

УТИЛИЗАЦИЯ И ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ

УДК 628.4

ЛЕТУЧАЯ ЗОЛА ОТ СЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ
КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ: ВИДЫ, СОСТАВ,
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ© 2024 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 08.11.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 25.03.2024 г.

На основе анализа зарубежных исследований рассматриваются проблемы выщелачивания тяжелых металлов (ТМ) из летучей золы (ЛЗ) от сжигания твердых коммунальных отходов при ее захоронении или использовании. Описан состав, химические свойства и минералогия ЛЗ, рассматриваются эксперименты по выщелачиванию из ЛЗ с мусоросжигательных заводов и из захороненной ЛЗ, оценивается риск от выделения ТМ, представлены результаты расчета и моделирования коэффициентов выщелачивания ТМ.

Ключевые слова: летучая зола от сжигания ТКО, тяжелые металлы, выщелачивание, моделирование выщелачивания

DOI: 10.31857/S0869780924030074 EDN: SPOIMI

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время обращение с твердыми коммунальными отходами (ТКО) является одной из важнейших проблем охраны окружающей среды. Сжигание ТКО (СТКО) позволяет уменьшить их массу на 70% и объем до 90%. При этом образуются твердые остатки (ОСТКО) – конечные продукты мусоросжигательного завода (МСЗ), – которые необходимо обрабатывать дополнительно. Производятся два основных типа ОСТКО [6]: шлак и летучая зола (ЛЗ). Образование и состав ОСТКО, общие для шлака и ЛЗ вопросы рециклинга, методы оценки токсичности, выщелачивание загрязняющих веществ (ЗВ) и проблемы его тестирования, возможные способы обработки ОСТКО для уменьшения воздействия на окружающую среду описаны в [1]. Однако между ЛЗ и шлаком существуют большие различия в составе: ЛЗ содержит значительно больше токсичных веществ, чем шлак. Поэтому проблемы выщелачивания ЗВ, применяемые способы обработки шлака и ЛЗ, поведение этих ОСТКО при захоронении и возможности их использования необходимо также изучать отдельно. Для шлака эти вопросы рассмотрены в [2].

Задача настоящей статьи – на основе зарубежных исследований описать состав ЛЗ; оценить химические характеристики и формы

выщелачиваемых тяжелых металлов (ТМ); показать результаты экспериментов по выщелачиванию ТМ из ЛЗ, полученной непосредственно с МСЗ, и из захороненной ЛЗ; оценить опасность от выщелачивания ТМ; определить коэффициенты выщелачивания ТМ экспериментальным методом и путем компьютерного моделирования.

ВИДЫ И СВОЙСТВА ЛЗ
ОТ СЖИГАНИЯ ТКО

Летучая зола образуется в процессе сжигания ТКО на разных этапах технологического процесса. Как правило, эти собранные остатки смешиваются и далее классифицируются как опасные отходы, хотя отдельные виды ЛЗ в потоках сжигания имеют разные характеристики. Это может иметь существенное значение для выработки экономичного и безопасного решения по обращению с ЛЗ [16].

Термин “остатки APC (air pollution control residues)”, т.е. остатки от очистки дымовых газов, различные авторы трактуют по-разному. В одних источниках все твердые ОСТКО подразделяются на шлак и ЛЗ, а термин “остатки APC” либо не используется [9–11, 13, 18, 25], либо это один из видов ЛЗ [5, 16, 19, 24]. В других случаях, наоборот, все ОСТКО, кроме шлака, относятся к остаткам

Таблица 1. Массовый баланс ОСТКО на МСЗ (колосниковая система), кг/т ТКО [24]

	Шлак		Отсев на решетке	Зола бойлера	Зола фильтров	Остатки APC		Пыль в очищенном газе
	Европа/ США	Япония				Мокрый скруббер	Сухой скруббер	
Минимум	180	100	<1	<2	7	10	20	0.001
Максимум	250	150	3	5	25	15	60	0.01
Типично	200	120	1	3	10	12	30	0.005

APC, которые включают различные виды ЛЗ [6, 7, 20]. В ряде источников ЛЗ и остатки APC рассматриваются как разные части ОСТКО [12, 14] и/или изучается их смесь [22]. Так, на большинстве заводов в Великобритании эти два материала собираются вместе, а если собираются отдельно, то обычно все же захораниваются вместе [22].

В изложении материала в данной статье будем придерживаться той точки зрения, что ЛЗ – это все ОСТКО, кроме шлака, а остатки APC – это только те виды ЛЗ, которые образуются и собираются на этапах очистки дымовых газов.

Остатки APC обычно содержат смесь золы, несгоревшего углерода и непрореагировавшей извести и могут различаться в зависимости от типа инсинератора и установленного оборудования для очистки дымовых газов, а также от сжигаемых отходов. Существует два типа APC [14, 15]. В *системах сухой и полусухой очистки* в дымовой газ вводится гашеная известь либо в сухом виде, либо в виде суспензии. Это делается для нейтрализации кислотных компонентов в дымовых газах и обычно перед удалением из них взвешенных частиц. Зола, продукты реакции с известью и непрореагировавшая известь обычно удаляются из газов тканевыми фильтрами. Активированный уголь может вводиться для извлечения диоксинов и удаляться вместе с золой. В *системах мокрой очистки*, посредством одно-, двух- или многоступенчатой установки скрубберов, из дымового газа удаляются взвешенные частицы и аэрозоли путем введения в газ жидкости. Затем промывные растворы обрабатываются с получением шлака и гипса и в дальнейшем могут быть использованы для выщелачивания ЛЗ с целью удаления ТМ [14]. Шлам обычно осаждается в отстойнике и затем высушивается. В дальнейшем изложении шлам не рассматривается.

В исследовании [5] были определены общие механические свойства остатков APC с МСЗ в Сингапуре: гранулометрический состав от 2 до 110 мкм, причем наиболее распространенный размер частиц около 10 мкм; объемная плотность 560 кг/м³; содержание влаги 1.71; потеря при прокаливании (LOI) 7.13%; pH около 12. Остатки APC были высокощелочными из-за присутствия хорошо растворимого гидратированного гидроксида

кальция и избытка извести, добавленных на стадии очистки дымовых газов.

В табл. 1 показаны диапазоны и средние данные для различных массопотоков ОСТКО на современных МСЗ (колосниковая система), главным образом, на основе компиляции Международной рабочей группы по золе [15] и измерений [24].

Из видов ЛЗ образование *золы бойлера* зависит от количества пыли, высвободившейся из топливного слоя, скорости дымовых газов внутри бойлера и типа бойлера. Зола бойлера следует обрабатывать вместе с золой фильтров из-за аналогичного уровня токсичных ТМ и стойких органических веществ. В некоторых странах это закреплено законодательными актами.

Современные МСЗ с решетками используют “щадящий” режим горения с хорошо управляемой подачей первичного воздуха, что приводит к запылению дымовых газов в количестве от 2 до 3 г/м³ и к количеству собранной золы с фильтров около 7–15 кг/т сожженных отходов. Самый распространенный фильтр – электростатический (ESP). Тканевые фильтры (FF) в основном используются при сухой или полусухой очистке. Оба фильтра гарантируют соблюдение предельного уровня выбросов пыли, который обычно составляет 10 мг/м³.

Массопоток *остатков APC* показывает самый высокий разброс среди всех ОСТКО. Приведенные в табл. 1 12 кг/т остатков из мокрых систем – это около 2–3 кг осажденных соединений ТМ и 8–9 кг растворимых солей. В полусухих или сухих системах количество остатков больше из-за непрореагировавших нейтрализующих и адсорбционных добавок. Образование остатков APC составляет от 20 до 60 кг/т отходов [5].

ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛЗ, ФОРМЫ ТМ

Диапазоны состава ЛЗ по данным многих исследований представлены в табл. 2 [12]. ЛЗ обычно содержит больше ТМ, чем шлак, из-за испарения металлов во время горения с последующей адсорбцией на поверхности частиц ЛЗ [9]. В [22] представлены результаты исследования образцов шлака и ЛЗ с трех МСЗ Великобритании. Отмечается преобладание среди ТМ в ЛЗ Zn, Cu и Pb, а также

значительное обогащение кадмием по сравнению со шлаком. Как видно из табл. 2, ЛЗ содержит токсичные ТМ: Hg, Cd, Cr и As, а также диоксины, унаследованные от исходных отходов или образующиеся в процессе сжигания.

В необработанной ЛЗ были определены сульфаты, карбонаты, силикаты, фосфаты, хлориды, гидроксиды, чистые металлы и стекло. Точное определение микрокомпонентов было затруднено [6]. Металлы могут быть включены в алюмосиликатные соединения или присутствовать в виде простых оксидов и даже в металлической форме (например, Al и Zn). Кроме того, в ЛЗ были обнаружены минералы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, PbSO_4 , CaSO_4 , PbO , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , CaCO_3 , CaF_2 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, CdCO_3 , Ca_2SiO_4 , CaSiO_3 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, NaCl , $\text{Fe}(\text{O})$, KCl , ZnCl_2 , Fe_2O_3 , ZnCO_3 , SiO_2 , ZnO , TiO_2 , $\text{Zn}(\text{O})$, PbCl_2 , $\text{Al}(\text{O})$, PbCO_3 , CuO , Al_2O_3 , Na_2O , $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Сложная минералогия ЛЗ может быть связана с процессами, происходящими во время горения и последующей очистки дымовых газов: испарением, плавлением, кристаллизацией, остекловыванием, конденсацией и осаждением.

Можно предположить, что при растворении больших количеств солей (например, хлоридов) металлы (например, Cd) будут выделяться в раствор. С другой стороны, можно ожидать, что ЗВ, захваченные в стеклообразной фазе, будут относительно неизвлекаемыми, поскольку для растворения таких фаз требуется значительное снижение pH [6].

Таким образом, ТМ в ЛЗ находятся в подвижных растворимых и обменных формах, а также образуют относительно стабильную остаточную фракцию даже в условиях атмосферного воздействия [17].

В исследовании [4] на примере двух образцов ЛЗ с МСЗ Pudong и Jiangqiao в Китае было показано, что распределение содержания ТМ в ЛЗ на обоих заводах соответствует порядку $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Cd} \approx \text{Hg}$, а общее количество ТМ составляет около 0.68% массы от ЛЗ для Pudong и примерно 0.71% для Jiangqiao. Содержание отдельных ТМ в ЛЗ с Jiangqiao обычно выше, чем с Pudong, что может быть вызвано различием в компонентах отходов и температурах сжигания на этих заводах.

Методом последовательной химической экстракции определено весьма сходное распределение ТМ по формам в ЛЗ обоих заводов. Например, на заводе Jiangqiao (рис. 1) растворимый Cd присутствует в кислоторастворимой, обменной и водорастворимой формах, растворимая Hg – в основном в кислоторастворимой и водорастворимой формах. Растворимый Pb в ЛЗ также присутствует в кислоторастворимой форме, а растворимые As и Zn – в органически связанной и кислоторастворимой формах. Следовательно, выщелачивание

Таблица 2. Состав ЛЗ от СТКО на основе литературных данных [12]

Элемент	Единица	Минимум	Максимум
Al	г/кг	6.4	93
Ca	- “ -	46	361
Cl	- “ -	45	380
Fe	- “ -	0.76	71
K	- “ -	17	109
Mg	- “ -	1.1	19
Mn	- “ -	0.2	1.7
Na	- “ -	6.2	84
P	- “ -	1.7	9.6
S	- “ -	1.4	32
Si	- “ -	36	190
Ti	- “ -	0.7	12
Ag	мг/кг	0.9	192
As	- “ -	18	960
Cd	- “ -	16	1660
Co	- “ -	1.9	300
Cr	- “ -	72	1100
Cu	- “ -	16	2220
Hg	- “ -	0.1	51
Mo	- “ -	9.3	150
Ni	- “ -	19	710
Pb	- “ -	254	27000
Sb	- “ -	260	1100
Se	- “ -	0.7	31
Sn	- “ -	367	5900
Sr	- “ -	80	500
V	- “ -	4	150
Zn	- “ -	4308	41000
ПАУ	мкг/кг	18	5600
ХБ	- “ -	0.03	890
ПХБ	- “ -	<40	—
ПХДД	- “ -	0.7	1000
ПХДФ	- “ -	1.4	370
ООУ	г/кг	4.9	17
LOI	- “ -	11	120

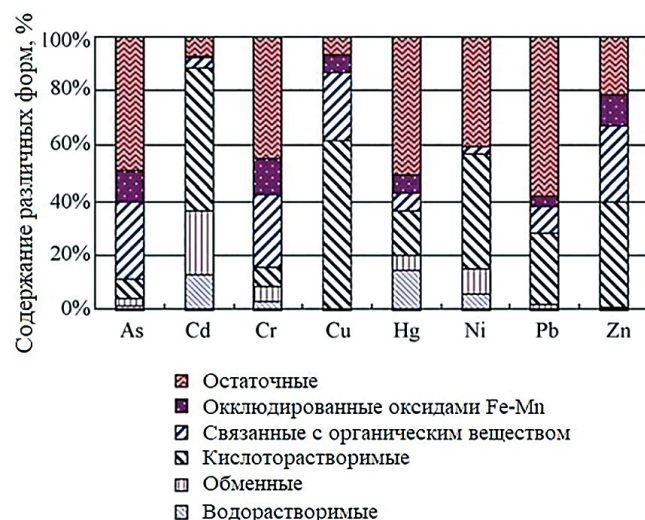


Рис. 1. Анализ форм ТМ в ЛЗ с МСЗ Jiangqiao [4].

этих металлов из ЛЗ в случае попадания ее в окружающую среду в отсутствие кислот относительно затруднено. Однако в природной среде, подверженной воздействию кислотных дождей, вышеупомянутые ТМ могут растворяться и поступать в окружающую среду в течение последующих лет [4].

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТМ ИЗ ЛЗ И РИСК ЗАГРЯЗНЕНИЯ

По результатам ряда лабораторных и натурных исследований (тестов выщелачивания образцов остатков АРС и мониторинга фильтрата с пяти различных полигонов) был сделан вывод, что концентрации ТМ в фильтрате из захороненной ЛЗ могут быть высокими, особенно Pb (до >1000 мг/л в результате сухих и полусухих процессов АРС) и Cd (от десятков до сотен мкг/л, иногда на уровне мг/л) [22].

В исследовании [17] оценивались количественные характеристики выщелачивания ТМ (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni и Zn) из ЛЗ от СТКО и обусловленная им опасность для окружающей среды с использованием процедуры определения характеристик токсичности выщелачивания TCLP [23]. Образцы ЛЗ были отобраны на 15 различных МСЗ в Китае.

Выщелачиваемые количества Cd, Cr и Ni сильно различались, несмотря на их примерно одинаковое общее содержание в ЛЗ. Концентрация выщелоченного Cd варьировала от 0.5 до 23.1 мг/л, при этом 67% образцов показали значение выше нормативного предела для TCLP 1.0 мг/л [21]. Для Cr большинство образцов показали выщелоченное количество менее 5.0 мг/л при нормативном пределе 15 мг/л. Концентрации Ni для всех образцов также были ниже нормативного предела 5.0 мг/л [17]. Выщелачиваемые количества Pb и Zn в некоторых образцах превышали допустимые пределы. Для Pb диапазон концентраций

составлял 1.1–76.3 мг/л, причем 53% образцов показали повышенное количество выщелачиваемого свинца относительно нормативного предела 5.0 мг/л. Концентрация Zn варьировала от 3.8 до 351.2 мг/л, ее превышение над нормативным пределом 100 мг/л наблюдалось в 47% образцов. Результаты исследования по методике TCLP показали, что наибольшую подвижность имел Cd, за которым следовали Pb и Zn [17].

Для определения химических форм ТМ в ЛЗ использовался модифицированный четырехшаговый метод последовательной экстракции. Четыре экстрагированные фракции – кислоторастворимая, восстанавливаемая, окисляемая и остаточная – были соответственно обозначены F1, F2, F3 и F4.

Считалось, что во фракции F1 ТМ имеют слабое связывание с частицами ЛЗ и легко выщелачиваются. Доля Cd, находящегося в этой фракции, относительно всего содержания Cd в образце ЛЗ была самой высокой по сравнению с другими ТМ: от 21.6 до 51.7% с медианным значением 25.2%, что было характерно примерно для 60% проанализированных образцов ЛЗ. Доли других металлов в этой фракции были намного меньше, чем для Cd. Pb имел самую низкую долю во фракции F1 с медианным значением 3.5%.

Самая высокая доля Cd (с медианным значением 44.7%) приходилась на фракцию F2. Эта твердая фаза нестабильна в меняющихся окислительно-восстановительных условиях и в бескислородных средах: легко проходит восстановление оксидов железа и марганца с выделением сорбированных металлов. Медиана для Pb, Zn и Cu составила 40.6, 25.3 и 27.9% соответственно. Доля Cr во фракции F2 была наименьшей среди всех шести металлов, медиана составила 7.7%. Такое поведение Cr было характерно для 80% образцов ЛЗ.

Наименьшая доля Cd находилась в остаточной фракции F4 с невысоким медианным значением 7.5%; примерно 80% проанализированных образцов ЛЗ содержали в F4 менее 10% Cd. Напротив, Cu, Cr, Ni, Pb и Zn находились преимущественно в этой фракции с медианными значениями 63.0, 83.5, 53.4, 41.5 и 49.4% соответственно. Было показано, что ТМ во фракции F4 труднее всего выщелачиваются в естественных условиях и в значительной степени связаны с силикатной и алюминатной твердыми фазами.

Все изученные ТМ имели небольшую долю во фракции F3. Наибольшее значение было у Ni, в среднем 13.5%. Вероятно, это связано с тем, что не все ТМ имеют свойство связываться с органическим веществом. Большая часть органических веществ разлагалась в процессе сжигания, поэтому количество ТМ во фракции F3 было относительно низким.

Таким образом, исследование [17] показало, что основные процессы выщелачивания ТМ из ЛЗ – это десорбция, растворение,

окислительно-восстановительные процессы. Связывающие процессы — это осаждение, сорбция, а также образование смешанных твердых минеральных фаз с силикатами и алюминатами. Это заключение подтверждено выводами в [13], согласно которым выщелачивание Cr и Cd из ЛЗ от СТКО обусловлено растворением минеральных фаз, тогда как выщелачивание Cu, Pb и Zn — осаждением и сорбцией.

В случае попадания ЛЗ в окружающую среду ТМ могут легко вымываться и загрязнять почву и подземные воды, создавая высокий потенциальный риск. Поэтому ЛЗ от СТКО относится к опасным отходам. Для предотвращения миграции ЗВ в поверхностные и подземные воды и почву ОСТКО необходимо регулярно анализировать, чтобы гарантировать безопасность их захоронения или использования. Опасная зола должна обрабатываться и захораниваться как опасные отходы, тогда как неопасная зола, в зависимости от государственных и местных правил, может быть захоронена на полигоне ТКО или переработана для дальнейшего использования [10, 17].

Для оценки опасности от выщелачивания ТМ из ЛЗ в [17] используется так называемый *индекс риска RAC*. Он характеризует доступность металла процентной долей его кислоторастворимой фракции F1 и классифицирует риск по пяти классам. Доля F1 менее 1% считается безопасной для окружающей среды, 1–10% соответствует низкому риску, 11–30% — среднему риску, 31–50% — высокому риску, более 50% — очень высокому риску.

Оценка RAC проводилась на образцах ЛЗ из 15 МСЗ в Китае (S1–S15), и результаты представлены на рис. 2. Основными источниками опасности в ЛЗ были Cd и Pb с высокими значениями RAC: около 53% образцов попали в класс от высокого до очень высокого риска (например, Cd в образцах S2, S5, S10, S12 и S14). Pb также имел класс риска от высокого до очень высокого в образцах S1, S9 и S10. Кроме того, в образце S10 наблюдалось высокое значение RAC Zn. Вклад Cr, Cu, Ni и Zn в риск от ЛЗ в основном попал в средний класс. Образцы S3, S6, S7, S11 и S15 относились к среднему классу риска. Только S8 и S13 имели класс низкого риска, и ни один из образцов не показал отсутствие риска.

Результаты исследования показали, что Cd и Pb представляют потенциальную опасность для окружающей среды из-за их высокой доли в кислоторастворимой фракции. Cr, Cu, Ni и Zn представляют средний риск. Значения RAC показали, что рассмотренные образцы ЛЗ характеризуются разной степенью потенциальной опасности для окружающей среды. Таким образом, RAC может хорошо классифицировать опасность от ЛЗ в качестве основного метода [17].

ПРОЦЕССЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОСТАТКОВ APC В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH

В [5] представлены результаты экспериментов по выщелачиванию ТМ из остатков APC с МСЗ в Сингапуре (характеристики приведены выше) в зависимости от pH при отношении жидкой и твердых фаз L/S 10 л/кг (рис. 3).

Выщелачивание *кадмия и меди* происходило по типу катионной растворимости, т.е. их концентрации в растворе были весьма высокими в кислых условиях и постепенно снижались по мере увеличения pH. Самое высокое выщелачивание Cd было при pH 2 и составило 6.41 мг/л, затем постоянно снижалось и при pH 9 достигло 0.03 мг/л. В щелочных условиях снижение выщелачивания Cd могло происходить за счет образования нерастворимых соединений кадмия Cd, таких как $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и CdCO_3 . Для меди выщелачивание поддерживалось на уровне примерно 50 мг/л при pH

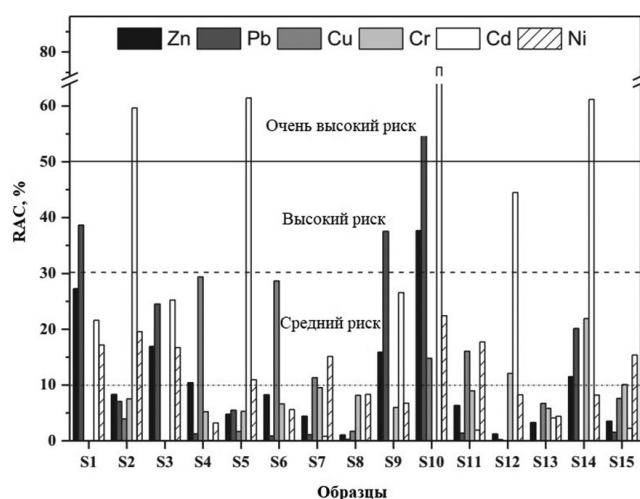


Рис. 2. Индекс оценки риска (RAC) ТМ в ЛЗ от СТКО, собранной на 15 МСЗ в Китае [17].

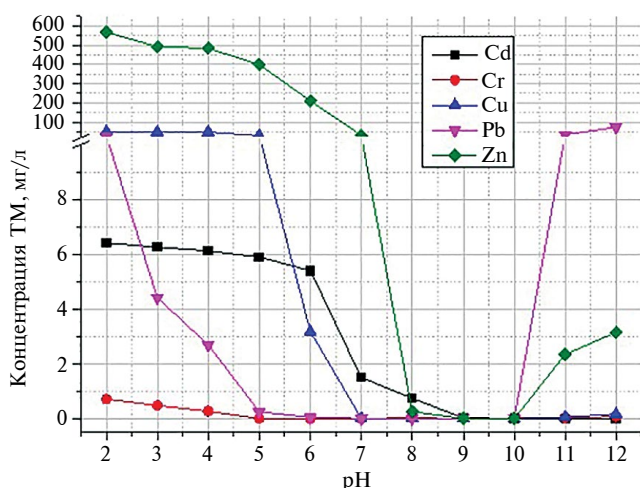


Рис. 3. Влияние pH на выщелачивание ТМ из остатков APC [5].

2–5, после чего наблюдалось значительное снижение до 3.18 мг/л при pH 6 вплоть до предела обнаружения использованного аналитического метода оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) при pH 7 и выше. Возможной причиной могло быть образование малорастворимого тенорита (CuO) и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при pH 5 и выше. Эксперименты показали, что Cd и Cu проявляют низкую растворимость в условиях щелочных значений pH из-за образования нерастворимых соединений, которые ограничивают их выщелачивание в окружающую среду.

Свинец и цинк образуют амфотерные соединения, поэтому выщелачивание было высоким как в кислых (pH их < 2 , 25.8 мг/л), так и в щелочных (pH > 12 , 74.7 мг/л) условиях, но при нейтральных значениях pH выщелачивание было минимальным и в интервале pH 7–10 оставалось ниже предела обнаружения ICP-OES (см. рис. 3). Это может быть вызвано образованием малорастворимых смешанных соединений свинца с карбонатами и фосфатами. В кислых условиях он может присутствовать в форме свободного иона и гидролитических комплексных разновидностей, а в сильнощелочных – образует растворимые соединения $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, соли плюмбита и плюмбата (например, Na_2PbO_2 и Na_2PbO_3). Аналогичные выводы были сделаны в [8].

Эксперименты [5] показали, что количество выщелачиваемого Zn существенно зависело от pH среды. При pH 2 оно составляло 567 мг/л и резко уменьшалось до 0.26 мг/л при pH 8. Это снижение могло быть связано с осаждением гидроксидов $\text{Zn}(\text{OH})_2$ либо с адсорбцией на силикатах, оксидах железа и алюминия. Известно, что сорбция Zn увеличивается с ростом pH. В щелочных условиях при pH > 11 Zn может образовывать растворимые гидроксокомплексы цинкаты (например, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$), что могло бы объяснить увеличение выщелачивания в сильнощелочной среде.

Выщелачивание *хрома* было относительно низким по сравнению с Cd, Cu, Pb и Zn. При pH 2 высвобождение составляло 0.71 мг/л и постоянно снижалось до 0.003 мг/л при pH 5. Между pH 5 и 10 концентрация Cr колебалась, некоторые значения были ниже предела обнаружения. При pH 11 и 12 выщелачивание Cr постепенно увеличивалось до 0.028 и 0.074 мг/л соответственно. Как правило, выщелачивание Cr в щелочных твердых отходах зависит от степени окисления Cr, где степени +3 и +6 являются доминирующими. Соединения Cr(VI) более растворимы (и токсичны) по сравнению с соединениями Cr(III), поэтому выщелачивание Cr(VI) из ЛЗ может быть преобладающим.

Таким образом, низкие значения pH способствуют выделению большинства ТМ в фильтрат, т.е. увеличению выщелачивания. Диапазон значений pH 7–10 – наилучший для подавления выделения большинства ТМ, при этом pH 7 дает

низкую выщелачиваемость Cr, Cu и Pb, но все же относительно высокую выщелачиваемость Cd и Zn [5].

В другом исследовании [26] получены концентрации некоторых ТМ в фильтрах из захороненной ЛЗ при различных условиях pH (рис. 4).

Все рассмотренные элементы, кроме As и Se, следовали катионной схеме выщелачивания. Выщелачивание As происходило по амфотерной схеме с минимальной концентрацией при нейтральном pH 7. Se следовал схеме оксианионного выщелачивания, при которой концентрации были примерно постоянными в кислых и нейтральных условиях pH и начинали увеличиваться в сильнощелочных условиях. Выщелачивание элементов из ЛЗ в описанных условиях размещения мало изменялось при выдерживании на полигоне в течение изученного периода времени (несколько месяцев).

ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ЗАХОРОНЕННОЙ ЛЗ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ: КАРБОНИЗАЦИЯ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ТМ

При захоронении ЛЗ на полигоне в процессе выщелачивания атмосферными осадками и почвенным раствором происходит *карбонизация* по предпочтительным путям потока, которая играет важную роль в изменении химического состава фильтрата. Карбонизация – природное явление, возникающее при воздействии атмосферного углекислого газа на сильнощелочные жидкости, что приводит к снижению pH и осаждению кальцита [22]. Карбонизация протекает в последовательности: $\text{CO}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{водн.}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв.})$. В конечном итоге карбонизация приводит к снижению pH примерно до 8.3 для буферной системы с кальцием, но обычно это медленный процесс. В сценарии захоронения ЛЗ в северной Европе щелочной pH воды в матрице/порах, вероятно, будет поддерживаться в течение многих тысяч лет. Предполагается, что карбонизация приведет к началу падения pH из-за превращения гидроксидов в карбонаты, но в результате щелочность системы сохранится [22].

Цель исследования [10] – оценить экологические проблемы, связанные с выщелачиванием элементов из захороненной ЛЗ, изучая опасные ТМ в фильтрате с использованием лабораторных тестов: выщелачивания искусственными атмосферными осадками и pH-зависимого выщелачивания. Результаты предполагалось использовать в качестве справочных материалов для захоронения и обработки ЛЗ и для сравнения лабораторных методов выщелачивания, чтобы найти

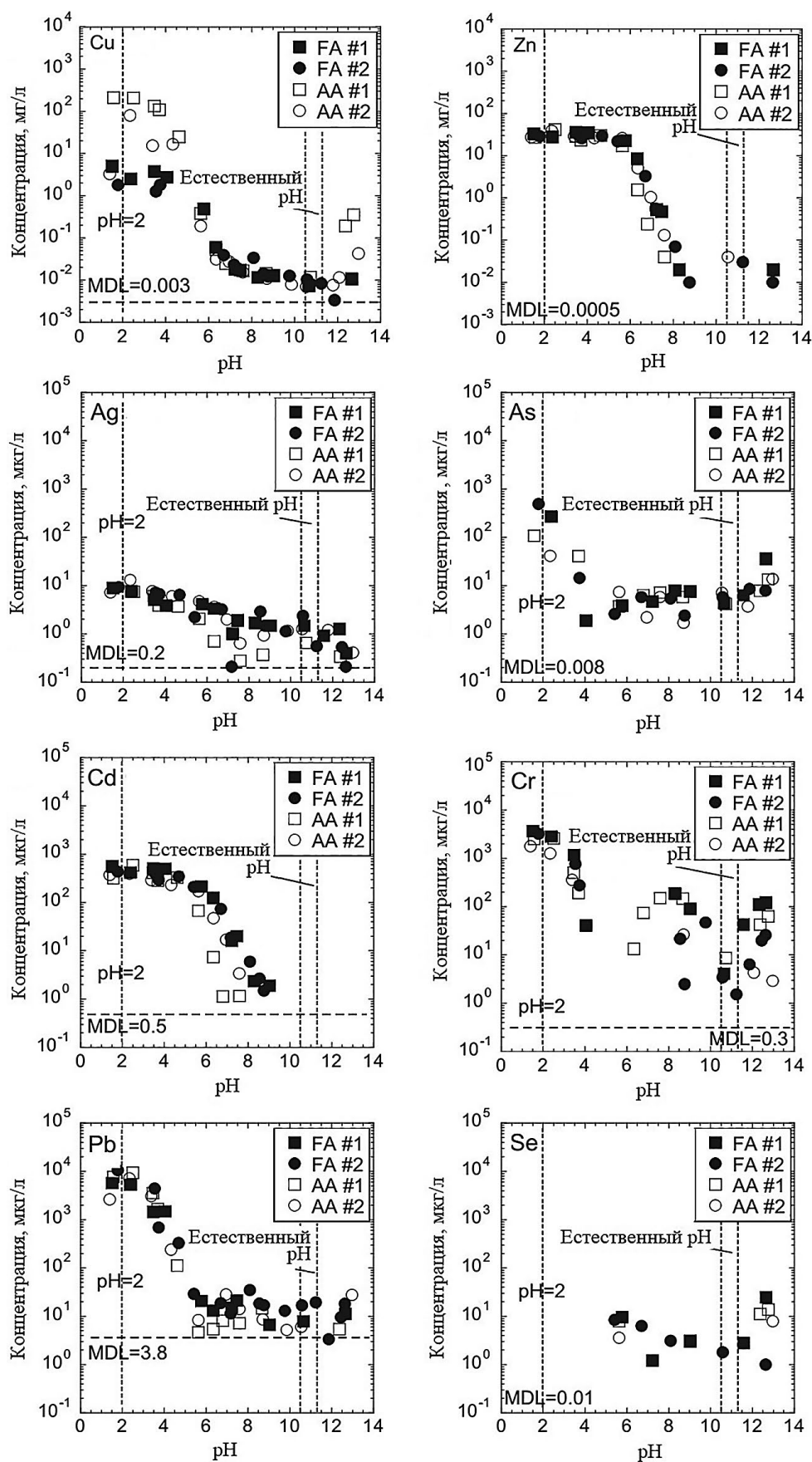


Рис. 4. Концентрации ТМ в ЛЗ от СТКО в зависимости от pH. Образцы ЛЗ, отобранные после захоронения: FA#1 и FA#2 в течение 10 сут, AA#1 и AA#2 – через несколько месяцев. MDL – предел обнаружения [26].

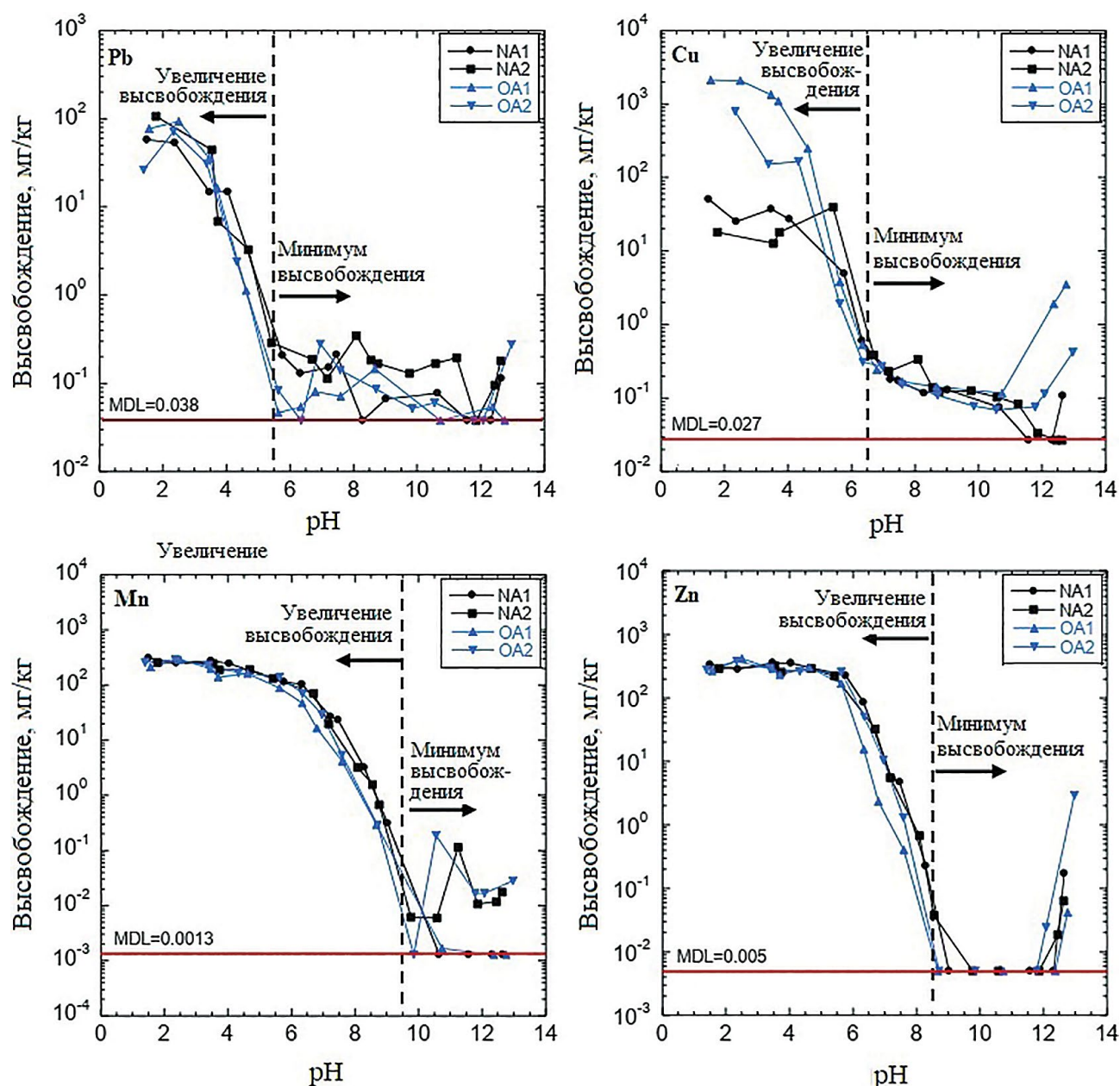


Рис. 5. Выделение ТМ из образцов свежей (NA1, NA2) и выдержанной (OA1, OA2) ЛЗ в процессе выщелачивания в зависимости от pH. MDL – предел обнаружения [10].

лучший способ моделирования природных условий. Проводилось сравнение выщелачивания ТМ из образцов *свежей* и *выдержанной* ЛЗ, в которых в той или иной степени произошли процессы карбонизации. Были проанализированы четыре образца с монополигона ЛЗ в шт. Висконсин (США). Образцы свежей ЛЗ (NA1 и NA2) были отобраны в разных местах в течение 10 сут после захоронения; образцы выдержанной ЛЗ (OA1 и OA2) – через несколько месяцев после захоронения.

В экспериментах по *выщелачиванию искусственными атмосферными осадками* элюат доводился до pH < 2 азотной кислотой. Концентрации металлов As, Cr, Pb, Se и Sb в фильтрате из образцов ЛЗ

сравнивались с максимальным уровнем загрязнения (MCL), разрешенным стандартом EPA США для питьевой воды. Концентрации As и Sb превышали MCL (10 и 6 мкг/л соответственно) для каждого образца, тогда как концентрации других элементов были значительно ниже MCL (Cr 100 мкг/л, Pb 15 мкг/л, Se 50 мкг/л). Самая высокая концентрация As была определена в фильтрате NA1 (61.5 мкг/л), самая низкая – в фильтрате NA2 (22. мкг/л). В фильтратах образцов OA1 и OA2 концентрации As близки к 35 мкг/л, а концентрации Sb – к 11 мкг/л. Наибольшая концентрация Sb была в фильтрате NA2 – 41 мкг/л.

Тесты выщелачивания в зависимости от pH из образцов свежей и выдержанной ЛЗ проводились при отношении L/S 10 л/кг. Для тестов использовался диапазон pH с целевыми значениями pH 13, 12, 10.5, 9, 8, 7, 5.5, 4 и 2. Из ТМ были выбраны Pb, Cu, Mn, Zn с наибольшим содержанием в ЛЗ [10]. Результаты представлены на рис. 5.

Свинец показал сходное поведение в свежих и выдержанных образцах со значительным снижением выделения в элюат при значениях pH от 2 до ~5.5 и минимальным выщелачиванием в интервале значений pH 5.5–13.

Поведение *меди* различалось в образцах свежей и выдержанной ЛЗ в диапазоне pH от 2 до 6. В образцах выдержанной золы при этих условиях выделение меди в элюат снижалось от максимальных до минимальных значений, затем удерживалось в интервале pH от 6 до 11 и при pH > 12 возрастало. В образцах свежей золы при тех же значениях pH медь удерживалась в больших количествах и выделялась примерно на порядок меньше.

Выделение *марганца* для всех образцов проходило примерно одинаково: между pH 2 и 6 наблюдалось медленное снижение от высоких значений, а при увеличении pH с 6 до 10 – резкое снижение.

Выделение *цинка* также было высоким в диапазоне pH от 2 до 5.5 и затем резко снижалось с увеличением pH до 9; при pH 9–12 выщелачивание было минимальным. При более высоких значениях pH > 12 цинк переходил в растворенное состояние и начинал выделяться вновь.

Таким образом, наблюдались различные схемы выщелачивания микроэлементов, но все они показали самую высокую концентрацию в фильтрате при pH ≈ 2. Самое низкое выщелачивание для Pb и Cu было при pH 6–12, а Mn и Zn – при pH 9–12 [10].

КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ИЗ ЛЗ С МСЗ

В исследовании [4] был проведен анализ выщелачивания ТМ из ЛЗ с двух выбранных МСЗ в городах Jiangqiao и Pudong (Китай) и рассчитаны *коэффициенты выщелачивания* двумя методами: экспериментальным и моделированием по программе MINTEQA2. Коэффициент выщелачивания ТМ из ЛЗ – это отношение количества высвобожденного металла к его содержанию в ЛЗ (%). Результаты измерения этих коэффициентов в диапазоне pH 0–13 сравниваются с результатами моделирования.

Для *цинка* они в основном согласуются. Коэффициенты выщелачивания Zn приблизительно равны 75% при pH от 0 до 7.5 и близки к нулю при pH 8–12 из-за образования $Zn(OH)_2$ и $ZnO \cdot SiO_2$. Это обусловлено высоким содержанием кислоторастворимой формы, что согласуется

с результатом анализа форм. Когда pH превышает 12, коэффициент выщелачивания вновь увеличивается благодаря превращению осажженного Zn в растворимый $[Zn(OH)_3]$ и, наконец, в $[Zn(OH)_4]^{2-}$, который является основной формой растворенного Zn в сильнощелочных условиях.

Измеренные и модельные результаты выщелачивания *хрома* не всегда согласуются. При pH < 4 модельные коэффициенты обычно выше, чем измеренные. Максимальный измеренный коэффициент выщелачивания составил около 35% для завода Jiangqiao и примерно 37% для завода Pudong, что связано с более высоким содержанием в ЛЗ остаточных форм Cr на первом заводе. При pH > 4 как измеренные, так и модельные результаты выщелачивания близки к нулю из-за образования $Cr(OH)_3$ и Cr_2O_3 . С повышением pH трансформации Cr следуют порядку от растворимых форм к осадочным: $Cr^{2+} \rightarrow Cr_2(OH)_2(SO_4)_2 \rightarrow CrONCl_2 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2O_3$.

Коэффициенты выщелачивания *кадмия* относительно выше для завода Jiangqiao по той же причине, что и для Cr. При pH > 11 коэффициенты близки к нулю, т.е. в условиях сильной щелочности происходит минимальное выщелачивание. Максимальный результат превышает 80% при pH, близком к нулю, что связано с высоким содержанием кислоторастворимой формы Cd в этих условиях. При этом измеренные результаты выщелачивания кадмия относительно ниже, чем модельные, для ЛЗ с обоих заводов. Преобразование растворимых форм Cd в осадочные с повышением pH следует порядку $Cd^{2+} \rightarrow CdCO_3$ и $CdONCl \rightarrow Cd(OH)_2$.

Измеренные результаты выщелачивания *никеля* не согласуются с результатами моделирования при pH < 1, но при pH > 1 эти значения близки. Максимальное значение для Ni относительно выше для завода Jiangqiao, чем для завода Pudong, по той же причине, что для Cr и Cd. При pH > 2 коэффициент выщелачивания близок к 0. Формы Ni следуют порядку от растворимых к осадочным: $Ni^{2+} \rightarrow NiO \cdot SiO_2 \rightarrow NiCO_3 \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow Ni(OH)_3$.

Измеренные и модельные результаты выщелачивания *свинца* для обоих заводов в основном совпадают. Коэффициент выщелачивания, близкий к 70% при pH < 2, уменьшается с ростом pH. При pH от 3 до 12 коэффициент близок к 0 из-за образования нерастворимого $Pb(OH)_2$. При pH > 12, коэффициент выщелачивания Pb увеличивается с ростом pH, что вызвано переходом свинца в растворимые формы (см. выше). Следовательно, токсичность Pb при выщелачивании усиливается как в сильнокислых, так и в щелочных условиях, и, таким образом, негативно влияет на окружающую среду.

Для *меди* измеренные результаты выщелачивания хорошо согласуются с результатами моделирования для ЛЗ с обоих заводов. Максимальный

коэффициент выщелачивания составляет более 60% при pH около 0, что вызвано высоким содержанием растворенной меди в этих условиях. В сильноокислой среде медь растворяется с образованием солей: хлоридов, сульфатов, нитратов. В слабоокислой среде (pH ~4–5) образуется осадок сульфида меди – CuS. При pH выше 5.3 начинает осаждаться Cu(OH)₂. Преобразование форм меди в зависимости от pH следует порядку: при pH < 1 растворенная Cu, при pH от 1 до 4 сульфиды и оксиды Cu, при pH > 7 добавляются основные осадочные формы: Cu(OH)₂, CuO, CuCO₃.

Результаты выщелачивания *мышьяка*, полученные при измерениях и моделировании, хорошо согласуются при pH > 2.5, но при более низком pH измеренные коэффициенты относительно ниже, чем модельные. Максимальные измеренные коэффициенты выщелачивания близки к 60% при pH около 0, т.е. в сильноокислых условиях As находится преимущественно в растворенном состоянии. Относительно более низкие измеренные коэффициенты по сравнению с модельными могли быть вызваны потерей части As в процессе эксперимента (вываривания).

Для *ртути* при pH < 9 измеренные коэффициенты выщелачивания из ЛЗ с обоих заводов меньше, чем модельные. При pH от 0 до 4 измеренные коэффициенты близки к 50%, т.е. выщелачивание Hg из ЛЗ происходит относительно легко. При pH > 9.5 коэффициенты выщелачивания близки к нулю, т.е. в сильнощелочных условиях соединения ртути нерастворимы. Следовательно, такие условия способствуют снижению ее токсичности при выщелачивании.

Таким образом, для Cu, Pb и Zn измеренные коэффициенты выщелачивания хорошо согласуются с результатами моделирования, указывая на то, что последние могут отражать фактическое поведение этих ТМ при выщелачивании в окружающей среде. Коэффициент для Cu уменьшается с ростом pH, пока не станет близким к нулю при pH > 4. Коэффициенты выщелачивания Zn и Pb сначала снижаются, а затем повышаются с ростом pH, т.е. эти ТМ легко выщелачиваются как в сильноокислой, так и в щелочной среде. Для Ni, As, Cr, Hg и Cd результаты измерений и моделирования выщелачивания, близкие к нулю, хорошо согласуются только при pH выше 1.5, 2.5, 5, 9.5 и 11 соответственно, т.е. модельные коэффициенты выщелачивания не всегда могут отражать фактическое поведение этих ТМ. Cu, As, Cr, Hg, Cd и Ni могут выщелачиваться в сильноокислых условиях, но относительно безопасны в сильнощелочных условиях.

Таблица 3. Элементный состав образцов ЛЗ [7]

Компонент	Единица	ЧЛЗ	ПС
Al	г/кг	35.7	18.3
Ca	- “ -	181	331
Fe	- “ -	13.8	9.7
Mg	- “ -	14.1	7.8
P	- “ -	10.0	3.4
As	мг/кг	380	80
Ba	- “ -	1120	620
Cd	- “ -	240	100
Co	- “ -	20.9	8.9
Cr	- “ -	700	200
Cu	- “ -	1170	500
Mo	- “ -	28	9
Ni	- “ -	67.4	37.5
Pb	- “ -	6800	2100
Sb	- “ -	1170	340
Sr	- “ -	400	500
V	- “ -	39.7	19.8
Zn	- “ -	31700	9100
ООУ	г/кг	0.7	2.7

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ДОЛГОСРОЧНОМУ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЛЗ

Выщелачивание металлов из ЛЗ после захоронения может продолжаться тысячи лет. Хотя фактические последствия не могут быть определены сегодня, потенциальные воздействия от долгосрочного выделения металлов должны быть оценены и учтены [14].

Для характеристики длительного выщелачивания авторами [6, 7] была проведена серия расширенных экспериментов по инфильтрации из колонок для двух образцов ЛЗ:

- “чистая” ЛЗ (без добавления извести и продуктов нейтрализации кислых газов; эту золу собирали в электрофилтре), обозначаемая далее ЧЛЗ;
- остаток полусухой обработки (смесь ЛЗ, непрореагировавшей извести и продуктов нейтрализации кислых газов, собранная в рукавном фильтре), обозначаемый далее ПС.

В табл. 3 приведен элементный состав этих образцов. Выщелачивание As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn и POУ проводилось в течение 24 месяцев. При этом постепенно возрастало отношение L/S, отражавшее продолжительность соответствующего периода захоронения на полигоне, где происходит инфильтрация атмосферных осадков. По окончании

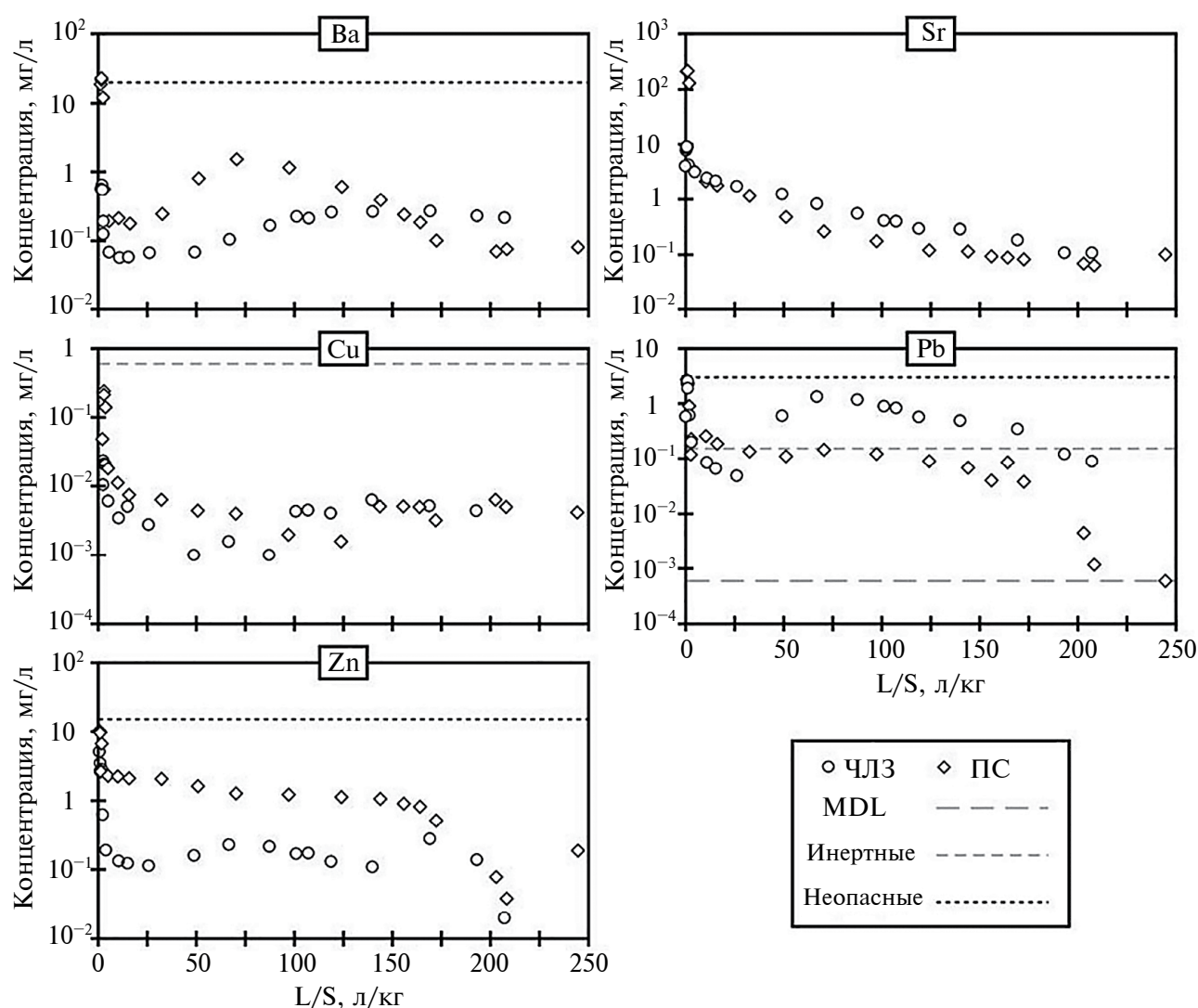


Рис. 6. Концентрации в фильтрате Ba, Sr, Cu, Pb и Zn как функции отношения L/S. Данные по выщелачиванию: кружки – для ЧЛЗ (зола из электрофильтра), ромбы – для ПС (остаток полусухой обработки). MDL – предел обнаружения (серые линии с длинным штрихом). Критерии выщелачивания для отходов, приемлемых для полигонов инертных (серые линии с коротким штрихом) и неопасных (черные пунктирные линии) отходов [6, 7].

экспериментов было достигнуто конечное отношение L/S 200–250 л/кг, которое соответствовало периоду захоронения более чем 10000 лет. Следует отметить, что эксперимент [6, 7] фактически представлял условия *монополигона* ЛЗ, где отсутствуют другие, в частности, органические отходы, способные формировать большое количество растворимых органических комплексов с металлами, увеличивающих их выщелачивание.

Выщелачивание As, Cd, Cu, Pb, Sb из обеих колонок за 24 мес составило менее 1% и для некоторых металлов было ниже соответствующих пределов обнаружения (в мг/л): Cd ($5 \cdot 10^{-5}$), Hg ($2 \cdot 10^{-5}$), Ni ($6 \cdot 10^{-4}$), Co ($2 \cdot 10^{-4}$), Sn ($5 \cdot 10^{-4}$) и Ti ($2 \cdot 10^{-2}$), т.е. элементы практически не поступали в фильтрат. Это происходило несмотря на довольно высокое начальное содержание указанных элементов в ЛЗ (табл. 3) и выделение некоторых

металлов с задержкой. Однако Ba, Mo, Sr за тот же период времени показали выщелачивание из ПС на 24, 38 и 71% соответственно и из ЧЛЗ – 3.5, 34 и 41% соответственно.

В ходе эксперимента регулярно определялись концентрации элементов в элюате и были построены графики зависимости их выщелачивания от отношения L/S (рис. 6, 7). Чтобы соотнести данные о выщелачивании с опасностью захоронения ЛЗ в долгосрочной перспективе, в рисунки включены принятые в ЕС предельные значения концентраций элементов при выщелачивании для отходов, принимаемых на полигоны различных классов опасности [3].

Выщелачивание Ba, Sr, Cu, Pb и Zn показано на рис. 6. Начальное выщелачивание *бария* и *стронция* из ПС было значительно выше, чем из ЧЛЗ. На протяжении всего эксперимента

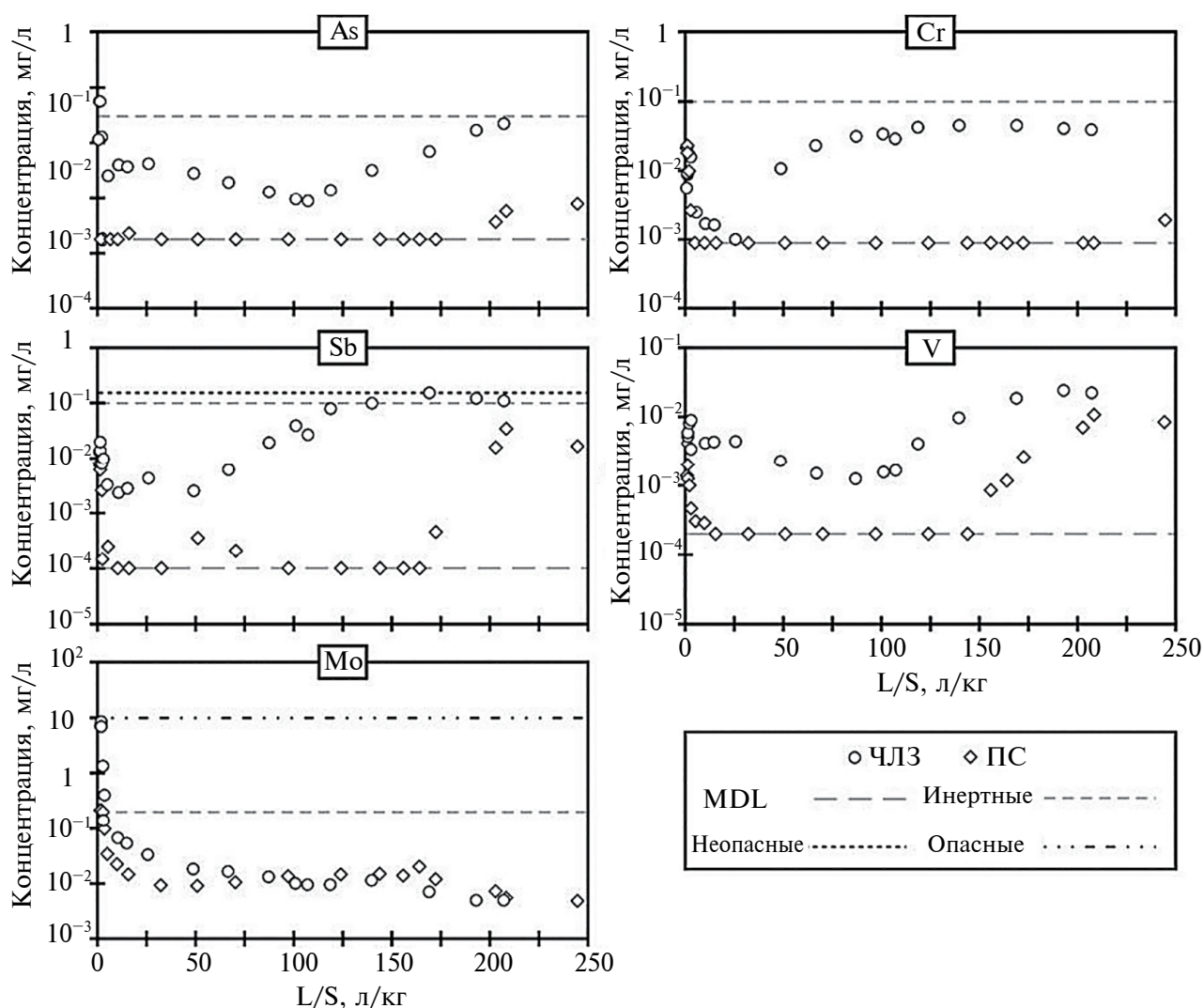


Рис. 7. Концентрации в фильтрате As, Cr, Sb, V и Mo в зависимости от отношения L/S. Данные по выщелачиванию: кружки – для ЧЛЗ (зола из электрофилтра), ромбы – для ПС (остаток полусухой обработки). MDL – предел обнаружения (серые линии с длинным штрихом). Критерии выщелачивания для отходов, приемлемых для полигонов инертных (серые линии с коротким штрихом), неопасных (черные пунктирные линии) и опасных (комбинированные черные штрихпунктирные линии) отходов [6, 7].

концентрации Ba в элюате из обеих колонок были ниже предела ЕС для полигонов неопасных отходов. Пределы для Sr в [3] не установлены. Предполагалось, что выщелачивание Ba и Sr было связано с растворением/осаждением барита и твердых растворов $Ba(Ca)SO_4$, $Ba(S, Cr)O_4$ и $Ba(Sr)SO_4$.

Исходные концентрации меди в растворе составляли около 0.02 и 0.2 мг/л в ЧЛЗ и ПС соответственно, т.е. находились в пределах, установленных для инертных отходов. Для обоих материалов выщелачивание Cu быстро уменьшалось в начальный период и в течение всего эксперимента было ниже 1%, оставаясь на уровне 1–6 мкг/л. Это могло быть связано с низкой растворимостью осадка $Cu(OH)_2$ (тв.), который, как предполагалось, отвечал за выщелачивание меди

при значениях pH > 10, наблюдавшихся в течение всего эксперимента.

Высокое начальное выделение свинца (~3 мг/л) было почти на уровне предела для неопасных отходов. Это характерно для растворов с высоким содержанием растворимых солей, где, возможно, происходит комплекссообразование свинца с неорганическими анионами. При отношении L/S от 50 до 200 л/кг выщелачивание из ЧЛЗ было выше, чем из ПС, и превышало предел для инертных отходов. При L/S > 200 выделение свинца из ПС снижалось до значений MDL. Конечные выщелоченные количества Pb соответствовали только 1.6% (ЧЛЗ) и 1.1% (ПС) от общей массы Pb в твердой фазе.

Выщелачивание цинка, скорее всего, было связано с равновесием растворения/осаждения цинкита, а также виллемита (Zn_2SiO_4).

Концентрации от 5 до 10 мг/л отнесли оба ОСТ-КО к приемлемым для захоронения неопасных отходов. Уменьшение концентрации Zn на поздней стадии экспериментов может быть вызвано простым изменением растворимости цинкита в зависимости от pH. Общее выщелоченное количество соответствовало только 1% и <3% для ЧЛЗ и ПС соответственно.

При высоких значениях pH и окислительных условиях мышьяк (As), хром (Cr), сурьма (Sb), ванадий (V) и молибден (Mo) могут образовывать *оксианионы*: AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Sb}(\text{OH}_6)^-$, VO_4^{3-} и MoO_4^{2-} . Таким образом, эти элементы становятся довольно подвижными, и в экспериментах по выщелачиванию они часто обнаруживались в измеримых концентрациях (см. рис. 7).

Выщелачивание As, Cr, Sb и V из образцов ЧЛЗ было выше, чем для ПС, где их содержание было на уровне предела обнаружения. Поведение Mo при выщелачивании из обоих образцов было сходным: концентрация в растворе снизилась в начальный период, а затем выровнялась до $1 \cdot 10^{-2}$ мг/л. Первоначальное выделение Mo из ЧЛЗ соответствовало ограничениям для опасных отходов, тогда как ПС можно было отнести к инертным отходам. Для обоих образцов короткий начальный период выщелачивания Cr, Sb и V характеризовался снижением концентраций.

Для *фильтрата из ЧЛЗ* выше L/S 50–100 л/кг наблюдалось увеличение концентраций всех четырех элементов, и при L/S > 125 л/кг Cr, Sb и V, в отличие от As, явно выходили на плато. Концентрации As, Cr и Mo в фильтрате ЧЛЗ после короткого начального периода, а Cr и Mo в течение всего эксперимента соответствовали критериям для инертных отходов. Концентрации Sb были близки к пределу для неопасных отходов. Пределы для V в [3] не установлены.

В *фильтрате из ПС* начальные концентрации As, Cr, Sb и V быстро уменьшались в пределах L/S 5 л/кг. Между L/S 10 и 150 л/кг концентрации всех четырех элементов оказались ниже их пределов обнаружения. Однако при L/S 150 л/кг происходило увеличение выщелачивания Sb и V; были достигнуты несколько более низкие уровни концентрации, чем для ЧЛЗ. Концентрации мышьяка тоже увеличились, хотя и не так резко и при несколько более высоком отношении L/S 175 л/кг. На выщелачивание Cr увеличение L/S не влияло, и концентрации Cr в растворе были близки к пределу обнаружения.

В системе выщелачивания предполагалось образование этtringита ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). Этот минерал может влиять на высвобождение вышеупомянутых оксианионов за счет замещения анионов (например, AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Sb}(\text{OH}_6)^-$ и VO_4^{3-}) в своей структуре. Если допустить такое замещение, то осаждение этtringита приведет к связыванию оксианионов, следовательно,

к снижению их концентраций в растворах. Напротив, растворение этtringита приведет к повышению концентрации замещающих оксианионов, поскольку они будут оставаться в растворах в виде “свободных” ионов при высоких уровнях pH, наблюдаемых в этих системах.

На основе расчетов видового состава были предложены два возможных минерала, отвечающих за выделение хрома: Cr-содержащий аналог этtringита $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ и твердый раствор $\text{Ba}(\text{S},\text{Cr})\text{O}_4$. Растворимость последней фазы может объяснить уровень концентраций, наблюдаемый между L/S 100 и 200 л/кг в образцах ЧЛЗ. Для сурьмы не было найдено подходящего минерала в диапазоне индекса насыщения SI от $-1 < \text{SI} < 1$, так как все Sb-содержащие минералы оказались недонасыщенными на несколько порядков. Кривые выщелачивания мышьяка и ванадия медленно снижались до L/S 100 л/кг, где вновь наблюдалось увеличение. В пределах рассматриваемого диапазона SI были обнаружены $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.

В отличие от других оксианионов, MoO_4^{2-} не был связан с осаждением/растворением этtringита, поскольку он оказался неблагоприятным для замещения из-за разницы в размерах по сравнению с SO_4^{2-} . Обусловить высокие начальные концентрации в ЧЛЗ (т.е. около 10 мг/л) мог повеллит (CaMoO_4), а также комплексообразование с фульвокислотной частью РОУ и/или сорбция на HFO/AlO [7].

Таким образом, в условиях монополигона исследованные образцы ЛЗ в большинстве случаев соответствовали бы ограничениям ЕС для безопасных или инертных отходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Летучая зола (ЛЗ) от сжигания твердых коммунальных отходов (ТКО) в случае ее захоронения или использования без дополнительной обработки представляет опасность для окружающей среды из-за высокого содержания тяжелых металлов (ТМ). Как правило, ЛЗ, образовавшаяся на мусоросжигательном заводе (МСЗ), смешивается и затем классифицируется как *опасные отходы*, хотя ее отдельные виды в потоках сжигания имеют разные характеристики. Это может иметь существенное значение для выработки безопасного решения по обращению с ЛЗ. Опасная зола должна обрабатываться и захораниваться как опасные отходы, тогда как неопасная зола может быть захоронена на полигоне ТКО или переработана для полезного использования. Для определения степени опасности необходимо исследование содержания ТМ в ЛЗ и их выщелачивания.

Химический состав ТМ в ЛЗ показывает, что растворимые и обменные фракции ТМ достаточно подвижны, а остаточная фракция

относительно стабильна даже в условиях атмосферного воздействия. Выявлено распределение форм ТМ в ЛЗ. Растворимый Cd в основном присутствует в кислоторастворимой, обменной и водорастворимой формах, растворимая Hg — в кислоторастворимой и водорастворимой, растворимые Pb и Zn — в кислоторастворимой, растворимый As — в органически связанной форме. Поэтому в отсутствии кислот выщелачивание Pb и Zn в окружающей среде относительно затруднено. Однако в природной среде, подверженной воздействию кислотных дождей, эти ТМ могут экстрагироваться в окружающую среду спустя годы.

Для ЛЗ с 15 различных МСЗ в Китае оценены химические характеристики ТМ (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni и Zn) и риск от их выщелачивания из ЛЗ с использованием для процедуры тестирования выщелачивания TCLP, четырехшаговой химической экстракции фракций ТМ и индекса оценки риска RAC (на основе процентного содержания металла в его кислоторастворимой фракции). Выщелачивание Cd, Pb и Zn в некоторых образцах превышало допустимые пределы. Согласно RAC более половины образцов попали в класс от высокого до очень высокого риска из-за Cd и Pb. Вклад Cr, Cu, Ni и Zn в основном попал в средний класс риска. Ни один из образцов не соответствовал отсутствию риска.

По результатам экспериментов по выщелачиванию ТМ из ЛЗ в зависимости от pH отмечено, что для разных металлов оно происходило по различным схемам, в частности, катионной (когда концентрации снижаются с увеличением pH — Cd, Cu) и амфотерной (когда максимальное выщелачивание наблюдается в чрезвычайно кислых и чрезвычайно щелочных условиях — Pb, Zn). В целом, низкие значения pH < 2 способствовали увеличению выщелачивания большинства ТМ. Наименьшее выщелачивание происходило в интервале значений pH 6–12. Самое низкое выщелачивание для Pb и Cu было при pH > 6, а для Mn и Zn — при pH > 9. Для подавления выделения большинства ТМ наилучший диапазон значений pH — между 7 и 10.

Измеренные коэффициенты выщелачивания Cu, Pb и Zn хорошо согласуются с результатами моделирования, указывая на то, что последние могут отражать фактическое поведение этих ТМ при выщелачивании в окружающей среде. Коэффициент для Cu уменьшается с ростом pH, пока не станет близким к нулю при pH > 4. Коэффициенты выщелачивания Zn и Pb сначала снижаются, а затем повышаются с ростом pH, иными словами, эти ТМ легко выщелачиваются как в сильнокислой, так и в щелочной среде. Для Ni, As, Cr, Hg и Cd результаты выщелачивания, близкие к нулю, хорошо согласуются с обоими методами только при pH выше 1.5, 2.5, 5, 9.5 и 11

соответственно, т.е. модельные коэффициенты выщелачивания не всегда могут отражать фактическое поведение этих ТМ. Cu, As, Cr, Hg, Cd и Ni могут выщелачиваться в сильнокислых условиях, но относительно безопасны в сильнощелочных условиях.

Для характеристики длительного выщелачивания ТМ из захороненной ЛЗ использованы результаты проведенного эксперимента по инфильтрации из колонок продолжительностью 24 месяца. Было достигнуто отношение жидкой и твердых фаз (L/S) 200–250 л/кг, что соответствовало инфильтрации атмосферных осадков более 10000 лет на полигоне. Этот эксперимент фактически моделировал условия монополигона ЛЗ, где отсутствуют органические отходы, способные формировать большое количество растворимых органических комплексов с металлами, увеличивающих их выщелачивание. Показано, что за все время эксперимента выщелачилась лишь небольшая часть от общего содержания многих элементов.

По результатам исследований можно сделать вывод, что после захоронения выщелачивание из ЛЗ различных ТМ может продолжаться тысячи лет и происходить по разным схемам. Потенциальные воздействия от долгосрочного выделения металлов должны быть оценены и учтены. В каждом случае перед принятием решения о захоронении или использовании ЛЗ требуется специальное исследование возможного поведения опасных ТМ. Одним из способов снижения выщелачивания ТМ из ЛЗ является ее захоронение на монополигоне. В дальнейшем будут рассмотрены применяемые способы обработки ЛЗ для уменьшения выщелачивания ТМ, возможности ее использования и ограничения при захоронении.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юганова Т.И., Путилина В.С. Остатки от сжигания твердых коммунальных отходов: состав, выщелачивание загрязнителей подземных вод, обработка для уменьшения воздействия на окружающую среду // Геоэкология. 2023. № 5. С. 65–78.
2. Юганова Т.И., Путилина В.С. Шлак от сжигания твердых коммунальных отходов: состав, выщелачивание, обработка, возможности использования и допустимость захоронения // Геоэкология. 2024. № 1. С. 96–110.
3. Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC. European Council (2003/33/EC) // Official Journal of the European Communities. 16.1.2003. L 11. P. 27–49. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/>

- EN/TXT/?uri=celex%3A32003D0033 (дата обращения 25.09.2023).
4. 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. V. 88. № 2. P. 114–124.
 5. Heng K.S., Sun X., Liu A. et al. Physicochemical Characterization of Singapore's Municipal Solid Waste Air Pollution Control Residues and its Stabilization by VKI Treatment // *Int. Journal of Waste Resources*. 2018. V. 8, № 3. Article 1000349.
 6. Hykš J. Leaching from Municipal Solid Waste Incineration Residues: Ph.D. thesis / Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering. 2008. 64 p. URL: <https://orbit.dtu.dk/en/publications/leaching-from-municipal-solid-waste-incineration-residues> (дата обращения 25.09.2023).
 7. 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. V. 162. № 1. P. 80–91.
 8. Jing C., Meng X., Korfiatis G. Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests // *Journal of Hazardous Materials*. 2004. V. 114. P. 101–110.
 9. Lam C.H.K., Ip A.W.M., Barford J. P., McKay G. Use of incineration MSW ash: A review // *Sustainability*. 2010. V. 2. № 7. P. 1943–1968.
 10. Leaching Characteristics of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration / Y. Zhang, J. Chen, K. Perthel, T. B. Edil, W. J. Likos; University of Wisconsin System, Solid Waste Research Program. 2014. 20 p.
 11. Li W., Sun Y., Huang Y. et al. 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. V. 87. P. 407–416. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.033>
 12. Lindberg D., Molin C., Hupa M. Thermal treatment of solid residues from WtE units: a review // *Waste Management*. 2015. V. 37. P. 82–94.
 13. 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. V. 668. P. 90–103.
 14. 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 p. URL: https://books.google.se/books/about/Management_of_APC_Residues_from_W_t_E_Pl.html?id=WGh9XwAACAAJ&redir_esc=y (дата обращения 25.09.2023).
 15. 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. V. 67). URL: <https://www.elsevier.com/books/municipal-solid-waste-incinerator-residues/chandler/978-0-444-82563-6> (дата обращения 25.09.2023).
 16. Nikravan M., Ramezaniapour 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. V. 260. Article 110042.
 17. Pan Y., Wu Z., Zhou J. et al. Chemical characteristics and risk assessment of typical municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in China // *Journal of Hazardous Materials*. 2013. V. 261. P. 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.038>
 18. Pan Y., Yang L., Zhou J. et al. Characteristics of dioxins content in fly ash from municipal solid waste incinerators in China // *Chemosphere*. 2013. V. 92. P. 765–771. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.003>
 19. 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. V. 28. № 11. P. 2097–2121.
 20. Quina M.J., Bordado J. C., Quinta-Ferreira R. M. The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues // *Waste Management*. 2009. V. 29. № 9. P. 2483–2493.
 21. Technical Assistance Document for Complying with the TC Rule and Implementing the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP): EPA-902-B-94-001. 1994. 182 p. URL: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-07/documents/tclp-1994_0.pdf (дата обращения 25.09.2023).
 22. Testing of Residues from Incineration of Municipal Solid Waste: Science report P1-494/SR2 / Environment Agency, UK. 2004. 126 p. URL: https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290379/scho10105bjb-e-e.pdf (дата обращения 25.09.2023).
 23. Toxicity characteristic leaching procedure: Method 1311 / United States Environmental Protection Agency. 1992. 35 p. URL: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-1311-toxicity-characteristic-leaching-procedure> (дата обращения 12.04.2023).
 24. 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. V. 24. № 5. P. 404–420.
 25. Wong S., Mah A.X.Y., Nordin A. H. 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, № 8. P. 7757–7784. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07933-y>
 26. 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. V. 184. P. 815–825.

FLY ASH FROM MUNICIPAL SOLID WASTE INCINERATION: TYPES, COMPOSITION, AND LEACHING OF HEAVY METALS

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

^a*Sergeev Institute of Environmental Geoscience, Russian Academy of Sciences*

Ulanskii per. 13, str. 2, Moscow, 101000 Russia

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

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

The problems of heavy metals (HM) leaching from fly ash (FA) produced by municipal solid waste incineration during its burial or use are considered. The composition, chemical properties and mineralogy of FA are described, experiments on leaching from FA in waste incinerators and in buried FA are considered, the risk from HM release is assessed, and the results of calculation and modeling of HM leaching coefficients are presented.

Keywords: *MSW fly ash, heavy metals, leaching, leaching modeling*

REFERENCES

1. Yuganova, T.I., Putilina, V.S. [Residues from municipal solid waste incineration: composition, groundwater pollutant leaching, treatment to reduce environmental impact]. *Geokologiya*, 2023, no. 5, pp. 65–78. (in Russian)
2. Yuganova, T.I., Putilina, V.S. [Bottom ash from municipal solid waste incineration: composition, leaching of heavy metals, treatment, possibilities of application and permissibility of burial]. *Geokologiya*, 2024, no. 1, pp. 96–110. (in Russian)
3. Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC. European Council (2003/33/EC). *Official Journal of the European Communities*, 16.1.2003, L 11, pp. 27–49. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2003:011:FULL&from=EN> (accessed 12.04.2023).
4. 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.
5. Heng, K.S., Sun, X., Liu, A., et al. Physicochemical characterization of Singapore's municipal solid waste air pollution control residues and its stabilization by VKI treatment. *International Journal of Waste Resources*, 2018, vol. 8, no. 3, article 1000349.
6. Hykš, J. Leaching from Municipal Solid Waste Incineration Residues: Ph.D. thesis. Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering, 2008, 64 pp. URL: <https://orbit.dtu.dk/en/publications/leaching-from-municipal-solid-waste-incineration-residues> (accessed 13.04.2023).
7. Hykš, 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.
8. Jing, C., Meng, X., Korfiatis, G. Lead leachability in stabilized/ solidified soil samples evaluated with different leaching tests. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, vol. 114, pp. 101–110.
9. 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.
10. Leaching Characteristics of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration. Y. Zhang, J. Chen, K. Perthel, T. B. Edil, W. J. Likos. University of Wisconsin System, Solid Waste Research Program, 2014, 20 p.
11. 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.
12. Lindberg, D., Molin, C., Hupa, M. Thermal treatment of solid residues from WtE units: a review. *Waste Management*, 2015, vol. 37, pp. 82–94.
13. 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.
14. 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 14.04.2023).
15. Municipal solid waste incinerator residues. In: 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 Publ., 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 14.04.2023).
16. 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.
17. Pan, Y., Wu, Z., Zhou, J., Zhao, J., Ruan, X., Liu, J., Qian, G. Chemical characteristics and risk assessment of typical municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in China. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, vol. 261, pp. 269–276.
18. Pan, Y., Yang, L., Zhou, J., Liu, J., Qian, G., Ohtsuka, N., Motegi, M., Oh, K., Hosono, S. Characteristics of dioxins content in fly ash from municipal solid waste incinerators in China. *Chemosphere*, 2013, vol. 92, pp. 765–771.
19. 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.

20. Quina, M.J., Bordado, J.C., Quinta-Ferreira, R. M. The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues. *Waste Management*, 2009, vol. 29, no. 9, pp. 2483–2493.
21. Technical Assistance Document for Complying with the TC Rule and Implementing the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP): EPA-902-B-94-001, 1994, 182 pp. URL: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-07/documents/tclp-1994_0.pdf (accessed 12.04.2023).
22. Testing of Residues from Incineration of Municipal Solid Waste: Science report P1–494/SR2 / Environment Agency, UK, 2004, 126 pp. URL: https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290379/scho0105bijb-e-e.pdf (accessed 12.04.2023).
23. Toxicity characteristic leaching procedure: Method 1311. United States Environmental Protection Agency, 1992, 35 pp. URL: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-1311-toxicity-characteristic-leaching-procedure> (accessed 12.04.2023).
24. 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.
25. Wong, S., Mah, A.X.Y., Nordin, A.H., Nyakuma, B.B., Ngadi, N., Mat, R., Amin, N.A.S., Ho, W.S., Lee, T.H. 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.
26. 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.