

УТИЛИЗАЦИЯ И ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ

УДК 628.4

ОСТАТКИ ОТ СЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ: СОСТАВ, ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ОБРАБОТКА ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

© 2023 г. Т. И. Юганова^{1,*}, В. С. Путилина^{1,**}¹Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН,
Уланский пер., 13, стр. 2, Москва, 101000 Россия

*E-mail: tigryu@gmail.com

**E-mail: vputilina@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

После доработки 12.05.2023 г.

Принята к публикации 16.05.2023 г.

Сжигание — распространенный метод обработки твердых коммунальных отходов, позволяющий уменьшить их массу на 70% и объем до 90%. При этом большинство негорючих компонентов впоследствии концентрируется в относительно небольшом количестве остатков сжигания (ОСТКО) — шлаке и летучей золе, которые необходимо обрабатывать дополнительно и/или захоранивать на полигоне отходов. В статье описываются образование и состав ОСТКО, вопросы рециклинга и экологического регулирования, выщелачивание загрязняющих веществ и проблемы его тестирования, способы обработки ОСТКО для уменьшения воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: твердые коммунальные отходы, ТКО, остатки сжигания ТКО, шлак, летучая зола, тяжелые металлы, рециклинг, выщелачивание, тестирование выщелачивания, обработка остатков сжигания ТКО

DOI: 10.31857/S0869780923040094, EDN: XWBAFR

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно в мире образуются тысячи миллионов тонн твердых коммунальных отходов (ТКО, MSW). Стратегии обращения с отходами и их захоронения вызывают серьезную озабоченность во многих странах. Сжигание ТКО (СТКО, MSWI) — распространенный метод обработки отходов, так как он позволяет уменьшить их массу на 70% и объем до 90%, а также обеспечивает регенерацию энергии из отходов. В большинстве развитых стран с ограниченной территорией и жестким экологическим контролем экологическая политика, как правило, максимально сокращает количество захоронений на полигонах. Так, в Японии сжигается около 80% ТКО. Напротив, в Китае более 80% ТКО попадает на полигоны [14]. В России в настоящее время распространяется сооружение мусоросжигательных заводов (МСЗ), но способы обработки и трансформация твердых остатков сжигания (ОСТКО) в окружающей среде недостаточно изучены. Поэтому целесообразно обратиться к зарубежному опыту.

Хотя само сжигание считается гигиеничным способом обработки, большинство негорючих компонентов впоследствии концентрируется в относительно небольшом количестве ОСТКО, которые необходимо обрабатывать дополнитель-

но. Производятся два основных типа ОСТКО [11]: донная зола (bottom ash, BA) со шлаком (далее вместе “шлак”¹) и летучая зола (ЛЗ, fly ash, FA). Массовое отношение шлака и ЛЗ обычно составляет от 4 : 1 до 5 : 1 [18], по другим данным около 10 : 1 — примерно 20 и 2 мас. % поступающих отходов соответственно [28]. Например, в Дании ежегодно производится около 600 000 т шлака и 90 000 т ЛЗ из примерно 3 000 000 т сжигаемых ТКО: итого ОСТКО составляют 23 мас. %. ЛЗ обычно составляет около 2–6% от исходной массы сжигаемых отходов [11].

Шлак значительно обогащен токсичными микроэлементами по сравнению с исходным материалом отходов [4], но после специальной обработки обычно захоранивается на полигонах либо используется, например, в качестве вторичного сырья в строительстве. ЛЗ содержит токсичные вещества в больших количествах, чем шлак. Такие тяжелые металлы (ТМ), как Cd и Pb могут легко вымываться из ЛЗ и загрязнять почву и подземные воды, создавая высокую опасность для

¹ В технологическом процессе сжигания донная зола обычно перемешивается со шлаком — несгоревшим остатком ТКО, и не выделяется в отдельную категорию при классификации твердых остатков МСЗ.

окружающей среды и здоровья человека [16]. Поэтому ЛЗ 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 [23].

Основной проблемой при захоронении и переработке ОСТКО является выщелачивание опасных компонентов, таких как ТМ и токсичные органические соединения (например, диоксины и фураны). Перед использованием и/или захоронением ОСТКО требуется *количественная оценка выщелачивания*, в частности ТМ [18], которая может также рассматриваться как важная часть широко применяемой за рубежом процедуры оценки воздействия жизненного цикла (ОВЖЦ, LCIA) различных сценариев обращения с отходами [1]. Для правильной оценки этих сценариев необходимо знать об эмиссиях загрязнителей (например, о выщелачивании из шлака, используемого в дорожном строительстве, и/или о выщелачивании из захороненной ЛЗ) [11].

Помимо экологических факторов количественная оценка выщелачивания может включать определенную экономическую составляющую, в частности, в отношении ЛЗ. Как опасные отходы она часто вывозится на специальные полигоны, что требует значительных затрат. Если можно доказать на основе надежных экспериментов и/или моделирования, что состав фильтрата ОСТКО с течением времени будет соответствовать установленным законодательством нормативным ограничениям, то категория опасности материалов может быть изменена с “опасных” на “неопасные” или даже “инертные”. Это, в свою очередь, окажет значительное влияние на стоимость обработки и захоронения ОСТКО [11].

На процесс выщелачивания *в природных условиях* влияет ряд факторов, включая pH, отношение жидкой и твердых фаз (L/S), свойства ОСТКО, их выветривание и выдерживание (в отвалах, на полигонах отходов); а *в экспериментах* — методы выщелачивания, продолжительность контакта и масштаб исследования. Для оценки выщелачивания ОСТКО используются статические серийные тесты и динамические тесты с колонкой. Тесты выщелачивания из колонки предоставляют более надежную информацию, поскольку данные на основе инфильтрации получаются по схеме потока, близкой к природным условиям [18].

Следует отметить, что выщелачивание необходимо количественно оценивать как в краткосрочной, так и в долгосрочной перспективе. Краткий срок может означать срок службы дороги или полигона (т.е. <100 лет), тогда как долгий срок может означать “навсегда” (на столетия). Полномасштабные данные о длительном выщелачивании ОСТКО в натуральных условиях отсутствуют. Поэтому количественно выщелачивание обычно определяется с помощью лабораторных экспери-

ментов. Они являются лишь грубым приближением полномасштабных процессов, для завершения которых могут потребоваться десятилетия и столетия. Условия выщелачивания во время лабораторных экспериментов не обязательно отражают условия полномасштабных сценариев (например, равновесие). Таким образом, наблюдаемые уровни концентрации загрязняющих веществ (ЗВ), полученные в результате лабораторных экспериментов по выщелачиванию, могут не соответствовать тем, которые наблюдались бы при полномасштабном сценарии выщелачивания тех же материалов. Поэтому при использовании лабораторных данных в качестве исходных для геохимического моделирования полномасштабных сценариев необходим тщательный анализ, поскольку несоответствия между лабораторными и полномасштабными данными могут существенно повлиять на прогнозы выщелачивания [11].

В статье на основе анализа зарубежной литературы рассматриваются образование и состав ОСТКО, анализируются важнейшие проблемы обращения с ОСТКО и оценки выщелачивания, относящиеся как к шлаку, так и к ЛЗ: методы оценки токсичности, вопросы тестирования выщелачивания загрязняющих веществ и геохимического моделирования, способы обработки ОСТКО для уменьшения воздействия на окружающую среду.

ОБРАЗОВАНИЕ, ВИДЫ И СОСТАВ ОСТАТКОВ СЖИГАНИЯ ТКО (ОСТКО)

На МСЗ ТКО постоянно подаются в печь на сжигание. В ходе процесса должно поступать достаточное количество воздуха для обеспечения полного сгорания отходов и предотвращения образования диоксинов и оксида углерода. Вырабатываемое избыточное тепло также можно использовать для других целей, например, для обогрева бассейнов [14].

Образуются несколько потоков ОСТКО, как в процессе собственно сжигания, так и в результате последующей очистки дымовых газов. Первая часть включает донную золу и отсеиваемую с колосниковой решетки, которые обычно собираются вместе как *шлак*. Вторая часть, *летучая зола*, включает золу бойлера; золу зоны рекуперации² энергии; золу, собранную в электростатическом пылеуловителе; остатки скруббера³ и др. Эти отдельные потоки впоследствии часто смешиваются в зависимости от вариантов дальнейшей обработки и/или действующего законодательства [11].

Серьезной проблемой сжигания отходов является загрязнение воздуха. Для его минимизации и обеспечения его соответствия экологическим

² Рекуперация — возвращение части расходуемой энергии для повторного использования в том же процессе.

³ Скруббер — устройство для очистки дымового газа.

Таблица 1. Макро-, микро- и следовые элементы и примеры основных фаз в шлаке и ЛЗ на основе классификации IAWG [16, 20]

Шлак			
Матричные макроэлементы	Матричные микроэлементы	Другие микроэлементы	Другие следовые элементы: а — оксианионные элементы, б — металлы, в — неметаллы
>10000 мг/кг	1000—10000 мг/кг	1000—10000 мг/кг	<1000 мг/кг
O, Si, Fe, Ca, Al, Na, K, C	Mg, Ti, S, P, Cl, Mn, Ba	Zn, Cu, Pb, Cr	(а) Sn, Sb, V, Mo, As, Se (б) Sr, Ni, Co, Cd, Ag, Hg (в) B, Br, F, I
Главные фазы: SiO ₂ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , KAlSi ₃ O ₈ , NaAlSi ₃ O ₈ , CaAl ₂ Si ₂ O ₈ , CaMgSi ₂ O ₇ , CaO, CaCO ₃ , CaSO ₄ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , NaCl, KCl			
ЛЗ			
Макроэлементы	Микроэлементы	Следовые элементы	
>10000 мг/кг	1000—10000 мг/кг	<1000 мг/кг	
O, Cl, Ca, Si, Mg, Fe, Al, K, Zn, S, Pb	Ti, Mn, Ba, Sn, Cu	Hg, Cd, Sb, Cr, Sr, Ni, As, V, Ag, Co, Mo, Se	
Главные фазы: K ₂ ZnCl ₄ , KCl, NaCl, CaSO ₄ , PbSO ₄ , KAlSi ₃ O ₈ , CaAl ₂ Si ₂ O ₈			

стандартам на современных МСЗ предназначена система очистки дымовых газов. Сухой/мокрый скруббер используется для распыления мелко-дисперсной суспензии или известкового порошка в горячие дымовые газы с целью нейтрализации кислых газов, таких как оксиды серы и хлористый водород [14]. Сорбенты из гашеной извести и активированный уголь применяются для удаления кислых газов (в основном HCl, HF и SO_2), улавливания летучих ТМ и стойких органических микрозагрязнителей (СОМЗ) [22]. Система селективного некаталитического восстановления используется для удаления оксидов азота путем добавления мочевины или аммиака с выделением азота, диоксида углерода и воды. Рукавный фильтр отделяет и удаляет мелкие частицы и частицы пыли [14]. Таким образом, ОСТКО образуются как из сжигаемых ТКО, так и из различных химических добавок, используемых на МСЗ [16].

Количество опасных химических соединений в полученном от СТКО шлаке намного ниже, чем в ЛЗ, поэтому шлак, как правило, не включается в категорию опасных отходов. Однако ЛЗ обычно классифицируется как опасные отходы из-за присутствия токсичных ТМ и диоксинов [15].

В нескольких исследованиях были получены или собраны данные о химическом составе шлака и ЛЗ [16]. Основными элементами являются Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, S, P и Cl, которые содержатся в ОСТКО 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 ОСТКО обычно присутствуют

следовые количества высокотоксичных органических соединений. Эти СОМЗ представляют собой полициклические углеводороды (ПАУ), хлорбензолы (ХБ), полихлорированные бифенилы (ПХБ) и полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и фураны (ПХДФ).

Международная рабочая группа по золе (IAWG) разделила элементы в шлаке и ЛЗ на три различные категории в зависимости от содержания элементов: макроэлементы (>10000 мг/кг), микроэлементы (1000–10000 мг/кг) и следовые элементы (<1000 мг/кг) [20]. В табл. 1 показаны эти категории и типичные неорганические фазы, определенные IAWG.

Si, Fe, Ca и Al – обычно наиболее распространенные элементы в шлаке (не считая O и C), тогда как в ЛЗ 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 [28].

В табл. 2 приведены диапазоны содержания элементов и СОМЗ в шлаке и ЛЗ [23]. Репрезентативные аналитические данные о содержании в твердых образцах ОСТКО для обычных неорганических параметров (включая ТМ) и диоксинов приведены в [26].

Таблица 2. Диапазоны химического состава шлака и ЛЗ от СТКО [23]

Элемент	Единица	Шлак		ЛЗ	
		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	51
Mo	—“—	2.5	276	9.3	49
Ni	—“—	7	4280	19	710
Pb	—“—	98	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
LOI***	—“—	—“—	—“—	11	120

* н.д. — недоступно,
** ООУ — общий органический углерод,
*** LOI — потеря при прокаливании.

РЕЦИКЛИНГ ОСТКО И ИХ ВОЗДЕЙСТВИЕ
НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Политика по обращению с ОСТКО

Многочисленные исследования продемон-
стрировали техническую осуществимость и эко-

номические преимущества различных техноло-
гий рециклинга ОСТКО, т.е. их использования в
качестве вторичного сырья. Однако поддержива-
ющая политика в разных странах играет важную
роль во внедрении этих технологий в отрасли об-
работки золы [29]. Сравнительный анализ [17] по-

казал, что влияние национальной политики по переработке ОСТКО в основном обусловлено большой общей численностью населения (Китай) или высокой плотностью населения при ограниченной доступности земли (Япония, Южная Корея, Сингапур, Тайвань). В Европейском союзе (ЕС) первостепенное значение имеет экологическое регулирование, которое направлено на минимизацию образования отходов и максимальное использование отходов в качестве вторичных ресурсов. Установлены критерии приемлемости отходов для включения ОСТКО в строительные работы, но их принятие в государствах-членах ЕС зависит от различных факторов. Обычно это история национальных правил обращения с отходами, экономические последствия и соответствующие воздействия на окружающую среду. В частности, учитывается значимость подземных вод (чувствительных к неправильному обращению с ОСТКО) как источника питьевой воды.

Тайвань – первая азиатская страна, разработавшая стратегию обращения и повторного использования ресурсов, основанную на широком использовании шлака от СТКО в строительстве. С другой стороны, Китай, крупнейший производитель ТКО в мире, не имеет соответствующей политики в отношении рециклинга ОСТКО [29]. Вместо этого там предпочли сжигание захоронению необработанных отходов. Образующиеся шлаки от СТКО отправляются для захоронения непосредственно на полигоны (согласно Стандарту Китая по управлению загрязнением на полигоне ТКО). Кроме того, шлаки от СТКО перерабатываются в цементных печах (в соответствии со Стандартом Китая по управлению загрязнением при совместной переработке твердых отходов в цементных печах) при условии, что доказана более низкая выщелачиваемость ТМ. ЛЗ от СТКО относится к опасным отходам, а захоронение и обработка в цементных печах разрешены, если выполняются особые нормативные требования. Тем не менее отсутствие надзора и нормативного правоприменения вызвало запрет рециклинга, что привело к увеличению в Китае содержания ТМ в наземной среде, окружающей МСЗ. Очевидно, что ЛЗ СТКО может стать еще одним значительным источником загрязнения ТМ. Чтобы предотвратить это, нужны регулирующие меры и усиленный надзор. Кроме того, от правительства требуются финансовые стимулы для поддержки разработки технологий рециклинга ЛЗ от СТКО.

Несмотря на широкое распространение СТКО в США, рециклинг образовавшейся золы (в 2010 г. 6,6 млн т) практически не осуществляется. Это объясняется отсутствием политической основы для поддержки такой инициативы. Общественность обеспокоена потенциальными последствиями и отсутствием официально установленного контроля над переработкой и повторным исполь-

зованием ОСТКО при строительстве дорожных покрытий. Кроме того, растет озабоченность по поводу загрязнения окружающей среды и воздействия ОСТКО на здоровье населения, что препятствует усилиям по рециклингу отходов [29].

Оценка токсичности ОСТКО

До сих пор остается неясным, какой тест токсичности следует включить в правила для оценки воздействия ОСТКО на окружающую среду [18]. Простой и быстрый подход – проанализировать компоненты выщелачивания ОСТКО и сравнить их с существующими данными о токсичности или стандартами. Однако этот метод имеет тенденцию либо переоценивать опасность, вызванную отдельным элементом, либо недооценивать синергетический и антагонистические эффекты, вызываемые сосуществующими компонентами. Кроме того, в некоторых случаях концентрации токсичных веществ ниже пределов обнаружения. Поэтому все больший интерес вызывают экотоксикологические тесты с использованием биотестов. В ходе тестирования исследователи отмечали более высокую токсичность частиц ОСТКО с малым размером (<0.125 мкм) по сравнению с частицами размера <1 и 4 мкм, что было приписано более высокому количеству высвобождаемых ТМ при выщелачивании частиц золы СТКО с меньшим размером. В других исследованиях было оценено токсическое влияние твердых ОСТКО на некоторые живые организмы: белый клевер, водоросли, водяных блох, веслоногих рачков, рыб. Но тесты экотоксичности на основе биоаккумуляции в отдельном организме и трофического переноса микроэлементов между видами не позволяют оценить токсический эффект для высших видов и человека, вызываемый исключительно ОСТКО и их фильтратом. Тем не менее существующие экотоксикологические тесты показывают, что ОСТКО могут представлять опасность для окружающей среды. Необходимы дальнейшее изучение и разработка соответствующих методов для изучения выщелачивания в долгосрочной перспективе, экотоксикологии, оценки риска для здоровья и биоаккумуляции [18].

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОСТКО

Методы тестирования, виды тестов

В ЕС для оценки поведения материала при выщелачивании используются различные стандартизированные методы тестирования [2]. Стандарт ЕС в различных странах обычно преобразуется в национальную версию. Тесты различаются по испытательной установке, отношению L/S, размеру частиц тестируемого материала и продолжительности тестирования. Установка может реализо-

вать *серийный тест*⁴, *инфильтрационный тест*⁵ или *тест для связанных применений*⁶. Из-за общей сложности процесса выщелачивания признано, что какой-либо один тип тестов не может дать адекватного описания процессов, регулирующих высвобождение ЗВ, поскольку происходят различные комбинации таких процессов [11]. Поэтому чтобы получить лучшую оценку поведения материала при выщелачивании в конкретном сценарии, следует использовать комбинацию различных типов тестов.

В частности, *серийные тесты зависимости от pH* в сочетании с тестами с инфильтрационной колонкой признаны наиболее важными, поскольку они предоставляют соответствующую информацию о поведении материала при изменении условий выщелачивания и о химическом составе фильтрата [3]. Действительно, результаты тестов зависимости от pH широко используются в геохимическом моделировании для идентификации и, возможно, количественной оценки химических фаз (минералов и сорбционных фаз), выделяющих ЗВ. Эти тесты можно рассматривать как инструмент для определения характеристик материала, поскольку большинство процессов выщелачивания сильно зависит от pH. Тестирование материала в четко определенных условиях при изменении только pH позволяет определить преобладающие процессы выщелачивания на разных стадиях (ождается, что значение pH выщелачиваемого материала будет меняться со временем) [11].

Эксперименты с *серийным выщелачиванием без постоянного регулирования pH* в основном используются в качестве теста на соответствие нормативам. Так, серийные тесты при L/S 2 л/кг в настоящее время используются для классификации материалов перед захоронением. Результатом такого теста является одно значение (для каждого элемента), которое предположительно отражает совокупное выщелачивание для наихудшего варианта во время начальной стадии полномас-

штабного сценария, т.е. при “естественном” pH материала (естественный pH — это исходное значение pH материала без добавления кислоты или основания в раствор). Тем не менее для прогнозирования длительного выщелачивания важно понимать различия между экспериментами по серийному выщелачиванию и по инфильтрации, а результаты серийных экспериментов следует использовать критически [11].

Тесты с *инфильтрационной колонкой* специально применяются для оценки эволюции процесса выщелачивания в зависимости от отношения L/S, т.е. количества воды, контактирующей с отходами. Несмотря на то что эти тесты более сложны и требуют много времени по сравнению с простыми серийными тестами, они считаются более надежными для оценки выделения ЗВ из отходов, поскольку ожидается, что они лучше отражают процессы выщелачивания, которые могут происходить в естественных условиях [3].

Однако выщелачиваемость компонентов из отходов, прогнозируемая с помощью лабораторных тестов, все же может значительно отличаться от выделения из твердой фазы в природных условиях [3]. *Натурные и полномасштабные тесты*, например, в реакторах-имитаторах полигонов отходов [13], позволяют лучше прогнозировать качество фильтрата в долгосрочной перспективе, чем лабораторные статические тесты.

Выщелачивание можно охарактеризовать как “растворение твердого материала при контакте с водой”. Хотя это действительно может показаться примитивным, это вряд ли верно. Фактически выщелачивание следует воспринимать как многомерный процесс. Морфология частиц, кинетика, химический состав, pH, неорганическое/органическое комплексобразование, доступная для выщелачивания фракция являются основными факторами, которые необходимо описать для достижения конечной цели — описания выщелачивания в зависимости от времени. Для этого требуется большой объем данных, желательно полномасштабных. Однако для множества полномасштабных сценариев данные о выщелачивании либо скудны, либо вообще отсутствуют. Поэтому лабораторные эксперименты по выщелачиванию являются ценным инструментом для получения такой информации [11].

Процессы выщелачивания и удерживания элементов

На основе исследований с различными ОСТКО были определены три основных типа процессов выщелачивания и удерживания, и соответственно элементы тоже были разделены на три группы [11, 18].

I. Элементы, выщелачивание которых происходит из хорошо растворимых доступных минералов (например, Na, K). Высокая растворимость таких минералов, присутствующих в ОСТКО (например, NaCl), способствует быстрому выщелачива-

⁴ В серийном тесте тестируемый материал и раствор находятся в бутылке с фиксированным отношением L/S, вращающейся в течение определенного времени. Для этого типа тестов в ЕС принят стандарт EN 12457, части 1–4 [6–9]. Различие между частями стандарта заключается в количестве шагов выщелачивания (1 или 2), отношении L/S (2, 8 и 10 л/кг) и/или размере частиц исследуемого материала (<10 или <4 мм).

⁵ В инфильтрационном тесте испытуемый материал помещается в колонку, а выщелачивающий раствор протекает через нее снизу вверх. В зависимости от отношения L/S фильтрат собирается через определенные промежутки времени. Отношение L/S варьирует от 0.1 до 10 л/кг или от 1 до 10 л/кг.

⁶ Тест NEN 7375:2004 [21], используется в Нидерландах, например, при применении шлака в качестве заполнителя в бетоне. Монолит, содержащий тестируемый материал, помещается в воду на длительный период, и измеряется концентрация элементов, ставших подвижными (из-за диффузии). В этом тесте важна площадь соприкосновения жидкости и поверхности монолита, а не отношение L/S.

нию металлов. Другими словами, поскольку минерал легко растворяется, ограничивающим фактором является его доступность. Соответственно, разные значения pH обуславливают лишь незначительные различия в концентрациях металлов в растворах. В тестах с колонкой выщелачивание этого типа характеризуется довольно высокими исходными концентрациями (от десятков до сотен граммов в литре) с последующим довольно быстрым снижением по мере истощения.

II. Элементы, которые выщелачиваются из минеральных фаз: оксидов, карбонатов и сульфатов (например, Ca, S, Si, Al, Ba, Zn). Выщелачивание многих металлов обусловлено растворением обычных минералов. Это связано с растворением оксидов металлов, присутствующих в твердом веществе ОСТКО, таких как (гидр)оксиды алюминия и железа и оксид цинка, или осаждением этих оксидов, а также карбонатов и сульфатов. Растворение минеральных фаз происходит в том случае, когда при контакте с твердым веществом раствор насыщается относительно рассматриваемого элемента [18]. Выщелачивание при этом ограничено растворимостью минералов. Поэтому в pH-статическом тесте могут наблюдаться как отсутствие выщелачивания, так и большие различия в пределах диапазона pH. Первое происходит в случае единственного “контролирующего” минерала, на растворимость которого не влияют изменения pH, например гипс. Последнее можно увидеть в случае многих металлов, проявляющих *амфотерное поведение*, — интенсивное выщелачивание, как при высоком, так и при низком pH с минимумом при нейтральном pH [11].

В тестах с колонкой выщелачивание элементов группы II характеризуется довольно стабильными концентрациями в растворе в течение длительных периодов времени, поскольку pH не изменяется. Растворение одного минерала и его замена другим может привести к изменению концентрации в растворе [11].

III. Элементы, выщелачивание и удержание которых определяют процессы сорбции/комплексобразования (например, Cd, Cu, Pb, Ni). Этот тип выщелачивания характерен для многих металлов. Как правило, при высоких значениях pH, наблюдаемых в фильтратах из ОСТКО, катионы этих металлов имеют тенденцию сорбироваться на отрицательно заряженных реактивных поверхностях, таких как водные (гидр)оксиды трехвалентного железа (HFO) и алюминия (AlO). Концентрация этих металлов в растворе снижается с увеличением площади реагирующих поверхностей [11]. Подобные механизмы выщелачивания возможны для As, Se и Ag. Поведение Cr, Cu, Zn и Pb в фильтрате тоже может определяться сорбцией, либо осаждением. В частности, было показано, что выщелачивание Cr могло происходить из минералов BaCrO_4 , а Pb в фильтрате в основном присутствовал в виде соединений с сульфатом и

фосфатом. На основании результатов тестов выщелачивания был сделан вывод, что Cu и Zn в ЛЗ связываются с Ca-содержащими соединениями посредством осаждения и сорбции, а это приводит к снижению их концентрации в фильтрате. Понимание этих механизмов является ключевым шагом для прогнозирования высвобождения микроэлементов и количественной оценки потенциальных рисков при использовании и захоронении ОСТКО [18].

Комплексообразование металлов с растворенным органическим углеродом (РОУ) хорошо известно, при этом выщелачивание многих металлов пропорционально количеству РОУ [11].

Сорбция на HFO/AlO — не единственный процесс, посредством которого металл может удерживаться в твердой фазе. Например, значительные количества многих металлов в ОСТКО могут перейти в неподвижное состояние во время образования гидратированных фаз цемента, таких как этtringит ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), и, таким образом, их концентрация в фильтрате будет определяться растворимостью.

Кроме того, механизм выщелачивания элемента может меняться во времени. Поэтому для получения желаемой информации можно использовать несколько типов тестов выщелачивания. Однако важно понимать, какие условия выщелачивания рассматриваются. Например, существуют значительные различия в выщелачивании при сравнении инфильтрации через гранулированный материал с проточным типом инфильтрации для монолитных материалов. Следовательно, тип теста выщелачивания должен точно соответствовать изучаемому сценарию обращения с ОСТКО.

Было сделано предположение, что для оценки полномасштабного выщелачивания элементов из групп I и II могут быть использованы результаты лабораторных экспериментов с колонками. Однако во избежание значительных недооценок при изучении выщелачивания элементов из группы III необходимо описать зависящую от времени миграцию РОУ в тестируемой системе или минимизировать физическое неравновесие во время лабораторных экспериментов (например, использовать большую колонку, меньшую скорость потока) [11].

Отношение жидкой и твердой фаз при выщелачивании

Важный параметр в отношении всех тестов выщелачивания — *отношение жидкой и твердой фаз (L/S)*. Его можно определить как отношение объема жидкости (л) к контактирующей с ним сухой массе твердого вещества (кг). Следовательно, умножение измеренных концентраций раствора (мг/л) на отношение L/S данного теста (л/кг) позволяет выразить результаты различных тестов выщелачивания как “*высвобожденную массу*” (мг/кг). Поэтому данные по выщелачиванию для

различных материалов можно впоследствии сравнивать. Кроме того, при условии знания скорости инфильтрации (например, атмосферных осадков) любое заданное отношение L/S можно в идеале пересчитать на продолжительность выщелачивания [11].

Отношение L/S — критический фактор, влияющий на выщелачивание ТМ из ОСТКО, которое в первую очередь обусловлено растворимостью минералов (группа II). Более высокое отношение L/S способствует их растворению и ускоряет выделение ТМ. Для прогнозирования концентраций ТМ в экспериментах с колонками и в серии в зависимости от L/S были разработаны математические модели, и результаты показали, что при низком отношении L/S подвижность металлов была слабой. Влияние отношения L/S на выщелачивание также зависит от элемента. Например, на выщелачивание некоторых ТМ, таких как Pb, Sb, Zn и V, в основном влияет отношение L/S : высокое значение приводит к более высокому совокупному их выделению. Напротив, на поведение As, Cd, Cu, Ni и Se в основном влияет *процедура* выщелачивания, например, выбор теста с колонкой или серийного теста [18].

Механизм выщелачивания в зависимости от pH

Общеизвестно, что pH — один из наиболее важных факторов, влияющий на выщелачивание и неорганических, и органических компонентов из твердой фазы в раствор. Значение pH свежих ОСТКО часто бывает высоким (~10–12), что может быть связано с образованием в результате реакции гидратации щелочного гидроксида кальция — $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Растворимость ТМ сильно зависит от pH, однако степень чувствительности различается для разных металлов. Большинство из них (например, Cd, Cu, Pb и Zn) следуют *катионному выщелачиванию*, т.е. концентрации элементов снижаются с увеличением pH раствора. Для сравнения, максимальное выщелачивание As наблюдается в сильноокислых (pH ~2) и сильнощелочных (pH ~12) условиях и относится к *амфотерному типу выщелачивания*. Se проявляет *оксидионный характер* выщелачивания, и самые высокие концентрации достигаются в сильнощелочных условиях (pH >11) [18].

Размещение на полигоне отходов может снизить pH *шлака* с 12 до 8, и, таким образом, выщелачивание замедляется. Выщелачивание ТМ из выветрелого шлака предположительно зависит от сорбционной способности вновь образовавшихся (гидр)оксидов Fe и Al для металлов. Однако на выщелачивание из ЛЗ пребывание на полигоне не оказывает значительного влияния [31].

Геохимическое моделирование выщелачивания металлов из ОСТКО

При изучении выщелачивания существует несколько проблем. Во-первых, инфильтрацион-

ные эксперименты очень чувствительны в отношении кинетики. Очевидно, что инфильтрация в лабораторных экспериментах происходит намного быстрее, чем в полномасштабном сценарии. Во-вторых, данные о длительной инфильтрации немногочисленны. В лабораторных экспериментах по изучению инфильтрации конечной точкой обычно является отношение L/S 10 л/кг. Такие данные не подходят для долгосрочных прогнозов, поскольку только небольшая часть даже макроэлементов выщелачивается в этих пределах L/S . Таким образом, потенциально важные процессы (например, расход минеральной фазы, обуславливающей выщелачивание) могут быть упущены. Другими словами, современные лабораторные исследования описывают лишь незначительную часть общего потенциала загрязнения, особенно для ЛЗ. Этих ограниченных знаний недостаточно при создании и проверке моделей прогнозирования выщелачивания для оценки долгосрочных экологических последствий использования или захоронения ОСТКО [11]. Поэтому для прогнозирования выделения металлов из ОСТКО и дальнейшего описания их поведения при выщелачивании широко используется геохимическое моделирование [10–12, 30, 31].

В [11] рекомендуется на первом этапе рассчитать *состав раствора*. Обычно используются аналитические данные pH-статических экспериментов. Затем рассчитывается *состав образца* с использованием аналитически определенных концентраций элементов; при этом pH поддерживается на уровне измеренного значения. Наконец, определяется *относительное содержание различных видов* вместе с *индексами насыщения (SI)* возможных минералов.

На втором этапе предполагается, что процессы растворения/осаждения минералов, близких к равновесию с анализируемыми растворами ($-1 < SI < +1$), определяют концентрации в растворе многих элементов. Потенциальные контролирующие минералы выбираются из списка, созданного при расчете химического состава. Часто список бывает весьма большим, поэтому рекомендуется сравнение с минералогическими исследованиями. Наконец, рассчитывается *состав фильтрата при равновесии с выбранными минералами*. Таким образом, прогнозы модели можно сравнить с измеренными данными.

Для дальнейшего улучшения прогнозов модели следует включить как сорбцию на активных поверхностях, так и комплексообразование с РОУ. Применение этого подхода к данным о pH-статическом выщелачивании обычно приводит к хорошей согласованности между прогнозными моделями и экспериментально определенными концентрациями элементов.

На третьем этапе в модель заносятся “доступные” фракции всех элементов. Для каждого элемента во входном файле есть только одно значение (в моль/кг). Затем, например, количество

“доступного” Са в моль/кг распределяется между Са-содержащими минералами, полученными на втором этапе. Это выполняется для всех рассмотренных элементов. Для макроионов (например, Ca^{2+} , Al^{2+} , SO_4^{2-}) и металлов, не образующих оксианионы (например, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}), неявно предполагается, что их “доступную” фракцию отражают их концентрации, наблюдаемые в фильтрах при низких значениях pH (обычно $\text{pH} \sim 4$). При этом большая часть минералов, обуславливающих растворимость элементов, будет растворена, и сорбцию на HFO/AlO можно исключить. Для элементов, которые образуют оксианионы (например, AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-}), ожидается, что “доступную” фракцию будут отражать значения, полученные при $\text{pH} \sim 10$.

Наконец, модель распределяет “доступное” количество элемента между основными процессами, связанными с его выделением, при различных значениях pH ($2 < \text{pH} < 14$ по умолчанию). Все расчеты выполняются одновременно, чтобы учесть конкуренцию [11].

На основании результатов моделирования pH-статических экспериментов можно предположить, что комбинация данных pH-статического выщелачивания и данных о выщелачивании из колонки для одного и того же материала может обеспечить адекватный набор входных параметров для прямого геохимического моделирования выщелачивания из гранулированных материалов. Однако прямое применение результатов, полученных в результате pH-статических серийных тестов, для долгосрочных прогнозов выщелачивания несколько проблематично. Единственный серийный эксперимент, который может дать некоторое описание реального выщелачивания, — это серийный тест, проводимый при естественном pH твердого материала. В любом другом серийном тесте при меняющихся значениях pH история выщелачивания не учитывается, поскольку для каждой серии используется свежая порция материала. Следовательно, во время pH-статического теста возникают условия, которые не существуют в сценариях полномасштабного выщелачивания (например, высокие уровни растворимых солей при низких значениях pH, поскольку такие соли будут растворяться прежде, чем изменится pH).

При моделировании инфильтрации краткосрочное количественное определение выщелачивания ($L/S < 2$ л/кг) предположительно может быть выполнено с использованием полномасштабных данных. С другой стороны, долгосрочные количественные оценки выщелачивания (на столетия) в значительной степени полагаются на перспективное геохимическое моделирование, поскольку данные о полномасштабном выщелачивании явно недоступны. В настоящее время эксперименты по инфильтрации используются как для получения входных данных, так и для

проверки модели. Учитывая вышеупомянутые различия между лабораторными и натурными условиями, представляется сомнительным, что простое масштабирование может обеспечить адекватное описание полномасштабных сценариев. Поэтому до любых прогнозов выщелачивания следует понимать и оценивать возможные воздействия на результаты экспериментов различных условий лабораторных и полномасштабных сценариев.

По результатам моделирования в [11] представлен перечень минеральных фаз, определяющих растворимость элементов (табл. 3), который хорошо согласуется с результатами других исследований, как для шлака, так и для ЛЗ. Также отмечено участие РОУ в выщелачивании (например, Cu). Использование такого общего набора минералов может обеспечить адекватное описание pH-зависимого выщелачивания для любого ОСТКО. Это уменьшит необходимость проведения дорогостоящих и трудоемких экспериментов по pH-статическому выщелачиванию конкретного материала.

ОБРАБОТКА ОСТКО ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Исследовательскими группами были предложены и продемонстрированы различные инновационные решения по обращению с ОСТКО [29]. Как правило, предлагаемые новые технологии направлены на решение требований местного законодательства, проблем с существующими приложениями и с количествами ОСТКО, образующихся в разных странах. Основная экологическая проблема обращения с ОСТКО — выщелачивание ЗВ в окружающую среду из захороненных остатков и переработанных материалов, полученных в результате их применения. Для уменьшения этих воздействий применяются различные методы обработки. Эти методы используются и для шлака, и, в большей степени, для ЛЗ.

В табл. 4 приведена сводка принципов и методов обработки ОСТКО. Лишь небольшая часть предлагаемых методов в настоящее время используется в коммерческих целях, часто методы были протестированы только в лабораторном или пилотном масштабе [18, 19].

Из-за высокотемпературного сжигания отходов ОСТКО не являются термодинамически стабильными в атмосферных условиях. Обработка *выдерживанием* и *выветриванием* может значительно изменить химические и минералогические характеристики ОСТКО за счет гидролиза Na, K, Al и Ca, растворения/осаждения гидроксидов и солей, карбонизации, нейтрализации pH, реакций окисления/восстановления и образования глинистых минеральных фаз. Геохимические процессы, вызванные выветриванием, изменяют макроскопические свойства остатков, включая

Таблица 3. Обзор минеральных фаз и РОУ, определяющих растворимость элементов [11]

Элемент	Минералы и РОУ
Al	гиббсит ($\text{Al}[\text{OH}]_3$), вайрацит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), моносulfат ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
Ba	(Ba,Sr) SO_4 , витерит (BaCO_3)
Ca	гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Mg	доломит ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$), форстерит (Mg_2SiO_4), магнезит (MgCO_3)
S	гипс
Si	акерманит ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), SiO_2 , вайрацит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Cd	$\text{Cd}(\text{OH})_2$, отавит (CdCO_3)
Cu	атакамит ($\text{Cu}_2[\text{OH}]_3\text{NO}_3$), РОУ, $\text{Cu}(\text{OH})_2$
Mo	повеллит (CaMoO_4), вольфенит (PbMoO_4)
Pb	англезит (PbSO_4), $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Pb}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, РОУ
Sr	(Ba,Sr) SO_4 , стронцианит (SrCO_3)
Zn	цинкит (ZnO)

Таблица 4. Сводка принципов и методов обработки ОСТКО [18]

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

pH и кислотонейтрализующую способность, окислительно-восстановительный потенциал, а также сорбционную и ионообменную способность. Между тем новообразование реактивных и сорбирующих минеральных фаз, в свою очередь, влияет на выщелачивание, растворимость и комплексообразование ТМ в ОСТКО. Например, выветривание способно увеличить содержание

(гидр)оксидов алюминия, тем самым образуя реактивную поверхность, удерживающую Cu и Zn от выщелачивания [18].

Карбонизация – первичная реакция в процессе выветривания, вызывающая снижение pH. Ускоренная карбонизация – термодинамически предпочтительный процесс, в основном связанный с природным выветриванием и выдерживанием.

В результате реакции между CO_2 и щелочью ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) изменяются минералогические характеристики, при этом образуются карбонаты. Наиболее очевидным эффектом карбонизации является нейтрализация щелочных ОСТКО. Другой эффект — связывание макро- и микроэлементов металлов путем сорбции на вновь образовавшихся глинистых минералах, например, на Al -(гидр)оксидах, кальците и эттрингите. Образующиеся кальцит и эттрингит могут удерживать ТМ (Cu , Zn , Cr , Cd и Pb), которые плотно инкапсулируются в матрицу Ca/Si за счет замещения Ca [18]. Однако было отмечено, что карбонизация сильно влияет на выщелачивание некоторых ТМ, в основном Mo , W , Cu , Pb и Zn , увеличивая их концентрации в фильтрате (от 1 до 10 мг/л) [26].

Карбонизацию можно ускорить, подвергая щелочные материалы воздействию воздуха, обогащенного диоксидом углерода (например, дымового газа). Этот метод имеет значительные преимущества перед традиционными технологиями отверждения/стабилизации на основе гидратации [26]: снижение выщелачиваемости некоторых катионов металлов из-за более низкого pH в полностью карбонизированной системе (примерно до 8.3); превращение катионов металлов в карбонаты (а не в гидроксиды) и/или, возможно, в комплексы металл—силанол (M—O—Si); повышение устойчивости полученного материала и снижение его проницаемости за счет осаждения кальцита в поровых пространствах.

Отверждение включает в себя все процессы, основная цель которых — физическая и гидравлическая герметизация ОСТКО [19]. Главное внимание уделяется минимизации выщелачивания ТМ после окончательного захоронения. Часто рассматриваются совместные процессы отверждения и стабилизации (S/S — *solidification and stabilization*). Это означает, что во многих процессах отверждения металлы также подвергаются реакциям химической стабилизации и связывания с компонентами гидравлического вяжущего вещества⁷ (например, фиксация ТМ в цементных минералах). Основные преимущества методов отверждения — уменьшение выщелачивания и улучшение механических свойств. При этом обычно используется относительно простая технология. Основные недостатки: по мере обработки масса и объем увеличиваются, а физическая целостность продукта (применяемого, например, в качестве заполнителя в бетоне) может со временем ухудшаться в зависимости от выбора вяжущего вещества [19]. Для связывания опасных компонентов, присутствующих в ОСТКО, во время процесса S/S используются различные *добавки, стабилизаторы и вяжущие вещества*. Основная цель этого процесса — минимизировать растворимость, вы-

щелачиваемость и токсичность загрязнителей. Обработка S/S обычно включает ускоренную карбонизацию и химическую стабилизацию [18].

Процессы *термической обработки* включают нагревание ОСТКО и, таким образом, изменение физических и химических свойств, а в некоторых случаях также инкапсуляцию. Основное внимание уделяется производству стабильного продукта с приемлемыми выщелачивающими свойствами. Термическая обработка также может служить основой для разделения металлических фаз из-за различия температур плавления [19].

Авторы работы [5] рассмотрели современные процессы обработки ОСТКО в Японии и сделали вывод, что термические процессы (в основном плавление) лучше с позиций разрушения СОМЗ, а также восстановления и повторного использования материалов. Главное преимущество — получается очень плотный и стабильный продукт с хорошими выщелачивающими свойствами. Но затраты на обработку на порядок выше, чем, например, для S/S . Кроме того, образуются дымовые газы, содержащие летучие металлы [19].

Основными методами термической обработки ОСТКО являются *спекание*⁸, *остекловывание*⁹ и *плавление*¹⁰ [16]. Процессы термической обработки в основном различаются на основе характеристики полученного продукта, а не самого процесса. Например, при остекловывании образуется стеклообразная фаза, а в процессе плавления образуется кристаллический или гетерогенный продукт [18].

⁸ Спекание (коалесценция) — слияние капель или пузырей и уплотнение пористых твердых частиц ниже точек плавления их основных компонентов [18] в диапазоне температур обычно — 700–1200°C. Спекание приводит к продукту с меньшей пористостью, большей прочностью и плотностью по сравнению с исходным материалом. Выщелачиваемость вредных компонентов снижается из-за уменьшения пористости [16, 25]. Некоторые ТМ (Cd , Pb и Hg) испаряются и не обнаруживаются в продуктах спекания. Спекание сводит к минимуму выщелачивание ОСТКО и позволяет производить различные типы продуктов (заполнители в бетоне, керамическая плитка и прочая монолитная керамика) [18].

⁹ Остекловывание (витрификация) — химический процесс, при котором смесь материалов-предшественников стекла и отходов сплавляется при высоких температурах с образованием жидкой фазы, которая затем охлаждается с образованием аморфного, однородного однофазного стекла. Типичные температуры: 1100–1500°C [20, 24], по другим данным до 2000°C [18]. При остекловывании опасные элементы испаряются либо включаются в стекловидную фазу путем химического связывания или инкапсуляции [20], СОМЗ обычно разрушаются [16].

¹⁰ Процессы *плавления* аналогичны процессам остекловывания, но, как правило, не используются никакие добавки; конечный продукт обычно представляет собой гетерогенную шлаковую смесь, состоящую из стеклообразного материала и кристаллических фаз. Температуры обычно от 1200 до 1600°C [20, 26], токсичные органические соединения разрушаются. Поведение продукта систем плавления ОСТКО при выщелачивании аналогично продуктам остекловывания [16].

⁷ Гидравлические вяжущие вещества твердеют и длительно сохраняют свои свойства в воде.

Основные преимущества процессов остекловывания ОСТКО:

- включение большого количества токсичных металлов в неорганические стекла;
- получение стекол, инертных по отношению к большинству химических и биологических агентов, поэтому их можно безопасно захоронить на полигонах отходов или использовать для строительства дорог, тротуаров, насыпей и т.д.;
- остекловывание — это зрелая, тщательно изученная технология;
- остекловывание приводит к значительному уменьшению объема отходов.

Процессы плавления и остекловывания ОСТКО обычно не используются в Европе и США, в основном из-за больших затрат, связанных с высоким потреблением энергии. Так, для плавления 1 т золы требуется до 1 МВт·ч энергии, что означает затраты порядка 30–60 долларов США на 1 т сжигаемых отходов [27]. Но в Японии многие заводы по сжиганию отходов оснащены плавильными печами для обработки, как золы фильтров, так и шлака.

При экстрагировании ТМ путем *микробиального выщелачивания* (биовыщелачивания)¹¹ используются микроорганизмы для: 1) облегчения окислительно-восстановительных реакций, 2) образования кислот или 3) формирования комплексообразователей. Этот процесс применяется для извлечения металлов в горнодобывающей промышленности, он включает ферментативное окисление/восстановление до твердых соединений или взаимодействие с продуктами метаболизма. В то время как для эффективного удаления или извлечения металлов из ОСТКО могут применяться традиционные методы (например, термическая обработка, испарение хлоридов и химическое выщелачивание), биовыщелачивание рассматривается как более чистая производственная технология для восстановления ресурсов с меньшими затратами и меньшей потребностью в энергии [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сжигание твердых коммунальных отходов (СТКО) — распространенный метод их обработки, так как он позволяет резко уменьшить объем

отходов, направляемых на захоронение. При сжигании образуются так называемые остатки СТКО (ОСТКО), которые перед захоронением или использованием необходимо дополнительно обрабатывать для уменьшения воздействия на окружающую среду токсичных компонентов. Известны два основных типа ОСТКО: шлак и летучая зола (ЛЗ). Их состав существенно различается, причем ЛЗ содержит значительно больше загрязняющих веществ (ЗВ), включая тяжелые металлы (ТМ) и диоксины, и классифицируется как опасные отходы. Тем не менее многие аспекты обращения с ОСТКО схожи для шлака и ЛЗ: проблемы рециклинга, экологическое регулирование, оценка токсичности, методы тестирования и геохимического моделирования выщелачивания ЗВ, способы обработки.

Выщелачивание ЗВ — основная проблема при захоронении и переработке ОСТКО. Поэтому предварительно требуется количественная оценка выщелачивания. Тесты различаются по испытательной установке, отношению жидкой и твердых фаз, размеру частиц материала и продолжительности тестирования. Различаются серийные тесты (зависимости от рН или без регулирования рН), тесты с колонкой, тесты для связанных применений (таких как использование шлака в качестве заполнителя в бетоне); натурные тесты или тесты с реакторами-имитаторами полигонов отходов. Из-за общей сложности процесса выщелачивания считается, что один тип тестов не может дать адекватного описания явлений, регулирующих высвобождение ЗВ. Поэтому, чтобы получить лучшую оценку поведения материала при выщелачивании в конкретном сценарии, следует использовать комбинацию различных типов тестов.

В результате многочисленных исследований с различными ОСТКО были идентифицированы основные типы процессов выщелачивания элементов, связанные с: (I) доступностью легкорастворимых минералов, (II) растворимостью минеральных фаз и (III) сорбцией на активных поверхностях и/или комплексообразованием с РОУ. При этом механизм выщелачивания для данного элемента может меняться во времени. Предполагается, что результаты экспериментов с колонками могут быть использованы для оценки полномасштабного выщелачивания элементов групп I и II. Для группы III необходимо описать зависящую от времени миграцию РОУ в тестируемой системе.

рН — один из наиболее важных факторов, регулирующих выщелачивание как неорганических, так и органических компонентов из твердой фазы в раствор. Выщелачивание ТМ сильно зависит от рН, но характер зависимости для разных видов металлов различен. Большинство из них (например, Cd, Cu, Pb и Z) следуют механизму *катионного выщелачивания*. Максимальное выщелачивание As наблюдается в сильноокислых

¹¹ Исследователи использовали для биовыщелачивания три основные группы микроорганизмов: автотрофные бактерии (например, *Thiobacilli* spp.), гетеротрофные бактерии (например, *Pseudomonas* spp. и *Bacillus* spp.) и гетеротрофные грибы (например, *Aspergillus* spp. и *Penicillium* spp.). Эти микроорганизмы выделены из природной среды и характеризуются высокой относительной численностью видов в ней. Их использование для процесса биовыщелачивания ОСТКО должно оказывать минимальное воздействие на окружающую среду или здоровье человека. Наиболее часто используемый гриб для биовыщелачивания ОСТКО — это *Aspergillus niger*, который производит органические кислоты (например, лимонную кислоту, шавелевую кислоту и глюконовую кислоту) и задействует ацидолиз в качестве механизма выщелачивания.

(рН ~2) и сильнощелочных (рН ~12) условиях и относится к *амфотерному типу выщелачивания*. Се проявляет *оксидирующий характер* выщелачивания: самые высокие концентрации достигаются в сильнощелочных условиях (рН >11).

Краткосрочное количественное определение выщелачивания может быть выполнено непосредственно с использованием полномасштабных данных. Но долгосрочные количественные оценки (на столетия) в значительной степени опираются на перспективное геохимическое моделирование.

По результатам геохимического моделирования получен перечень минеральных фаз, определяющих растворимость элементов. Использование этого общего набора минералов может обеспечить адекватное описание рН-зависимого выщелачивания для любого данного ОСТКО.

Для уменьшения выщелачивания ЗВ в окружающую среду из захороненных ОСТКО и или произведенных из них материалов применяются различные методы обработки. В основном это химическая и физическая сепарация (процессы, включающие экстракцию и удаление определенных компонентов), стабилизация и отверждение (процессы связывания и удерживания ЗВ с помощью химических реакций) и термическая обработка (процессы, связанные с нагреванием ОСТКО и изменением их физических и химических характеристик). Предлагается также экстрагирование ТМ путем биовыщелачивания.

Описанные проблемы обращения с ОСТКО и оценки выщелачивания относятся как к шлаку, так и к ЛЗ. Однако из-за существенно различающегося состава этих ОСТКО особенности выщелачивания ЗВ, допустимость захоронения и возможности использования необходимо исследовать отдельно для шлака и ЛЗ. Эти вопросы будут проанализированы в дальнейшем.

Статья подготовлена в рамках выполнения государственного задания ИГЭ РАН по теме НИР № г.р. 122022400104-2 “Техногенез и природа: геоэкологические проблемы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Yuganova T.I. [Methodology of the environmental life cycle assessment of municipal solid waste. Conceptual issues and examples of application]. *Geoekologiya*, 2020, no. 5, pp. 3–23. (in Russian)
2. Blasenbauer D., Huber F., Lederer J., Quina M.J., Blanc-Biscarat D., et al. Legal situation and current practice of waste incineration bottom ash utilisation in Europe. *Waste Management*, 2020, vol. 102, pp. 868–883.
3. Di Gianfilippo M., Hyks J., Verginelli I., Costa G., et al. Leaching behaviour of incineration bottom ash in a re-use scenario: 12 years-field data vs. lab test result]. *Waste Management*, 2018, vol. 73, pp. 367–380.
4. Dijkstra J.J., Meeussen J.C., van der Sloot H.A., Comans R.N. A consistent geochemical modelling approach for the leaching and reactive transport of major and trace elements in MSWI bottom ash. *Applied Geochemistry*, 2008, vol. 23, no. 6, pp. 1544–1562.
5. Ecke H., Sakanakura H., Matsuto T., Tanaka N., Lagerkvist A. State-of-the-art treatment processes for municipal solid waste incineration residues in Japan. *Waste Management & Research*, 2000, vol. 18, no. 1, pp. 41–51.
6. EN 12457-1:2002 — Characterisation of waste — Leaching — Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges — Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction). URL: <https://www.en-standard.eu/une-en-12457-1-2003-characterisation-of-waste-leaching-compliance-test-for-leaching-of-granular-waste-materials-and-sludges-part-1-one-stage-batch-test-at-a-liquid-to-solid-ratio-of-2-l-kg-for-materials-with-high-solid-content-and-with-particle-size-below/> (accessed 26.03.2023)
7. EN 12457-2:2002 — Characterisation of waste — Leaching; Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges — Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for material with particle size below 4 mm (without or with size reduction). URL: <https://ru.scribd.com/document/511437969/BS-EN-12457-2-2002> (accessed 26.03.2023)
8. EN 12457-3:2002 — Characterization of waste — Leaching; Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges — Part 3: Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg and 8 l/kg for materials with high solid content with particle size below 4 mm (without or with size reduction). URL: <https://www.en-standard.eu/une-en-12457-3-2003-characterisation-of-waste-leaching-compliance-test-for-leaching-of-granular-waste-materials-and-sludges-part-3-two-stage-batch-test-at-a-liquid-to-solid-ratio-of-2-l-kg-and-8-l-kg-for-materials-with-high-solid-content-and-with-particle/> (accessed 26.03.2023)
9. EN 12457-4:2002 — Characterisation of waste — Leaching — Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges — Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction). URL: <https://genorma.com/en/project/show/cen:proj:14489> (accessed 26.03.2023)
10. Haiying Z., Youcai Z., Jingyu Q. Characterization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incinerators in Shanghai. *Process Safety & Environmental Protection*, 2010, vol. 88, no. 2, pp. 114–124.
11. Hykš J. Leaching from Municipal Solid Waste Incineration Residues: Ph. D. thesis / Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering, 2008, 64 p. <https://www.osti.gov/etdweb/servlets/purl/961973> (accessed 26.03.2023)
12. Hyks J., Astrup T., Christensen T.H. Long-term leaching from MSWI air-pollution-control residues: Leaching characterization and modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 162, no. 1, pp. 80–91.
13. Kylefors K., Andreas L., Lagerkvist A. A comparison of small-scale, pilot-scale and large-scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled wastes. *Waste Management*, 2003, vol. 23, no. 1, pp. 45–59.
14. Lam C.H.K., Ip A.W.M., Barford J.P., McKay G. Use of incineration MSW ash: A review. *Sustainability*, 2010, vol. 2, no. 7, pp. 1943–1968.

15. Li W., Sun Y., Huang Y., Shimaoka T., Wang H., Wang Y., Ma L., Zhang D. Evaluation of chemical speciation and environmental risk levels of heavy metals during varied acid corrosion conditions for raw and solidified/stabilized MSWI fly ash. *Waste Management*, 2019, vol. 87, pp. 407–416.
16. Lindberg D., Molin C., Hupa M. Thermal treatment of solid residues from WtE units: a review. *Waste Management*, 2015, vol. 37, pp. 82–94.
17. Liu A., Ren F., Lin W.Y., Wang J.-Y. A review of municipal solid waste environmental standards with a focus on incinerator residues. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 2015, vol. 4, no. 2, pp. 165–188.
18. Luo H., Cheng Y., He D., Yang E.-H. Review of leaching behavior of municipal solid waste incineration (MSWI) ash. *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 668, pp. 90–103.
19. Management of APC Residues from W-t-E Plants. An overview of management options and treatment methods: Second edition / T. Astrup, Department of Environmental Engineering Technical University of Denmark; ISWA-WG Thermal Treatment of Waste, Subgroup APC Residues from W-t-E plants. ISWA, 2008. 51 pp. URL: https://books.google.se/books/about/Management_of_APC_Residues_from_W_t_E_Pl.html?id=WGh9XwAACAAJ&redir_esc=y (accessed 26.03.2023)
20. Municipal solid waste incinerator residues / IAWG (International Ash Working Group: A.J. Chandler, T.T. Eighmy, O. Hartlén, D. Kosson, S.E. Sawell, H. van der Sloot, J. Vehlow), Amsterdam, Elsevier Science, 1997, 973 p. (Studies in Environmental Science. Vol. 67). URL: <https://www.elsevier.com/books/municipal-solid-waste-incinerator-residues/chandler/978-0-444-82563-6> (accessed 18.04.2023)
21. NEN 7375:2004 nl – Leaching characteristics – Determination of the leaching of inorganic components from moulded or monolithic materials with a diffusion test – Solid earthy and stony materials, The Netherlands. 39 pp. (in Dutch). URL: <https://www.nen.nl/en/nen-7375-2004-nl-91729> (accessed 26.03.2023)
22. Nikravan M., Ramezani-pour A.A., Maknoon R. Study on physiochemical properties and leaching behavior of residual ash fractions from a municipal solid waste incinerator (MSWI) plant. *Journal of Environmental Management*, 2020, vol. 260, article 110042.
23. Quina M.J., Bordado J.C., Quinta-Ferreira R.M. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview. *Waste Management*, 2008, vol. 28, no. 11, pp. 2097–2121.
24. Sabbas T., Poletini A., Pomi R., Astrup T., Hjelmar O., et al. Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Management*, 2003, vol. 23, no. 1, pp. 61–88.
25. Sakai S.-I., Hiraoka M. Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes. *Waste Management*. 2000, vol. 20, no. 2–3, pp. 249–258.
26. Testing of Residues from Incineration of Municipal Solid Waste: Science report P1-494/SR2 / Environment Agency, UK, 2004, 126 p. https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290379/scho0105bijb-e-e.pdf (accessed 26.03.2023)
27. Vehlow J., Bergfeldt B., Hunsinger H. PCDD/F and related compounds in solid residues from municipal solid waste incineration – a literature review. *Waste Management & Research*, 2006, vol. 24, no. 5, pp. 404–420.
28. Weibel G., Eggenberger U., Schlumberger S., Mäder U.K. Chemical associations and mobilization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incineration. *Waste Management*, 2017, vol. 62, pp. 147–159.
29. Wong S., Mah A.X.Y., Nordin A.H., Nyakuma B.B., Ngadi N., et al. Emerging trends in municipal solid waste incineration ashes research: a bibliometric analysis from 1994 to 2018. *Environmental Science & Pollution Research*, 2020, vol. 27, no. 8, pp. 7757–7784.
30. Zhang H., He P.-J., Shao L.-M., Li X.-J. Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling. *Journal of Material Cycles & Waste Management*, 2008, vol. 10, no. 1, pp. 7–13.
31. Zhang Y., Cetin B., Likos W.J., Edil T.B. Impacts of pH on leaching potential of elements from MSW incineration fly ash. *Fuel*, 2016, vol. 184, pp. 815–825.

RESIDUES FROM MUNICIPAL SOLID WASTE INCINERATION: COMPOSITION, GROUNDWATER POLLUTANT LEACHING, TREATMENT TO REDUCE ENVIRONMENTAL IMPACT

T. I. Yuganova^{a, #}, and V. S. Putilina^{a, ##}

^aSergeev Institute of Environmental Geoscience RAS,
Ulanskii per. 13, str. 2, Moscow, 101000 Russia

[#]E-mail: tigryu@gmail.com

^{##}E-mail: vputilina@yandex.ru

Incineration is a common method for treating municipal solid waste, which reduces its mass by 70% and volume by up to 90%. However, most of the non-combustible components are subsequently concentrated in a relatively small amount of incineration residues – bottom ash and fly ash – which must be further processed and / or landfilled. The article describes the formation and composition of incineration residues, issues of recycling and environmental regulation, leaching of pollutants and the problems of its testing, methods of treating incineration residues to reduce environmental impact.

Keywords: municipal solid waste, MSW, MSW incineration residues, bottom ash, fly ash, heavy metals, recycling, assessing toxicity, leaching, leaching testing, leaching processes, incineration residue treatment