

На правах рукописи



ВОРОБЬЕВ КИРИЛЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

Специальность

1.6.21. Геоэкология (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Москва
2025**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН)


Научный руководитель:	Шадрунова Ирина Владимировна доктор технических наук, профессор, заведующий отделом горной экологии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова Российской академии наук
Официальные оппоненты:	Ксенофонтов Борис Семенович доктор технических наук, профессор, академик РЭА, профессор кафедры экологии и промышленной безопасности, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (Национальный исследовательский университет)" Чмыхалова Светлана Валерьевна кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры безопасности и экологии горного производства, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС"
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет"

Защита состоится «17» марта 2026 г. в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.1.096.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН) по адресу: 111020, Москва, Крюковский тупик, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИПКОН РАН:
<http://ипконран.рф>.

Автореферат разослан «26» декабря 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук



Гольберг Г.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования обусловлена тем, что 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.

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 года № 3052-р).

Одним из направлений исследований в области утилизации 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 минеральной карбонизации природных минералов является использование в качестве исходного сырья отходов различных производств, которые содержат кальций и магний в фазах, способных к гидратации, а также имеют достаточный объем складирования близко к источникам выбросов. Одним из видов отходов, отвечающим данным требованиям, являются остатки от термической переработки твердых коммунальных отходов (ТКО) – шлак на подду камеры сжигания и летучая зола, извлекаемая в системах очистки дымовых газов.

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 Российской Федерации.

Научные исследования в области безопасного хранения, утилизации, глубокой переработки, рационального и комплексного использования отходов производства и потребления ведутся во многих ведущих научно-исследовательских и образовательных организациях, таких как ФГБУН ИПКОН РАН, НИТУ МИСИС, ФГБОУ ВО "ИРНИТУ", ФИЦ "Кольский научный центр РАН", ФГБУН Институте геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН др.

Значительный вклад в решение вопросов повышения полноты переработки и комплексности использования отходов внесли многие отечественные ученые: академик РАН В.А. Чантурия, д.т.н. Е.В. Зелинская, д.т.н. Л.В. Шумилова, д.т.н. Д.В. Макаров, д.т.н. А.В. Богданов, Н.Л. Медяник, Н.Н. Орехова, О.Е. Горлова и др. Методические подходы к эколого-экономической оценке использования отходов разрабатывались д.т.н. А.И. Семячковым, д.т.н. А.А. Хорешоком и к.т.н. В.Г. Михайловым.

Теоретическому изучению ТБО, ТКО, их состава, методов утилизации посвящены труды академика РАН В.И. Осипова, д.т.н. Л.Я. Шубова, М. Чертоу, Д. Хоффмана, М. Уильямса и др., экологической оценке жизненного цикла (LCA) ТКО – труды Т.И. Югановой, Ш. Зальхофера, М. Бауэра и др.

Вопросы сжигания, состава образующихся золошлаковых остатков от сжигания ТКО, эколого-гигиенические аспекты их утилизации рассматриваются в трудах И.М. Бернадинера, М.Н. Бернадинера, Г.Н. Фрейберг.

Изучению вопросов использования отходов от сжигания ТКО в строительстве посвящены труды д.т.н. М.С. Гаркави, к.т.н. Е.В. Колодежной и д.т.н. Д.В. Ульриха, сжиганию ТКО в энергетических целях – исследования академика РАН С.В. Алексеенко, д.т.н. Л.Б. Хорошавина, д.т.н. Б.С. Ксенофонтова и к.т.н. С.В. Чмыхаловой; влиянию мусоросжигательных заводов на окружающую среду – работы Dr. Гэрри В. Фуллера и к.т.н. А.Н. Тугова.

Способность к связыванию газообразного CO_2 различными видами отходов производства, преимущественно металлургическими шлаками, и такая область как минеральная карбонизация CO_2 только начинают рассматриваться в работах отечественных ученых, в частности, в работах д.т.н. Н.В. Любомирского и коллег для производства строительных материалов и изделий. Исследования принудительной карбонизации, минерального связывания CO_2 в отечественной практике пока немногочисленны.

Различным аспектам обращения с остатками от сжигания ТКО с точек зрения экологии, экономики, ресурсо- и энергосбережения посвящены достаточно обширные труды многих зарубежных ученых, где тема принудительной/ускоренной карбонизации отходов, в том числе и с позиции секвестрации CO_2 , развивается более активно.

Несмотря на то, что только несколько проектов улавливания, использования и хранения диоксида углерода, 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.

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.

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

Основная идея работы: 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.

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 летучей золы 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.

Поставленные задачи были решены путем анализа литературных источников по современному состоянию исследований и разработок в данной области, теоретических изысканий по кинетике и механизмам гидратации и карбонизации силикатов, проведения аналитических, минералогических, экспериментальных лабораторных исследований на реальных образцах шлаков и золы на нескольких соподчиненных этапах выполнения работ.

Методы исследования. Эксперименты проводились на специально созданной лабораторной установке. Использовались следующие методы и методики: оптический, петрографический, рентгено-флуоресцентный, рентгенофазовый, дифференциально-термический методы анализа, ситовый анализ, лазерная гранулометрия, определения истинной и насыпной плотности, потенциометрия, статические тесты выщелачивания, термодинамическое моделирование, экспериментальное установление оптимальных параметров карбонизации на автоматической лабораторной карбонизационной камере. Все аналитические и минералогические исследования вещественного состава отобранных проб, технологические исследования и испытания проведены с использованием уникального оборудования Центра коллективного пользования ИПКОН РАН и ЗАО "Урал Омега". Отдельные образцы шлаков и золы были исследованы в ВИМС и ИГЕМ РАН.

Положения, выносимые на защиту:

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, определяют 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 на уровне 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.

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, с другой стороны – связыванию некоторого количества диоксида углерода и сокращению его выбросов.

Научная новизна результатов исследований:

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 CO_2 на 1 т 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, детальных минералогических 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.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на: Международном Московском конгрессе обогатителей (НИТУ МИСИС, Москва, 2025 г.); Международном научном симпозиуме "Неделя горняка" в 2023 и 2025 гг. (НИТУ МИСИС, Москва); Международной конференции "Плаксинские чтения" в 2022, 2024 и 2025 гг. (ДВФУ, г. Владивосток; ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты; УГГУ, г. Екатеринбург); XI Всероссийской молодежной 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, 7 и 8 Международной конференции по строительству, архитектуре и техносферной безопасности ICCATS (г. Сочи, 2023, 2024, 2025 гг.).

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.

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 опубликованы 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 в 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 российского научного цитирования (РИНЦ).

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

Благодарности. Выражаю искреннюю благодарность и признательность за научное руководство и помощь на всех этапах выполнения диссертации доктору технических наук, профессору И.В. 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 О.Е. Горловой и кандидату технических наук Е.В. Колодежной.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задача исследований, аргументирована научная новизна, достоверность и практическая значимость работы, сформированы основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен анализ современного состояния и перспектив использования твердых отходов мусоросжигательных заводов для снижения углеродсодержащих выбросов, показаны различные подходы в обращении с ТКО в Российской Федерации. Рассмотрены статистические данные по образованию, обработке и захоронению ТКО, изучена структура остатков от их сжигания, химический и минеральный состав, классы опасности. Исследованы технологии переработки отходов мусоросжигательных заводов, включая методы стабилизации, сепарации и утилизации. Особое внимание уделено перспективам применения минеральной карбонизации для депонирования углеродсодержащих выбросов. Проведен обзор мирового опыта использования технологий CC(U)S, определен потенциал шлаков как альтернативы природным материалам для связывания CO₂.

Сформулированы цель и задачи исследования, направленные на разработку технологии депонирования углеродсодержащих выбросов посредством ускоренной карбонизации остатков от сжигания ТКО с одновременным снижением их экологической опасности.

Во **второй главе** представлены результаты комплексного исследования вещественного состава и технологических свойств шлаков и летучей золы, образующихся при термической переработке твердых коммунальных отходов. Описана методологическая основа работы.

В **третьей главе** проведено исследование закономерностей перехода тяжелых металлов из шлаков и золы от сжигания ТКО в водную фазу при выщелачивании. Проанализированы эколого-гигиенические аспекты утилизации и хранения остатков, выявлено значительное превышение содержания токсичных элементов (Pb, Zn, Cd, As и др.) в золе над ПДК для почв, что подтверждает ее классификацию как опасного отхода. Для шлаков проведены тесты на выщелачивание в водной и ацетатно-аммонийной средах с последующим анализом макро- и микроэлементного состава методом ICP-MS и ICP-OES.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования теоретических и практических аспектов секвестрации диоксида углерода шлаками и золой от сжигания ТКО. Теоретически обоснованы механизмы минеральной карбонизации, включая анализ кинетики и термодинамики реакций гидратации и связывания CO₂ кальций- и магнийсодержащими минералами.

В **пятой главе разработаны** технологические маршруты комплексной переработки остатков от сжигания твердых коммунальных отходов с одновременным связыванием углеродсодержащих выбросов. На основе анализа современных методов ускоренной минеральной карбонизации предложены инновационные решения для секвестрации диоксида углерода. Проведена оценка реализуемости каждого метода с акцентом на снижение затрат и экологической нагрузки. Обоснована возможность применения карбонизированных материалов в производстве строительных изделий (щебень, песок, компакты), что обеспечивает их вовлечение в хозяйственный оборот. Особое внимание уделено методам предварительной обработки отходов (сепарация металлов, фракционирование) и соответствию разработанных маршрутов требованиям ИТС 9-2015. Сформирована основа для внедрения низкоуглеродных технологий в промышленность.

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, определяют 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

Объектами исследования послужили пробы Московского мусоросжигательного завода № 3 ("ЕФН-Экотехпром МСЗ 3", г. Москва) - шлак 1 и летучая зола, а также Брестского мусороперерабатывающего завода (БМПЗ, г. Брест, Республика Беларусь) - шлак 2. Отбор и подготовка представительных технологических проб проводились в соответствии с общепринятыми методиками.

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, она легко смачивается водой, но при погружении пробы золы в воду на поверхности жидкости различимы гидрофобные частицы более темного цвета.

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 %.

Результаты определения гранулометрического состава золы на лазерном анализаторе размера частиц Mastersizer 2000 Malvern Instruments 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 1.

Таблица 1 – Физические и химические свойства остатков от сжигания ТКО

Параметр	Остатки от сжигания ТКО		
	<i>шлак 1</i>	<i>шлак 2</i>	<i>летучая зола</i>
Истинная плотность, т/м ³	2,1 – 2,3	2,2 – 2,4	2,7 – 3,2
Насыпная плотность, т/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
Модуль основности	0,48	0,58	6,2
Модуль активности	0,18	0,22	0,38

Анализ распределения частиц по размерам показывает, что средний медианный диаметр частиц шлака составляет 3,25 мм, зольного остатка – 8,7 мкм. Зола по сравнению со шлаком имеет меньшую плотность, меньший размер частиц, большую удельную поверхность и большую щелочность. Уровень pH летучей золы и твердых остатков, образующихся при обработке дымовых газов, всегда высок и обычно превышает 12.

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 1 а).

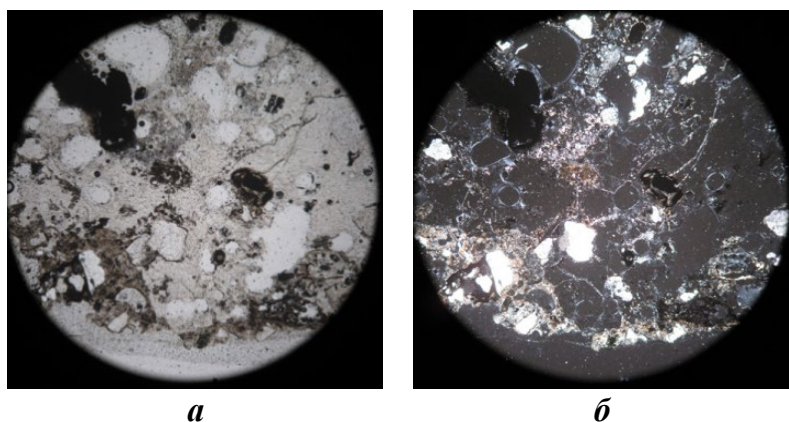


Рисунок 1 – Основные компоненты шлака (общий вид):

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

б) девитрифицированное стекло с мелкими кристаллами геленита. Фото в скрещенных николях, диаметр поля зрения – 1 мм

Цвет и форма раскристаллизованных минералов весьма разнообразны: мелкие таблитчатые кристаллы геленита, а также длинные иголки псевдоволластонита. Кроме этого, встречаются редкие кристаллы акерманита и геленита (рисунок 1 б).

В кристаллах выделяются округлые ксенокристаллы и овальные пустые поры (рисунок 2). 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. Минеральный состав обломков: 80 % силикаты, 20 % алюмосиликаты. Встречаются также небольшие (до 1 мм) псевдоморфные выделения, полностью замещенные сдвойникованными кристаллами силикатов.

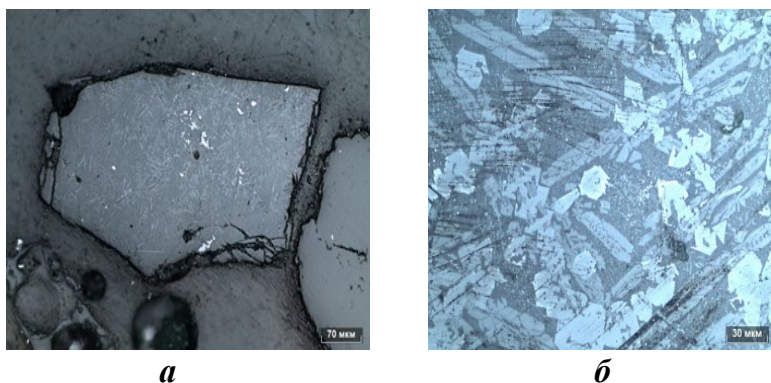


Рисунок 2 – Структура зерен раскристаллизованного стекла:

а) раскристаллизованное стекло с тончайшими скелетными кристаллами;

б) округлые ксенокристаллы в раскристаллизованном стекле

Химический состав шлаков и золы представлен в таблицах 2 и 3.

Пробы шлаков имеют близкий химический состав. 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.

Таблица 2 – Химический состав шлаков

Массовая доля элементов и соединений, %													пмп при 900°С
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃	ZnO	
шлак 1													
36,4	6,54	19,5	5,22	0,10	0,97	0,47	2,25	0,95	0,40	0,43	1,03	0,11	1,5
шлак 2													
32,3	7,2	20,9	9,51	0,08	1,87	0,42	0,03	0,005	1,47	0,2	3,53	0,03	10,6

Таблица 3 – Химический состав золы

Массовая доля элементов и соединений, %															пмп при 900°C
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MnO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃	ZnO	PbO	As ₂ O ₃	
4,63	1,76	39,07	1,58	0,73	0,53	0,34	3,24	4,96	0,20	16,64	3,50	0,66	0,13	0,16	15,26

Из рудных компонентов в значимых количествах присутствуют оксид железа (II, III) и оксид титана. Основными элементами, содержащимися в золе, являются Ca, Cl, Si, Al, Na, K, S, Mg, Fe, O. Присутствуют достаточно высокие уровни элементов, таких как As, Pb, Zn, а также растворимых солей, в основном хлоридных и сульфатных. Зола характеризуется бóльшим содержанием оксидов кальция и калия при значительно мёньшем содержании остальных оксидов. Содержание хлоридов в золе в десятки раз больше, чем в шлаке.

В 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 и твердых остатках, образующихся при обработке дымовых газов.

В фазово-минеральном составе шлаков и летучей золы присутствуют фазы потенциально активные для ускоренной карбонизации в технологии связывания диоксида углерода (таблица 4).

Таблица 4 – Минеральный состав шлаков и летучей золы

Минерал	Формула	Массовая доля, %		
		<i>шлак 1</i>	<i>шлак 2</i>	<i>летучая 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	
Фаялит	Fe ₂ SiO ₄		2,88	
Аркинит	K ₂ SO ₄		3,67	
Псевдоволластонит	CaSiO ₃		10,07	
Портландит	Ca(OH) ₂			18,39
Сильвит	KCl			4,97
Известь	CaO			0,08
Периклаз	MgO			0,28
Гидроксид хлорида кальция	CaClOH			19,74
Аморфная фаза		54,38	49,11	40,46

Таковыми фазами в шлаках являются псевдоволластонит, геленит, акерманит, майенит, белит. В то же время 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.

Был произведен пересчет массовой доли некоторых экоконтролируемых металлов (Mn, Zn, Pb, As) в летучей золе МСЗ 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 был сделан однозначный вывод об опасности зольных остатков, вторичное использование которых, в том числе и в технологии секвестрации углекислого газа, и обычное полигонное захоронение чаще всего неприемлемы.

В водных и ацетатно-аммонийных буферных вытяжках проб обоих шлаков по всем основным экоконтролируемым элементам концентрации гораздо ниже ПДК в воде водных объектов. Для шлаков московского завода (шлак 1) 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.

Для шлака брестского завода (шлак 2) 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. В водных вытяжках шлака 2 фиксируется несколько большее содержание кальция по сравнению со шлаком 1, что предполагает потенциально более высокую емкость к связыванию CO₂.

Таким образом, перехода тяжелых металлов из шлаков в водную фазу практически не происходит, при этом они содержат 19,5-21 % оксида кальция и 1–1,87 % оксида магния, что сопоставимо с альтернативными источниками техногенного сырья для минеральной карбонизации. Значит, шлаки стабильны и пригодны для использования в технологии ускоренной карбонизации без каких-либо ограничений.

Элементный состав вытяжек шлаков позволил 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". 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_Б = 26, класс опасности III, для пробы 4 ОВМП_Б = 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.

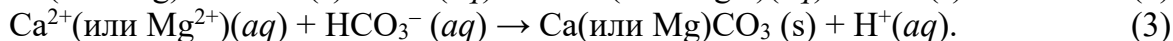
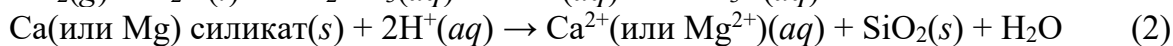
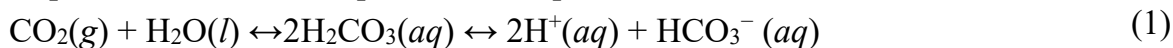
Второе защищаемое положение

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.

Теоретическим основанием возможности превращения преимущественно кальцийсодержащих силикатов в составе шлаков в термодинамически стабильные карбонаты при химическом взаимодействии с CO₂ явился детальный разбор кинетических и термодинамических характеристик этого процесса. Рассмотрение химизма и кинетики

процесса карбонизации показало, что сначала CO_2 растворяется в водной фазе (в поровой воде), образуя ионы H^+ (уравнение 1). Далее Ca (Mg) выщелачивается из минеральной матрицы силиката в слабокислой среде, создаваемой ионами H^+ , (уравнение 2).

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 3). 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.



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

Термодинамическим обоснованием процесса было составление возможных общих уравнений химических реакций карбонизации кальцийсодержащих минералов с учетом их гидратации. Расчет свободной энергии Гиббса при 298 и 400 К показал, что теоретически силикаты, входящие в состав шлаков и золы, потенциально способны к реакции химического связывания диоксида углерода при нормальных условиях, то есть при 25°C и атмосферном давлении.

Был произведен расчет теоретического потенциала карбонизации остатков от сжигания ТКО по формуле Стенуара (уравнение 4):

$$E_{\text{CO}_2}(\%) = 0,785(\text{CaO}\% - 0,7\text{SO}_3\%) + 1,09\text{MgO}\% + 0,71\text{Na}_2\text{O}\% + 0,468\text{K}_2\text{O}\%, \quad (4)$$

где CaO , SO_3 , MgO , Na_2O , K_2O – массовые доли соответствующих оксидов в %.

Расчет показал достаточно высокую теоретическую максимальную улавливающую способность шлаков – 0,17-0,18 т CO_2 на 1 т шлаков и высокую – летучей золы – 0,34 т CO_2 на 1 т золы.

Для определения фактической способности минерализации выбросов CO_2 путем карбонизации шлаков и летучей золы и изучения закономерностей этого процесса автором была разработана, изготовлена модельная установка (рисунок 3) и обоснована методика практического исследования улавливания диоксида углерода шлаками в газовых средах. Лабораторная автоматическая карбонизационная камера позволяет изучать и количественно оценивать сорбцию диоксида углерода твердыми материалами при различных переменных параметрах.

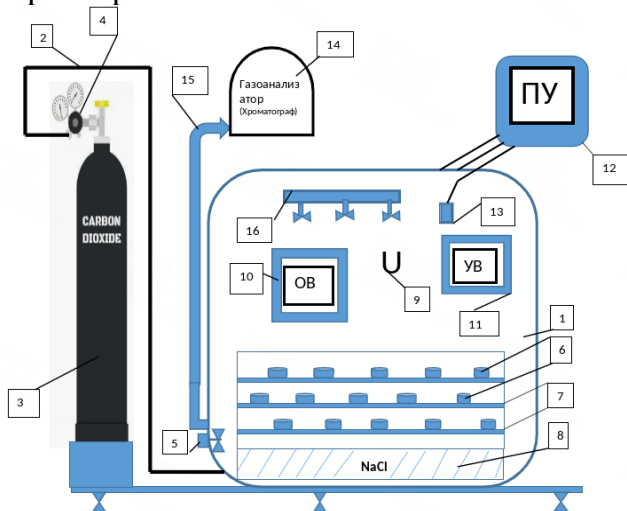


Рисунок 3 – Принципиальная схема лабораторной установки:

1 – герметичная камера; 2 – трубопровод; 3 – баллон с диоксидом углерода (CO_2); 4 – редуктор; 5 – вентиль; 6 – образцы; 7 – стеллаж; 8 – чаша с насыщенным раствором поваренной соли; 9 – U-образная трубка для сбора конденсата; 10 – осушитель воздуха; 11 – увлажнитель воздуха; 12 – пульт управления автоматическим газоанализатором ОКА-T- CO_2 ; 13 – датчик автоматического газоанализатора; 14 – химический газоанализатор (или хроматограф); 15 – система тихоходных вентиляторов; 16 – гибкий рукав

патент 2849470 РФ от 22.10.2025 (Воробьев К.А. и др.)

Экспериментально установлено, 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 время 3 часа (рисунок 4).

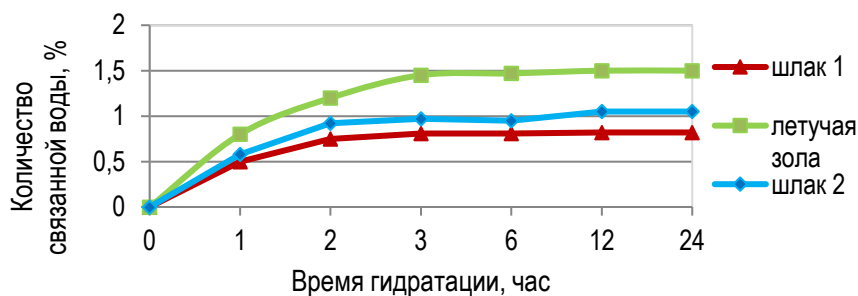


Рисунок 4 – Результаты гидратации образцов шлака и золы

Изучение влияния продолжительности воздействия CO_2 на степень карбонизации образцов (рисунок 5) показало, что основной прирост массы образцов за счет образования карбонатов по которому рассчитывалась степень карбонизации, происходит в первые 6 часов, после чего процесс стабилизируется и масса изменяется незначительно (степень карбонизации в % на единицу массы сухого образца определяли по приращению массы образцов в результате карбонизации).

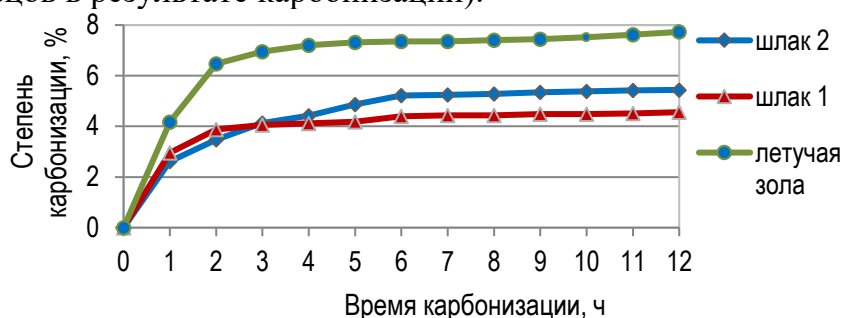


Рисунок 5 – Влияние времени на степень карбонизации образцов

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, псевдоволластонита, то есть минералов, способных к карбонизации.

Изучение влияния температуры в камере на процесс карбонизации (время карбонизации 6 часов, концентрация $\text{CO}_2 \sim 100\%$ об., давление 100 кПа, содержание влаги в образцах 20 % масс.) показало, что изменение ее в пределах от 20 до 60°C не оказывает существенного влияния на степень карбонизации исследуемых материалов (рисунок 6).

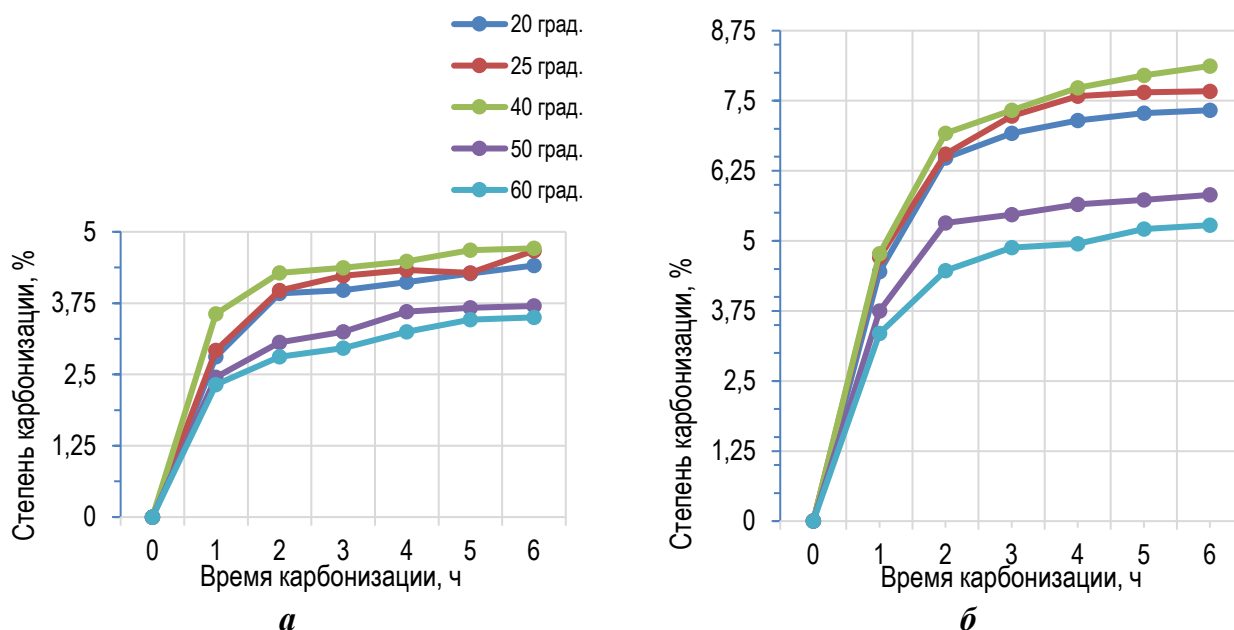


Рисунок 6 – Влияние температуры на карбонизацию шлака (а) и летучей золы (б) МСЗ 3

Важнейшее влияние на процессы карбонизации оказывает начальная влажность образцов и соотношение жидкого и твердого. Образцы с содержанием влаги от 5% до 35% масс. были получены путем смешивания предварительно рассчитанных масс сухого твердого материала и воды. Также в камеру помещали высушенные до постоянной массы в сушильном шкафу при 105°C образцы, влажность которых принималась 0%. Постоянные параметры опыта: концентрация CO₂ ~100 % об., нормальное давление 100 кПа, время карбонизации 6 часов, температура 20°C. Результаты представлены на рисунке 7.

При повышенной температуре 50–60°C, напротив, степень карбонизации образцов даже снижалась, что может быть объяснено уменьшением растворимости CO₂ в поровой воде. Со шлаком 2 получены схожие зависимости с несколько большим значением степени карбонизации. Таким образом, специальное повышение температуры при карбонизации не требуется, если это только технологически неизбежно, например, при поступлении горячих шлаков. Для полностью высушенных образцов их масса практически не изменялась в процессе карбонизации, поскольку реакция карбонизации протекает именно в водной фазе.

Влияние соотношения Ж : Т в исходном материале на процесс карбонизации выразили через объем поглощенного CO₂ (рисунок 8).

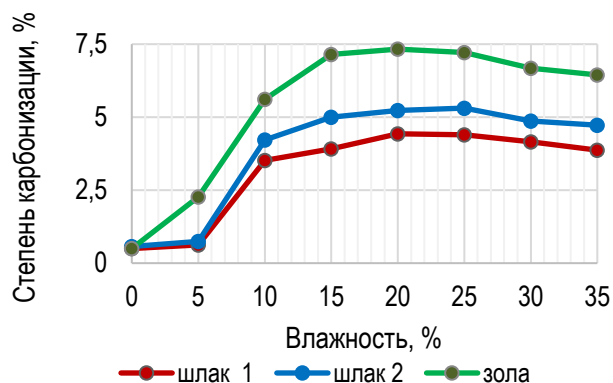


Рисунок 7 – Влияние влажности образцов шлаков и золы на результаты карбонизации

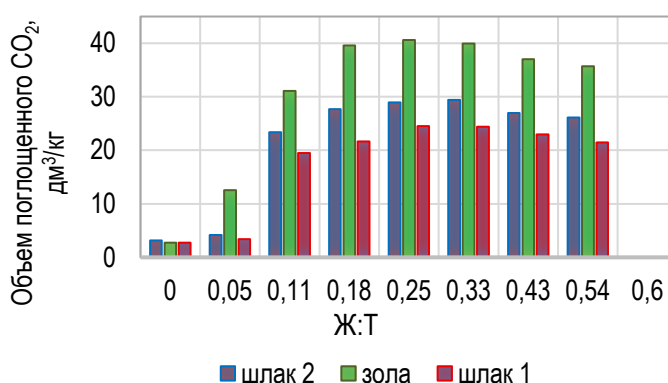


Рисунок 8 – Влияние соотношения воды и твердого вещества шлаков и золы на объем поглощенного CO₂

По приросту массы каждого образца после карбонизации в течение 6 часов (Δm) рассчитали объем поглощенного CO₂ на 1 кг сухого вещества, используя уравнение идеального газа:

$$V_{CO_2} = \left(\frac{RT}{P} \right) \cdot \frac{\Delta m / M_{CO_2}}{(100 - h) \cdot m_i} = \left(\frac{RT}{P} \right) \cdot \frac{\Delta m / M_{CO_2}}{m_{исх.i}^{сух.}}, \quad (5)$$

где: V_{CO_2} – объем поглощенного CO₂ (м³/кг сухого вещества) при комнатной температуре и давлении CO₂ 1·10⁵ Па; R = 8,3145 Дж / моль·К; P – давление CO₂ (1·10⁵ Па); T – температура окружающей среды (293 К); M_{CO_2} – молярный вес CO₂ (кг/моль); m_i – начальная масса образца, кг; $m_{исх.i}^{сух.}$ – масса сухого вещества в исходном образце, кг; h – содержание влаги в образце, %.

Объем захваченного CO₂ уменьшается с повышением влаги в образцах свыше определенного предела, что еще раз подтверждает факт: избыток воды в системе блокирует диффузию CO₂ в поры твердого вещества и тормозит реакцию карбонизации. Наибольший объем поглощенного диоксида углерода будет при соотношении жидкого к твердому 0,18–0,33 (15–25 % влаги).

Был изучен процесс карбонизации при различном содержании CO₂ в газовой среде – 10 и 20 %. При сниженной концентрации диоксида углерода степень карбонизации образцов практически в два раза ниже, чем в предыдущих сериях, где подавался газ из баллона с концентрацией CO₂ ~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.

Проведены эксперименты при давлении газа в камере карбонизации 100 и 200 кПа (1 и 2 атм.). Содержание влаги в образцах было 20 % масс., концентрация CO_2 ~100 % об. Высокие значения давления CO_2 в камере не принимались, поскольку создание повышенных давлений потребует больших затрат на процесс.

На рисунке 9 показана степень карбонизации при различных давлениях в камере карбонизации в течение первых 6 часов.

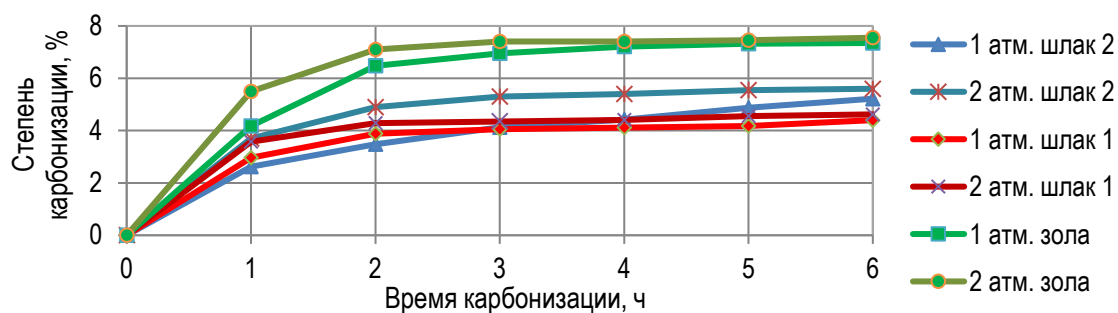


Рисунок 9 – Влияние давления CO_2 на результаты карбонизации

Разница в давлении в 1 атм. не оказывает существенного влияния на кинетику реакции как для шлаков, так и для золы. 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 сериях, 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, то есть будет ускоренной.

Проведены заверочные опыты по секвестрации диоксида углерода шлаками и золой в сравнении с природным магнийсодержащим силикатом – серпентином ($\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$), используемым в технологиях минеральной карбонизации, при установленных рациональных параметрах процесса. Давление в камере карбонизации составляло 100 кПа, концентрация газа ~100 % об., соотношение Ж:Т в образцах 0,25 (20 % влаги). По максимальному приросту массы образцов в результате карбонизации было рассчитано значение объема, поглощенного CO_2 на 1 кг сухого вещества V_{CO_2} , $\text{м}^3/\text{кг}$ и потенциал связывания CO_2 в кг CO_2 на тонну вещества. Рассчитанный фактический потенциал связывания CO_2 приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Фактический потенциал связывания CO_2 различными материалами

Материал	Прирост массы образца, Δm , %	$V_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-3}$, $\text{м}^3/\text{кг}$	P_{CO_2} , кг/т	P_{CO_2} , %
Серпентинит	11,85	65,65	120,79	12,1
Зола МСЗ 3, г. Москва	7,75	42,93	79,00	7,90
Шлак МСЗ 3, г. Москва	4,62	25,6	47,1	4,71
Шлак БМПЗ, г. Брест	5,48	30,36	55,86	5,58

Наибольшей "углеродоемкостью" обладает природный минерал серпентинит, что связано с высоким содержанием в нем оксида магния. Потенциал связывания CO_2 для серпентинита 120,79 кг CO_2 на 1 т вещества или материала, для летучей золы 79 кг/т. Летучая зола, несмотря на то, что потенциал ее выше, чем 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. Для шлаков достигнутый потенциал связывания диоксида углерода при установленных рациональных параметрах процесса ускоренной карбонизации составил: 55,86 кг/т для шлака брестского мусороперерабатывающего предприятия и 47,1 кг/т для шлака московского мусоросжигательного завода.

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, являющихся промежуточными продуктами карбонизации алюмосиликатов шлака.

Третье защищаемое положение

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

Анализ современных исследований и изобретений, достигших опытно-промышленного или патентного уровня изысканий в области минеральной карбонизации природных и техногенных материалов, позволил обосновать несколько технологических маршрутов соутилизации отходов от сжигания ТКО и промышленных выбросов: 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. Предлагаемые решения обладают как потенциалом промышленного внедрения и масштабирования, но также имеют на данном этапе проработки и определенные ограничения, связанные с высокими затратами, медленной скоростью карбонизации, необходимостью подготовки самих отходов и концентрирования дымовых газов.

На основании собственных проведенных исследований впервые разработана принципиальная схема комплексной переработки шлаков от сжигания ТКО и депонирования ими углеродсодержащих выбросов. Комплексная переработка обеспечивает необходимую и достаточно полную обработку и стабилизацию отходов с получением вторичного сырья для производства строительных материалов и повышение экологической безопасности природно-технических систем. Она включает следующие этапы: подготовка и усреднение отходов от сжигания ТКО; предварительная обработка отходов и получение возможной попутной продукции; карбонизация золошлаковых отходов и компактирование.

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.

В соответствии с ГОСТ 5578 – 2019 "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.

Фракция крупностью +5 мм шлака 1 содержит до 70 % боя стекла, и поэтому он 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. 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. Характеристики гранулометрического состава щебня из шлака термической обработки ТКО соответствуют требованиям ГОСТ по всем показателям.

Пневмокласификация шлака фракции 0–5 мм позволит получать пески для строительных и дорожных работ, проводимых на полигонах и при рекультивации промышленных объектов. Характеристики песка, полученного при классификации шлака 1 в каскадно-гравитационном классификаторе отечественного производителя, приведена в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики песка, полученного при классификации шлака

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

Стабилизацию отходов от сжигания мусора предполагается осуществлять принудительной карбонизацией отходящими газами самого мусоросжигательного завода в специальных камерах-емкостях (для отходов небольших, малопроизводительных МСЗ), либо на "карбоновых полигонах" методом кучной обработки (для МСЗ с высокой производительностью). Например, по данным технической документации цеха газоочистки МСЗ №2 ГУП "Экотехпром", выход шлака составляет 20–30 % от массы сжигаемого ТКО; количество выбросов, которое должно быть направлено на стабилизацию шлака $V_{CO_2}^{год} 412$ тыс. м³ в год. Расчеты показали, что шлаками может быть поглощено 43 % углеродсодержащих выбросов МСЗ.

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 (шлак фракции 0–5 мм и зола в качестве вяжущего) изготавливались методом двустороннего прессования. Давление прессования составляло 50 МПа. Сравнение прочностных свойств золошлаковых компактов проводилось с брикетами из шлака и 25 % раствора лигносульфаната (таблица 8).

Таблица 8 – Состав и характеристики брикетов

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

Выбор связующего при изготовлении брикетов также будет зависеть от варианта их последующего использования. Возможно использование и других видов связующего, например, жидкого стекла. Брикет золошлакового состава имеет прочность выше, чем при использовании добавки лигносульфаната. 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.

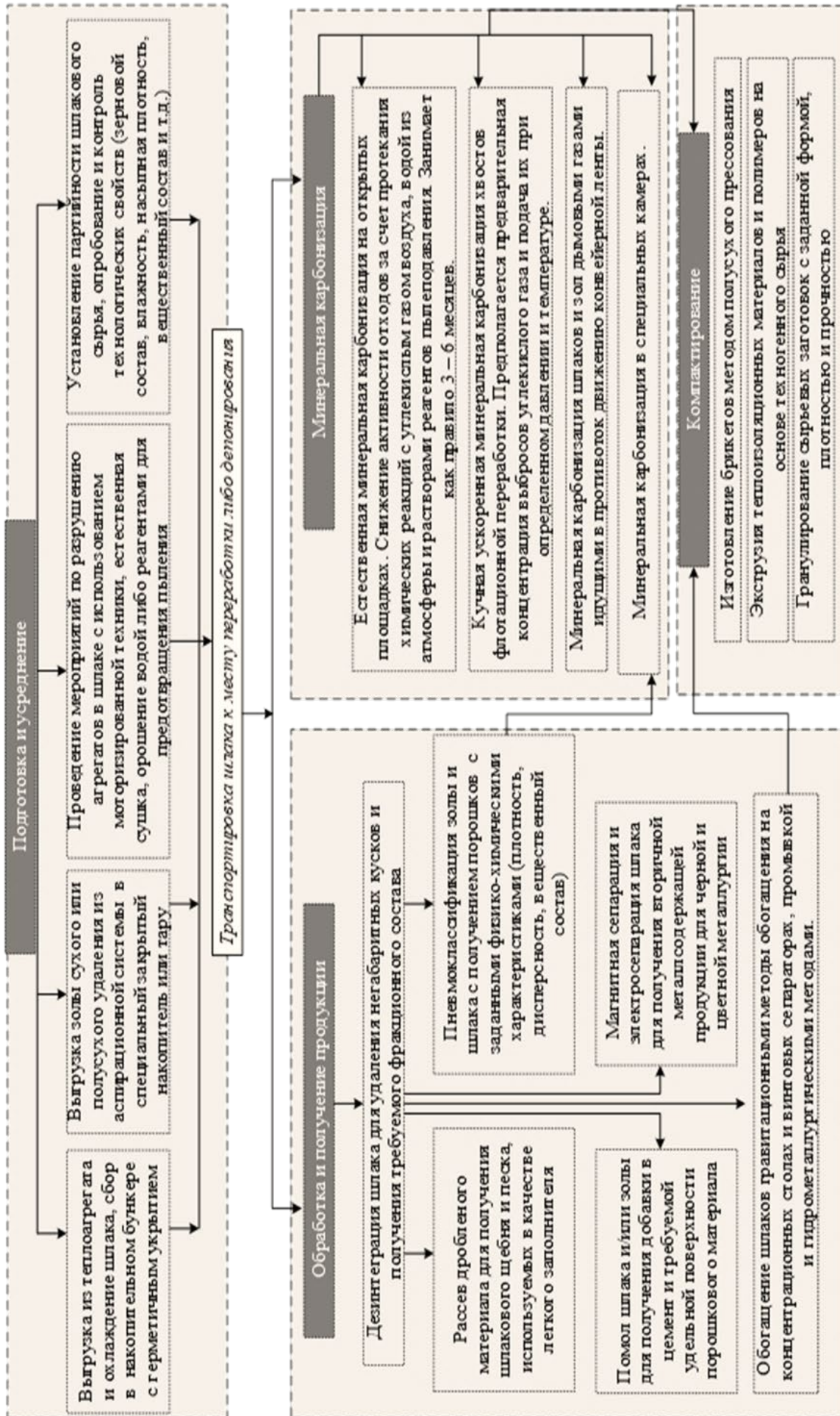


Рисунок 10 – Схема технологических маршрутов переработки отходов от сжигания ТКО и минеральной карбонизации

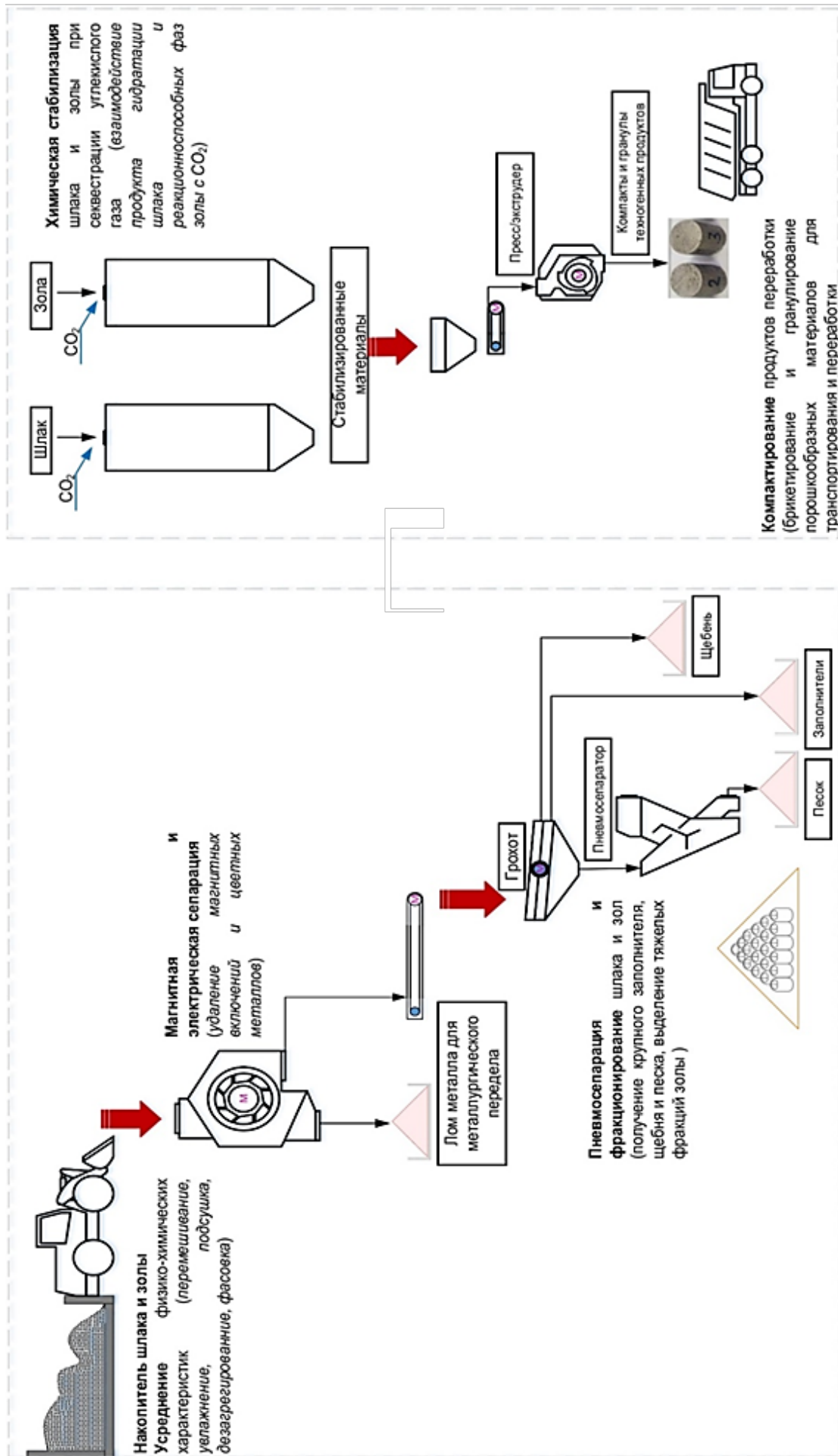


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема и аппаратное оформление переработки отходов от сжигания ТКО

На основании полученных данных разработан принципиальный маршрут утилизации отходов термической переработки ТКО, который включает в себя операции грохочения, пневмокласификации, магнитной сепарации, минеральной карбонизации, компактирования (рисунок 10). Продуктами такой переработки являются щебень, песок для строительных работ и мелкий наполнитель (минеральный порошок), некондиционные полиметаллические концентраты.

Обобщение всех материалов и результатов исследования позволило впервые разработать развернутую карту технологических маршрутов переработки техногенных отходов от сжигания ТКО и минеральной карбонизации (рисунок 11), обеспечивающую вариативность выбора маршрута, и направленную на формирование методологических основ внедрения в работу мусоросжигательных заводов безотходных и малоотходных технологий для перехода к экологической низкоуглеродной трансформации отрасли обращения с отходами и реализации глобальных климатических проектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, являющейся завершенной научно-квалификационной работой, на основании выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований изложены новые научно обоснованные технологические решения 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 депонирования углекислого газа, который показал потенциальную возможность соутилизации в одном процессе минеральной карбонизации двух видов отходов – газообразных углеродсодержащих выбросов и шлаков.

2. Экспериментально изучены 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 кальцево-силикатных соединений, способных к химическим реакциям гидратации с образованием гидроксида кальция и последующего образования карбонатов при взаимодействии с диоксидом углерода, и в количествах, которые открывают потенциальные возможности использования шлаков в качестве исходного сырья для минеральной карбонизации в технологии депонирования углеродсодержащих выбросов.

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 сравнении 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 установлена достаточно высокая максимально возможная улавливающая способность шлаков – 0,17-0,18 т CO_2 на 1 т шлаков и практически в 2 раза большая 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 свободной энергии Гиббса при 298 и 400 К по составленным возможным реакциям карбонизации активных фаз шлаков с учетом их гидратации показал, что теоретически исследуемые минералы потенциально способны к реакции химического взаимодействия с диоксидом углерода при нормальных условиях, то есть при 25°C и атмосферном давлении.

7. Разработана, изготовлена, испытана модельная установка и обоснована 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. Наибольшее влияние на степень и скорость процесса карбонизации оказывают такие характеристики сырья, как дисперсный и фазово-минеральный состав, количество активных к реакциям гидратации и карбонизации кальций-магнийсодержащих фаз, и такие параметры процесса, как давление и концентрация углекислого газа, температура, соотношение жидкого и твердого, 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 $\text{дм}^3/\text{кг}$ сухого вещества достигаются соблюдением рациональных режимных параметров процесса ускоренной карбонизации, таких как: время гидратации 3 часа, время карбонизации 12 часов, соотношение жидкого к твердому в образцах 0,25, температура в камере 20°C, давление 100 кПа, концентрация газа 100 % об.

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 улучшения качества состояния окружающей среды, снижения экологической нагрузки на экосистемы регионов и повышения комплексности использования техногенного сырья в виде остатков от сжигания ТКО.

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

12. По расчетным данным количество депонируемого 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.

Основные положения диссертации изложены в опубликованных работах:

*Научные статьи автора в изданиях, рекомендованных ВАК РФ
по специальности 1.6.21 Геоэкология (технические науки)*

1. 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 (ВАК K1, Scopus Q3).
2. 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>. (ВАК K2).
3. 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. DOI: 10.56195/20793332-2025-25-4-88-94. (ВАК K2).

*Другие издания (журналы, входящие в международные базы цитирований
Web of Science, Scopus, в перечень ВАК) и материалы конференций*

1. 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 (ВАК K2, Scopus Q2,).
2. Protection of hydrosphere in mining regions: Problems and methodology of technological solutions / I.V. Shadrunkova, 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.s (Scopus Q3 & WoS Q4).
3. Use of Non-magnetic Fraction of Metallurgical Slags in Carbon Dioxide Sequestration Technology / E.V. Kolodezhnaya, M.S. Garkavi, I.V. Shadrunkova, O.E. Gorlova, K.A. Vorobyev // Proceedings of the 7th International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety. ICCATS 2023. Lecture Notes in Civil Engineering, Vol.400. Springer, Cham. 2024 – P. 422–432. DOI: 10.1007/978-3-031-47810-9_38 (Scopus Q4).
4. 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. Lecture

- Notes in Civil Engineering, Vol. 308. Springer, Cham. 2023. P. 574–582. DOI: 10.1007/978-3-031-21120-1_55 (*Scopus Q4*).
5. The Carbon Dioxide Capture Potential of Ash and Slag from Waste Incineration Plants / К.А. 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. Vol. 400. – Springer, Cham, 2024. – P. 558-568. DOI: 0.1007/978-3-031-47810-9_51 (*Scopus Q4*).
 6. Микроструктурные особенности строения силикатов в шлаках термической переработки твердых коммунальных отходов /Е.В. Колодежная, О.Е. Горлова, И.В. Шадрунова, М.С. Колкова, Ю.Ю. Ефимова, К.А. Воробьев // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2025. – Т.31 (1). – С. 39-50. DOI: 10.21209/2227-9245-2025-31-1-39-50 (*БАК K2*).
 7. Воробьев К.А. Возможности улавливания диоксида углерода шлаками мусоросжигательных заводов в газовых средах / К.А. Воробьев // Вестник Пермского университета. Геология. – 2023. – Т. 22, № 3. – С. 275-281. DOI: 10.17072/psu.geol.22.3.275 (*БАК K2*).
 8. 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(191). – С. 76-79 DOI: 10.25633/ETN.2024.04.15 (*БАК K2*).
 9. 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 (*БАК K2*).
 10. Особенности правового регулирования и обращения с твердыми коммунальными отходами в России и Германии / В.А. Щерба, К.Р. Баранова, Е.А. Абрамова, К.А. Воробьев и др. // Отходы и ресурсы. – 2023. – Т. 10 – № 2. DOI: 10.15862/12NZOR223 (*БАК K3*).
 11. 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. DOI: 10.25633/ETN.2018.11.24 (*БАК K2*).
 12. Использование диоксида углерода в качестве химического сырья / Т.Ш. Салаватов, А.С. Байрамова, К.А. Воробьев // Вестник евразийской науки. – 2021. – Т. 13. – № 2. (*БАК K2*).
 13. Оценка потенциала секвестрации выбросов углекислого газа металлургических предприятий за счет 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. (*Ядро РИНЦ*)
 14. Методы минеральной карбонизации и утилизации диоксида углерода на территории Российской Федерации / К.А. Воробьев, В.Д. Ушкова, Е.М. Иванова. – М.: "Спутник+", 2023. – 34 с. ISBN 978-5-9973-6616-2. (*РИНЦ*).
 15. Технологическая оценка секвестрации диоксида углерода шлаками мусоросжигающих заводов / К.А. Воробьев //Тезисы Московского Международного Конгресса Обогащителей (ММКО-2025). - М.: Издательский Дом «Графит», 2025. – С. 210. ISBN 978-5-6047564-7-8. (*РИНЦ*).
 16. Technological evaluation of carbon dioxide sequestration by waste incineration plant slags / К.А. Vorobyev //Тезисы Московского Международного Конгресса Обогащителей (ММКО-2025). - М.: Издательский Дом «Графит», 2025. – С. 211. ISBN 978-5-6047564-7-8. (*РИНЦ*).

17. 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 горнохимического сырья и комплексных руд цветных и черных металлов : Материалы международной конференции, Апатиты, 23–27 сентября 2024 г. – Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2024. – С. 542-545. (РИНЦ).
18. 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, 19.04.2023 г. – Сыктывкар: СГУ им. Питирима Сорокина, 2023. – С. 43-47. (РИНЦ)
19. 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-ю Герценовского университета). 20–23 апреля 2022 г., Т. II. – Санкт-Петербург: РГПУ им. А.И. Герцена, 2022. – С. 31-35. (РИНЦ)
20. Диоксид углерода как химическое сырье / К.А. Воробьев, В.А. Щерба // География: развитие науки и образования : Сборник статей по материалам ежегодной международной научно-практической конференции LXXIV Герценовские чтения, Санкт-Петербург, 21–23 апреля 2021 г., Т.2. – Санкт-Петербург: РГПУ им. А.И. Герцена, 2021. – С. 149-157. (РИНЦ)