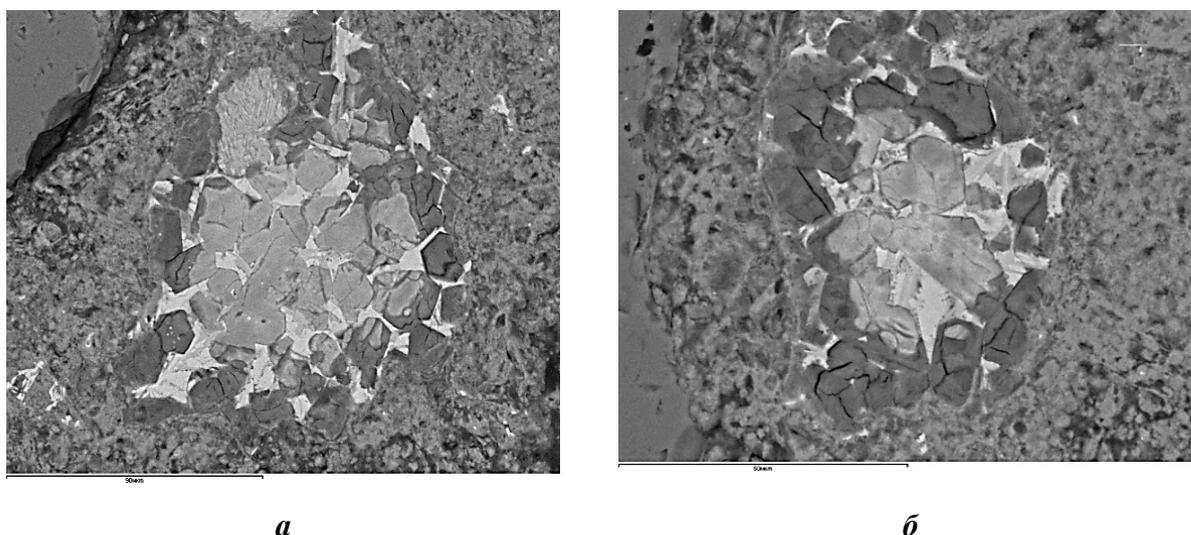


Рисунок 4.13 – Типичные полиминеральные сегрегации в матрице образца шлака 1: темно-серые включения силиката Са, серые включения трёхкальциевого силиката, яркие включения однокальциевого алюмината

Таблица 4.6 – Химический состав основных фаз поликомпонентных включений в цементной матрице образца шлака 1

Элемент	Фаза Г / Ca : Si ~ 1 : 1 (темно-серая на рис. 4.13)		Фаза А / Ca ₃ SiO ₅ (серая на рис. 4.13)		Фаза Д / Ca ₃ (Al,Fe) ₂ O ₆ (яркая на рис. 4.13)	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
Si	20,28	16,88	12,16	10,98	2,12	2,02
Ti	-	-	-	-	0,89	0,49
Al	1,06	0,91	0,47	0,45	9,92	9,81
Mg	2,38	2,29	-	-	1,12	1,23
Ca	29,97	17,47	51,64	32,67	37,34	24,86
Fe	1,70	0,71	0,66	0,30	16,03	7,66
Na	0,67	0,68	-	-	-	-
K	0,72	0,43	-	-	0,43	0,29
S	1,04	0,76	-	-	-	-
Cl	2,18	1,44	-	-	-	-
O	40,00	58,43	35,07	55,06	32,15	53,63

Данные рентгенофазового анализа, в целом, согласуются с АСЭМ наблюдениями (таблица 4.7, рисунок 4.14). Кальцит относится к основным фазам образца по данным РФА, и его массовая доля составляет 21,82 %. В примесных количествах присутствуют промежуточные гидратные соединения $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$, описанные по данным АСЭМ в составе полиминеральных образований в цементе. Остальные фазы, приведенные в табл. 4.5, являются, по всей вероятности, тонкодисперсной составляющей цемента, и не диагностируются методом АСЭМ. Содержания их в смеси невелико, поэтому их присутствие считается предположительным, а количественный анализ не проводился.

Таблица 4.7 – Минеральный состав образца шлака 1

№	Соединение	Содержание, вес. %	№	Соединение	Содержание, вес. %
1	Кварц	52,14 ± 0,42	7	Фторапатит	1,54 ± 0,18
2	Кальцит	21,82 ± 0,27	8	Алит	
3	Полевой шпат	12,81 ± 0,31	9	Майенит	
4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	4,2 ± 0,2	10	Муллит	
5	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$	5,46 ± 0,26		Общая сумма	100
6	Элlestадит - Cl	2,03 ± 0,21		GoF	1,96

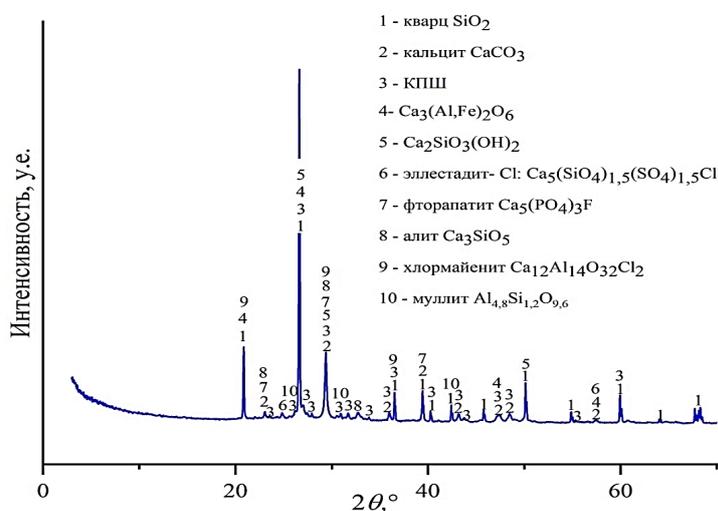


Рисунок 4.14 – Дифрактограмма образца шлака 1

Образец шлака 2 является ярким примером фазовой неоднородности исследуемого материала. Фрагмент образца, изученный методом АСЭМ, представлен, главным образом, стеклами различного состава с единичными кристаллическими включениями кальцитового материала, а также магнетита и Са-содержащих силикатов. Частично эти фазы присутствуют и в результатах рентгенофазового анализа. Однако, согласно последнему, наряду с большим количеством рентгено-аморфного материала (о чем свидетельствует характерный профиль дифрактограммы с ярко выраженным гало в области 2θ 22-40°), в образце в значительных количествах присутствуют и другие кристаллические фазы: кварц,

минералы группы полевых шпатов, ангидрид (рисунок 4.15, таблица 4.8).

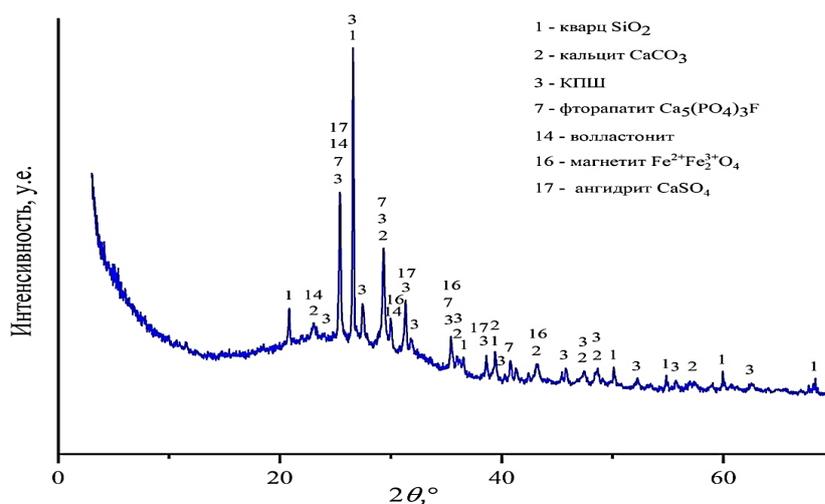
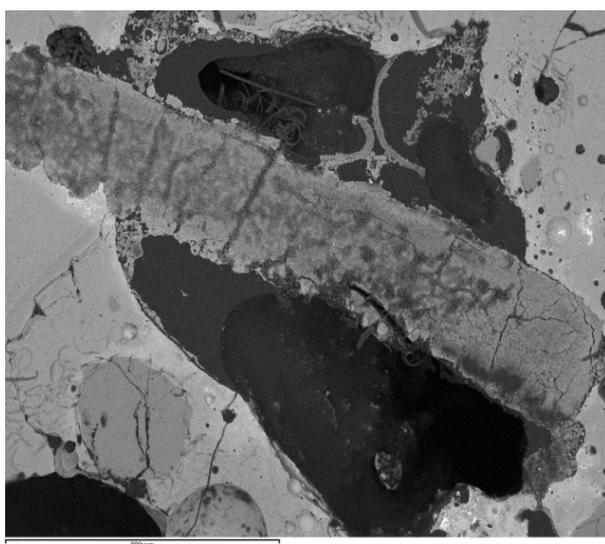


Рисунок 4.15 – Дифрактограмм а образца шлака 2

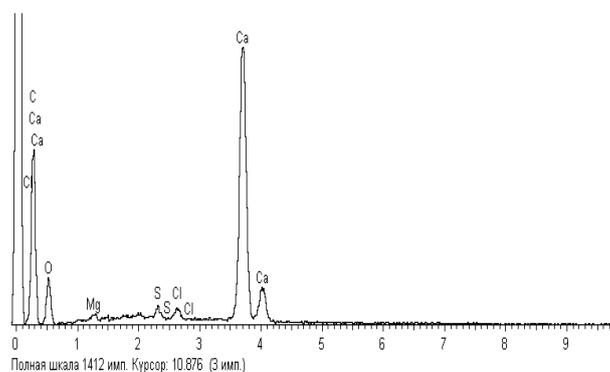
Таблица 4.8 – Минеральный состав образца шлака 2

№	Соединение	Содержание, вес. %	№	Соединение	Содержание, вес. %
1	Кварц	19,6 ± 0,6	14	Волластонит	10,3 ± 0,8
2	Кальцит	20,9 ± 0,6	16	Магнетит	2,9 ± 0,2
3	Полевой шпат	15,9 ± 0,7	17	Ангидрит	22,7 ± 0,1
7	Фторапатит	7,7 ± 0,5		Общая сумма	100,00
				GoF	1,77

Включения скорлуповидных светлоокрашенных частиц из микрзернистого кальцита являются типичным для двух изученных образцов карбонизированных шлаков (рисунок 4.16).

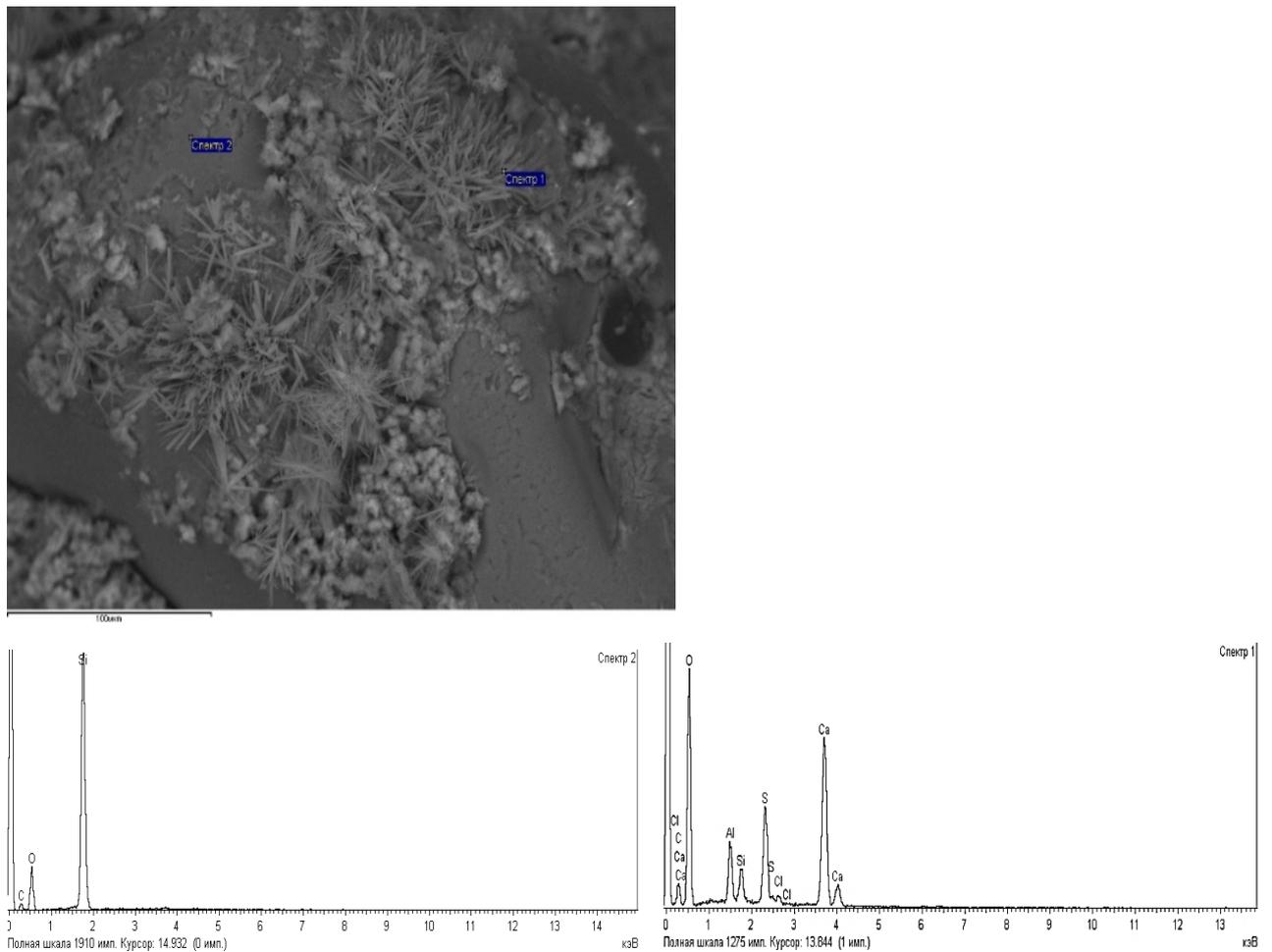


а

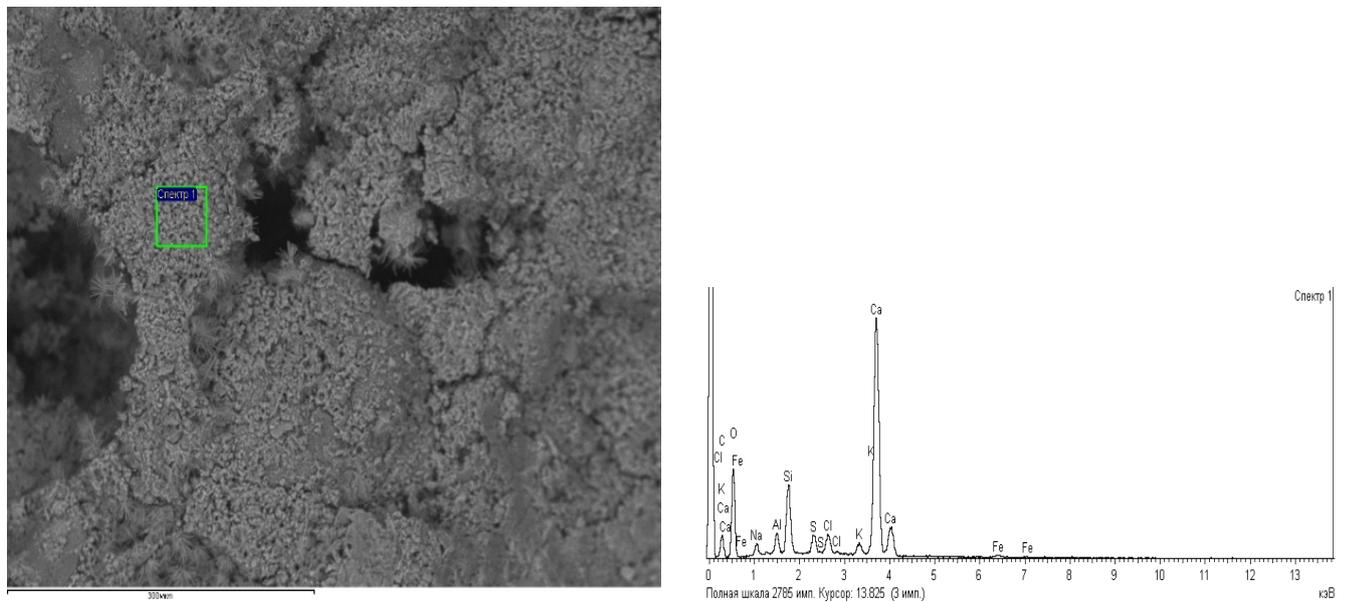


б

Рисунок 4.16 – Заключенный в стекло микрзернистый кальцит-портландитовый агрегат и его ЭДС спектр



а)



б)

Рисунок 4.17 – Формы выделений кальцита в карбонизированном шлаке:

- а) иголки кальцит-силикатного состава (спектр 2) на частицы кварца (спектр 1);
 б) карбонизированная поверхность частицы шлака

Предполагается, что изначально это были частицы кальцитового состава, которые в результате обжига перешли в известь, затем в ходе хранения гидратировались до портландита, а сейчас в результате взаимодействия с диоксидом углерода постепенно переходят в кальцит.

Детальное изучение микроструктуры кальцита в образцах карбонизированного шлака, позволило установить наличие многообразных форм зерен, что, по-видимому, свидетельствует о протекании гидратации и карбонизации нескольких минеральных форм по различным механизмам (рисунок 4.17 а, б).

Для определения наличия продуктов гидратации и карбонизации в шлаках после карбонизации также провели их дифференциально-термический анализ. Термограммы на рисунках 4.18 и 4.19 свидетельствуют о наличии выраженных эндотермических эффектов в области температур, соответствующей разложению карбонатов, 700-760°C.

Из кривых ТГ следует, что изменение массы в области температур от 700 до 760°C, соответствующей разложению карбонатов, составляет 3,32 % для шлака 1 и больше для шлака 2 – 6,97 %, что коррелирует с полученными экспериментальными данными по приросту массы образцов в результате карбонизации.

Изменение массы в области разложения карбонатов карбонизированных образцов выше по сравнению с исходными образцами, термограммы которых приведены в п. 2.3 (глава 4), что также может служить доказательством образования карбонатных фаз в результате ускоренной карбонизации.

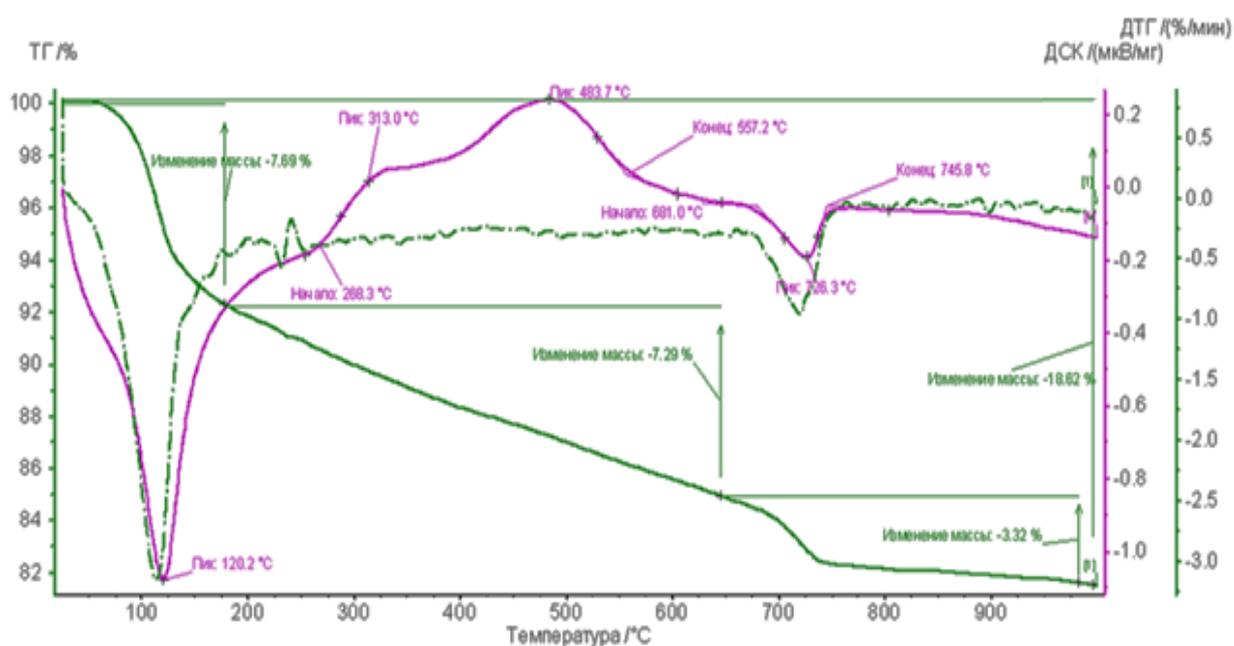


Рисунок 4.18 – Термограмма пробы шлака 1 после карбонизации

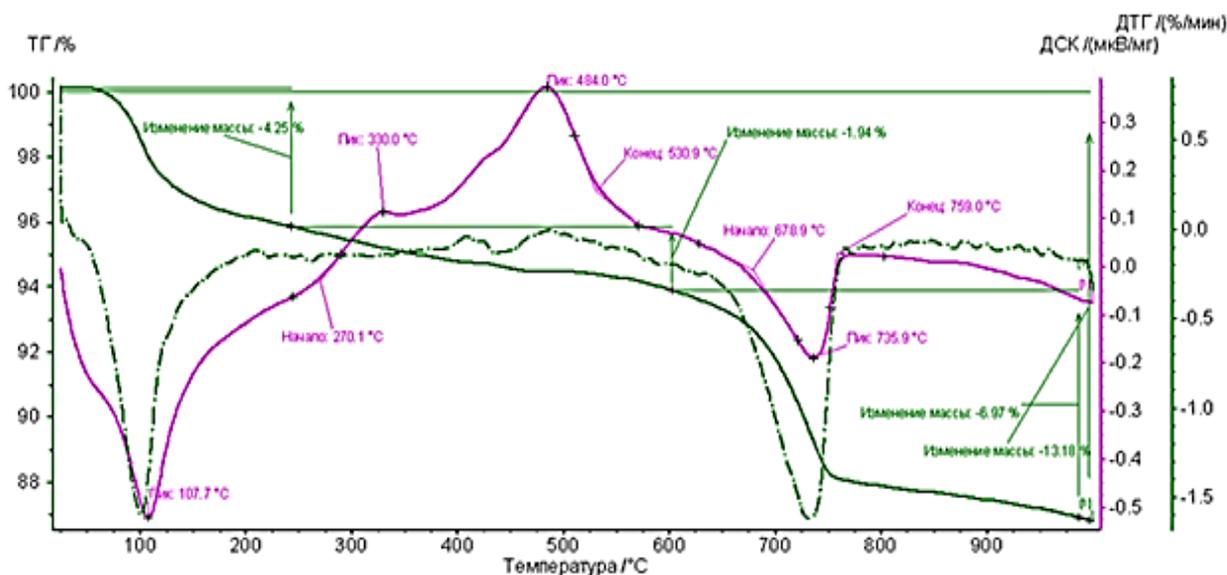


Рисунок 4.19 – Термограмма пробы шлака 2 после карбонизации

Определили рН водных вытяжек карбонизированных образцов шлаков и золы. Приготовление водных вытяжек производилось по методике, описанной в п. 3.2 (глава 3). Установлено, что ускоренная карбонизация приводит к снижению рН фильтратов, как это следует из таблицы 4.9, что может служить также некоторым косвенным доказательством протекания реакции карбонизации.

Таблица 4.9 – Изменение рН водных вытяжек в результате ускоренной карбонизации

Показатель рН	Шлак 1	Шлак 2	Зола
рН исходных образцов	8,9	9,3	11,4
рН карбонизированных образцов	7,7	8,3	9,5

Влияние карбонизации на рН имеет большое значение, поскольку оно влияет на подвижность металлов и может приводить к снижению выщелачивания некоторых тяжелых металлов, таких как Рb, Cr и Cd. Но этот вопрос требует специального изучения и не входил в задачи данной диссертации.

Выводы по главе 4

Проведенное теоретическое изучение процесса ускоренной минеральной карбонизации природными и техногенными материалами и практическое исследование секвестрации диоксида углерода изучаемыми объектами позволило получить следующие наиболее важные результаты.

1. Изучены химизм процесса и кинетика реакций карбонизации минералов, оксида

кальция и Са-Mg-силикатов, преимущественно входящих в состав шлака и летучей золы от сжигания ТКО. Показано, что эти механизмы достаточно сложны и включают несколько стадий. При этом растворение и переход Ca^{2+} из твердой матрицы в жидкую фазу и диффузия CO_2 в поры являются стадиями, ограничивающими скорость всего процесса.

2. Теоретически обосновано и практически подтверждено, что для протекания ионной реакции образования карбонатов необходима предварительная гидратация образцов для растворения газа CO_2 и твердых фаз техногенных отходов, поскольку сначала карбонизация сопровождается гидратацией, за которой, после некоторой задержки, следует вторичная карбонизация.

3. Рассмотрены параметры, оказывающие основное влияние на степень и скорость процесса карбонизации. Показано, что для достижения максимальной эффективности карбонизации минералов, входящих в состав шлаков и золы от сжигания мусора, необходимо знать механизмы управления процессом и определять его оптимальные параметры, такие как давление углекислого газа, концентрация газа, температура, соотношение жидкого и твердого, расход газа, продолжительность процесса.

4. Составлены возможные общие уравнения химических реакций гидратации и карбонизации кальцийсодержащих минералов в составе шлаков и произведен расчет свободной энергии Гиббса при 298 и 400 К. Расчет показал, что теоретически исследуемые минералы потенциально способны к реакции химического связывания диоксида углерода при нормальных условиях, то есть при 25°C и атмосферном давлении.

5. Произведен расчет теоретического потенциала карбонизации остатков от сжигания ТКО по химическому составу материалов на основании предположения, что теоретически весь СаО (кроме связанного в CaSO_4) и прочие оксиды будут реагировать с CO_2 с образованием соответствующих карбонатов. Расчет показал достаточно высокую теоретическую максимальную улавливающую способность шлаков – 0,17-0,18 т CO_2 на 1 т шлаков и высокую золы – 0,34 т CO_2 на 1 т золы. То есть теоретически изученные шлаки и зола способны к связыванию газообразного диоксида углерода.

6. Разработана и изготовлена авторская модельная установка и методика практического исследования улавливания диоксида углерода шлаками ТКО в газовых средах. Лабораторная установка позволяет изучать и количественно оценивать сорбцию диоксида углерода шлаками и летучей золой мусоросжигательных заводов при различных переменных параметрах.

7. Экспериментальное изучение закономерностей улавливания диоксида углерода шлаками и золой от сжигания ТКО показало, что активное связывание воды в процессе предварительной гидратации образцов происходит в первые три часа, после чего количество связанной воды остается практически постоянным. Активной фазой гидратации было принято 3 часа.

8. Изучение влияния времени воздействия CO_2 на степень карбонизации образцов показало, что основной прирост массы образцов, по которому рассчитывалась степень карбонизации, происходит в первые 6 часов, после чего процесс стабилизируется и масса изменяется незначительно. Степень карбонизации шлака 1 несколько ниже, чем шлака 2, что объясняется меньшим содержанием в его составе фаз, способных к карбонизации. Степень карбонизации летучей золы значительно выше, чем шлаков, что в основном связано с высоким содержанием в ней портландита, псевдowellластонита, то есть минералов, способных к карбонизации.

9. Проведенные исследования показали, что температура не оказывает существенного влияния на степень карбонизации исследуемых материалов, что согласуется с данными термодинамических расчетов. При повышенной температуре 50–60°C, напротив, степень карбонизации образцов даже снижалась, что может быть объяснено уменьшением растворимости CO_2 в поровой воде.

10. Экспериментальное изучение влияние соотношения воды и твердого вещества на степень карбонизации показало, что наиболее целесообразной представляется влажность образцов 15-25 % масс., что соответствует $\text{Ж} : \text{Т} = 0,18-0,54$. Для полностью высушенных образцов их масса практически не изменялась в процессе карбонизации, поскольку реакция карбонизации протекает в водной фазе.

11. Был произведен расчет объем поглощенного CO_2 в $\text{дм}^3/\text{кг}$ сухого вещества по уравнению идеального газа при различном соотношения $\text{Ж} : \text{Т}$ в исходном материале. Объем захваченного CO_2 уменьшается с повышением влаги в образцах свыше определенного предела, что еще раз подтверждает факт: избыток воды в системе блокирует диффузию CO_2 в поры твердого вещества и тормозит реакцию карбонизации. Наибольший объем поглощенного диоксида углерода будет при соотношении жидкого к твердому 0,18–0,33.

12. Результаты карбонизации шлаков и золы при сниженной концентрации диоксида углерода 10 и 20 % об. свидетельствуют, что степень карбонизации образцов

практически в два раза ниже, чем при концентрации CO_2 ~100 % об.

13. Результаты карбонизации при давлении в камере 1 и 2 атм. показывают, что разница в давлении в 1 атм. не оказывает существенного влияния на кинетику реакции, как для шлаков, так и для золы. Но при давлении 2 атм. плато достигается за более короткий промежуток времени ~2–3 часа, то есть карбонизация происходит быстрее. При этом, как и в предыдущих опытах, степень карбонизации летучей золы выше степени карбонизации шлаков, а степень карбонизации шлака 2 выше, чем шлака 1.

14. Был произведен расчет объем поглощенного CO_2 на 1 кг сухого вещества и фактического потенциала связывания CO_2 по максимальному изменению массы образцов шлаков и золы при времени карбонизации 6 часов, температуре 20°C и давлениях в камере 100 и 200 кПа. Потенциал связывания CO_2 при создании повышенного давления в камере 2 атм. снижается.

15. В заверочных опытах по секвестрации диоксида углерода природным (серпентин) и техногенными материалами (шлаки и зола сжигания ТКО) при установленных рациональных параметрах процесса ускоренной карбонизации (давление в камере карбонизации 100 кПа, концентрация ~100 % об., содержание влаги в образцах 20 %, время карбонизации 12 часов) был рассчитан фактический потенциал связывания CO_2 . Он составил для серпентина 120,1 кг CO_2 на 1 т серпентина или 12 %, для летучей золы 79 кг/т золы или 7,9 %, для шлака брестского мусороперерабатывающего предприятия 55,86 кг/т шлака или 5,58 % и 47,1 кг/т шлака или 4,71 % для шлака московского мусоросжигательного завода.

16. Результаты электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и дифференциально-термического анализа образцов карбонизированного шлака свидетельствуют о протекании процесса гидратации и карбонизации шлака, об изменении дисперсного состава материала и микроструктуры зерен, о наличии новообразований карбонатного состава и являющихся промежуточными продуктами карбонизации алюмосиликатов шлака.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАРШРУТОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТКОВ ОТ СЖИГАНИЯ ТКО И ОДНОВРЕМЕННОГО СВЯЗЫВАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЫБРОСОВ

5.1 Обоснование технологических маршрутов депонирования углеродсодержащих выбросов шлаками от сжигания ТКО

Анализ современного состояния, достигнутого изыскательского уровня исследований в области ускоренной минеральной карбонизации природных и техногенных материалов и собственные проведенные исследования показали, что шлаки от сжигания ТКО обладают определенным потенциалом связывания углекислого газа. Этот потенциал может быть полезно использован в технологиях соутилизации – утилизации в одном процессе техногенного газообразного диоксида углерода и техногенных отходов мусоросжигания. Это обеспечит одновременно повышение безопасности хранения и комплексности использования отходов в виде остатков от сжигания ТКО и снижение экологической нагрузки на экосистемы регионов. Как показали проведенные теоретические исследования и экспериментальная работа со шлаками двух мусоросжигательных заводов, ускоренная минеральная карбонизация представляет собой многообещающую стратегию поглощения CO_2 из дымовых газов путем управления параметрами процесса для ускорения реакции карбонизации и достижения максимальной "углеродной емкости" отходов.

Анализ литературных источников позволил обосновать несколько возможных технологических маршрутов секвестрация CO_2 остатками от сжигания ТКО, которые описаны в данном разделе диссертационного исследования.

1. Организация процесса прямой водной карбонизации (технология носит аббревиатуру DCP) в герметичных реакторах-смесителях автоклавного типа. Большинство современных публикаций, посвященных разработкам технологий секвестрации выбросов промышленных предприятий методом минеральной карбонизации, предлагают проводить его именно таким способом [80, 161]. В процессах водной карбонизации необратимая гидратация оксида кальция сопровождается одновременным растворением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и диссоциацией CO_2 , предшествующей реакции карбонизации. В качестве материала для карбонизации могут быть использованы жидкие или твердые щелочные остатки, такие как зола-унос от сжигания бытовых отходов, золошлаковый мусор, щелочные растворы в

соляных растворах, отходы бетона и цементов, сталеплавильный шлак, зола-унос угольных ТЭЦ, щелочные отходы бумажных фабрик, асбест и т.д. Однако, как отмечалось ранее (глава 4), для достижения максимальной эффективности карбонизации минералов необходимо знать механизмы управления процессом и определять его оптимальные параметры, включая давление, температуру, соотношение жидкого и твердого, расход газа, размер частиц. Поэтому предложенный метод, хотя и является жизнеспособным подходом к сокращению выбросов CO_2 в атмосферу, но реализация его на практике потребует значительных капитальных и текущих затрат на аппаратное обеспечение процесса и поддержание параметров процесса на оптимальном уровне. К тому же, следует отметить малую производительность процесса по сравнению с объемами накопления пригодных для карбонизации отходов и объемами выбросов углекислого газа.

2. Организация камер карбонатного твердения материалов по аналогии с технологиями принудительной карбонизации строительных изделий. Камера (рисунок 5.1) представляет собой герметичный промышленный блок, оснащенный необходимой контрольно-измерительной аппаратурой и имеющий достаточные габариты для размещения в нем материала в несколько ярусов.

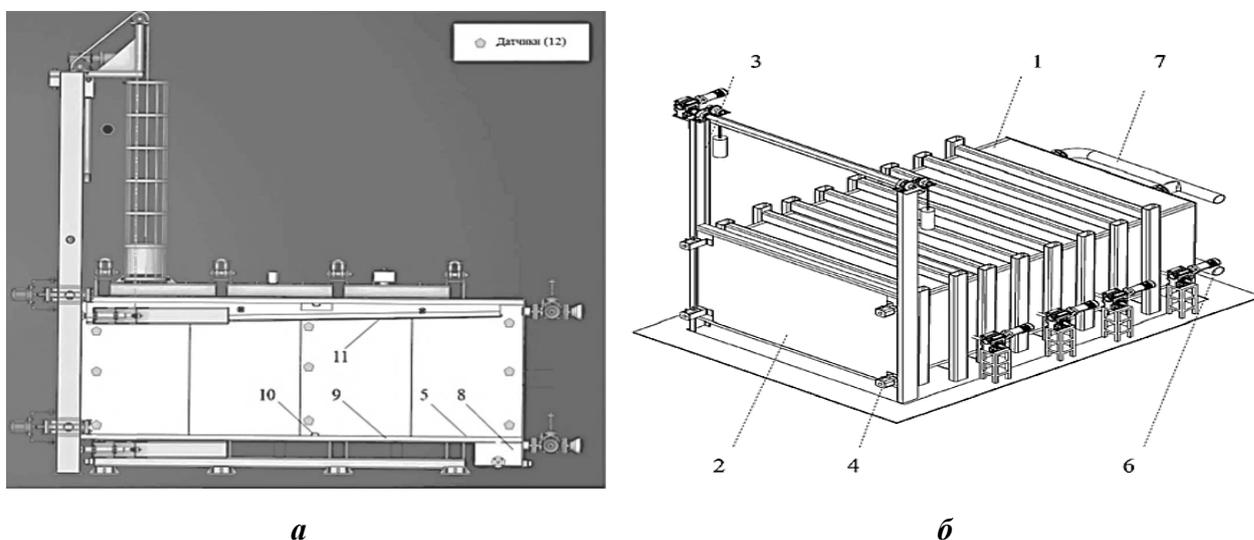


Рисунок 5.1 – Камера карбонатного твердения:

- а)** 1 – корпус камеры; 2 – дверь; 3 – система открывания двери; 4 – герметизирующие замки; 6 – трубопроводы подвода газа; 7 – трубопровод отвода газа;
б) 5 – фальшпол; 8 – камера подачи газа; 9 – канал подачи газа; 10 – устройство крепления штапелей; 11 – фальшпотолок; 12 – датчики температуры, концентрации CO_2 и опционально стационарные датчики движения воздушного и газового потоков [176]

Изобретение относится к устройству получения изделий карбонатного твердения из вторичных продуктов металлургии и диоксида углерода [176]. Отходы от сжигания ТКО

могут применяться в качестве связующего для изготовления строительных материалов путем измельчения, смешивания с заполнителем (крупные фракции шлака от сжигания ТКО), формования способом прессования и последующей принудительной карбонизации. Данное решение также как приведенные ранее предполагает сбор и очистку выбросов углекислого газа и подачу их в подготовленном состоянии к месту карбонизации отходов. Отличительной особенностью данной технологии является проведение карбонизации готовых строительных изделий на основе техногенных отходов.

На рисунке 5.2 приведена технологическая схема производства строительных материалов карбонатного твердения широкой номенклатуры [177].

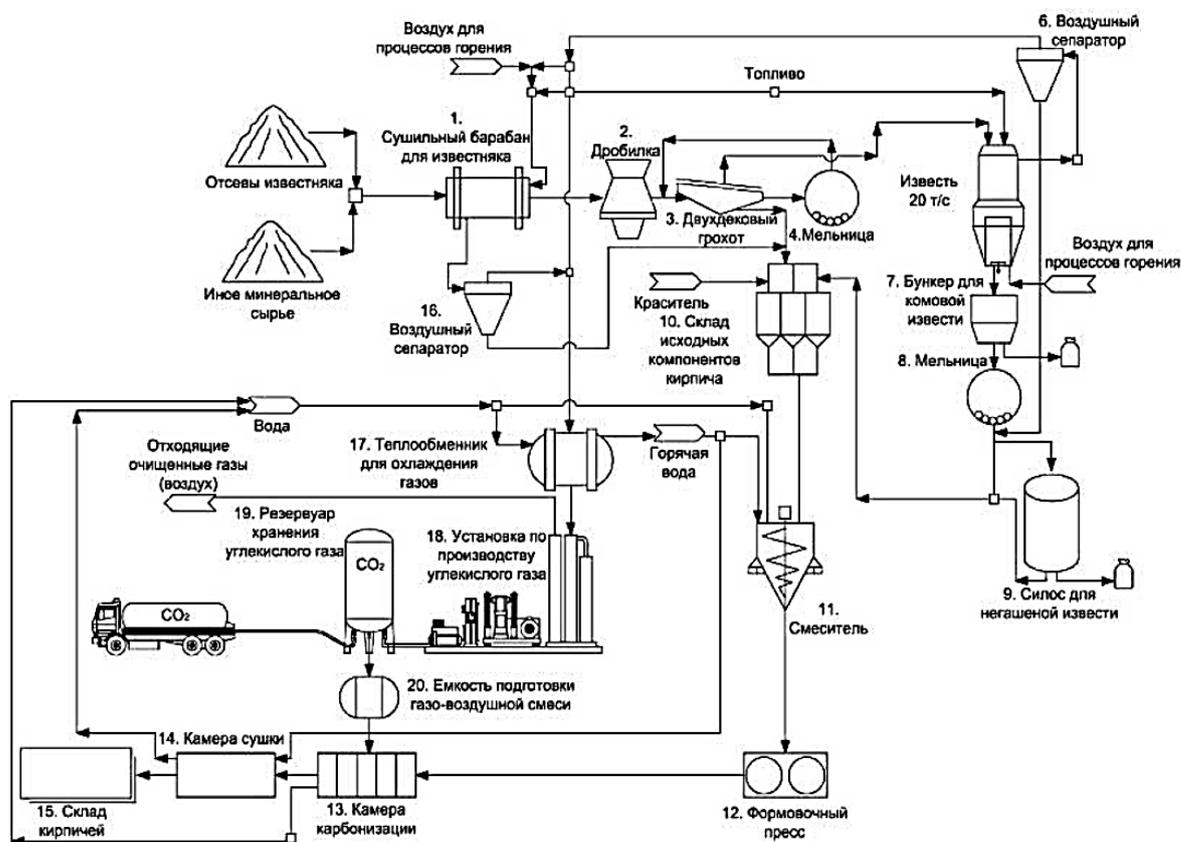


Рисунок 5.2 – Технологическая схема производства строительных материалов и изделий карбонатного твердения [177]

Данное решение является перспективным для внедрения, так как позволяет поэтапно контролировать процесс карбонизации и проводить нормирование характеристик карбонизированных образцов изделий, что расширяет область их применения и делает процесс включения отходов мусоросжигания в хозяйственный оборот более прозрачным и контролируемым, упрощая работу надзорных органов. Однако потребуются разработка составов и уточнение технологий изготовления строительных материалов на основе шлаков и зол от сжигания мусора. Как наглядно показано на схеме, технология

карбонатного твердения включает большое количество энергозатратных подготовительных операций: сушку, измельчение, прессование и т.д.

3. Подача дымового газа противотоком над тонким слоем золошлакового остатка на движущейся ленте. Это решение может быть наиболее простым и привлекательным для практической реализации минеральной карбонизации. При этом используется дымовой газ самой мусоросжигательной установки или другого вблизи расположенного промышленного предприятия, который содержит около 10 % CO_2 . Такое решение проблемы необходимости сбора и очистки выбросов углекислого газа, перед подачей его к месту карбонизации отходов было предложено в публикациях ряда авторов [80, 149, 161]. Несколько исследователей акцентируют внимание на этом конкретном преимуществе карбонизации [161], которое позволяет проводить карбонизацию отходов в местах их транспортировки и перегрузки. Однако практическая реализация данной технологии потребует обустройства достаточно длинных конвейерных галерей с тихоходными конвейерами для обеспечения времени взаимодействия газа с материалом. Также будет необходимо оборудовать транспортные системы герметичными укрытиями. При этом степень карбонизации материала будет зависеть от возможности поддержания оптимальных параметров процесса карбонизации (влажности и температуры), а производительность процесса сопоставима с производительностью карбонизации в емкостях автоклавного типа.

4. Организация специальных установок по карбонизации отходов по методу кучного выщелачивания ("карбоновых ферм") [178, 179]. Метод предполагает укладку специально спроектированной кучи, состоящей из золошлаковых отходов сжигания ТКО, и организацию равномерной по всему объему кучи подачи предварительно сконцентрированных выбросов углекислого газа по аналогии с кучным выщелачиванием (рисунок 5.3).

Штабель необходимо орошать водой либо раствором кислоты для получения ионов кальция и магния способных взаимодействовать с углекислым газом. Улавливание диоксида углерода (CO_2), включает следующие этапы:

- создание пористой кучи сыпучего материала, способного улавливать CO_2 , уложенной на непроницаемую подложку и заключенной в покрытие, которое в значительной степени непроницаемо для потока газа;
- подача газа CO_2 в закрытую кучу, предпочтительно для поддержания парциального

давления CO_2 более 0,1, предпочтительно 0,2 атмосферы, а предпочтительно более 0,5 атмосферы и до 2 атмосфер внутри кучи;

- обеспечение кучи водой, при котором содержание свободной воды в куче поддерживается на уровне менее 30 % по весу, а предпочтительно в пределах 10-20 % по весу кучи [179].

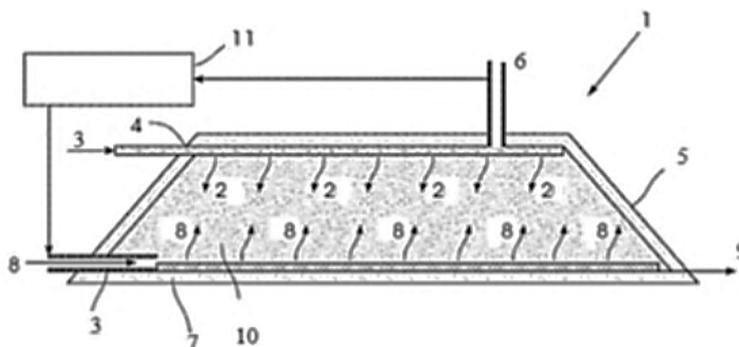


Рисунок 5.3 – Схема кучной принудительной карбонизации:

1 – общий вид штабеля для секвестрации диоксида углерода, состоящая из пористого материала; 2 – вода (полив); 3 – трубка для подачи воды; 4 – верхняя часть кучи (насыпи); 5 – покрытие непроницаемое для газов; 6 – точка отбора газа; 7 – непроницаемая подложка; 8 – трубки для подачи CO_2 ; 9 – точка отвода (жидкость); 10 – пористая куча (насыпь); 11 – опциональная система очистки

В качестве твердых частиц, способных связывать CO_2 , предполагается использовать отходы от сжигания ТКО, содержащие фазы способные реагировать с CO_2 и водой, образуя нерастворимые карбонаты. Крупность частиц материала кучи составляет 1 – 10 мм, с преобладанием класса крупности 2 – 3 мм и отсутствием частиц крупностью менее 0,1 – 0,2 мм. В качестве материала также могут использоваться агломераты мелких частиц крупностью менее 0,2 мм.

К достоинствам данной технологии относится ускорение протекания реакций карбонизации, возможность обеспечения высокой производительности процесса и организация работы временными циклами (сезонными). Создание подобных "карбонных ферм" позволит существенно масштабировать соутилизацию отходов производства. К недостаткам данной технологии можно отнести необходимость концентрации выбросов углекислого газа. Также для обеспечения проницаемости кучи водой необходимо регулировать гранулометрический состав исходного сырья.

5. Реакция минеральной карбонизации отходов может быть введена в качестве завершающей стадии на мусоросжигательных заводах, где дымовые газы, содержащие CO_2 , отводятся в специализированные реакторы накопления отходов и вступают в реакцию карбонизации с золошлаковыми отходами с того же участка [22, 98, 149]. Это обеспечит

снижения количества выбросов углекислого газа заводов по сжиганию мусора и углеродную нейтральность теплоагрегатов. Такое решение может открыть для мусоросжигательных предприятий путь для привлечения углеродных кредитов при одновременном экологически безопасном обращении с собственными потенциально опасными твердыми золошлаковыми отходами [76].

6. Вызревание шлака и золы естественным путем на открытых площадках, как это заложено в национальном Информационно-техническом справочнике по наилучшим доступным технологиям ИТС 9-2015 [15].

Под вызреванием понимается снижение активности отходов за счет протекания химических реакций с углекислым газом воздуха, водой из атмосферы и растворами реагентов пылеподавления. Также при таком хранении происходит сегрегация материала и процессы выщелачивания и миграции металлов и экоконтролируемых компонентов в нижние слои накопителя, откуда они могут быть удалены через систему дренажа. Такой подход к обращению с отходами занимает, как правило, 3 – 6 месяцев и несет в себе немало экологических рисков. Скорость и степень вызревания отходов будут низки и оцениваются весьма условно, а вызревший материал приобретает технологические свойства, усложняющие его последующую транспортировку и использование.

Обоснование технологических маршрутов комплексного использования и безопасного хранения отходов от сжигания ТКО направлено на решение экологических проблем, связанных с накоплением шлаков и зол на полигонах захоронения, стабилизацию отходов и получение конкурентоспособной продукции с использованием отходов.

Предлагаемые решения также учитывают современные глобальные приоритеты по сокращения выбросов углекислого газа промышленных предприятий и позволят подойти к технологиям минеральной карбонизации выбросов CO_2 с использованием техногенных отходов в хозяйственной деятельности предприятий на новом научно-методологическом и инженерном уровне.

5.2 Разработка технологии комплексной переработки и использования шлаков от сжигания ТКО

На основании собственных полученных результатов, которые приведены в главах 2–4, и возможных технологических маршрутов, приведенных в п. 5.1, предлагается следующая технология комплексной переработки и использования отходов от сжигания

ТКО. Она включает несколько этапов.

Подготовка и усреднение отходов от сжигания ТКО

Неоднородность химического и гранулометрического состава шлаков и зол, вызванная неоднородностью сжигаемых отходов, различием конструкций печей и технологий спекания, являются фундаментальным препятствием для повторного использования остатков от сжигания мусора. Усреднение партий отходов в специальном накопителе позволит частично гомогенизировать материал, поступающий на переработку, контролировать химический, гранулометрический состав сырья, его влажность и насыпной вес [180].

В настоящее время складирование шлаков от сжигания ТКО происходит на специально оборудованных объектах размещения отходов [181, 182]. Зона складирования, как правило, делится на очереди, каждая из которых рассчитана на приём отходов в течение 3 – 5 лет [181, 183]. Опробование, периодический контроль и усреднение материала при таком способе складирования практически невозможно осуществить. Информация о сегрегации эко-контролируемых компонентов шлака в процессе хранения, изменении гранулометрического состава и миграции металлов в низ лежащие слои котлована становится не доступна для текущего анализа и прогноза.

В этой связи представляется перспективным организация хранения и усреднение шлака (перед последующей переработкой) в закрытых накопителях, бункерах, представляющих собой капитальный склад сырья. Это позволит проводить не только мероприятия по дезагрегированию шлака моторизованными средствами (ковшовый погрузчик, бульдозер и т.п.), но осуществлять дополнительные мероприятия по предотвращению пыления и подсушке шлака в естественным условиях. Проведение входного и промежуточного контроля технологических свойств сырья (зерновой состав, влажность, насыпная плотность, вещественный состав и т.д.) станет возможным и позволит выделять сорта и партии техногенного сырья. Причем оборудование бункера накопителя герметичным укрытием и обустройство магистральной подачи воды и реагентов в объем складированного материала позволит осуществлять весь цикл переработки шлака в одном месте, упрощая логистические цепочки.

Складирование золы мусоросжигательных заводов представляет собой еще более сложную задачу. В сложившейся практике остатки золы от сжигания складировались или закапывались в шахтах. Однако такой метод не считается оптимальным, так как

захоронение отходов не позволяет использовать ценные ресурсы и требует значительных затрат на обслуживание полигонов [184, 185].

Как уже отмечалось ранее, зола содержит значительно большее количество токсичных веществ, чем шлак. Причем вследствие ее высокой дисперсности эти вещества легко выщелачиваются и мигрируют в процессе депонирования. Несмотря на то, что масса образующейся при сжигании мусора золы в несколько раз меньше, объем зольного накопителя может даже превышать объем шлакового склада из-за низкой насыпной плотности золы.

Складирование золы мусоросжигательного завода находится под особым контролем надзорных и государственных органов и должно осуществляться с соблюдением требований большого количества нормативных документов в области охраны окружающей среды. Зольный накопитель всегда снабжается системами охлаждения, орошения и пылеподавления. Увлажнение золы приводит к гидратации и повышенной выщелачиваемости металлов, что приводит к необходимости гидроизоляции и дренажной системы основания накопителя.

Предварительная обработка отходов от сжигания ТКО и получение попутной продукции.

При длительном хранении шлака неизбежны процессы агрегации, сегрегации и разрушения. Орошение шлаков с целью пылеподавления усиливает действие данных процессов. В связи с этим любая технология переработки шлака потребует установки дробильно-сортировочного комплекса в голове процесса. Дезинтеграция шлака может одновременно решать следующие задачи: удаление агрегатов; доведение до требуемой крупности; разрушение ослабленных, склонных к разрушению частиц (селективная дезинтеграция); усреднение потока материала и шихтование сырьевой смеси. Последующий рассев и пневмокласификация шлака позволят получать продукты товарного качества, такие как шлаковый щебень и песок, фракционированные наполнители и порошки с заданными физико-химическими свойствами. Такие геотехнические материалы могут быть использованы при обустройстве полигонов и некоторых других объектов или промышленного назначения.

Фракционирование шлака и золы позволит получать продукцию, соответствующую по гранулометрическому составу номенклатуре строительных материалов, и заменять природное сырье схожего состава, не меняя принятых технологий и рецептур. Шлаковый

щебень, фракционированные заполнители для бетона, сухих смесей и полимеров могут применяться на полигонах утилизации отходов и при рекультивации промышленных объектов. Для оценки возможности получения из шлаков геотехнических материалов был детально изучен гранулометрический состав двух проб шлака, результаты представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Гранулометрический состав шлака

Наименование пробы	Остатки на ситах	Остатки на ситах с ячейкой, мм, %								
		20	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	Дно
Проба 1	Частные	2,5	41,3	41,5	7,5	3,3	0,9	0,8	0,7	1,5
	Полные	2,5	43,8	85,3	92,8	96,1	97,0	97,8	98,5	100
Проба 2	Частные	18,4	36,4	23,3	9,0	5,5	2,6	1,5	1,3	1,9
	Полные	18,4	54,8	78,1	87,1	92,7	95,3	96,8	98,1	100,0

В соответствии с ГОСТ 5578 – 019 "Щебень и песок из шлаков черной и цветной металлургии для бетонов" возможно получение из шлака мелкого щебня и песка. Данный стандарт распространяется на шлаковый щебень со средней плотностью зерен от 1,7 до 3,6 т/м³ и на шлаковый песок с такой же истинной плотностью и может быть адаптирован для разработки нормативной документации для шлака термической обработки ТКО.

Шлак пробы 1 содержит до 70 % боя стекла крупностью +5 мм и поэтому не может быть использован в качестве щебня. Исходный шлак пробы 1 будет рассеян по границе 5 мм. Материал крупнее 5 мм является сырьем для производства бутылочной стеклянной тары. Области применения материала крупностью менее 5 мм будут изучены далее.

Из шлака термической переработки ТКО пробы 2 возможно выделение щебня фракций 5 – 10 и 10 – 20 мм в количестве 23,3 % и 36,4 % соответственно. Соответствие технических характеристик гранулометрического состава требованиям ГОСТ представлено в таблице 5.2.

Пневмокласификация шлака фракции 0–5 мм позволит получить пески для строительных и дорожных работ, проводимых на полигонах и при рекультивации промышленных объектов. Исходный материал был расклассифицирован в каскадно-гравитационном классификаторе (КГ) (рисунок 5.4) отечественного производителя с получением двух продуктов: "крупного" и "мелкого".

Классификатор предназначен для разделения сыпучих материалов в воздушном потоке по размеру и плотности частиц с возможностью регулировки крупности граничного зерна (таблица 5.3).

Таблица 5.2 – Технические характеристики щебня из шлака термической обработки ТКО

Показатели	Фракция щебня, мм ($d - D$)			
	5 – 10		10 – 20	
	требования ГОСТ	фактическое	требования ГОСТ	фактическое
Средняя плотность зерен, г/см ³	1,7 – 3,6	1,8	1,7 – 3,6	1,7
Содержание металлических примесей, поддающихся ручной сортировке, %	не более 5	0,0	не более 5	0,0
Полный остаток на контрольном сите, %:				
d	90 – 100	97,0	90 – 100	93,0
$0,5(d+D)$	30 – 80	70,0	30 – 80	77,0
D	0 – 10	5,0	0 – 10	4,0
$1,25D$	0 – 0,5	0,0	0 – 0,5	0,0
Содержание зерен пластинчатой и игольчатой формы, %	15 – 25 улучшенная форма	17,0	15 – 25 улучшенная форма	19,0
Содержание слабых зерен, %	20,0 – 30,0 марка 300	27,0	20,0 – 30,0 марка 300	26,5
Потери при прокаливании, %	не более 7	1,4	не более 7	1,4

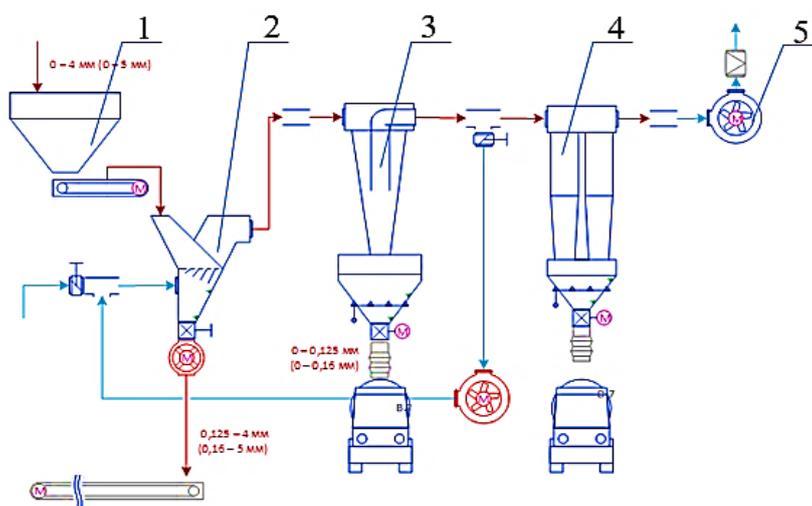


Рисунок 5.4 – Схема пневмокласификации шлака в касадно-гравитационном классификаторе КГ:

1 – бункер с питателем; 2 – касадно-гравитационный классификатор КГ; 3 – циклон осадитель; 4 – группа циклонов

Таблица 5.3 – Характеристики песка, полученного при классификации шлака

Зерна крупнее 5 мм, %	Модуль крупности	Остаток на сите 0,63 мм, %	Зерна крупностью менее 0,16 мм, %	Соответствие требованиям ГОСТ 31424-2010
0,3	3,2	68,9	4,4	повышенной крупности I класс

Полученные геотехнические материалы пригодны для использования при малоответственных работах на полигонах депонирования отходов. Выделение данных продуктов сокращает объемы складирования отходов и позволяет вернуть их в хозяйственный оборот.

Выделение металлов позволит значительно повысить потенциал утилизации отходов, снизить его токсичность при депонировании и получать дополнительную прибыль. Магнитная сепарация черных металлов может быть выполнена на дробленом шлаке после того, как он покинул накопитель. Для эффективной сепарации черных металлов требуется многостадийная обработка с промежуточными стадиями дезинтеграции и просеивания.

Сепарация цветных металлов осуществляется с использованием сепаратора вихревых токов. Быстро вращающаяся катушка индуктивности наводит магнитное поле в частицах цветных металлов, что выталкивает их из потока. Способ является эффективным для частиц с размером от 4 до 30 мм и требует хорошего распределения материала на движущемся транспортере. Сепарация осуществляется после отделения черных металлов, дробления и просеивания [186].

Необходимость применения магнитной сепарации для удаления металлических примесей определяется технологиями подготовки ТКО к сжиганию. При проведении многостадийной сортировки материала, поступающего в теплоагрегаты, содержание металлов в золошлаковых отходах кратно ниже. Такая подготовка позволяет решать две взаимосвязанные задачи - экономическую и экологическую: селективно изъятия из массы ТКО, подлежащей термической обработке, особо токсичных компоненты (ртуть, свинец, кадмий и хлорорганические соединения), а также организовать переработку составляющих ТКО с получением вторичных металлов.

Для оценки возможности применения магнитной сепарации при обработке шлаков термической переработки ТКО проведены испытания двух проб шлака с использованием магнитного анализатора с переменной напряженностью магнитного поля 350 – 4000 Э. В пробе шлака 1 магнитная фракция представлена ломом металла и выделяется при слабой напряженности магнитного поля. В пробе шлака 2 сильномагнитные включения отсутствуют, а зерна, обладающие слабомагнитными свойствами, выделенные при напряженности магнитного поля 4000 Э, представляют собой мало-металлизированный шлак, металлические примеси которого не визуализируются не вооруженным глазом. Как

было показано ранее в п. 2.3 (глава 2), оставшиеся металлические примеси имеют связанные формы выделения, расположены в составе силикатных зерен и не могут быть сконцентрированы и выделению. Обработка и стабилизации таких отходов осуществляется специальными методами минеральной карбонизации [184].

Переработка шлаков и зол может включать дробление и помол материала, магнитную и электросепарацию, гравитационные методы обогащения на концентрационных столах и винтовых сепараторах, промывку и гидрометаллургическое обогащение [180, 182]. Самым простым методом является промывка, которая позволяет уменьшить количество растворимых солей и снизить риск вымывания тяжелых металлов. Однако стоит указать на низкую перспективность применения данных методов в технология переработки отходов от сжигания ТКО ввиду образования в процессе реализации токсичных, обводненных вторичных отходов. Также при введении воды в качестве транспортирующей среды неизбежно произойдет увеличение объемов отходов, требующих обработки и нейтрализации. Обращение обводненных объектов требует дополнительных барьерных средств изоляционной защиты аппаратов и емкостей, и повышает риск токсического заражения окружающей среды.

Карбонизация золошлаковых отходов и компактирование

Стабилизацию отходов от сжигания мусора предполагается осуществлять принудительной карбонизацией промышленными выбросами/отходящими газами МСЗ в специальных камерах-емкостях либо (для отходов небольших, малопроизводительных МСЗ) либо на "карбоновых полигонах" методом кучной обработки (для МСЗ с высокой производительностью). Карбонизированные материалы могут использоваться в качестве добавки к цементу и минерального порошка различного назначения. Из стабилизированных материалов будут изготавливаться компакты, что существенно упрощает их транспортировку и использование.

Компакты цилиндрической формы (диаметром и высотой 30 мм), на основе золошлаковых отходов мусоросжигательных установок (шлак фракции 0 – 5 мм и зола в качестве вяжущего), изготавливались методом двустороннего прессования (рисунок 5.5).

Давление прессования составляло 50 МПа. Сравнение прочностных свойств золошлаковых компактов проводилось с брикетами из шлака и 25 % раствора лигносульфаната (таблица 5.4).



Рисунок 5.5 – Внешний вид брикетов

Таблица 5.4 – Состав и характеристики брикетов

Вид брикета	Расход связки, %	Плотность брикета, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа
Шлак+ ЛСТ (25 % конц.)	7,0	2,51	5,4
Шлак +зола	7,0	2,33	10,5
Зола	-	1,8	49,6

Выбор связующего при изготовлении брикетов также будет зависеть от варианта их последующего использования. Возможно использование и других видов связующего, например, жидкого стекла. При испытании брикетов различного состава установлены высокие вяжущие свойства золы от сжигания мусора. Брикет золошлакового состава имеет прочность выше, чем при использовании добавки лигносульфата.

Прочность брикетов на основе золы мусоросжигательных заводов составила 10,5 – 49,6 МПа, что является достаточной прочностью для хранения и транспортирования их к месту переработки. Изготовление компактов позволяет получать продукт с заданными физико-механическими характеристиками, что существенно расширяет технологическую пригодность сырья с точки зрения экологичности транспортирования и хранения. Схема технологических маршрутов переработки техногенных отходов от сжигания ТКО и минеральной карбонизации представлена на рисунке 5.6.

На основании проведенного анализа современных направлений обработки и стабилизации техногенных материалов с целью введения их в хозяйственный оборот разработан принципиальный маршрут утилизации отходов термической переработки ТКО включает в себя операции грохочения, пневмокласификации, магнитной сепарации, гравитационного обогащения (при необходимости и целесообразности), минеральной карбонизации, компактирования (рисунок 5.7).

Продуктами такой переработки являются щебень, песок для строительных работ и мелкий наполнитель (минеральный порошок), некондиционные полиметаллические концентраты.

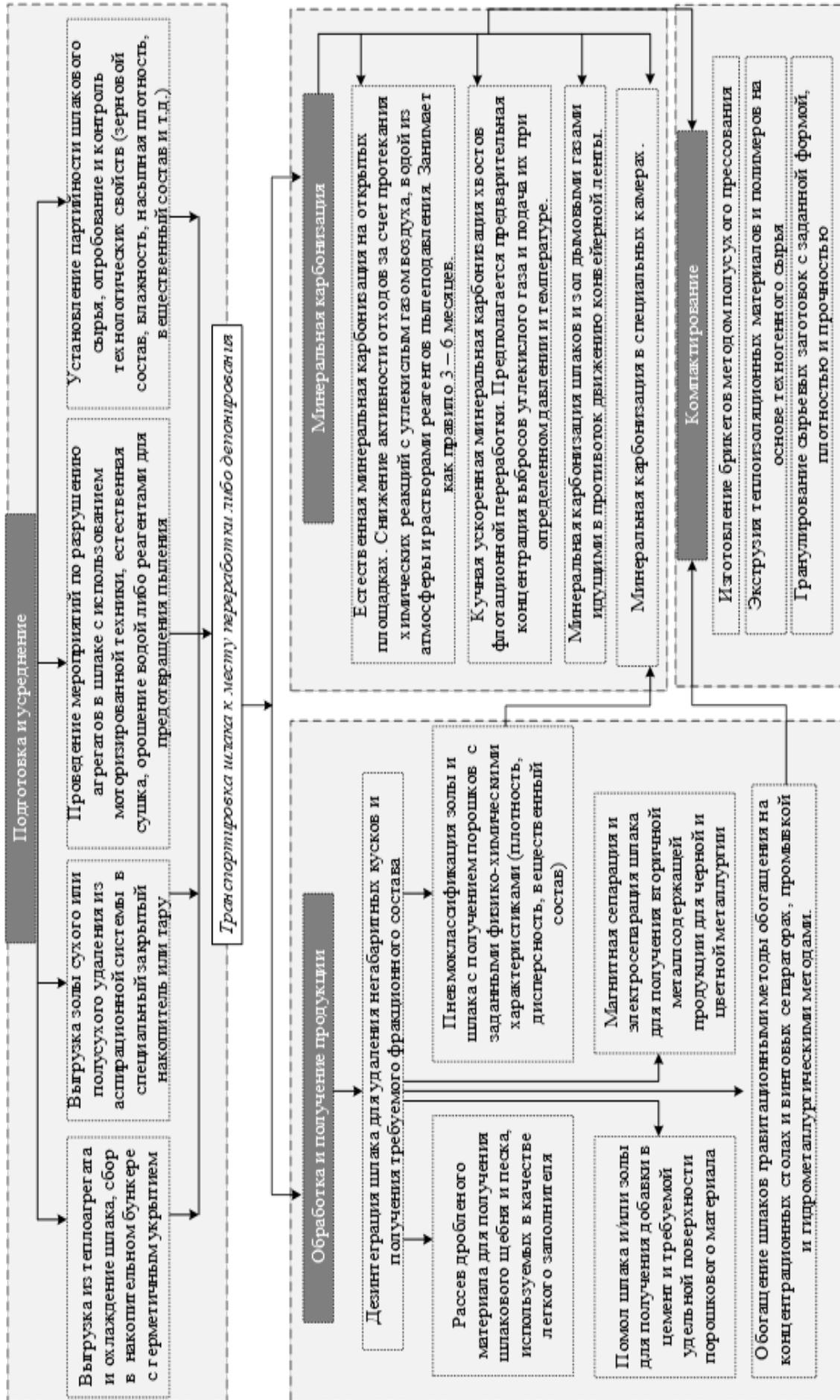


Рисунок 5.6 – Схема технологических маршрутов переработки техногенных отходов от сжигания ТКО и минеральной карбонизации

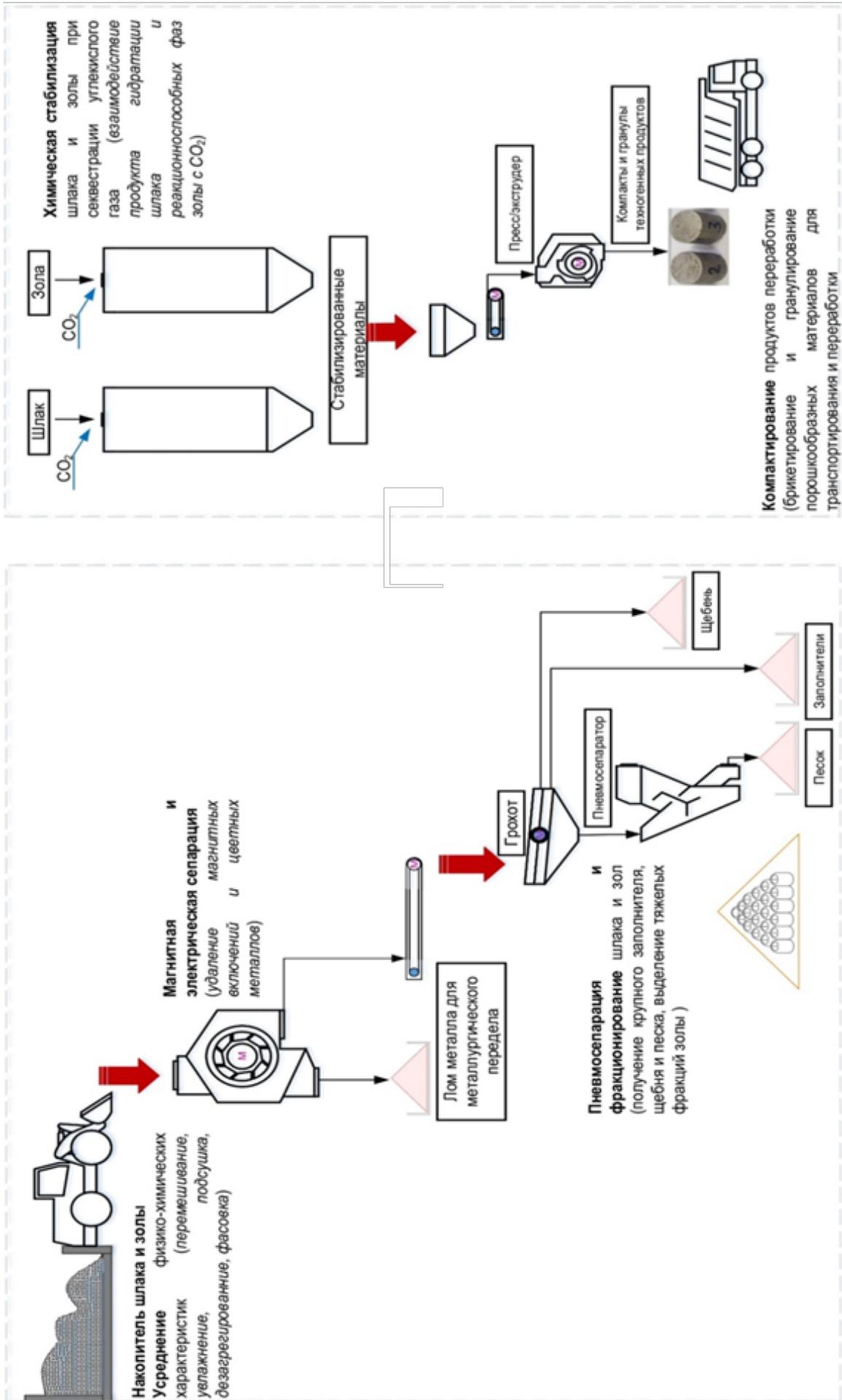


Рисунок 5.7 – Принципиальная технологическая схема/маршрут комплексной переработки отходов от сжигания ТКО

После удаления металлов и востребованных фракций из шлака он помещается в накопитель, где подвергается увлажнению для снижения пылеподавления и гидратации активных фаз, после чего подвергается принудительной карбонизации. Связывание углекислого газа позволит снизить выбросы установки и снизить выщелачиваемость металлов из шлаков. Карбонизированный стабилизированный шлак может подвергаться компактированию с золой и цементом, после чего использоваться в качестве гранулята при производстве строительных работ.

5.3 Расчет потенциала секвестрации выбросов дымовых газов мусоросжигательного завода за счет карбонизации шлаков

Для оценки возможности организации цикла обращения углекислого газа в условиях предприятия по сжиганию ТКО проведен расчет потенциала секвестрации выбросов отходящих газов шлаками мусоросжигательного завода на основании полученных данных по поглощению CO_2 шлаками.

Снижение выбросов углекислого газов, образующихся в результате функционирования предприятий отрасли обращения с отходами, позволит минимизировать антропогенное воздействие на окружающую среду вновь возводимых промышленных объектов.

Разработанные научные основы технологии карбонизации шлаков предприятия по сжиганию ТКО позволили получить необходимые данные для предварительного расчета. Для расчета необходимо определить регламент работы мусоросжигательного завода, а также параметры образующихся в результате переработки ТКО твердых и газообразных отходов. Исходные данные для расчета представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Исходные данные для расчета секвестрации выбросов мусоросжигательной установки

Показатель	Значение показателя
Количество рабочих дней в год	365
Количество рабочих часов в сутки, ч	24
Проектная мощность МСЗ, тыс. т/год	160,0
Количество шлаков, тыс. т/год	40
Количество образующихся газообразных выбросов, $\text{м}^3/\text{год}$	960 000
Потенциал карбонизации шлака из выбросов с 10 % CO_2 , $\text{м}^3/\text{т}$	10,3

Установка по сжиганию мусора является промышленным объектом непрерывного действия и функционирует 365 дней в году, 24 часа в сутки. Такой режим работы предприятия обусловлен наличием теплового агрегата и его инерционностью. Проектная мощность завода по приему и сжиганию ТКО принята 160 тыс. т/год.

По данным технической документации цеха газоочистки МСЗ №2 ГУП "Экотехпром", при сжигании 1 т ТКО образуется порядка 5 – 6 тыс. м³ газообразных отходов.

Типичный состав отходящих газов МСЗ представлен в таблице 5.6. Из таблицы следует, что отходящие газы представляют собой газовую смесь с массовой долей диоксида углерода 10–12%. Ранее в главе 4 было установлено, что потенциал карбонизации шлака зависит от концентрации CO₂ в выбросах, направляемых на секвестрацию. Для шлака МСЗ 3 при концентрации углекислого газа, подаваемого в камеру карбонизации, 10% изменение массы образца составило $\Delta m = 1,87\%$, что соответствует объему поглощенного газа $V_{CO_2} = 0,0103 \text{ м}^3 \text{ CO}_2/\text{кг}$ шлака = 10,3 м³ CO₂/т шлака. Потенциал карбонизации при секвестрации углерода из выбросов с концентрацией CO₂ равной 10% составит $P_{CO_2} = 19 \text{ кг/т} = 0,019 \text{ т/т}$ шлака.

Таблица 5.6 – Типичный состав отходящих газов

Вещество	Содержание
Вода, %	10-18 % об.
Углекислый газ, %	6-12 % об.
Кислород, %	7-14 % об.
Пыль, г/м ³	2-10 г/м ³
Сернистый газ SO ₂ , мг/м ³	200-1000 мг/м ³
Окислы азота NO _x , мг/м ³	100-400 мг/м ³
Угарный газ CO, мг/м ³	50-100 мг/м ³
Общий органический углерод (все иные органические вещества в пересчете на углерод), мг/м ³	< 20 мг/м ³

По данным технической документации цеха газоочистки МСЗ 2 ГУП "Экотехпром", выход шлака составляет 20 – 30 % от массы сжигаемого ТКО. Для расчета примем среднее значение – 25 %. Из этого следует, что годовой выход шлака составит порядку 40 тыс. тонн в год.

С учетом потенциала карбонизации шлаков 10,3 м³ CO₂/т количество выбросов, которое должно быть направлено на стабилизацию шлака в год составит $V_{CO_2}^{\text{год}} = 10,3 \times 40\,000 = 412\,000 \text{ м}^3$ в год.

При количестве образующихся на МСЗ газообразных выбросов $V_{\text{выбр.}}^{\text{год}} = 160\,000 \times 6 \text{ м}^3/\text{т} = 960\,000 \text{ м}^3/\text{год}$, шлаками может быть поглощено $E_{\text{CO}_2} = \frac{412\,000}{960\,000} \times 100 = 43\%$.

Следовательно, количество секвестрируемого углекислого газа в отходящих дымовых газах мусоросжигательного завода шлаками этого же завода составляет чуть меньше половины, а именно 43 %, от общего количества образующихся газообразных выбросов на мусоросжигательном заводе в год. Таким образом, предлагаемые решения позволят примерно в 2 раза снизить углеродную нагрузку при сжигании мусора.

При расчетах принят ряд допущений. В данном расчете не учитывается фракционный состав шлака, поступающего на секвестрацию.

В настоящее время недостаточно статистических данных об изменении гранулометрического состава шлака МСЗ, так как количество материала крупностью менее 5 мм в шлаках может варьироваться в зависимости от состава ТКО, поступающего в переработку, параметров работы теплоагрегата.

Также невозможно спрогнозировать востребованность вторичной продукции в виде щебня из шлака. Возможны простои предприятия на время проведения плановых работ по ремонту и обслуживанию оборудования, а коэффициент загрузки технологической линии колеблется в широких пределах 0,46 – 0,92.

В этой связи расчет произведен на весь годовой объем образующегося шлака. Кроме того, реализация процесса потребует разработки режимной карты процесса, с обоснованием временных промежутков накопления требуемого объема шлаков, укладки шлака в реакторы–карбонизаторы, отведения выбросов и подачи их на секвестрацию.

Выводы по главе 5

Проведенное теоретическое изучение возможных направлений использования и безопасного хранения отходов от сжигания ТКО для решения экологических проблем, связанных с их накоплением на полигонах захоронения и анализ предлагаемых решений с учетом современных глобальных приоритетов по сокращения выбросов промышленных предприятий, а также необходимостью стабилизации отходов и получения конкурентоспособной продукции позволило получить следующие наиболее важные результаты.

Рассмотрены современные исследования и изобретения, достигшие опытно-промышленного или патентного уровня изыскания в области минеральной карбонизации природных и техногенных материалов. Показано, что потенциалом использования в разрабатываемых маршрутах соутилизации отходов от сжигания ТКО и промышленных выбросов обладают: процесс прямой водной карбонизации в реакторах-смесителях автоклавного типа; камеры карбонатного твердения; установки по карбонизации отходов по методу кучного выщелачивания; специализированные реакторы накопления отходов в составе МСЗ.

Сопоставлена возможность использования в качестве карбонизирующей среды очищенного и подготовленного углекислого газа, дымовых газов промышленных предприятий/собственных отходящих газов теплоагрегатов МСЗ и углекислого газа воздуха. Сделан вывод о низкой скорости протекания химических реакций с углекислым газом воздуха. Такой подход к обращению с отходами занимает, как правило, 3 – 6 месяцев и несет в себе немало экологических рисков, а обработанные отходы приобретает технологические свойства, усложняющие его последующую транспортировку и использование.

По расчетным данным количество секвестрируемого углекислого газа в отходящих дымовых газах мусоросжигательного завода шлаками этого же завода может составить 43 % от общего количества образующихся газообразных выбросов на мусоросжигательном заводе в год. Таким образом, предлагаемые решения позволят примерно в 2 раза снизить углеродную нагрузку при сжигании мусора.

Разработан технологический маршрут комплексной переработки и использования шлаков от сжигания ТКО, предполагающий поэтапную обработку, стабилизацию и реновацию отходов в продукцию либо депонирование. В состав предлагаемых решений входят операции фракционирования и выделения металлов из шлаков, что позволяет подойти к технологиям минеральной карбонизации выбросов CO_2 с использованием техногенных отходов в хозяйственной деятельности предприятий на новом научно-методологическом и инженерном уровне.

На основании экспериментального изучения закономерностей дисперсного и вещественного состава шлаков и зол от сжигания ТКО, закономерностей взаимодействия с углекислым газом, результаты которых приведены в главах 2 – 4, сформированы основные операции усреднения и подготовки материала к переработке, установлены

технологические процессы необходимые для выделения из шлаков вторичной продукции для металлургической или строительной отрасли, этап ускоренной минеральной карбонизации с компостированием стабилизированных продуктов переработки.

Проведенные исследования показали возможность получения из изученных образцов шлаков и золы шлакового щебня, песка для строительных работ, вторичной металлосодержащей продукции и золошлаковых компактов из карбонизированных шлаков и золы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, являющейся завершенной научно-квалификационной работой, на основании выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований, решена актуальная научно-практическая задача разработки технологии депонирования углеродсодержащих выбросов шлаками от сжигания твердых коммунальных отходов, что имеет важное научно-методологическое и практическое значение для ресурсосбережения, санации и рекультивации земель, утилизации отходов производства и потребления, в том числе возникающих в результате хозяйственной деятельности и эксплуатации ЖКХ, их безопасного размещения и хранения.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Проведен анализ мирового и отечественного опыта хранения, направлений использования и методов обработки золошлаковых отходов, образующихся при сжигании ТКО, и технологий секвестрации углекислого газа, который показал потенциальную возможность соутилизации в одном процессе минеральной карбонизации двух видов отходов – газообразных углеродсодержащих выбросов и шлаков.

2. Экспериментально изучен химический, фазово-минеральный, гранулометрический составы, микроструктурные особенности строения силикатов, содержание экоконтролируемых элементов, физические и химические свойства шлаков московского и брестского мусоросжигательных заводов и летучей золы московского мусоросжигательного завода. Показано, что кальцийсодержащие фазы присутствуют в шлаках в виде свободного СаО и различных кристаллических кальциево-силикатных соединений, способных к химическим реакциям гидратации с образованием гидроксида кальция и последующего образования карбонатов, и в количествах, которые открывают потенциальные возможности использования шлаков в качестве исходного сырья для минеральной карбонизации в технологии секвестрации диоксида углерода.

3. На основе анализа выщелачивания загрязняющих веществ из остатков от сжигания ТКО с позиции эколого-гигиенического аспекта их утилизации и/или хранения, выявлено, что содержание тяжелых металлов и микроэлементов в водных вытяжках шлаков по всем основным экоконтролируемым элементам гораздо ниже ПДК химических веществ в воде водных объектов. Некоторое превышение ПДК наблюдается только по литию для обоих шлаков и по вольфраму для шлака московского мусоросжигательного завода. Перехода тяжелых металлов из шлаков в водную и ацетатно-аммонийную

буферную вытяжки практически не происходит, значит, шлаки стабильны и пригодны для использования в технологии ускоренной карбонизации без каких-либо ограничений.

4. Установлено, что в летучей золе Московского мусоросжигательного завода №3 содержания некоторых экоконтролируемых металлов (Mn, Zn, Pb, As) по данным химического анализа и при сравнение с ПДК химических веществ в почвах в десятки и сотни раз превышают ПДК. Несмотря на то, что содержание в золе фаз, способных к взаимодействию с CO_2 и к минеральной карбонизации, значимо больше, чем в шлаках, на данном этапе летучая зола не может рассматриваться в качестве сырья для минеральной карбонизации.

5. На основе расчета теоретического потенциала карбонизации шлаков и золы от сжигания ТКО показал достаточно высокую максимально возможную улавливающую способность шлаков – 0,17-0,18 т CO_2 на 1 т шлаков и практически в 2 раза бóльшую золы – 0,34 т CO_2 на 1 т золы, что свидетельствует о том, что теоретически изученные шлаки и зола способны к связыванию газообразного диоксида углерода.

6. Расчет термодинамических характеристик (свободной энергии Гиббса) при 298 и 400°K составленных возможных реакций карбонизации активных фаз шлаков с учетом их гидратации показал, что теоретически исследуемые минералы потенциально способны к реакции химического связывания диоксида углерода при нормальных условиях, то есть при 25°С и атмосферном давлении.

7. Разработана, изготовлена, испытана модельная установка и методика экспериментального изучения улавливания диоксида углерода природными и техногенными материалами в газовых средах, позволяющие устанавливать рациональные параметры процесса ускоренной карбонизации и определять фактический потенциал связывания диоксида углерода различными материалами.

8. Определены закономерности протекания процесса карбонизации шлаков и золы и его эффективности от вещественного состава сырья и основных параметров процесса минеральной карбонизации. Наибольшее влияние на степень и скорость процесса карбонизации оказывают такие характеристики сырья, как дисперсный и фазово-минеральный состав, количестве активных к реакциям гидратации и карбонизации кальций- магнийсодержащих фаз, и такие параметры процесса, как давление и концентрация углекислого газа, температура, соотношение жидкого и твердого, расход газа, продолжительность процесса.

9. Экспериментально установлено, что химическое превращение кальций-магнийсодержащих минералов в составе шлаков в карбонаты со степенью карбонизации на уровне 4,71-5,58 % и, соответственно, наибольший объем поглощенного диоксида углерода на уровне 25-30 дм³/кг сухого вещества достигаются соблюдением рациональных режимных параметров процесса ускоренной карбонизации, таких как: время гидратации 3 часа, температура 20°C, давление 100 кПа, концентрация газа 100% об., время карбонизации 6 часов, соотношение жидкого к твердому 0,25.

10. Впервые разработана развернутая схема технологических маршрутов переработки техногенных отходов от сжигания ТКО и минеральной карбонизации, обеспечивающая вариативность выбора маршрута и направленная на формирование методологических основ по внедрению в работу мусоросжигательных заводов безотходных и малоотходных технологий для перехода к экологической (низкоуглеродной) трансформации отрасли обращения с отходами и реализации глобальных климатических проектов.

11. Впервые разработана принципиальная схема комплексной переработки шлаков от сжигания ТКО и депонирования ими углеродсодержащих выбросов, обеспечивающая необходимую и достаточно полную обработку и стабилизацию отходов технологических процессов сжигания ТКО с получением вторичного сырья для производства строительных материалов и повышение экологической безопасности природотехнических систем.

12. По расчетным данным количество секвестрируемого углекислого газа в отходящих дымовых газах мусоросжигательного завода шлаками этого же завода может составить 43 % от общего количества образующихся газообразных выбросов на мусоросжигательном заводе в год. Таким образом, предлагаемые решения позволят примерно в 2 раза снизить углеродную нагрузку при сжигании мусора.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2022 году. Государственный доклад. – М.: Минприроды России; МГУ им. М.В. Ломоносова, 2023. – 686 с.
2. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2023 году. Проект Государственного доклада. – М.: Минприроды России; ООО «Интеллектуальная аналитика»; ФГБУ «Дирекция НТП»; Фонд экологического мониторинга и международного технологического сотрудничества, 2024. – 707 с. (дата обращения 12.01.2025 г.)
3. Титов, Б. Ю. Системы управления бытовыми отходами разных стран: Рецепты для России / Б. Ю. Титов // Институт экономики роста им. П. Столыпина, 2019 г. [сайт] : URL : <https://stolypin.institute/storage/app/media/sistemy-utilizatsii-othodov-raznyh-stran-25-09-2019.pdf> (дата обращения: 16.10.2023).
4. Свод правил СП 320.1325800.2017 "Полигоны для твердых коммунальных отходов. Проектирование, эксплуатация и рекультивация" (утв. приказом Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства РФ от 17 ноября 2017 г. № 1555/пр) (с изменениями и дополнениями) // Российский институт стандартизации: URL : <https://www.gostinfo.ru/> (дата обращения 25.09.2022).
5. Алексашина, В. В. Экология города. Мусоросжигательные заводы / В. В. Алексашина // Academia. Архитектура и строительство. – 2014. – № 4. – С. 10.
6. Особенности правового регулирования и обращения с твердыми коммунальными отходами в России и Германии / В. А. Щерба, К. Р. Баранова, Е. А. Абрамова [и др.] // Интернет-журнал "Отходы и ресурсы". – 2023. – Т. 10, Iss. 2. – №11 – С. 1–12. DOI: : 10.15862/12NZOR223.
7. Воробьев, К. А. Особенности захоронения CO₂ в техногенных литосферных реакторах как фактор сокращения количества его антропогенных выбросов / К. А. Воробьев, В. А. Щерба // География: развитие науки и образования: Сборник статей по материалам ежегодной международной научно-практической конференции (к 225-летию Герценовского университета). В 2-х томах, Санкт-Петербург, 20–23 апреля 2022 г., Т. II. – Санкт-Петербург: Российский гос. педагогический университет им. А.И. Герцена, 2022. – С. 31-35.
8. Паспорт приоритетного проекта "Снижение негативного воздействия на

окружающую среду посредством ликвидации объектов накопленного вреда окружающей среде и снижения доли захоронения твердых коммунальных отходов" (утвержден президиумом Совета при Президенте Российской Федерации по стратегическому развитию и приоритетным проектам (протокол от 21.12.2016, №12) <http://static.government.ru/media/files/B3JtWzMSWVANHTd6plVchwnOLWEYmF9f.pdf>. (Дата обращения 24.06.2024 г.).

9. Юганова, Т.И. Выщелачивание загрязняющих веществ из продуктов механико-биологической обработки твердых коммунальных отходов: состав фильтрата, допустимость захоронения на полигонах ТКО / Т. И. Юганова // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2022. – №6. – С. 57-75. – DOI: 10.31857/S086978092206008X.

10. Юганова, Т. И. Остатки от сжигания твердых коммунальных отходов: состав, выщелачивание загрязняющих веществ, обработка для уменьшения воздействия на окружающую среду / Т. И. Юганова, В. С. Путилина // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2023. – №5. – С. 65-78. – DOI: 10.31857/S0869780923040094.

11. Вещественный состав остатков сжигания твердых коммунальных отходов и оценка их потенциала минерального связывания диоксида углерода / Е. В. Колодежная, И. В. Шадрунова, О. Е. Горлова, К. А. Воробьев // Обогащение руд. – 2025. – № 1. – С. 42-49. – DOI: 10.17580/or.2025.01.07.

12. Nyks, J. Leaching from municipal solid waste incineration residues – Technical University of Denmark, DTU Environment. – 2008. – 29 p. URL: https://backend.orbit.dtu.dk/ws/files/127447161/ENV2008_033_1_.pdf (дата обращения 26.03.2023).

13. Review of leaching behavior of municipal solid waste incineration (MSWI) ash / H. Luo, Y. Cheng, D. He, E.-H. Yang // Science of The Total Environment. – 2019. – Vol. 668. – P. 90-103. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.004.

14. Chemical associations and mobilization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incineration / G. Weibel, U. Eggenberger, S. Schlumberger, U.K. Mäder // Waste management. – 2017. – Vol. 62. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.12.004.

15. ИТС 9-2015 Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами. – М.: Бюро НДТ. – 2015. – 147 с. URL:

<https://meganorm.ru/Index2/1/4293757/4293757762.htm> (дата обращения 01.12.2024).

16. A consistent geochemical modelling approach for the leaching and reactive transport of major and trace elements in MSWI bottom ash / J. J. Dijkstra, J. C. L. Meeussen, H. A. Van der Sloot, R. N. J. Comans // *Applied Geochemistry*. – 2008. – Vol. 23 (6). – P. 1544-1562. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2007.12.032.

17. Protection of hydrosphere in mining regions: Problems and methodology of technological solutions / I. V. Shadrinova, N. N. Orekhova, T. V. Chekushina, K.A. Vorob'ev // *Industrial Engineering and Management Systems*. – 2020. – Vol. 19, № 1. – P. 70-77. – DOI: 10.7232/iems.2020.19.1.070.

18. Li, W. Evaluation of chemical speciation and environmental risk levels of heavy metals during varied acid corrosion conditions for raw and solidified/stabilized MSWI fly ash / W. Li, Y. Sun, Y. Huang [et al.] // *Waste Management*. – 2019. – Vol. 87, Iss. 5. – P. 407-416. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.02.033.

19. Эколого-гигиенические аспекты утилизации золошлаковых отходов от сжигания ТКО / Т. П. Щерблякина, Г. Н. Фрейберг, М. Н. Горбовец, В. А. Марьев // *Твердые бытовые отходы*. – 2017. – № 8. – С. 22-27.

20. Lindberg, D. Thermal treatment of solid residues from WtE units: A review / D. Lindberg, C. Molin, M. Hupa // *Waste Management*. – Vol. 37, №3. – P. 82-94. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.12.009.

21. Taurino, R. New fired bricks based on municipal solid waste incinerator bottom ash / R. Taurino, E. Karamanova, L. Barbieri, [et al.] // *Waste Management and Research*. – Vol. 35, Iss. 10. – P. 1055–1063. DOI: 10.1177/0734242X1772134.

22. Ko, M. S. Recycling of municipal solid waste incinerator fly ash by using hydrocyclone separation / M. S. Ko, Y. L. Chen, P. S. Wei // *Waste management*. – Vol. 33, Iss. 3. – P. 615-620. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.10.00.

23. Chen, D. Municipal solid waste incineration residues recycled for typical construction materials: A review // *RSC Advances*. – 2022. – Vol. 12, Iss. 10. – P. 6279–6291. DOI: 10.1039/D1RA08050D.

24. Перспективы использования продуктов термической утилизации твердых коммунальных отходов в технологии силикатных теплоизоляционных материалов / Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман, А. А. Чумаков [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. – 2019. – № 3(203). – С. 77-81.

– DOI: 10.17213/0321-2653-2019-3-77-81.

25. Киприянова, Е. Н. Очистка производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов / Е. Н. Киприянова, В. О. Смирнова // Моделирование и ситуационное управление качеством сложных систем : Сборник докладов Первой Всероссийской научной конференции, Санкт-Петербург, 14–22 апреля 2020 г. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, 2020. – С. 121-124.

26. Бернадинер, И. М. Обезвреживание и утилизация тяжелых металлов при сжигании ТКО / И. М. Бернадинер, М. Н. Бернадинер // Твердые бытовые отходы. – 2016. – № 5(117). – С. 36-40.

27. Cheng, T. W. Production of coloured glass-ceramics from incinerator ash using thermal plasma technology /T. W. Cheng, M. Z. Huang, C. C. Tzeng [et al.] // Chemosphere. – 2007. Vol. 68(10). – P. 1937-1945. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.02.046.

28. Калмыкова, Ю. С. Утилизация отвальных доменных шлаков в производстве шлакощелочных вяжущих / Ю. С. Калмыкова, Э. Б. Хоботова, В. И. Ларин // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2015. – № 70. – С. 76-82.

29. Alkali-Activated Binders from Waste Incinerator Bottom Ashes and Metakaolin Reinforced by Recycled Carbon Fiber Composites / S. Manzi, I. Lancellotti, G. Masi, A. Saccani //Frontiers in Materials. – 2020. – Vol. 7, №583400. – P. 1-9. DOI: 10.3389/fmats.2020.583400.

30. Geopolymers as a Material Suitable for Immobilization of fly ash from Municipal Waste Incineration Plants / M. Łach, D. Mierzwiński, K. Korniejenko, [et al.] //Journal of the Air & Waste Management Association. – 2018. – Vol. 68, Iss. 11. – P. 1190-1197. DOI: 10.1080/10962247.2018.1488772.

31. Шлемп, С. Х. Геотехнические аспекты использования шлака от сжигания отходов для устройства оснований (статья на немецком языке) /С. Х. Шлемп, У. Турчински //Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. – 2015. – №2. – С. 40- 49. – DOI: 10.15593/2224-9826/2015.2.03.

32. Технологические приемы улучшения качества компоста, полученного из органических отходов мусороперерабатывающего завода / В. С. Ржевская, Т. М. Минкина, А. В. Крыжко [и др.] // Экосистемы : научный журнал. – 2022. – № 32. – С. 60-72.

33. Шиманский, А. Ф. Рециклинг шлаков высокотемпературного сжигания твердых бытовых отходов в технологии керамического кирпича / А. Ф. Шиманский, О. А. Власов, Э. М. Никифорова [и др.] // *Фундаментальные исследования*. – 2016. – № 3-1. – С. 76-81. [сайт] : URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=40009> (дата обращения: 09.07.2024).

34. Use of municipal solid waste incineration bottom ashes in alkali-activated materials, ceramics and granular applications: A review / R. V. Silva, J. de Brito, C. J. Lynn, R. K. Dhir // *Waste management*. – 2017. – Vol. 68. – P. 207-220. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.06.043.

35. Летучая зола как техногенное сырье для получения огнеупорных и изоляционных керамических материалов / Б. Л. Красный, К. И. Иконников, Д. О. Лемешев, А. С. Сизова // *Стекло и керамика*. – 2021. – № 2. – С. 9-19.

36. Оценка потенциала секвестрации выбросов углекислого газа металлургических предприятий за счёт карбонизации шлаков / Е. В. Колодежная, М. С. Гаркави, К. А. Воробьев, О. Е. Горлова // *Недропользование и транспортные системы*. – 2023. – Т. 13, № 1. – С. 22-29. – DOI: 10.18503/SMTS-2023-13-1-22-29.

37. IPCC, 2018: Summary for Policymakers. *In: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty* / V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, [et al.]. – Cambridge University Press, UK & NY. – P. 3-24. [Электронный ресурс] URL : <https://www.ipcc.ch/sr15/> (дата обращения 25.02.2024).

38. CO₂ Emissions in 2022. International Energy Agency (IEA). Flagship report March 2023. [Электронный ресурс]. URL : <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022> (дата обращения 12.06.2023).

39. International Energy Agency (IEA): Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021. [Электронный ресурс] URL: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissionsin2021-2> (дата обращения 03.07.2022).

40. UNFCCC: What is the Paris Agreement? [Электронный ресурс] URL: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement> (дата обращения 19.07.2024).

41. UNFCCC: Glasgow Climate Pact. [Электронный ресурс] URL:

<https://unfccc.int/documents/310475> (дата обращения 19.07.2024).

42. A Global Breakdown of Greenhouse Gas Emissions by Sector. [Электронный ресурс] URL : <https://www.visualcapitalist.com/cp/a-global-breakdown-ofgreenhousegas-emissions-by-sector/> (дата обращения 10.11.2022).

43. Бюллетень о текущих тенденциях российской экономики: Экология и экономика: тенденция к декарбонизации. URL: https://ac.gov.ru/uploads/2-Publications/BRE/_октябрь_web.pdf (дата обращения: 15.10.2023).

44. Федеральная служба государственной статистики. (РОССТАТ) Основные показатели охраны окружающей среды. Статистический бюллетень. URL: https://rosstat.gov.ru/storage/media-bank/oxr_bul_2021.pdf (дата обращения: 15.10.2021).

45. The greenhouse index of sustainable development for metallurgical processes of production in aspect of green power / V. Lisienko, V. Anufriev, D. Berg [et al.] // E3S Web of Conferences. – 2016. – Vol. 6. – Art. 3010. – 5 p. DOI: 10.1051/e3sconf/20160603010.

46. Kearns D., Liu H., Consoli C. Technology readiness and costs for CCS – March 2021. Global CCS Institute, 2021. 50 p.

47. Pathways to Sustainable Energy Accelerating Energy Transition in the UNECE Region // Ece energy series. – 2020. – Vol. 67. – 42 p. URL: https://unece.org/fileadmin/DAM/energy/se/pdfs/CSE/Publications/Final_Report_PathwaysToS E.pdf. (дата обращения: 05.01.2022).

48. Скобелев, Д. О. Технологии секвестрации углекислого газа: роль в достижении углеродной нейтральности и подходы к оценке затрат / Д. О. Скобелев, А. А. Череповицына, Т. В. Гусева // Записки Горного института. – 2023. – Т. 259. – С. 125-140. DOI: 10.31897/PMI.2023.10.

49. Воробьев К. А. Сокращение углеродного следа с помощью технологий улавливания и переработки диоксида углерода / К. А. Воробьев, Т. В. Чекушина, Н. Ниязов [и др.] // Естественные и технические науки. – 2024. – № 4(191). – С. 80-84. – DOI: 10.25633/ETN.2024.04.16.

50. Хан, С. А. Анализ мировых проектов по захоронению углекислого газа / С.А. Хан // Георесурсы. – 2010. – № 4(36). – С. 55-62.

51. Rackley, S. A. Carbon Capture and Storage (2nd ed.). – London: Elsevier. – 2017. – URL: <https://DOI.org/10.1016/B978-0-12-812041-5.00002-7>.

52. Cuéllar Franca R. M. Life Cycle Environmental Impacts of Carbon Capture, Storage,

and Utilization / R. M. Cuéllar Franca , A. Azapagic //Encyclopedia of Sustainable Technologies. – Elsevier, 2017. – P. 447-459. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.10123-X.

53. Miller, B.G. Clean coal engineering technology. Second Edition. 2017. –Elsevier Inc. – 838 p. ISBN 978-1-85617-710-8.

54. Ji, L. Carbon dioxide sequestration by direct mineralization of fly ash / L. Ji, H. Yu //Carbon Dioxide Sequestration in Cementitious Construction Materials. –2018. – P. 13-37. Elsevier. DOI: 10.1016/b978-0-08-102444-7.00002-2.

55. Рациональное природопользование: технологии улавливания и захоронения углерода / О. Никулина, И. Кузминов, Ю. Мильшина [и др.] // Трендлеттер. – 2017. – №6. – 4 с.

56. Garkavi, M. S. Technological aspects of waste incinerator slag processing / M. S. Garkavi, I. V. Shadrunkova, E. V. Kolodezhnaya // ICCATS 2020-IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 962, 042058. – P. 1-6. DOI: 10.1088/1757-899X/962/4/042058.

57. Колодежная, Е. В. Потенциал использования шлаков мусоросжигательных установок для связывания углекислого газа / Е. В. Колодежная, И. В. Шадрунова, М. С. Гаркави // Экология и промышленность России. – 2022. – Т. 26, № 3. – С. 40-45. – DOI: 10.18412/1816-0395-2022-3-40-45.

58. Net Zero by 2050 // International Energy Agency (IEA), Paris. – 2021. – 223 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>, Licence: CC BY 4.0 (дата обращения 19.07.2024).

59. Ахметова, В. Р. Улавливание и хранение диоксида углерода - проблемы и перспективы / В. Р. Ахметова, О. В. Смирнов // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27, № 3. – С. 103-115. DOI: 10.17122/bcj-2020-3-103-115.

60. Ansarizadeh M. Carbon Dioxide-Challenges and Opportunities /M. Ansarizadeh, M. Dodds, O. Gurpinar [et al.] // Oilfield Review. – 2015. – Vol. 27, Iss. 2. – P. 36-50.

61. Ильинова, А. А. Перспективы и общественные эффекты проектов секвестрации и использования углекислого газа / А. А. Ильинова, Н. В. Ромашева, Г. А. Стройков // Записки Горного института. – 2020. – Т. 244. – С. 493-502. – DOI: 10.31897/PMI.2020.4.12.

62. Любомирский, Н. В. Металлургические отходы как сырьевой резерв для достижения углеродной нейтральности стройиндустрии. Ч. 1. Способность металлургических отходов связывать CO₂ / Н. В. Любомирский, А. С. Бахтин,

Т. А. Бахтина [и др.] //Строительные материалы. – 2023. –№ 11. – С. 80–94. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-819-11-80-94.

63. Гармашов, А. С. Усовершенствование способа улавливания диоксида углерода в поглотительной установке / А. С. Гармашов, Д. Г. Терпугов, Н. И. Акинин // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, №8(177). – С. 24-25.

64. A Review of Mineral Carbonation Technologies to Sequester CO₂ / A. Sanna, M. Uibu, G. Caramanna [et al.] // Chemical Society reviews. – 2014. – Vol. 43, Iss. 23. – P. 8049-8080. DOI: 10.1039/C4CS00035H.

65. Special Report: Global Warming of 1.5°C: Summary for Policymakers [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/spm/> (дата обращения: 15.10.2021).

66. Воробьев, К. А. Методы минеральной карбонизации и утилизации диоксида углерода на территории Российской Федерации / К. А. Воробьев, В. Д. Ушкова, Е. М. Иванова. – М.: ООО "Изд-во "Спутник+", 2023. – 34 с. – ISBN 978-5-9973-6616-2.

67. Череповицын, А. Е. Целесообразность применения технологий секвестрации CO₂ в России / А. Е. Череповицын, К. И. Сидорова, Н. В. Смирнова // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2013. – № 5. – С. 459-473.

68. Сидорова, К. И. Разработка технико-экономической модели улавливания CO₂ для энергетического сектора / К. И. Сидорова // Экология и промышленность России. – 2014. – №12. – С. 20-25.

69. Direct evidence of the feedback between climate and weathering / S. Gislason, E. Oelkers, E. Eiriksdottir [et. al.] //Earth and Planetary Science Letters. – 2009. – Vol. 277, Iss. 1–2. – P. 213-222. DOI: 10.1016/j.epsl.2008.10.018.

70. Rapid Carbon Mineralization for Permanent Disposal of Anthropogenic Carbon Dioxide Emissions / J. M. Matter, M. Stute, S. Snæbjörnsdottir [et al.] // Science. 2016. Vol. 352. P. 1312–1314. DOI: 10.1126/science.aad8132.

71. Power, I. M. Serpentinite Carbonation for CO₂ Sequestration / I. M. Power, S. A. Wilson, G. M. Dipple //Elements. – 2013. – Vol. 9. – P. 115–121. DOI: 10.2113/gselements.9.2.115.

72. Carbon Mineralization Roadmap Draft / D. Sandalow, R. Aines, J. Friedmann [et al.] //ICEF Innovation Roadmap Project. – 2021. [Электронный ресурс]: <https://www.osti.gov/biblio/1829577> (дата обращения 01 августа 2024).

73. Carbon dioxide storage through mineral carbonation / S. Ó. Snæbjörnsdóttir,

B. Sigfússon, C. Marieni [et al.] // Nature Reviews Earth & Environment. –2020. – Vol. 1. – P. 90-102. DOI: 10.1038/s43017-019-0011-8.

74. Substantial Global Carbon Uptake by Cement Carbonation / F. Xi, S. J. Davis, P. Ciaia [et al.] // Nature Geoscience. – 2016. – Vol. 9, Iss. 12. – P. 880-883. DOI: 10.1038/ngeo2840.

75. Wang, F. Acceleration of Iron-Rich Olivine CO₂ Mineral Carbonation and Utilization for Simultaneous Critical Nickel and Cobalt Recovery / F. Wang, D. Dreisinger // Minerals. – 2024. – Vol. 14, Iss. 8. – P. 766. DOI: 10.3390/min14080766.

76. Ukwattage, N. L. Investigation of the potential of coal combustion fly ash for mineral sequestration of CO₂ by accelerated carbonation / N. L. Ukwattage, R. Pathegama Gamage, S. H. Wang // Energy. – 2013. – Vol. 52. – P. 230-236. DOI: 10.1016/j.energy.2012.12.048.

77. An Overview of the Status and Challenges of CO₂ Storage in Minerals and Geological Formations / P. Kelemen, S. M. Benson, H. Pilorgé [et al.] // Front Climate – 2019. – Vol. 1. – Art. 9. – P. 1-22. DOI: 10.3389/fclim.2019.00009.

78. Carbon dioxide sequestration by industrial wastes through mineral carbonation: Current status and perspectives / X. Lin, Y. Zhang, H. Liu [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2024. – Vol. 434. – P. 140258. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.140258.

79. Gaurina-Međimurec, N. Carbon Capture and Storage (CCS): Geological Sequestration of CO₂ / N. Gaurina-Međimurec, K. Novak Mavar // In CO₂ Sequestration. Intech Open. – 2020. – 24 p. DOI: 10.5772/intechopen.84428.

80. Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash / G. Montes-Hernandez, R. Pérez-López, F. Renard [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 161, Iss. 2-3. – P. 1347-1354. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.104

81. Rendek, E. Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash / E. Rendek, G. Ducom, P. Germain // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – Vol. 128, Iss. 1. – P. 73-79. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.033.

82. Seifritz, W. CO₂ Disposal by means of silicates / W. Seifritz // Nature. 1990. – Vol. 345. Art. 486. DOI: <https://doi.org/10.1038/345486b0>

83. Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation / S. J. Gerdemann, W. K. O'Connor, D. C. Dahlin [et al.] // Environmental Science & Technology. – 2007. – Vol. 41, Iss. 7. – P. 2587-2593. DOI: 10.1021/es0619253.

84. Enhancing Mg extraction from lizardite-rich serpentine for CO₂ mineral sequestration / A. Sanna, X. Wang, A. Lacinska [et al.] // Minerals Engineering. 2013. – Vol. 49. – P. 135-144.

DOI: 10.1016/j.mineng.2013.05.018.

85. Comprehensive analysis of direct aqueous mineral carbonation using dissolution enhancing organic additives / B. Bonfils, C. Julcour-Lebigue, F. Guyot [et al.] // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2012. – Vol. 9. – P. 334-346. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.05.009.

86. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids / S. Teir, H. Revitzer, S. Eloneva [et al.] // *International Journal of Mineral Processing*. – 2007. – Vol. 83, Iss. 1–2. – P. 36-46. DOI: 10.1016/j.minpro.2007.04.001.

87. Krevor, S. C. M. Enhancing Process Kinetics for Mineral Carbon Sequestration / S. C. M. Krevor, K. S. Lackner // *Energy Procedia*. – 2009. – Vol. 1. – P. 4867-4871. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.02.315.

88. Wang, X. Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO₂ mineral carbonation / X. Wang, M.M. Maroto-Valer // *Fuel*. – 2011. – Vol. 90, Iss. 3. – P. 1229-1237. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.10.040.

89. Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution / S. Kodama, T. Nishimoto, N. Yamamoto [et al.] // *Energy*. – 2008. – Vol. 33, Iss. 5. – P. 776-784. DOI: 10.1016/j.energy.2008.01.005.

90. Preliminary assessment of a method utilizing carbon dioxide and steelmaking slags to produce precipitated calcium carbonate / S. Eloneva, A. Said, C.-J. Fogelholm, R. Zevenhoven // *Applied Energy*. – 2012. – Vol. 90, Iss. 1. – P. 329-334. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.05.045.

91. Ткаченко, Е. А. Перспективы использования промышленных отходов для секвестрации диоксида углерода / Е. А. Ткаченко, П. В. Осипов, Т. Ф. Богатова // *Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве: сборник докладов IX Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных (ТИМ'2021) с международным участием (Екатеринбург, 13–14 мая 2021 г.)*. — Екатеринбург: УрФУ, 2021. – С. 147-151.

92. Адаптационный подход к процессам комплексной переработки техногенного минерального сырья / И.В. Шадрунова, О.Е. Горлова, Т.В. Чекушина, К.А. Воробьев // *Естественные и технические науки*. – 2018. – № 11 (125). – С. 285-287.

93. Wee, J.-H. A review on carbon dioxide capture and storage technology using coal fly ash / J.-H. Wee // *Applied Energy*. – 2013. – V. 106. – P. 143-151. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.01.062.

94. Мезенина, Ю. А. Технологии карбонизации для секвестрации CO₂ / Ю. А. Мезенина, А. И. Кондовина, Т. Ф. Богатова // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика. Даниловские чтения — 2021 : сборник научных трудов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2023. С. 585–590. URL: <https://elar.urfu.ru/handle/10995/129029> (дата обращения 06.04.2024).

95. Колодежная, Е. В. Использование металлургических шлаков для уменьшения углеродного следа / Е. В. Колодежная, М. С. Гаркави // Материалы российской конференции с международным участием 18–20 мая 2022 года (Юшкинские чтения — 2022). Сыктывкар. С. 179-180.

96. Deborah N. Huntzinger, John S. Gierke, Lawrence L. Sutter, S. Komar Kawatra, Timothy C. Eisele, Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 168, Issue 1, 2009, Pages 31-37, <https://DOI.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.122>.

97. Waste oil shale ash as a novel source of calcium for precipitated calcium carbonate: Carbonation mechanism, modeling, and product characterization / O. Velts, M. Uibu, J. Kallas, R. Kuusik // *Journal of Hazardous Materials*. - 2011. - Vol. 195. - P. 139-146, <https://DOI.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.019>.

98. Investigation of accelerated carbonation for the stabilization of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂ / M. Fernández Bertos, X. Li, S. J. R. Simons [et al.] // *Green Chemistry*. – 2004. – Vol. 6(8). - P. 428-436. DOI: 10.1039/b401872a.

99. Huijgen, W. J. Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation / W. J. Huijgen, G. J. Witkamp, R.N. Comans // *Environmental Science & Technology*. - 2005. - Vol. 39(24). - P. 9676-9682. DOI: 10.1021/es050795f.

100. Kolodezhnaya, E. V. Use of Non-magnetic Fraction of Metallurgical Slags in Carbon Dioxide Sequestration Technology / E. V. Kolodezhnaya, M. S. Garkavi, I. V. Shadrunkova [et al.] // ICCATS 2023. Proceedings of the 7th International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety. Lecture Notes in Civil Engineering. 2024. – Vol. 400. - Springer, Cham. https://DOI.org/10.1007/978-3-031-47810-9_38.

101. Chang, E. E. Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor / E. E. Chang, C. H. Chen, Y. H. Chen [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. –2011. – Vol. 186, Iss. 1. – P. 558-564. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.038.

102. Elucidating the dominant and interaction effects of temperature, CO₂ pressure and carbonation time in carbonating steel slag blocks / X. Zhong, L. Li, Y. Jiang, T.-C. Ling // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 302. Art. 124158. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124158.

103. Воробьев, К. А. Возможности улавливания диоксида углерода шлаками мусоросжигательных заводов в газовых средах / К. А. Воробьев // *Вестник Пермского университета*. – 2023. – Т. 22. – №3. – С. 275-281. DOI: 10.17072/psu.geol.22.3.275.

104. Воробьев, К. А. Диоксид углерода как химическое сырье / К. А. Воробьев, В. А. Щерба // В сборнике: *География: развитие науки и образования. Сборник статей по материалам ежегодной международной научно-практической конференции LXXIV Герценовские чтения*. Санкт-Петербург, 2021. С. 149–157.

105. Воробьев, К. А. Изучение выбросов углекислого газа при термическом сжигании ТКО на модельной установке / К. А. Воробьев // *Инновационные процессы обогащения и глубокой переработки редкометаллического и горно-химического сырья и комплексных руд цветных и черных металлов: Материалы международной конференции, Апатиты, 23–27 сентября 2024 г.* – Апатиты: Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2024. – С. 542-545.

106. Воробьев, К. А. Возможности использования шлаков мусоросжигательных заводов для снижения углеродсодержащих выбросов / К. А. Воробьев // *Человек и окружающая среда: Сборник докладов XI Всероссийской молодежной научной конференции*, Сыктывкар, 19 апреля 2023 г. – Сыктывкар: Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, 2023. – С. 43-47.

107. Kaliyavaradhan, S.K. Valorization of waste powders from cement-concrete life cycle: a pathway to circular future / S.K. Kaliyavaradhan, T.-C. Ling, K.H. Mo // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 268. – P. 122358–122358. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122358.

108. Effect of water-to-cement ratio induced hydration on the accelerated carbonation of cement pastes / H. Mehdizadeh, X. Jia, K.H. Mo, T.-C. Ling // *Environmental Pollution*. – 2021. – Vol. 280. – P. 116914-116914. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116914.

109. Biochar as green additives in cement-based composites with carbon dioxide curing / L. Wang, L. Chen, D.C.W. Tsang, [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 258. – Art. 20678. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120678.

110. Recycling drinking water treatment sludge into ecoconcrete blocks with CO₂ curing: durability and leachability / Y. Liu, Y. Zhuge, C.W.K. Chow [et al.] // *Science of The Total*

Environment. – 2020. – Vol. 746. – Art. 141182. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141182.

111. Uliasz-Bocheńczyk, A. CO₂ mineral sequestration with the use of ground granulated blast furnace slag / A. Uliasz-Bocheńczyk, E. Mokrzycki / *Gospodarka Surowcami Mineralnymi - Mineral Resources Management*. – 2017. – Vol. 33, №. – P. 111–124. DOI: 10.1515/gospo-2017-0008.

112. Carbon dioxide mineralization for the disposition of blast-furnace slag: reaction intensification using NaCl solutions / E. Ren, S. Tang, C. Liu [et al.] // *Greenhouse Gases: Science and Technology*. – 2020. – Vol. 10, Iss. 2. – P. 436–448. DOI: 10.1002/ghg.1837.

113. Huijgen, W.J. Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation / W.J. Huijgen, G.J. Witkamp, R.N. Comans // *Environmental Science & Technology*. – 2005. – Vol. 39, Iss. 24. – P. 9676-9682. DOI: 10.1021/es050795f.

114. Sequestration of CO₂ by concrete carbonation / I. Galan, C. Andrade, P. Mora, M.A. Sanjuan // *Environmental Science & Technology*. – 2010. – Vol. 44, Iss. 8. – P. 3181–3186. DOI: 10.1021/es903581d.

115. Monkman, S. Integration of carbon sequestration into curing process of precast concrete / S. Monkman, Y. Shao // *Canadian Journal of Civil Engineering*. – 2010. – Vol. 37 (2). – P. 302-310. DOI: 10.1139/L09-140.

116. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing / V. Rostami, Y. Shao, A.J. Boyd, Z. He // *Cement and Concrete Research*. – 2012. – Vol. 42. – P. 186–193. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.09.010.

117. Романенко, И. И. Строительные материалы на основе активированного сталеплавильного шлака / И. И. Романенко, А. И. Фадин // *Региональная архитектура и строительство*. – 2023. – № 1(54). – С. 85-92. – DOI: 10.54734/20722958_2023_1_85.

118. Рузавин А.А. Утилизация сталеплавильных шлаков путем ускоренной карбонизации // *Вестник ЮУрГУ. Сер. Строительство и архитектура*. – 2018. – Т. 18, № 3. – С. 68–72. DOI: 10.14529/build180310,

119. Intensive ways of producing carbonate curing building materials based on lime secondary raw materials / N. Lyubomirskiy, A. Bakhtin, S. Fic, M. Szafraniec, T. Bakhtina // *Materials*. – 2020. Vol. 13 (10). – Art. 2304. – 29 p. DOI: 10.3390/ma13102304.

120. Ожогина, Е. Г. Роль минералогических исследований в решении экологических проблем горнопромышленных районов / Е. Г. Ожогина, И. В. Шадрунова, Т. В. Чекушина // *Горный журнал*. – 2017. – № 11. – С. 105-110. DOI: 10.17580/gzh.2017.11.20

121. Юганова, Т.И. Методология экологической оценки жизненного цикла твердых коммунальных отходов. Основные положения и примеры применения / Т.И. Юганова // Геоэкология. – 2020. – №5. – С. 3–23. DOI: 10.31857/S0869780920050094

122. Vorobyev, K.A. The Carbon Dioxide Capture Potential of Ash and Slag from Waste Incineration Plants / K. A. Vorobyev, I. V. Shadrunkova, T. V. Chekushina // Proceedings of the 7th International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety ICCATS 2023, Sochi, 10–16 сентября 2023 г.– Springer Cham: Springer Cham. – 2024. – Vol. 400. – P. 558-568. DOI: 10.1007/978-3-031-47810-9_38.

123. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.11-04 Т 16.1:2.3:3.8-04 Токсикологические методы анализа. Методика определения интегральной токсичности поверхностных, в том числе морских, грунтовых, питьевых, сточных вод, водных экстрактов почв, отходов, осадков сточных вод по изменению интенсивности бактериальной биолюминесценции тест-системой "Эколюм". – М.: Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия", 2004. – 22 с.

124. Воробьев, К. А. Оценка эколого-гигиенических аспектов утилизации продуктов термической обработки твердых коммунальных отходов / К. А. Воробьев, Е. В. Колодежная // Маркшейдерия и недропользование. – 2025. – Т. 25. – №4. –С. 76-82.

125. Новые технологии высокотемпературной пиролизической переработки отходов / С. А. Воцинин, А. В. Артемов, А. В. Переславцев, В. М. Кулыгин // Твердые бытовые отходы. – 2017. – № 8. – С. 28-32.

126. Гонопольский, А. М. Некоторые физико-химические свойства золошлаковых отходов мусоросжигательных заводов / А. М. Гонопольский, М. М. Дыган, А. А. Тимофеева // Экология и промышленность России. – 2008. – № 7. – С. 36-39.

127. Pre-treatments of MSWI fly-ashes: a comprehensive review to determine optimal conditions for their reuse and/or environmentally sustainable disposal / A. Ferraro, I. Farina, M. Race [et al.] // Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. – 2019. – Vol. 18. – P. 453–471. DOI: 10.1007/s11157-019-09504-1.

128. Heavy metals removal/stabilization from municipal solid waste incineration fly ash: a review and recent trends / M. Ajorloo, M. Ghodrati, J. Scott [et al.] // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2022. – V. 24. – P. 1693-1717. DOI: 10.1007/s10163-022-01459-w.

129. Chemical properties of heavy metals in typical hospital waste incinerator ashes in China / L. Zhao, F. Zhang, K. Wang, J. Zhu // Waste Management. – 2008. – 29. – P. 1114-1121.

DOI: 10.1016/j.wasman.2008.09.003.

130. Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling / H. Zhang, P.J. He, L.M. Shao [et al.] // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. – 2008. – Vol. 10. – P. 7-13. DOI: 10.1007/s10163-007-0191-z.

131. Review of leaching behavior of municipal solid waste incineration (MSWI) ash / H. Luo, Y. Cheng, D. He, E.-H. Yang // *Science of The Total Environment*. – 2019. – Vol. 668. – P. 90-103. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.004.

132. Impacts of pH on leaching potential of elements from MSW incineration fly ash / Y. Zhanga, B. Cetin, W.J. Likos, T.B. Edil // *Fuel*. – 2016. – Vol 84. – P. 815-825. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.07.089.

133. Reimann, D. O. Heavy metals teachability from solid waste incineration residues / Reimann, D. O. // *Waste management and research*. – 1989. – Vol. 7(1). – P. 57-63.

134. Optimization of solidification/stabilization process of MSW fly ash in cementitious matrices / T. Mangialardi, AE. Paolini, A. Poletini, P. Sirini // *Journal of hazardous materials*. – 1999. – Vol. 70, Iss. 1–2. – P. 53–70. DOI: 10.1016/s0304-3894(99)00132-6.

135. Lin, KL. Understanding biotoxicity for reusability of municipal solid waste incinerator (MSWI) ash / KL. Lin, BY. Chen // *Journal of hazardous materials*. – 2006. – Vol. 138, Iss. 1. – P. 9-15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.068.

136. Metal Removal from Municipal Solid Waste Incineration fly ash: A Comparison between Chemical Leaching and Bioleaching / V. Funari, J. Makinen, J. Salminen [et al.] // *Waste Management*. – 2017. – Vol. 60. – P. 397-406. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.07.025

137. Фоменко, А.И. Зола мусоросжигательных заводов как техногенный сырьевой ресурс для извлечения редкоземельных элементов / А. И. Фоменко, Л.И. Соколов // *Экология и промышленность России*. – 2017. – Т. 21. – № 12. – С. 28–31. DOI: 10.18412/1816-0395-2017-12-28-31.

138. Власов, О. Л. Использование продуктов от сжигания ТКО в шлаковом расплаве / О. Л. Власов, В. В. Мечев // *Твердые бытовые отходы*. – 2017. – № 2(128). – С. 29-33.

139. Полезное использование шлаков мусоросжигания / В. М. Парецкий, А. А. Комков, Р. И. Камкин [и др.] // *Твердые бытовые отходы*. – 2011. – № 4(58). – С. 51-55.

140. Zhao, Y. Metals Leaching in Permeable Asphalt Pavement with Municipal Solid Waste Ash Aggregate / Y. Zhao, Y.-T. Zhu // *Water*. – 2019. – Vol. 11, Iss. 10. – 2186. – P. 1-16. DOI: 10.3390/w11102186.

141. Губернский, Ю. Д. Чтобы строительные материалы были безопасными / Ю. Д. Губернский, Н. В. Калинина // Санэпидконтроль. Охрана труда. – 2012. – № 6. [сайт] URL: https://www.profiz.ru/sec/6_2012/stroitelnye_materialy/ (дата обращения 07.08.2023).

142. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 15 с. ISBN 5–7508–0599–9.

143. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Минздрав России, Москва, 2003.

144. Экспериментальное определение оптимальных параметров процесса карбонизации шлаков от сжигания твердых коммунальных отходов / К. А. Воробьев, О.Е. Горлова, И.В. Шадрунова, Т.В. Чекушина // Вестник евразийской науки. – 2025. – Т. 17. – № 3. (С. 1-13) – URL: <https://esj.today/PDF/40NZVN325.pdf>.

145. Vorobyev, K. A. The Possibility of Using Lithium-Containing Waste in the Russian Federation / K. A. Vorobyev, I.V. Shadrunkova, T.V. Chekushina // Proceedings of the 6th International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety : ICCATS 2022, Sochi, 04–10 сентября 2022. – Switzerland: Springer Cham. – 2023. – Vol. 308. – P. 574-582. – DOI: 10.1007/978-3-031-21120-1_55.

146. Current status and perspectives of accelerated carbonation processes on municipal waste combustion residues / G. Costa, R. Baciocchi, A. Poletini [et al.] // Environmental Monitoring and Assessment. – 2007. – V.135. – P. 55-75. DOI: 10.1007/s10661-007-9704-4.

147. Bobicki, E. R. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes / E. R. Bobicki, Q. Liu, Z. Xu, H. Zeng // Progress in Energy and Combustion Science. – 2012. – Vol. 38, Iss. 2. – P. 302-320. DOI: 10.1016/j.pecs.2011.11.002.

148. Li, X. Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes / X. Li, M. Fernández Bertos, C. D. Hills [et al.] // Waste Management. – 2007. – Vol. 27, Iss. 9. – P. 1200-1206. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.06.011.

149. Van Gerven, T. Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling / T. Van Gerven, E. Van Keer, S. Arickx [et al.] // Waste management. – 2005. – Vol. 25, Iss. 3. – 291-300. ISSN 0956-053X. DOI: 10.1016/j.wasman.2004.07.008.

150. Digulla, F.-E. Comparative Life Cycle Assessment of Carbon Dioxide Mineralization

Using Industrial Waste as Feedstock to Produce Cement Substitutes / F.-E. Digulla, S. Bringezu // *Energies*. – 2023. – Vol. 16, Iss. 10. – art. 4118. – P. 1-22. DOI: 10.3390/en16104118.

151. Poletti, A. The leaching behavior of incinerator bottom ash as affected by accelerated ageing / A. Poletti, R. Pomi // *Journal of Hazardous Materials*. – 2004. – Vol. 113, Iss. 1–3. – P. 209-215. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.06.009.

152. Review of harmless treatment of municipal solid waste incineration fly ash / Y. Zhang, Z. Ma, Z. Fang [et al.] // *Waste Dispos & Sustain Energy*. – 2020. – Vol. 2. – P. 1–25. DOI: 10.1007/s42768-020-00033-0.

153. Gunning, P. G. Accelerated carbonation treatment of industrial wastes / P. J. Gunning, C. D. Hills, P. J. Carey // *Waste Management*. – 2010. – Vol. 30, Iss. 6. – P. 1081-1090. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.01.005.

154. Accelerated carbonation of different size fractions of bottom ash from RDF incineration / G. Costa, E. Lategano [et al.] // *Waste Management*. – 2010. – Vol. 30, Iss. 7. – P. 1310-1317. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.11.027.

155. Characteristics of incineration ash for sustainable treatment and reutilization / Z. Phua, A. Giannis, ZL. Dong [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2019. – Vol. 26. – P. 16974–16997. DOI: 10.1007/s11356-019-05217-8.

156. CO₂ Sequestration by Direct Gas–Solid Carbonation of Air Pollution Control (APC) Residues / R. Baciocchi, A. Poletti, R. Pomi [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2006. – Vol. 20, Iss. 5. – P. 1933-1940. DOI: 10.1021/ef060135b.

157. Comparison of different reaction routes for carbonation of APC residues / R. Baciocchi, G. Costa, A. Poletti, [et al.] // *Energy Procedia*. – Vol. 1. – P. 4851-4858. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.02.313.

158. Uibu, M. Developments in CO₂ mineral carbonation of oil shale ash / M. Uibu, O. Velts, R. Kuusik // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 174, Iss. 1-3. – P. 209-214. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.038.

159. Olajire, A. A. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂ / A. A. Olajire // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2013. – Vol. 109. – P. 364-392. DOI: 10.1016/j.petrol.2013.03.013.

160. Pan, S.-Y. CO₂ Capture by Accelerated Carbonation of Alkaline Wastes: A Review on Its Principles and Applications / S.-Y. Pan, E. E. Chang, P.-C. Chiang // *Aerosol and Air Quality Research*. – 2012. Vol. 12 (5). – P. 770-791. DOI: 10.4209/aaqr.2012.06.0149.

161. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂ / M. Fernandez Bertos, S. Simons, C. Hills, P. Carey // *Journal of Hazardous Materials*. – 2004. – № 112(3). – P. 193-205. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.04.019.

162. Santos, R. M. Process intensification routes for mineral carbonation / R. M. Santos, G. Van // *Greenhouse Gases: Science and Technology*. – 2011. – Vol. 1(4). – P. 287-293. DOI: 10.1002/ghg.36.

163. Биленко, Г.Р. Теоретическое обоснование разработки вяжущих веществ из вторичного минерального сырья твердеющих в среде повышенной концентрации углекислого газа / Г. Р. Биленко // *Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2023 (ICMSSTE 2023) : материалы международной научно-практической конференции, Ялта, 16–19 мая 2023 года. – Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2023. – С. 200-208.*

164. Горшков, В. С. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / В. С. Горшков, С. Е. Александров, С. И. Иващенко и [др.] – Москва: Стройиздат, 1985. – 272 с.

165. Термические константы веществ : справочник : Вып. 1-10 / АН СССР, ВИНТИ; под ред. В. П. Глушко. – Москва: [б. и.], 1965–1982.

166. Воробьев, К. А. Технологическая оценка секвестрации диоксида углерода шлаками мусоросжигающих заводов // *Тезисы Московского Международного Конгресса Обогащителей (ММКО-2025)*. - М.: Издательский Дом "Графит", 2025. С. 210. – ISBN 978-5-6047564-7-8.

167. Vorobyev K. A. Technological evaluation of carbon dioxide sequestration by waste incineration plant slags // *Тезисы Московского Международного Конгресса Обогащителей (ММКО-2025)*. – М.: Издательский Дом "Графит", 2025. С. 211. – ISBN 978-5-6047564-7-8.

168. Dananjayan, R. R. T. Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration / R. R. T. Dananjayan, P. Kandasamy, R. Andimuthu // *Journal of Cleaner Production*. Vol. 112 (5). – 2016. P. 4173-4182. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.05.145.

169. Салаватов, Т. Ш. Использование диоксида углерода в качестве химического сырья / Т. Ш. Салаватов, А. С. Байрамова, К. А. Воробьев // *Вестник Евразийской науки*, 2021 №2, <https://esj.today/PDF/03NZVN221.pdf> (доступ свободный).

170. Исследование количества диоксида углерода при сжигании отходов: экспериментальные измерения / К. А. Воробьев, Т.В. Чекушина, Н. Курбанов,

Ш. И. Рабаданов // Естественные и технические науки. – 2024. – № 4. – С. 76-79. DOI: 10.25633/ETN.2024.04.15.

171. Карапетьянц, М. Х. Химическая термодинамика: [Учеб. пособие для хим. специальностей вузов] / М. Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 1975. – 583 с.

172. ГОСТ 22688-2018 Известь строительная. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2018. – 11 с.

173. Справочник химика в 6 томах. Том 3. Химическое равновесие и кинетика свойства растворов. Электродные процессы. Изд. 2. – Москва-Ленинград: Издательство "Химия", 1965. – 1005 с.

174. Döebelin, N. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN / N. Doebelin, R. Kleeberg // Journal of applied crystallography. – 2015. – Vol. 8 (5). – P. 1573-1580. DOI: 10.1107/S1600576715014685.

175. Микроструктурные особенности строения силикатов в шлаках термической переработки твердых коммунальных отходов / Е. В. Колодежная, О. Е. Горлова, И. В. Шадрунова [и др.] // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2025. – Т. 31, № 1. – С. 39-50.

176. Патент 2831770 С1 Российская Федерация, МПК С04В 5/06, С04В 40/00, С04В 40/02. Камера карбонатного твердения строительных материалов : № 2024106859 : заявл. 15.03.2024 : опубл. 13.12.2024 / А. В. Сулимов, В. Т. Щербаков, М. Н. Киселев [и др.].

177. Конструкционные и теплоизоляционные строительные материалы принудительного карбонатного твердения из вторичного сырья / Н. В. Любомирский, С. И. Федоркин, А. С. Бахтин [и др.]. – Симферополь: ООО "Изд-во Типография "Ариал", 2021. – 408 с. – ISBN 978-5-907376-33-5.

178. Offsetting of CO₂ emissions by air capture in mine tailings at the Mount Keith Nickel Mine, Western Australia: Rates, controls and prospects for carbon neutral mining / S. A. Wilson, A. L. Harrison, G. M. Dipple, [et al.] // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2014. – Vol. 25. – P. 121-140. DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.04.002.

179. International Publication Date WO 2023/052973 A1 06 April 2023 (06.04.2023) International Patent Classification: B01D 53/34 (2006.01).

180. Разработка концепции комплексной переработки отходов мусоросжигательных установок / И. В. Шадрунова, Е. В. Колодежная, О. Е. Горлова, К. А. Воробьев // Экология и промышленность России. – 2025. – Т. 29, № 2. – С. 4-11. DOI 10.18412/1816-0395-2025-

2-4-11.

181. Шубов, Л.Я. О технологической модели экологически безопасного управления твердыми бытовыми отходами / Л. Я. Шубов, О. Н. Борисова, И. Г. Доронкина // Экологические системы и приборы. – 2016. – № 7. – С. 13-36.

182. Хорошавин, Л. Б. Основные технологии переработки промышленных и твердых коммунальных отходов: [учеб. пособие] / Л. Б. Хорошавин, В. А. Беляков, Е. А. Свалов: Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016 – 220 с.

183. Стратегия рациональной утилизации ТКО / Д. В. Сталинский, А. З. Рыжавский, А. С. Рудюк, А. В. Зимогляд // Твердые бытовые отходы. – 2017. – № 8(134). – С. 44-47.

184. Мусоросжигательные заводы и инсинераторы в Российской Федерации // URL: <http://www.ecoaccord.org/news2020/Обзор%2015.06.2020.pdf> (дата обращения: 14.04.2022).

185. Горбовец, М. Н. Утилизация золошлаковых отходов мусоросжигательных заводов / М. Н. Горбовец // Проектные и изыскательские работы в строительстве. – 2017. – № 1. – С. 14-19.

186. Электромагнитный импульсный сепаратор цветных металлов для переработки автомобильного лома и лома бытовой техники / С. И. Кривошеев, А. П. Ненашев, Г. А. Шнеерсон // Записки Горного института. – 2004. – Т. 158. – С. 233-235.