

УТИЛИЗАЦИЯ И ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ

УДК 628.4

ЛЕТУЧАЯ ЗОЛА СЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ: ОБРАБОТКА, ДОПУСТИМОСТЬ ЗАХОРОНЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2025 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 27.09.2024 г.

После доработки 31.10.2024 г.

Принята к публикации 25.11.2024 г.

Рассматриваются подходы к обращению с летучей золой (ЛЗ) от сжигания твердых коммунальных отходов, которая содержит много тяжелых металлов (ТМ) и сама представляет собой опасные отходы. Описываются методы обработки ЛЗ перед захоронением или использованием для снижения выщелачивания ТМ в окружающую среду. Проводится сравнение выщелачивания из необработанной, стабилизированной и отвержденной ЛЗ в различных условиях кислотной коррозии, возможных в теле полигона. Оценивается изменение опасности от разных ТМ с эволюцией этих условий. Описываются возможности применения ЛЗ после соответствующей обработки.

Ключевые слова: летучая зола сжигания ТКО, тяжелые металлы, выщелачивание, промывание, карбонизация, экстрагирование, биовыщелачивание, химическая стабилизация, отверждение, спекание, остекловывание, плавление, оценка риска, применение летучей золы

DOI: 10.31857/S0869780925010061 EDN: DOAYSP

ВВЕДЕНИЕ

Один из наиболее распространенных методов обращения с твердыми коммунальными отходами (ТКО) — их сжигание (СТКО). При этом на мусоросжигательном заводе (МСЗ) образуются твердые остатки (ОСТКО): шлак и летучая зола (ЛЗ). Иногда отдельно рассматриваются остатки очистки дымовых газов (один из видов ЛЗ) [2]. ЛЗ в значительно большей степени, чем шлак, содержит токсичные вещества, например, тяжелые металлы (ТМ), которые могут легко вымываться и загрязнять почву и подземные воды. Поэтому в каждом случае необходима оценка риска от ЛЗ. 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 использования. В табл. 1 приведены принятые в ЕС и актуальные для ЛЗ нормативы для выщелачивания неопасных и опасных отходов.

В [2] представлен химический и минералогический состав ЛЗ, описано поведение различных ТМ при выщелачивании из ЛЗ, рассмотрены вопросы оценки опасности. В [1] описаны общие для шлака и ЛЗ способы обработки для уменьшения воздействия на окружающую среду.

Настоящая статья представляет собой аналитический обзор зарубежной литературы по методам обработки и стабилизации, специфичным для ЛЗ; оценке их эффективности в снижении выщелачивания ТМ и экологического риска; возможностям дальнейшего использования ЛЗ.

ПОДХОДЫ К ОБРАЩЕНИЮ С ЛЗ

В целом существует три основных способа обращения с ЛЗ: захоронение на полигоне отходов, восстановление материалов, использование в качестве заполнителей при производстве различных материалов. Во всем мире существует большое количество комбинаций процессов обработки

Таблица 1. Предельные значения для тестов выщелачивания при приеме отходов на полигоны ЕС для неопасных и опасных отходов [3]

Тест выщелачивания ^a :	Серийные тесты (высвобождение на единицу веса отходов)		Инфильтрационный тест (концентрация в фильтрате)
L/S ⁶ , л/кг:	2	10	0.1 (первый элюат)
Единица измерения:	мг/кг сух. вес		мг/л
<i>Неопасные отходы^b</i>			
As	0.4	2	0.3
Ba	30	100	20
Cd	0.6	1	0.3
Cr общий	4	10	2.5
Cu	25	50	30
Hg	0.05	0.2	0.03
Mo	5	10	3.5
Ni	5	10	3
Pb	5	10	3
Sb	0.2	0.7	0.15
Se	0.3	0.5	0.2
Zn	25	50	15
<i>Опасные отходы^c</i>			
As	0.4	2	0.3
Ba	30	100	20
Cd	0.6	1	0.3
Cr общий	4	10	2.5
Cu	25	50	30
Hg	0.05	0.2	0.03
Mo	5	10	3.5
Ni	5	10	3
Pb	5	10	3
Sb	0.2	0.7	0.15
Se	0.3	0.5	0.2
Zn	25	50	15

^a Каждое государство-член ЕС определяет, какой из трех указанных методов тестирования и соответствующие пределы следует использовать.

⁶ L/S — отношение объема жидкой фазы к массе твердых фаз.

^b Предельные значения применяются к гранулированным неопасным отходам, принимаемым в той же секции полигона, что и стабильные нереактивные опасные отходы.

^c Предельные значения выщелачивания применяются к гранулированным опасным отходам, приемлемым для полигонов неопасных отходов.

и использования. По приблизительным оценкам, применяются или были предложены порядка 20–30 технологий [11]. Причины существующего разнообразия методов — различия в местных традициях, доступных вариантах обращения, тестах выщелачивания и предельных значениях, рыночных

условиях и политической ориентации правительств [11, 16]. В большинстве стран ЛЗ обрабатывается для минимизации возможного высвобождения загрязняющих веществ (в основном солей, ТМ, а также диоксинов), а затем вывозится на полигоны (либо традиционные полигоны со сбором фильтрата

Таблица 2. Обращение с ЛЗ от СТКО в разных странах [9, 14, 16, 24]

Страна	Стратегии обращения с ЛЗ
США	ЛЗ и шлак смешиваются на большинстве заводов СТКО и захораниваются как “комбинированная зола”. Наиболее частый вариант захоронения — захоронение на полигонах отходов, куда поступают только ОСТКО (монополигоны)
Канада	ЛЗ после обработки вывозится на полигон опасных отходов
Австрия	Кеки фильтров после очистки газов и часть ЛЗ передаются Германии. Другая часть ЛЗ, а также шлак захораниваются либо отверждаются, а затем захораниваются. Активированный уголь от очистки дымовых газов сжигается. Гипс от мокрого промывания дымовых газов захоранивается, отверждается, а затем захоранивается или используется в качестве строительного материала
Германия	ЛЗ в основном удаляется в подземные хранилища, такие как старые соляные шахты
Дания	ЛЗ классифицируется как особые опасные отходы и в настоящее время экспортируется или временно хранится в биг-бэгах. Значительные усилия прилагаются для разработки методов обработки, которые могут гарантировать, что ЛЗ может быть захоронена на полигоне экологически безопасным способом
Италия	Были предложены различные технологии, но наиболее широко применяемые включают отверждение с помощью различных гидравлических вяжущих (цемент и/или известь, доменный шлак и т.д.)
Нидерланды	ЛЗ временно размещается в биг-бэгах на управляемом полигоне до тех пор, пока не появятся лучшие варианты. Использование ЛЗ в настоящее время не рассматривается
Португалия	ЛЗ обрабатывается гидравлическими вяжущими (метод отверждения /стабилизации) и вывозится на определенные участки полигонов (монополигоны)
Франция	После промышленных процессов отверждения и стабилизации, основанных на свойствах гидравлических вяжущих, отходы хранятся в закрытых полостях на специальном полигоне (класс I и II Франции). Высокая стоимость такой обработки побуждает компании искать альтернативы захоронению
Швейцария	К 2017 г. 50% ЛЗ в Швейцарии обрабатывалось методом кислотного выщелачивания (процесс FLUWA). Остальные 50% непосредственно депонировались в подземных хранилищах за границей или экстрагировались водой (нейтральное выщелачивание) для удаления водорастворимых солей перед стабилизацией /отверждением с цементом. В течение следующих пяти лет вся ЛЗ должна подвергаться кислотному выщелачиванию
Швеция	ЛЗ после обработки вывозится на безопасные полигоны
Китай	После предварительной обработки для отверждения или стабилизации большая часть ЛЗ направляется на специальные полигоны для окончательного захоронения. Но часть отвержденной /стабилизированной ЛЗ захоранивается вместе с необработанными ТКО
Япония	ЛЗ относится к опасным отходам, и перед ее захоронением должны быть выполнены промежуточные обработки (плавление, отверждение с цементом, стабилизация с использованием химических агентов или экстракция кислотой или другими растворителями). Плавленный шлак может использоваться в дорожном строительстве, а продукты отверждения и стабилизации вывозятся на полигоны

и верхним покрытием, либо подземные полигоны, такие как старые соляные шахты). Во множестве случаев ЛЗ не соответствует критериям для приема отходов на полигоны (см. табл. 1) и должна быть стабилизирована перед захоронением.

Обработка и стабилизация ЛЗ должны обеспечить ее безопасность для окружающей среды при захоронении и использовании (а также необходимое качество вырабатываемого продукта). При этом расходование большого количества энергии и ресурсов без оценки достигаемых выгод может само по себе быть экологически небезопасным [11].

На практике наиболее распространенными вариантами обращения с ЛЗ являются постоянное хранение на полигонах опасных отходов либо обработка с последующим захоронением с менее строгими требованиями (табл. 2). В некоторых странах альтернативой является временное хранение в биг-бэгах (мягких одноразовых контейнерах) или захоронение в подземных хранилищах. Наиболее серьезные потенциальные экологические проблемы, связанные с захоронением ЛЗ, — краткосрочное и долгосрочное выщелачивание загрязнителей [16].

В США операторы часто склонны смешивать ЛЗ со шлаком для получения неопасных отходов, в соответствии с нормативным уровнем, установленным для процедуры выщелачивания характеристик токсичности (Toxicity characteristic leaching procedure — TCLP) [20, 22], поскольку обращение с ЛЗ как с опасными отходами чрезвычайно дорогостоящее. Такое смешивание также позволяет снизить содержание Pb и Cd в смешанных отходах (СО) ниже предела TCLP при поддержании pH от 9 до 10. Добавление извести (сверх стехиометрического соотношения) в систему очистки дымовых газов (air pollution control — APC) — еще одна стратегия для поддержания СО в желаемом диапазоне pH. Такие схемы успешно производят безопасные СО, хотя и с дополнительными затратами. Однако из-за присутствия извести и мелких частиц ЛЗ оказалось затруднено извлечение металлолома из СО. Захоронение высокощелочных СО на монополигонах также может привести к повышенному выщелачиванию Pb [25].

Для выбора наиболее подходящего метода обработки или применения конкретной ЛЗ необходимо знать ее основные характеристики, в частности, химические свойства [16]. На практике обработку ЛЗ обычно начинают с процессов сепарации, за которыми следуют отверждение/стабилизация или термические методы [17].

МЕТОДЫ СЕПАРАЦИИ

Методы сепарации ЛЗ — промывание, экстрагирование и электрохимический процесс, нацелен-

ны на уменьшение содержания ТМ (а также хлоридов и солей, выщелачивание которых при высоком содержании в ЛЗ опасно для окружающей среды).

Эффективность удаления ТМ путем *промывания* была продемонстрирована на ЛЗ с МСЗ в Китае [26]. Образец промывался дистиллированной водой с L/S (отношение объема жидкой фазы к массе твердых фаз) 10 л/кг в течение 15 мин при перемешивании. Высокое содержание ТМ (Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Zn) в ЛЗ изначально превышало предел TCLP [20, 22]. Однако после процесса промывания наблюдалось почти полное удаление ТМ из ЛЗ (99.99% Cd, 99.96% Co, 99.96% Cu, 99.95% Zn, 98.61% Cr, 98.12% Ni).

Промывание водой — относительно экономичный и экологически чистый метод удаления растворимых хлоридов, солей, щелочей и ТМ из золы, но с растворимыми солями будет выделяться большое количество ТМ. Для более эффективной защиты окружающей среды ТМ можно *экстрагировать* из ЛЗ и затем регенерировать [17]. Основные методы включают кислотное, щелочное, высокотемпературное и биологическое экстрагирование. В процессах химического выщелачивания ОСТКО, подлежащих захоронению, использовалось множество различных реагентов. Обычно применяются минеральные кислоты (например, HCl, HNO₃ и H₂SO₄) и щелочные растворы (например, NaOH и водный NH₃).

Процесс *кислотного экстрагирования* зависит в основном от типа экстрагента, pH и отношения L/S. Обширные исследования показывают, что для удаления Cr, Cu, Pb и Zn из ЛЗ от СТКО можно использовать HCl. HNO₃ также может извлекать почти все металлические элементы, но HCl считается более практичным и экономически целесообразным выбором для выщелачивания ЛЗ, чем HNO₃. H₂SO₄ способна растворять многие металлы, за исключением Ca и Pb, поскольку их сульфаты могут выпадать в осадок как вторичные соединения. В табл. 3 показаны количества выщелачиваемых ТМ из ЛЗ от СТКО с использованием различных кислот.

По сравнению с минеральными кислотами органические кислоты: муравьиная, уксусная, молочная и щавелевая, не эффективны в качестве выщелачивающих агентов для ТМ, хотя могут образовывать растворимые комплексные соединения с металлами. Однако лимонная кислота является исключением и оказалась достаточно эффективной, особенно с учетом ее экологичности [10].

В Швейцарии широко применяется технологический процесс *FLUWA* [24] — обработка ЛЗ кислой промывной водой (см. [2]) в многоступенчатом каскаде. Экстрагируемость ТМ зависит от щелочности ЛЗ, кислотности промывной воды, отношения L/S, температуры и продолжительности

Таблица 3. Выщелачивание ТМ из ЛЗ от СТКО с использованием различных кислот. Результаты приведены в % от общего количества каждого элемента в сухой ЛЗ [10]

Элемент	HCl			HNO ₃			H ₂ SO ₄
	pH = 2	pH = 3	pH = 4	pH = 2	pH = 3	pH = 4	pH = 2
Cd	93.3	82.7	78.3	77.0	—	—	88.9
Cu	67.1	28.1	9.5	47.5	30.0	5.0	50.9
Pb	34.9	8.9	8.3	9.2	9.0	7.1	2.2
Zn	74.2	69.0	56.1	65.0	63.4	56.5	80.0

экстрагирования. Полученная суспензия сепарируется на обедненный металлами нерастворимый остаток (фильтрационный кек) и обогащенный металлами раствор фильтрата. Кек осаждается на фильтре, а фильтрат используется в дальнейшем для прямого извлечения металлов. Результат в основном зависит от ассоциаций металлов и их доступности. В ходе обработки FLUWA металлы либо уносятся вместе с дымовыми газами (оксиды железа, латуны) и обогащаются минеральными агрегатами (кварц, полевой шпат, волластонит, стекло), либо испаряются и конденсируются в виде хлоридов (K_2ZnCl_4) или сульфатов ($PbSO_4$). Эти ассоциации металлов определяют их переход в подвижное состояние во время последующих процессов выщелачивания.

В [24] детально рассмотрены и сравнены три варианта выщелачивания ЛЗ: *нейтральное, кислотное и оптимизированное кислотное* с добавлением перекиси водорода. Эти процессы приводят к значительным различиям в степени высвобождения металлов, при этом pH является ключевым параметром. При кислотном выщелачивании меньшие коэффициенты истощения Cd и Zn и (53 и 40% соответственно) по сравнению с оптимизированным процессом (92 и 71% соответственно) обусловлены менее сильной кислотной атакой при меньшем отношении L/S, более обширным осаждением из-за более высокого равновесного pH (5.5) и выносом растворимого Zn в фильтрационном кеке после фильтрации.

Извлечение Pb и Cu в процессах FLUWA ограничено возможной цементацией и образованием сплава $PbCu^0$ и, в меньшей степени, вторичным осаждением ($PbCl_2$). Добавление перекиси водорода предотвращает это восстановление за счет окисления металлических компонентов и, таким образом, приводит к значительно большему количеству выделяемых металлов (30% Cu, 57% Pb). Высокие отношения L/S и использование перекиси водорода — эффективные средства для достижения повышенного выделения металлов. Использование промывной воды для экстрагирования ТМ очень экономичный процесс [24].

Щелочное выщелачивание избирательно извлекает амфотерные металлы (например, Pb и Zn) из ЛЗ, оставляя все другие примеси (например, Fe, Mg и Al) в твердом остатке. Совместное использование HCl и NaCl сопровождалось высокими показателями выщелачивания Cu и Zn (70–80%) и Cd и Pb (>90%), благодаря образованию растворимых комплексов металл–хлорид [24]. Аналогичные результаты наблюдались при использовании в качестве выщелачивающего агента морской воды. Это может быть обусловлено тем, что повышенная ионная сила (NaCl) снижает отрицательный заряд поверхности золы, что приводит к высвобождению ионов металлов в водный раствор за счет снижения электростатического взаимодействия [10].

Были изучены *хелатирующие агенты* для селективного выщелачивания конкретных металлов [10]. Например, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) может быть эффективным агентом для извлечения Cu, Pb и Zn. Для селективного выщелачивания Cu применялся NH_4NO_3 . Использовались и другие комплексообразующие агенты, такие как тринитрилоуксусная кислота (NTA), диэтилен-триаминпентауксусная кислота (ДТПА), растворенное органическое вещество (РОВ) и сапонины. Максимальное извлечение Cr, Cu, Pb и Zn из ЛЗ хелатирующими агентами было достигнуто при их концентрации 0.3–1.0%. Преимущество использования хелатирующих агентов заключается в том, что выщелачивание ТМ из ЛЗ не зависит от pH, в отличие от выщелачивания с HCl.

Биовыщелачивание ЛЗ от СТКО затруднено из-за щелочной природы и содержания в золе токсичных ТМ, которые отрицательно сказываются на росте микроорганизмов и активности биовыщелачивания. Поэтому для обработки щелочной ЛЗ лучше подходит выщелачивание грибами, поскольку они могут выживать в среде с более высоким pH в отличие от бактерий. Но эксплуатационные расходы на выщелачивание грибами относительно выше из-за потребности в источниках органического углерода для их роста и выделения органических кислот [10]. Бактерии, обычно используемые при биовыщелачивании ЛЗ от СТКО, — это

Таблица 4. Влияние прокаливания и обработки фосфатом на содержание металла (%), экстрагированного в тестах выщелачивания ЛЗ [7]

ЛЗ с добавлением:	Cu		Cd	
Тест выщелачивания с:	ЭДТА	винной кислотой	ЭДТА	винной кислотой
ЛЗ при 20°C	41	66	53	9
ЛЗ, прокаленная при 900°C	2.0	0	2.0	0
ЛЗ, обработанная фосфатом, при 20°C	20	14	35	0.2
ЛЗ, обработанная фосфатом и прокаленная при 900°C	0.1	0	19	0.01

в основном ацидофилы, которым необходима сера или двухвалентное железо [Fe(II)] для производства энергии и одновременного подкисления щелочной золы до pH 1–2 [4]. Химическое выщелачивание и биовыщелачивание ЛЗ от СТКО привело к сопоставимым выходам Zn (>90%) и Cr (~65%). Химическое выщелачивание показало лучшие характеристики экстракции для Cu (95%) и Ni (93%), тогда как биовыщелачивание было более эффективным для Pb (59%) и Co (55%) [10].

Электрохимический процесс также направлен на извлечение ТМ и сокращение их выщелачивания из ЛЗ. При этом металлы осаждаются на поверхности катода, но эффективность обычно низкая, и требуется длительный период для их удаления, включающего четыре стадии: подкисление, десорбцию, миграцию и осаждение. После электродиалитической обработки наблюдалось значительное снижение выщелачивания изученных элементов: Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn. Улучшить удаление ТМ посредством электрокинетической технологии позволяют предварительная обработка кислотой и увеличение продолжительности реакции [10].

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ

Химическая стабилизация — одна из основных технологий обработки ЛЗ, она показала удовлетворительные результаты по связыванию токсичных металлов. В этой технологии для преобразования хорошо растворимых минералов, содержащих металлы, в менее растворимые формы используются неорганические (обычно это фосфаты, силикаты, сульфаты, сульфиды и оксиды железа) и органические добавки. Например, коллоидный оксид алюмината оказался эффективным стабилизатором для связывания свинца в ЛЗ (94.8%). Органические добавки включают хелатирующие агенты (например, ЭДТА, НТА и РОВ), пирролидины, имины, карбаматы и тиолы. Органические добавки привлекают все большее внимание из-за низкой стоимости и высокой устойчивости

к различным средам. Исследования с тестами выщелачивания показали, что после обработки химической стабилизацией ЛЗ от СТКО может соответствовать стандартам захоронения отходов. В целом, химическая стабилизация/отверждение с последующим захоронением на полигоне — наиболее распространенный подход при обращении с ЛЗ [10]. Чаще всего предлагается использовать обработку ЛЗ сульфатом железа, сульфидом, фосфорной кислотой и диоксидом углерода, фосфатом кальция и прокаливанием. Например, в табл. 4 представлено влияние прокаливания ЛЗ и обработки фосфатом на растворение ТМ водными лигандами. Наблюдается значительное снижение выщелачиваемости меди и кадмия. Это может быть связано с включением ионов металлов в более компактную, кристаллическую и нерастворимую матрицу фосфата кальция [7].

ОТВЕРЖДЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ

Использование *совместных процессов отверждения и стабилизации* (в зарубежной литературе они обозначаются S/S, см. [1]) — один из наиболее широко распространенных методов обработки ЛЗ от СТКО, особенно в Китае. При этом применяются различные вяжущие и/или химические добавки для получения монолитного или гранулированного продукта. Этот процесс обеспечивает более низкие уровни выщелачивания ТМ, чем для необработанной ЛЗ. В большинстве практических ситуаций обычно используемыми вяжущими и добавками являются портландцемент, фосфорная кислота и хелатирующие агенты [9].

В [21] описаны исследования образцов ЛЗ с трех МСЗ Великобритании и представлены результаты тестов выщелачивания при L/S 10 для необработанной и карбонизированной¹ ЛЗ, а также для вы-

¹ В процессе карбонизации (см. [1]) вследствие реакции между CO₂ и Ca(OH)₂ изменяются минералогические характеристики ЛЗ и снижается pH. При этом образуются карбонаты и происходит связывание металлов путем сорбции на вновь образовавшихся минералах.

Таблица 5. Влияние карбонизации и кислотной обработки на выщелачивание ТМ (мкг/л) из ЛЗ от СТКО [21]

Металл	Концентрация в элюате при L/S 10		
	необработанная	карбонизированная	обработанная кислотой
As	<1	<1	1–7
Cd	<2 — <100	8–30	15–650
Cr	10 — <500	7–270	15–60
Cu	40–640	10–30	30–100
Hg	0.1–1.3	0.1–1.6	0.1–1.9
Mo	170–470	120–550	350–820
Ni	<10 — <500	50 — <250	160–300
Pb	7600–144 000	<1 — 120	<10–330
Sb	<20 — <100	10 — <100	125–640
Se	1–20	1–5	10–150
Zn	4500–8300	16–110	45–380
V	<20 — <100	10 — <100	<100

щелачивания необработанной ЛЗ со смесью деионизированной воды и азотной кислоты (табл. 5). Наиболее сильное воздействие карбонизации наблюдалось для Pb и Zn: концентрации в элюате снижались на 1–3 порядка. При кислотной обработке выщелачивание некоторых металлов увеличилось.

Из проведенного исследования [21] был сделан вывод, что необработанная ЛЗ не будет соответствовать критерию приемлемости для захоронения на полигонах опасных отходов относительно выщелачивания Pb. Обработка карбонизацией привела к снижению выщелачиваемого Pb и удовлетворению критерия приемлемости для стабильных, неактивных опасных отходов. Однако для Sb карбонизация ЛЗ не может обеспечить такой результат: после нейтрализации кислотой содержание Sb в обработанной ЛЗ превышало соответствующий порог, а для некоторых образцов превышало и порог для опасных отходов. Для Cd любой метод обработки, приводящий к снижению pH, может увеличить его подвижность.

Обработка может повлиять не только на возможность размещать ЛЗ на полигоне определенного класса, но и на сроки, необходимые для достижения стабилизации. Именно по этой причине карбонизация, превращающая метастабильную минеральную ассоциацию в геохимически стабильную, — эффективный вариант обработки щелочных неорганических отходов. Это имеет дополнительное преимущество, например, по сравнению с нейтрализацией кислотой, поскольку

вызывает значительное снижение pH без потери кислотонейтрализующей способности; тем самым буферизуется система и сдерживается растворимость некоторых металлов в течение значительно времени [21].

Отверждение с цементом — наиболее распространенный метод обработки ЛЗ во всем мире. Упрощенный процесс предполагает смешивание ЛЗ, цемента, воды и других добавок. Добавки могут быть другими типами отходов и/или конкретными компонентами, повышающими прочность (часто компании используют собственный рецепт смеси). Эти процессы широко исследовались в отношении связывания металлов, развития прочности полученных материалов и характеристик выщелачивания. Метод отверждения с цементом существует во многих вариациях и может использоваться в сочетании с другими процессами обработки, например, после кислотной экстракции и химической стабилизации [11].

ЛЗ обладает пуццолоновыми свойствами² и способна затвердевать при смешивании с водой. Однако может потребоваться относительно большое количество воды, например, из-за высокого содержания солей кальция. Результирующие геохимические изменения аналогичны происходящим в процессах водной экстракции, но в этом случае компоненты ЛЗ не экстрагируются. Метод

² Пуццолан — пылевидный продукт, смесь вулканического пепла, пемзы, туфа. Самостоятельным вяжущим не является. Применяется в качестве добавки к цементам и известковым растворам.

в основном используется в составе других много-этапных процедур, а отдельно он был исследован только в лабораторных условиях [11].

Отверждение материалов на основе цемента обычно включает частичную замену портланд-цемента пуццолановыми отходами. ТМ в ЛЗ эффективно удерживаются в матрице цемента. Как правило, процесс происходит посредством изоморфного замещения, сложного осаждения, физического удерживания и адсорбции. Однако точный механизм процесса S/S зависит от конкретного случая и тесно связан с типом загрязнителей, выбранной цементной матрицей и внешними факторами окружающей среды (рН, влажность, температура). В [18] описан смешанный хелатирующий агент, содержащий дигидрофосфат натрия и дитиокарбамат пиперазина, который оказался высокоэффективным для стабилизации металлов: Cd (90.5%), Pb (96.2%), Cu и Ni (оба по 100%). Согласно этому исследованию, хелаты с несколькими хелатирующими группами более эффективны в стабилизации ТМ.

Авторы [23] изучали влияние *мокрого помола* на стабилизацию ТМ в ЛЗ. За 24 ч помола выщелачивание ТМ уменьшилось до нормативного предела. Это было обусловлено преобразованием элементов в устойчивые формы.

Процесс *отверждения гипса* основан на образовании продукта, содержащего гипс, путем смешивания остатков АРС, воды и кислоты. Остатки суспендируются в воде, а затем смешиваются с кислотой и известью при рН около 5–7. В этот момент осаждается гипс, затем за счет добавления гашеной извести рН повышается примерно до 8–10. ТМ осаждаются совместно с гипсом. Метод коммерчески используется в Норвегии [11].

Для стабилизации ТМ в ЛЗ и снижения их выщелачиваемости используется также *гидротермическое отверждение* [10].

СРАВНЕНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТМ ИЗ НЕОБРАБОТАННОЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ И ОТВЕРЖДЕННОЙ ЛЗ

Образцы ЛЗ, обработки, эксперименты по выщелачиванию

В Китае после предварительной обработки S/S большая часть ЛЗ от СТКО направляется на специальные полигоны для окончательного захоронения. Основная цель обработки — снизить риск для окружающей среды, связанный с присутствием ТМ в ЛЗ в соответствии с критериями приемлемости для захоронения. Однако часть отвержденной/стабилизированной ЛЗ захоранивается вместе с необработанными ТКО. При этом

кислотные условия на полигоне могут способствовать выщелачиванию ТМ и повышать связанные с этим риски при захоронении ЛЗ. Хотя в реальных условиях полигона очень трудно достичь условий низкого рН (например, $\text{pH} < 4$), экологические риски от ТМ из ЛЗ могут возрасти с расходом щелочных компонентов во время длительного выщелачивания кислым фильтратом. Поэтому необходимо оценить изменение химических условий и рисков от ТМ из ЛЗ в различных ситуациях кислотной коррозии [9].

Были проведены синхронные эксперименты по выщелачиванию до конечного значения рН в различных условиях кислотной коррозии для *необработанной, стабилизированной и отвержденной* ЛЗ в отношении нескольких ТМ: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn [9]. Цель исследования — систематическое изучение влияния различной интенсивности кислотной коррозии (конечный рН 1–14) на характер выщелачивания, трансформацию состава и уровни экологического риска, создаваемого этими ТМ. С одной стороны, характер выщелачивания ТМ в различных типах ЛЗ можно понять посредством анализа фильтрата, с другой — можно использовать анализ остаточных твердых частиц ЛЗ после кислотной коррозии для понимания изменений в химическом составе ТМ, а затем дополнительно определить и оценить их экологические риски.

Образцы ЛЗ были отобраны на двух типичных электростанциях СТКО в Китае. На первой была собрана ЛЗ №1, включая:

- необработанную ЛЗ (образец S1);
- ЛЗ, стабилизированную хелатирующим агентом (диэтилдитиокарбамат натрия, образец S2);
- ЛЗ, обработанную фосфорной кислотой (85%, образец S3).

На второй электростанции была отобрана ЛЗ №2, включая:

- необработанную ЛЗ (образец S4),
- отвержденную ЛЗ (смешивание обычного портландцемента, S4 и воды в массовом отношении 3:7:1 — образец S5).

Эксперименты по выщелачиванию до конечного рН (кислотная коррозия) включали параллельные серийные экстракции, в которых подобразцы ЛЗ приводились в контакт с экстрагентами ($L/S = 10$ л/кг), содержащими различные пропорции HNO_3 и дистиллированной воды. В одинаковых условиях подкисления конечный рН фильтрата в основном зависел от содержания щелочных компонентов в ЛЗ. Отличия в составе ТМ в образцах могут быть обусловлены различиями в системе сбора ТКО, в технологиях управления печами и системах АРС [9].

Влияние pH и стабилизирующих обработок на выщелачивание ТМ

Воздействие чрезвычайно кислых условий (конечный pH < 4) как на необработанную, так и на стабилизированную или отвержденную ЛЗ значительно усиливало выщелачивание большинства ТМ (кроме Cr). В условиях высокого щелочного конечного значения pH выщелачивание Pb и Zn увеличивалось. Щелочность необработанной ЛЗ уменьшала высвобождение катионных Cd, Cu и Ni, но увеличивала высвобождение оксианионного Cr.

Обработанные образцы S2 и S3 уменьшили выщелачивание Cd, Cu, Pb и Zn по сравнению с необработанным S1. S2 показал лучший стабилизирующий эффект, чем S3, за исключением Cd и Cu в условиях низкого конечного значения pH (<4). S3 не оказывал стабилизирующего влияния для Cr и Ni в условиях более низкого (<6) и более высокого (>9) конечного значения pH соответственно. По сравнению с необработанным S4 отвержденный образец S5 уменьшил выщелачивание Cr, Ni и Zn, однако эта обработка способствовала выщелачиванию Cd и Cu в условиях низкого конечного значения pH (<2) и Pb, как при низком, так и при высоком конечном значении pH (<2 или >12).

Для каждого металла применение вяжущих веществ или других добавок в общем не повлияло на характер выщелачивания в условиях кислотной коррозии ЛЗ [9].

Фракции целевых ТМ в образцах ЛЗ

Для разных типов ЛЗ различие в выщелачивании ТМ связано не только с их исходным содержанием в ЛЗ, но зависит и от их химического состава. Различие в механизме удерживания ТМ с использованием разных вяжущих и добавок является ключевым фактором, определяющим химический состав ТМ в ЛЗ до и после предварительной обработки S/S [9].

При фракционировании ТМ в ЛЗ использовалась пятишаговая процедура экстрагирования, включающая следующие фракции:

- обменную (F1),
- связанную с карбонатами (F2),
- окклюдируемую в оксигидроксидах Fe/Mn (F3),
- связанную с органическими соединениями и сульфидами (F4),
- остаточную (F5).

Фракции F1 и F2 биодоступны, поэтому при благоприятных условиях pH и окислительно-восстановительного потенциала некоторые ТМ становятся растворимыми и токсичными [19]. Так, в экспериментах [9] для Ni эти фракции были

доминирующими (44.8%), т.е. он мог легко выщелачиваться из необработанной ЛЗ при подходящих значениях pH и окислительно-восстановительных условиях. Хотя доли биодоступных фракций в S1 для Pb (1.3%) и Cd (6.1%) были значительно ниже, их экологические риски не следует игнорировать из-за более высокого содержания, токсичности и более низких допустимых пределов для полигонов отходов.

В необработанном образце S1 основные доли Cd, Cu, Pb и Zn приходились на фракцию F3 (79.4–95.2%). Некоторые токсичные металлы могут эффективно удерживаться оксидами Fe/Mn, особенно слабоокристаллизованными. Наибольшее содержание Cr было обнаружено во фракциях F3 (24.5%) и F5 (46.8%), тогда как в биодоступных фракциях оно было низким (9.9%). Токсичность Cr зависит от его валентного состояния: Cr(VI) более токсичен, чем Cr(III). Поэтому, если Cr находится в фильтрате в основном в форме Cr(VI), то такая ЛЗ может оказывать негативное воздействие на окружающую среду [19].

Результаты обработок

В результате экспериментов [9] с образцами из ЛЗ №1 после стабилизации хелатирующим агентом (S2 по сравнению с S1) фракции F5 Pb, Zn и Cu увеличились на 2.0–39.5%, хотя эти ТМ все еще в основном присутствовали во фракции F3 (53.5–89.5%). Следовательно, такая обработка уменьшала выщелачиваемость Pb, Zn и Cu. Но для Cd и Ni это не приводило к значительному снижению фракций F1 и F2. В то же время фосфорная кислота была идеальной добавкой для стабилизации Ni и Cr: их содержания значительно снизились до обнаруживаемого уровня (S3 по сравнению с S1). Эта обработка также уменьшила F3 Pb, Zn, Cu и Cd и увеличила их F1 и F2 на 3.5–25.3%, особенно для Cd (25.3%).

После выщелачивания дистиллированной водой (естественный pH³ 12.24–13.13) F1 и F2 всех ТМ в остаточных твердых частицах несколько уменьшились, особенно для Ni и Cr. При снижении конечных уровней pH от среднего (6.59–7.12) до низкого (1.48–1.93) фракции F1 и F2 всех ТМ (кроме Cr) в остаточной ЛЗ №1 несколько возрастают. Это означает, что F1 и F2 постепенно растворяются в фильтрате с увеличением силы кислоты, и в F5 химический состав ТМ перераспределяется. Кроме того, с усилением кислотного выщелачивания фракция F5 Cr в остаточной ЛЗ постепенно увеличивалась, т.е. выщелачиваемость Cr была эффективно снижена. В общем, во время различных процессов кислотной коррозии обработанные образцы S2 и S3 показали более высокую

³ Естественный pH — исходное значение pH материала без добавления кислоты или основания в раствор.

кислотоустойчивость, чем S1. При этом в условиях более низкого конечного значения pH стабилизирующее влияние обработки S2 на целевые ТМ было больше, чем S3 (за исключением Ni).

В ЛЗ №2 основная доля всех ТМ в исходном образце S4 приходилась на фракцию F5 (33.7–95.5%), которая наиболее трудно растворяется в естественных условиях, а ТМ обычно тесно связаны с матрицей силикатов и алюмината. Доли F1 и F2 для Cd (31.3%) и Pb (3.2%) были выше, чем для других ТМ, т.е. Cd и Pb легко выщелачивались из исходного S4.

В отвержденном образце S5 содержание F3 шести ТМ увеличилось на 20.4–67.1% и стало основной фракцией для Cd, Cu, Pb и Zn. Фракции F1 и F2 Cd и Pb значительно уменьшились, хотя для Cr и Ni наблюдалось некоторое увеличение.

После выщелачивания дистиллированной водой (естественный pH 12.25–13.57) наиболее биодоступная фракция Cd, Cr, Ni и Pb предпочтительно растворялась в фильтрате. Фракция F5 всех ТМ несколько увеличилась. При снижении конечных уровней pH от среднего (6.64–6.72) до низкого (1.39–1.46) биодоступные фракции F1 и F2 всех ТМ в остаточном S4 и Cd в остаточном S5 постепенно увеличиваются, например, для Cd при низком pH F1 до 18.8–29.3%. Но для остальных ТМ в остаточном S5 максимальные доли F1 и F2 наблюдались в условиях среднего pH.

Таким образом, после воздействия различных условий кислотного выщелачивания на образцы щелочной ЛЗ кратковременная выщелачиваемость ТМ подавлялась из-за увеличения фракции F5 в процессе более низкой кислотной коррозии. С увеличением силы кислоты обменная (F1) и связанная с карбонатами (F2) фракции увеличивались из-за возрастающей интенсивности кислотной коррозии минеральных матриц, содержащих ТМ. Следовательно, перераспределение химического состава ТМ после чрезвычайно кислой коррозии, особенно увеличение фракций F1 и F2, может повторно повысить уровни экологического риска от некоторых ТМ [9].

Использование хелатирующего агента для предварительной обработки ЛЗ в настоящее время является обычной практикой, однако трудно синхронно достичь идеального эффекта стабилизации для каждого ТМ в различных типах ЛЗ. Соответственно, совместное использование различных вяжущих и химических добавок может обеспечить лучший эффект обработки S/S для различных ТМ. Для практического применения следует также регулярно оптимизировать использование вяжущих и/или добавок в соответствии с содержанием и химическим составом ТМ обрабатываемой ЛЗ [9].

Индекс риска

Для оценки экологической опасности ТМ на основе процентной доли биодоступных обменной и карбонатной фракций (F1 и F2) широко используется так называемый индекс оценки риска RAC [9]. Уровень риска оценивается по пяти классам: <1% считается безопасным для окружающей среды, 1–10% — низкий риск, 11–30% — средний риск, 31–50% — высокий риск, >50% — очень высокий риск [9, 19].

На рис. 1 показано разнообразие влияния обработки и последующей кислотной коррозии ЛЗ на риск от различных ТМ. Так, для большинства исходных образцов ЛЗ значения RAC целевых ТМ представляли низкий риск. Но Zn и Cu характеризовались средним риском в S3, тогда как Cd в S3 и S4 и Ni в S1 и S2 представляли высокий риск [9].

После воздействия все более кислых условий на щелочную необработанную или отвержденную/стабилизированную ЛЗ не только высокое содержание Cu, Pb и Zn, но и в некоторой степени Cd с низким содержанием представляют потенциальную опасность для окружающей среды. Это обусловлено большими долями фракций F1 и F2 в исходной ЛЗ или их увеличением в остаточной ЛЗ после выщелачивания в сильнокислых условиях.

Предварительная S/S-обработка ЛЗ от СТКО не является окончательной защитой для обеспечения абсолютной безопасности ЛЗ при захоронении на полигоне отходов. В реальной ситуации ЛЗ, которая до захоронения классифицируется как представляющая более низкий уровень экологического риска, может со временем трансформироваться в условиях высокой кислотности. Это может быть обусловлено повышенной активностью протона, вызванной микроорганизмами полигона, атмосферным CO₂, кислотными дождями и/или сильным длительным вымыванием/выщелачиванием кислого фильтрата со свалки. Поэтому захороненная ЛЗ может представлять высокий или очень высокий риск для окружающей среды. Отвержденная/стабилизированная ЛЗ может постепенно стать опасной, если кислотные условия на полигоне не будут должным образом отслеживаться и регулироваться.

Хотя был рассмотрен широкий диапазон конечных значений pH (1–14), нельзя игнорировать сложность окружающей среды, состав ТКО и фильтрата на реальных полигонах. При том, что более кислые условия могут способствовать выщелачиванию ТМ из ЛЗ, высвободившиеся ТМ могут адсорбироваться, а затем захватываться ТКО (особенно старыми отходами) или почвами покрытия, и тогда эти металлы не будут мигрировать в окружающую среду с фильтратом. Таким образом, в будущих исследованиях основное внимание следует уделять таким экспериментам по выщелачиванию,

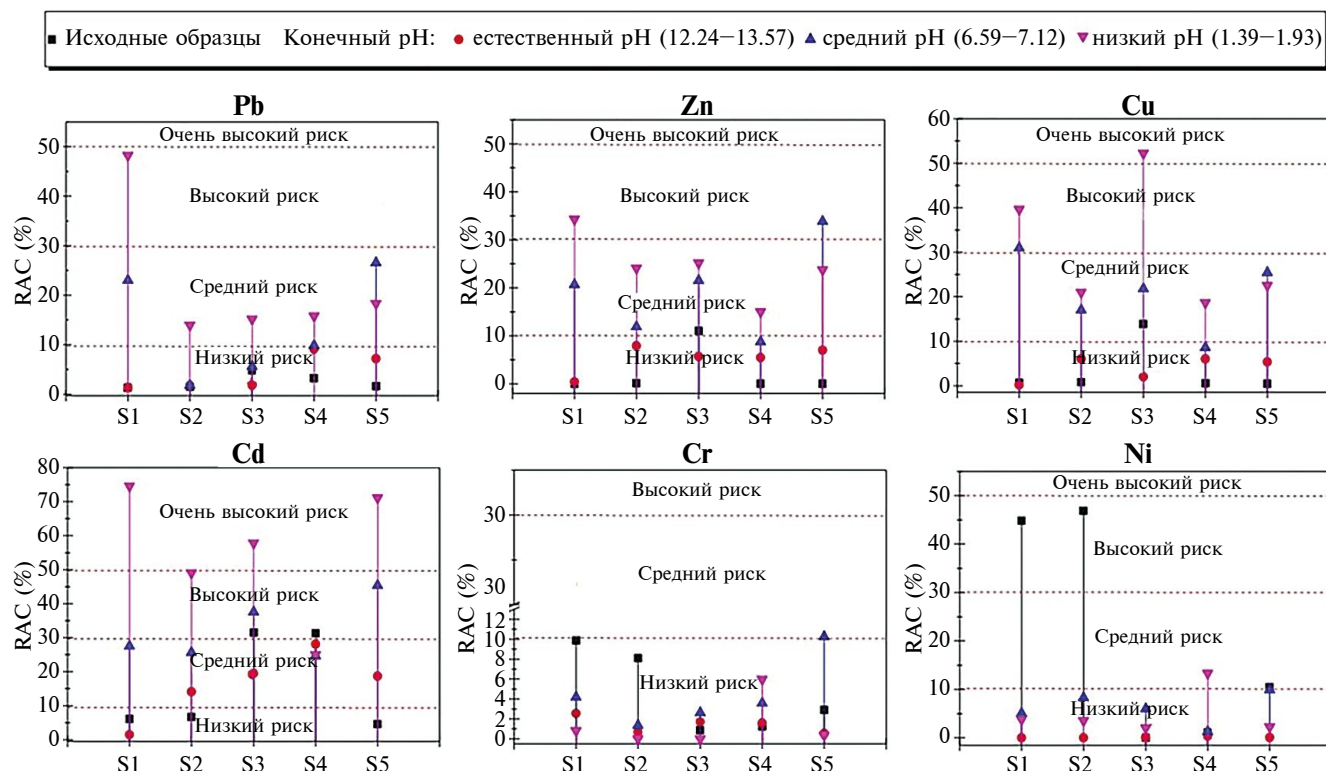


Рис. 1. Значения RAC для Pb, Zn, Cu, Cd, Cr и Ni в остаточных твердых частицах различных образцов ЛЗ (S1–S5) до и после экспериментов по выщелачиванию до конечного pH [9].

которые могут лучше моделировать реальные условия для ЛЗ на полигоне и должны включать многофакторные эксперименты (pH, окислительно-восстановительные условия, растворенное органическое вещество и т.д.) и эксперименты по совместному захоронению ТКО и ЛЗ [9].

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЛЗ

Для ЛЗ от СТКО проводились отдельные исследования процесса *стекания* (см. [1]). Например, в [5] после термической обработки при 1100°C концентрация Pb в фильтрате снизилась ниже нормативного предела для захоронения отходов. Концентрация Cr при выщелачивании увеличилась, но не превысила предел. Однако авторы отметили значительное подавление роста *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* во всех испытанных образцах, возможно, из-за их биотоксичности. Поэтому биосовместимость продуктов, полученных из ЛЗ от СТКО, требует тщательной проверки [25].

Остекловывание ЛЗ (см. [1]) эффективно снижает выщелачивание Cr, Cd и Pb [8, 10, 13]. В ЛЗ от СТКО основной стеклообразующий компонент (SiO_2) обычно составляет менее 35 масс.%, т.е. для увеличения содержания кремния в стекле может потребоваться добавление стеклобоя или чистых добавок. Авторы [13] получили из ЛЗ

инертные стекла с высоким содержанием опасных металлов путем добавления не менее 10 масс.% SiO_2 и 10 масс.% MgO. В [8] изучалось остекловывание ЛЗ, смесей ЛЗ со шлаком и стеклобоя. Все продукты из ЛЗ или смесей ЛЗ и добавок соответствовали критериям TCLP, однако остекловывание повысило выщелачивание Zn и Cu. Остекловывание ЛЗ довольно широко применяется в Японии (около 30–40 заводов) и других странах Азии. Также существует несколько заводов в Европе и США [11].

В настоящее время одной из самых стабильных и экологически безопасных признана технология *плавления* ЛЗ (см. [1]), распространенная в Японии и США [17].

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЗ

В некоторых странах ЛЗ используется для *обратной засыпки в соляных шахтах*. Природные солевые месторождения практически не имеют гидравлического контакта с окружающими подземными водными объектами. Поэтому высвобождение загрязняющих веществ из ЛЗ затруднено в геологических масштабах времени, т.е. на миллионы лет. Содержание солей в ЛЗ в этом случае не вызывает беспокойства [11, 17]. В связи с хорошими геологическими условиями в регионе между городами Брауншвейг и Галле (Германия) в XIX и XX вв. было

основано множество соляных шахт. Из-за большого количества растворимых солей остатки АРС в общем подходят для обратной засыпки шахт, заменяя природные ресурсы, необходимые в противном случае. Этот метод хранения считается совершенно безопасным из-за геологической истории шахт.

В [25] представлены разнообразные современные способы использования ЛЗ при производстве строительных материалов, в дорожном строительстве, для рекультивации земель, обустройства покрытий для полигонов отходов, производства стеклокерамических материалов, адсорбентов для очистки сточных вод и газов, для извлечения полезных соединений и элементов из антропогенных запасов и др.

На полигонах отходов имеются средства защиты окружающей среды, такие как барьерный слой и система обработки фильтрата. Неблагоприятное воздействие на здоровье человека и окружающую среду, вызванное выщелачиванием ТМ из ЛЗ, можно хорошо контролировать. Если ЛЗ используется в качестве *покрытия для полигона*, то ее предварительная обработка, такая как просеивание, магнитная сепарация и разделение по размеру частиц, не требуется. Поэтому с позиций экономики, окружающей среды и технологии применение ЛЗ для покрытия полигона является очень хорошим выбором [17].

ЛЗ может быть заменой сырья при *производстве цемента*, поскольку содержит большое количество SiO_2 , Al_2O_3 и CaO . Однако, чтобы избежать высоких уровней ТМ и хлоридов в ЛЗ, предварительно используется ее промывание перед отверждением с цементом, что значительно повышает прочность на сжатие и снижает токсичность продуктов при выщелачивании. На основе технологии S/S ЛЗ может применяться в качестве замены цемента или в качестве заполнителя, но количество добавляемой ЛЗ следует тщательно контролировать, чтобы обеспечить безопасность процесса и качества продукции [17].

ЛЗ можно применять в качестве заменителя заполнителя при *производстве асфальта*. Так, в Нидерландах около 25% заполнителя в асфальте, используемом в дорожном строительстве, составляет ЛЗ от сжигания отходов. Этот подход применяется также в Японии, но с целью захоронения [12]. В США ЛЗ используется в строительстве дорог. Демонстрационные проекты в нескольких городах показали, что наилучшее содержание золы в герметизирующем слое или дорожном полотне составляет не более 20%; в слое износа — не более 15%. Было показано, что при правильном обращении зола, используемая в асфальте, не вызывает загрязнения окружающей среды [17].

Спекание ЛЗ от СТКО используется для производства различных видов продукции, например, *заполнителей бетона, керамической плитки, камня*

для дорожного покрытия. Например, в [6] изучалось производство керамической плитки из смесей глинистых материалов, известняка и ЛЗ от СТКО, где доля ЛЗ варьировала от 5 до 30 масс.%. Было показано, что спекание при температуре 960°C и выше дает плитку с приемлемыми механическими свойствами и низкой выщелачиваемостью Cd, Hg, Pb и Zn.

В [15] описано производство *адсорбента* из ЛЗ от СТКО путем гидротермической обработки. Адсорбент (со структурой, подобной цеолиту) имел ВЕТ-площадь поверхности 40.12 м²/г и показал высокую адсорбционную способность для Cu (32.05 мг/г), а также для смеси катионов ТМ (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn, общая адсорбционная способность 101 мг/г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Летучая зола от сжигания твердых коммунальных отходов содержит много тяжелых металлов и других токсичных веществ и сама представляет собой опасные отходы, поэтому требуются соответствующая ее обработка перед захоронением или использованием и оценка риска для окружающей среды. Основная цель обработки — снизить выщелачивание загрязнителей в условиях окружающей среды до допустимых уровней.

Во всем мире применяются или были предложены порядка 20–30 технологий обработки ЛЗ от СТКО. Среди них — промывание, карбонизация, извлечение и восстановление ТМ (экстрагирование различными реагентами, биовыщелачивание, электрохимические методы), химическая стабилизация, отверждение (путем внесения различных добавок), термическая обработка (спекание, остекловывание, плавление). Рассмотрено влияние этих обработок на выщелачивание ТМ, в частности, в условиях возможной кислотной коррозии на полигоне. Показано, что при этом разные металлы характеризуются различным, в том числе и противоположным поведением в зависимости как от вида обработки, так и от условий рН.

Для оценки опасности выщелачивания ТМ для окружающей среды используется так называемый код оценки риска RAC, основанный на определении доли биодоступных фракций ТМ в ЛЗ. Этот индекс также показал большие различия во влиянии обработок и кислотной коррозии на риск для разных ТМ. В реальной ситуации ЛЗ, которая до захоронения характеризуется низким уровнем риска для конкретного металла, может со временем, после воздействия условий высокой кислотности, трансформироваться и обусловить значительный риск. Поэтому перед принятием решения об обработке, захоронении или использовании ЛЗ необходимо тщательно исследовать поведение каждого из содержащихся в ней токсич-

ных элементов при выщелачивании в различных возможных условиях окружающей среды.

После соответствующей обработки ЛЗ можно использовать для обратной засыпки в соляных шахтах, при производстве строительных материалов, в дорожном строительстве, для рекультивации земель, обустройства покрытий полигонов отходов, производства стеклокерамических материалов, адсорбентов для очистки сточных вод и газов и др.

Отдельной проблемой, помимо ТМ, является присутствие в ЛЗ диоксинов и других стойких органических загрязнителей. Их обезвреживание требует особых методов и будет рассмотрено 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

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. Летучая зола сжигания твердых коммунальных отходов: виды, состав, выщелачивание тяжелых металлов // Геоэкология. 2024. №3. С. 71–87.
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*, 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 29.04.2024).
4. Funari V., Makinen J., Salminen J. et al. Metal removal from municipal solid waste incineration fly ash: a comparison between chemical leaching and bioleaching. *Waste Management*, 2017, vol. 60, pp. 397–406.
5. Gong B., Deng Y., Yang Y. et al. Solidification and biotoxicity assessment of thermally treated municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash. *Int. Journal of Environmental Research & Public Health*, 2017, vol. 14, no. 6, article 626, 10 p.
6. Haiying Z., Youcai Z., Jingyu Q. Study on use of MSWI fly ash in ceramic tile. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 141, no. 1, pp. 106–114.
7. Iretskaya S., Nzihou A., Zahraoui C., Sharrock P. Metal leaching from MSW fly ash before and after chemical and thermal treatments. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 1999, vol. 18, no. 2, pp. 144–148.
8. Li C.-T., Huang Y.-J., Huang K.-L., Lee W.-J. Characterization of slags and ingots from the vitrification of municipal solid waste incineration ashes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, vol. 42, no. 11, pp. 2306–2313.
9. Li W., Sun Y., Huang Y., Shimaoka T. 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, vol. 87, pp. 407–416.
10. 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.
11. Management of APC Residues from W-t-E Plants. An overview of management options and treatment methods: Second edition / T. Astrup, ISWA (The International Solid Waste Association). 2008, 116 p. URL: https://books.google.com/books/about/Management_of_APC_Residues_from_W_t_E_Pl.html?id=WGh9XwAACAAJ (дата обращения 29.04.2024).
12. Municipal solid waste incinerator residues / IAWG (International Ash Working Group: A.J. Chandler, T.T. Eighmy, O. Hartlén, et al.). 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 29.04.2024).
13. Park Y.J., Heo J. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, vol. 91, no. 1–3, pp. 83–93.
14. Petrlik J., M.S., Ryder R.A. After Incineration: The Toxic Ash Problem: Report / IPEN Dioxin, PCBs and Waste Working Group. Prague, Manchester, 2005, 59 p. URL: https://ipen.org/sites/default/files/documents/After_incineration_the_toxic_ash_problem_2015.pdf (accessed 29.04.2024).
15. Qiu Q.L., Jiang X.G., Lv G.J., Chen Z.L. et al. Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment. *Powder Technology*, 2018, vol. 335, pp. 156–163.
16. 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.
17. Sun X., Li J., Zhao X., Zhu B., Zhang G. A review on the management of municipal solid waste fly ash in American. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, vol. 31, pp. 535–540.
18. Sun Y.Y., Xu C.B., Yang W.J., et al. Evaluation of a mixed chelator as heavy metal stabilizer for municipal solid-waste incineration fly ash: behaviors and mechanisms. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2019, vol. 66, no. 2, pp. 188–196.
19. Sundaray S.K., Nayak B.B., Lin S., Bhatta D. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments — A case study: Mahanadi basin, India. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 186, no. 2–3, pp. 1837–1846.
20. 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 (accessed 29.04.2024).
21. 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/scho0105bijb-e-e.pdf (accessed 29.04.2024).

22. 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> (accessed 29.04.2024).
23. Wang W.X., Gao X.P., Li T.H. et al. Stabilization of heavy metals in fly ashes from municipal solid waste incineration via wet milling. *Fuel*, 2018, vol. 216, pp. 153–159.
24. 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.
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, no. 8, pp. 7757–7784.
26. Yakubu Y., Zhou J., Shu Z., et al. Potential application of pre-treated municipal solid waste incineration fly ash as cement supplement. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, vol. 25, no. 16, pp. 16167–16176.

FLY ASH FROM MUNICIPAL SOLID WASTE INCINERATION: PROCESSING, LANDFILL PERMISSION AND APPLICATION POSSIBILITIES

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

^a*Sergeev Institute of Environmental Geoscience, Russian Academy of Sciences,
Ulanskii per. 13, bld. 2, Moscow, 101000 Russia*

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

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

The paper considers approaches to treating fly ash (FA) from municipal solid waste incineration, which contains many heavy metals (HM), being itself a hazardous waste. The methods for treating FA before disposal or its use for reducing HM leaching into the environment are described. The leaching process is compared from untreated, stabilized and solidified fly ash under various possible conditions of acidic corrosion possible in the landfill body. The change in the hazard from different HMs with the evolution of these conditions is assessed. The possibilities of using fly ash after appropriate treatment are described.

Keywords: fly ash from MSW incineration, heavy metals, leaching, washing, carbonization, extraction, bioleaching, chemical stabilization, solidifying, sintering, vitrification, melting, risk assessment, fly ash application

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. [Fly ash from municipal solid waste incineration: types, composition, leaching of heavy metals]. *Geokologiya*, 2024, pp. 71–87. (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. 29–49. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2003:011:FULL&from=EN> (accessed 29.04.2024).
4. Funari, V., Makinen, J., Salminen, J. et al. Metal removal from municipal solid waste incineration fly ash: a comparison between chemical leaching and bioleaching. *Waste Management*, 2017, vol. 60, pp. 397–406.
5. Gong, B., Deng, Y., Yang, Y. et al. Solidification and biotoxicity assessment of thermally treated municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 2017, vol. 14, no. 6, article 626.
6. Haiying Z., Youcai Z., Jingyu Q. Study on use of MSWI fly ash in ceramic tile. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 141, no. 1, pp. 106–114.
7. Iretskaya, S., Nzihou, A., Zahraoui, C., Sharrock P. Metal leaching from MSW fly ash before and after chemical and thermal treatments. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 1999, vol. 18, no. 2, pp. 144–148.
8. Li, C.-T., Huang, Y.-J., Huang, K.-L., Lee, W.-J. Characterization of slags and ingots from the vitrification of municipal solid waste incineration ashes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, vol. 42, no. 11, pp. 2306–2313.
9. Li, W., Sun, Y., Huang, Y., Shimaoka, T. 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, vol. 87, pp. 407–416.
10. 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.
11. Management of APC Residues from W-t-E Plants. An overview of management options and treatment methods: Second edition. T. Astrup, ISWA -The International Solid Waste Association, 2008, 116 pp. URL: https://books.google.com/books/about/Management_of_APC_Residues_from_W_t_E_Pl.html?id=WGh9XwAACAAJ (accessed 29.04.2024).
12. Municipal solid waste incinerator residues. In: IAWG - International Ash Working Group: A.J. Chandler, T.T., Eighmy, O., Hartlén, D. et al. Amsterdam: Elsevier Science, 1997, 973 pp. (*Studies in Environmental Science*. Vol. 67).

- URL: <https://www.elsevier.com/books/municipal-solid-waste-incinerator-residues/chandler/978-0-444-82563-6> (accessed 29.04.2024).
13. Park, Y.J., Heo, J. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *Journal of hazardous materials*, 2002, vol. 91, no. 1–3, pp. 83–93.
 14. Petrlik, J., M.S., Ryder, R.A. After incineration: the toxic ash problem: Report / IPEN Dioxin, PCBs and Waste Working Group, Prague, Manchester, 2005, 59 pp. URL: https://ipen.org/sites/default/files/documents/After_incineration_the_toxic_ash_problem_2015.pdf (accessed 29.04.2024).
 15. Qiu, Q.L., Jiang, X.G., Lv, G.J., Chen, Z.L. et al. Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment. *Powder Technology*, 2018, vol. 335, pp. 156–163.
 16. 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.
 17. Sun, X., Li, J., Zhao, X., Zhu, B., Zhang, G. A review on the management of municipal solid waste fly ash in American. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, vol. 31, pp. 535–540.
 18. Sun, Y.Y., Xu, C.B., Yang, W.J. et al. Evaluation of a mixed chelator as heavy metal stabilizer for municipal solid-waste incineration fly ash: behaviors and mechanisms. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2019, vol. 66, no. 2, pp. 188–196.
 19. Sundaray, S.K., Nayak, B.B., Lin, S., Bhatta, D. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments — A case study: Mahanadi basin, India. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 186, no. 2–3, pp. 1837–1846.
 20. 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 29.04.2024).
 21. 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 29.04.2024).
 22. 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 29.04.2024).
 23. Wang, W.X., Gao, X.P., Li, T.H. et al. Stabilization of heavy metals in fly ashes from municipal solid waste incineration via wet milling. *Fuel*, 2018, vol. 216, pp. 153–159.
 24. 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.
 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, no. 8, pp. 7757–7784.
 26. Yakubu, Y., Zhou, J., Shu, Z. et al. Potential application of pre-treated municipal solid waste incineration fly ash as cement supplement. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, vol. 25, no. 16, pp. 16167–16176.