

Научная статья**УДК: 669.054.82; 553.086****DOI: 10.21209/2227-9245-2025-31-1-39-50****Микроструктурные особенности строения силикатов в шлаках термической переработки твёрдых коммунальных отходов****Екатерина Владимировна Колодежная¹, Ольга Евгеньевна Горлова²,****Ирина Владимировна Шадрунова³, Мария Сергеевна Колкова⁴,****Юлия Юрьевна Ефимова⁵, Кирилл Александрович Воробьев⁶**^{1,2,3,6}Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. В. Н. Мельникова

Российской академии наук, г. Москва, Россия

¹ЗАО «Урал-Омега», г. Магнитогорск, Россия^{2,4,5}Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова,

г. Магнитогорск, Россия

¹kev@uralomega.ru, ²gorlova_o_e@mail.ru, ³shadrunova_@mail.ru, ⁴kolkova_ms@mail.ru,⁵jefimova78@mail.ru, ⁶k.vorobьев98@mail.ru

Современные источники негативного воздействия на окружающую среду не ограничиваются отходами функционирования промышленных предприятий. Относительно новым для нашей страны видом техногенных отходов являются шлаки термической переработки твёрдых коммунальных отходов (далее – ТКО). Статья посвящена изучению специфических особенностей химического и фазового состава шлаков, образующихся при сжигании ТКО, форм нахождения инертных и экоконтролируемых соединений в шлаке, структуры его зёрен. Объект исследования – отвальный шлак установки термического обезвреживания ТКО (Московская область). Репрезентативные пробы твёрдых отходов отобраны на мусоросжигательном заводе. Цель исследования – определение направлений утилизации шлака для снижения экологических рисков на полигонах захоронения на основании изучения основных компонентов шлака и морфоструктурных особенностей техногенных фаз. Шлак является сложноструктурным техногенным сырьём, в связи с чем детальное изучение его вещественного состава проводилось комплексом минералого-аналитических методов, таких как минерало-петрографический, рентгенофазовый и электронно-микроскопический с микрозондовым анализом. Приведены результаты гранулометрического, химического и минерального состава шлака от сжигания мусора. Установлены морфоструктурные особенности силикатных зёрен шлака. Результаты химического анализа шлака рентгенофлуоресцентным методом показали наличие Cu, Zn, Cr, P и Ni в количествах, превышающих предельно допустимую концентрацию. Однако отсутствие самостоятельных фаз, зёрен и выделений, содержащих данные элементы, свидетельствует о том, что металлы в шлаке могут содержаться в виде микропримесей в других минеральных комплексах. Сделаны выводы о том, что технологические решения по комплексной утилизации шлака должны включать магнитную сепарацию, фракционирование и стабилизацию. Установленное наличие в шлаках фаз, обладающих развитой поверхностью и большим количеством активных центров, гидратация которых активируется в присутствии щелочи, доказывает возможность использования шлака в качестве добавки к цементу. Приведены рекомендации по выбору способов стабилизации шлака и предложены направления утилизации данного отхода для снижения воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: твёрдые коммунальные отходы, шлак термической утилизации твёрдых коммунальных отходов, выщелачивание загрязняющих веществ, воздействие на окружающую среду, утилизация техногенных отходов, структура техногенных фаз, морфоструктурные исследования силикатов, гранулометрический состав, химический состав, фазовый состав, гидратация

Для цитирования

Колодежная Е. В., Горлова О. Е., Шадрунова И. В., Колкова М. С., Ефимова Ю. Ю., Воробьев К. А. Микроструктурные особенности строения силикатов в шлаках термической переработки твердых коммунальных отходов // Вестник Забайкальского государственного университета. 2025. Т. 31, № 1. С. 39–50. DOI: 10.21209/2227-9245-2025-31-1-39-50

Original article

Microstructural Features of the Structure of Silicates in Slags of Thermal Processing of Municipal Solid Waste

***Ekaterina V. Kolodezhnaya¹, Olga E. Gorlova², Irina V. Shadrunova³, Mariya S. Kolkova⁴,
Yuliya Yu. Efimova⁵, Kiril A. Vorobyev⁶***

^{1,2,3,6}*Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

¹*Ural-Omega CJSC, Magnitogorsk, Russia*

^{2,4,5}*Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia*

¹*kev@uralomega.ru, ²gorlova_o_e@mail.ru, ³shadrunova_@mail.ru, ⁴kolkova_ms@mail.ru,
⁵jefimova78@mail.ru, ⁶k.vorobyev98@mail.ru*

Мodern sources of negative environmental impact are not limited to waste from the operation of industrial enterprises. A relatively new type of man-made waste for our country is slags of thermal processing of municipal solid waste (MSW). The article is devoted to the study of the specific features of the chemical and phase composition of slags formed during the combustion of MSW, the forms of inert and eco-controlled compounds in the slag, and the structure of its grains. The object of the study is the dump slag of the MSW thermal neutralization plant (Moscow region). Representative samples of solid waste were collected at the incinerator. The purpose of the study is to determine the directions of slag disposal to reduce environmental risks at landfills based on the study of the main components of slag and morphostructural features of technogenic phases. Slag is a complex-structured technogenic raw material, and therefore a detailed study of its material composition was carried out by a complex of mineralogical and analytical methods: mineralogical-petrographic, X-ray phase and electron microscopic with microprobe analysis. The results of the granulometric, chemical and mineral composition of slag from garbage incineration are presented. Morphostructural features of silicate slag grains have been established. The results of the chemical analysis of slag by X-ray fluorescence showed the presence of Cu, Zn, Cr, P and Ni in quantities exceeding MPC. However, the absence of independent phases, grains and secretions containing these elements indicates that metals in the slag may be contained in the form of trace impurities in other mineral complexes. It is concluded that technological solutions for complex slag disposal should include magnetic separation, fractionation and stabilization. The presence of phases in slags with a developed surface and a large number of active centers, the hydration of which is activated in the presence of alkali, has been established, which proves the possibility of using slag as an additive to cement. Recommendations are given on the choice of ways to stabilize the slag and proposed directions for the disposal of this waste to reduce the environmental impact.

Keywords: solid municipal waste, slag of thermal utilization of solid municipal waste, leaching of pollutants, environmental impact, utilization of man-made waste, structure of man-made phases, morphostructural studies of silicates, granulometric composition, chemical composition, phase composition, hydration

For citation

Kolodezhnaya E. V., Gorlova O. E., Shadrunova I. V., Kolkova M. S., Efimova Yu. Yu., Vorobiev K. A. Microstructural Features of the Structure of Silicates in Slags of Thermal Processing of Municipal Solid Waste // Transbaikal State University Journal. 2025. Vol. 31, no. 1. P. 39–50. DOI: 10.21209/2227-9245-2025-31-1-39-50

Введение. Мировой опыт обращения с твёрдыми коммунальными отходами (далее – ТКО) показывает, что полигонное захоронение таких многотоннажных отходов оказывает огромное разрушительное воздействие на окружающую среду, достоверная оценка и попытки нормирования которого практически не осуществимы. Соответственно, термический способ обезвреживания отходов является перспективной альтернативой этому процессу. Главными достоинствами такого подхода являются уменьшение объёма, веса твёрдых отходов (на 90 и 70 % соответственно) и возможность выработки электроэнергии за счёт использования отходящих газов. В настоящее время в мире сжигается в среднем более

10 % образующихся ТКО. Во многих европейских странах, таких как Швеция, Франция, Нидерланды и Дания, данный показатель превышает 50 %. В перерабатывающих отраслях Европы и Азии ставка сделана на заводы по переработке ТКО в энергию. К примеру, один завод проекта «Энергия из отходов», перерабатывающий около 700 тыс. т сырья, может производить 485 млн кВт/ч электроэнергии в год, что сопоставимо с потреблением 250 тыс. человек [10].

Сжигание ТКО – это высокотехнологичный и сложный процесс, являющийся одним из звеньев комплексной программы действий по утилизации отходов. При сжигании ТКО возможно эффективно осуществлять нор-

мирование и контроль количества выделяющихся загрязняющих веществ, проводить мероприятия по снижению и предотвращению воздействия на окружающую среду. Процесс осуществляется на колосниковой решётке печного агрегата при температуре 700–1200 °С. Возможность сжигания ТКО без дополнительного ввода топлива основана на их морфологическом составе – ТКО содержат до 70–80 % горючей фракции.

Образующиеся при сгорании и очистке дымовых газов твёрдые отходы представляют собой в основном шлак (Incineration Bottom Ash – IBA), смешанный с негорючими металлическими компонентами, а также летучую золу (fly ash) с компонентами газоочистки (с частицами активированного угля, $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$) и соединениями натрия [17]. Доля повторно образующихся отходов при термической переработке ТКО составляет 21–30 %. При увеличении количества ТКО, обезвреживание которых будет осуществляться термическим способом, объём депонирования шлаков тоже будет неуклонно расти. Соответственно, при принятии решения о строительстве мусоросжигательных установок необходимо детально изучать перспективы утилизации отходов сжигания.

Актуальность. Основная экологическая проблема обращения с остатками от сжигания ТКО заключается в потенциальном риске выщелачивания элементов в окружающую среду из захоронённых остатков и переработанных материалов, полученных в результате их применения [5]. Шлаки и золы от сжигания мусора содержат SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , которые составляют основу большинства строительных материалов, что повышает перспективы их утилизации путём повторного использования в качестве заполнителей, песка и вяжущего [16; 19]. Однако наличие в составе тяжёлых металлов, солей и органических загрязнителей требует предварительной обработки и подготовки такого сырья.

Для уменьшения выщелачивания загрязняющих веществ в окружающую среду из захоронённых остатков или из произведённых из них материалов применяются различные методы обработки. Анализ теоретических и экспериментальных исследований процессов термической утилизации ТКО, химического и фазового состава продуктов их сжигания показал, что шлаки мусоросжигательных установок обладают значительным потенциалом утилизации в качестве строительного сырья, реакционноспособных материалов, при геотехническом проектировании и в сельском хо-

зяйстве [3; 5; 8; 9; 11; 15; 16]. Разработанные решения могут принести как экономическую, так и экологическую выгоду по сравнению с захоронением отходов мусоросжигательных установок на полигонах, соответственно, такой вариант является предпочтительным.

Интерес общественности к эффективной переработке золошлаковых отходов сжигания ТКО неуклонно растёт, в том числе в связи с увеличением количества вводимых в эксплуатацию мусоросжигательных заводов на территории РФ. К 2025 г. планируется, что производительность предприятий термической переработки ТКО в Московской области достигнет 2,8 млн т мусора в год. При функционировании заводов на уровне проектных показателей ежегодно будет образовываться порядка 1 млн т шлаков и 100 тыс. т золы, требующих комплексного подхода к их утилизации [7].

Большая часть остатков от сжигания ТКО извлекается из камеры сгорания и котла, что также обуславливает периодичность процесса сжигания. Летучая зола собирается на фильтрах и обладает большой экологической опасностью вследствие особенностей перераспределения компонентов при сжигании и при последующей очистке отходящих газов в газоочистной системе, что существенно снижает перспективы её дальнейшего использования [1; 18]. При сжигании 1 т ТКО образуется 250–300 кг твёрдых остатков – шлаков, а также 25–30 кг золы-уноса [8; 15].

Объект – отвальный шлак установки термического обезвреживания ТКО (Московская область). Репрезентативные пробы твёрдых отходов отобраны на мусоросжигательном заводе.

Предмет – изучение вещественного состава и морфоструктурных параметров зёрен шлака мусоросжигательных установок. Реальные и достоверные данные о вещественном составе шлака на макро- и микроуровнях являются основой совершенствования и развития технологий переработки шлаков от сжигания мусора.

Цель – охарактеризовать дисперсный, химический и фазовый состав отходов, образующихся при высокотемпературных процессах сжигания ТКО, а также определить основные компоненты шлака и морфоструктурные особенности техногенных фаз. По результатам технологической минералогии определены перспективные области переработки и утилизации данных отходов, обозначены сдерживающие факторы и виды воздействия на окружающую среду.

Задачи

1. Изучить гранулометрический, химический, фазовый состав шлаков, наличие магнитных включений и насыпной плотности.
2. Установить основные морфоструктурные компоненты и минеральные ассоциации шлака, формы нахождения SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO и тяжёлых металлов в шлаке.
3. Определить возможные способы стабилизации шлака при депонировании и перспективные направления утилизации в строительной отрасли.

Методология и методы. Шлак, как и многие другие продукты высокотемпературной переработки, является сложноструктурным техногенным сырьём [6], в связи с чем детальное изучение его вещественного состава проводилось с помощью комплекса минералого-аналитических методов, таких как минералого-петрографический, рентгенофазовый и электронно-микроскопический с рентгеноспектральным микроанализом.

Химический состав определён рентгено-флуоресцентным методом на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X компании Thermo Scientific, а фазовый состав материала – на рентгеновском дифрактометре X Pert PRO MPD. Рентгеноспектральный микроанализ проводился с использованием специальной приставки к сканирующему электронному микроскопу JSM 6490 LV – энергодисперсионного спектрометра INCA Energy, который позволяет одновременно регистрировать рентгеновский спектр от всех элементов, присутствующих в анализируемом образце, в координатах «относительная интенсивность, имп./с – энергия, кэВ». Качественный и количественный анализ осуществлялся в режиме автоматической идентификации рентгеновских пиков элементов, находящихся в рассматриваемой области, путём набора спектра в точке, по площади и с помощью построения карты распределения элементов.

Определение влажности, насыпной плотности и гранулометрического состава шлака осуществлялось по ГОСТ 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний». Магнитный анализ исходного материала проведён с использованием ручного магнитного анализатора с напряжённостью поля 0,4 Тл.

Разработанность темы. В национальном Информационно-техническом справочнике по наилучшим технологиям «Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов)» (ИТС 9-2015) указано, что при

сжигании ТКО могут образовываться твёрдые отходы двух типов: «зола» и «шлак»¹.

Шлак значительно обогащён токсичными микроэлементами по сравнению с исходным материалом отходов, однако после специальной обработки обычно захоранивается на полигонах, либо используется, например, в качестве вторичного сырья в строительстве. Шлак относится к отходам IV класса и не включается в категорию опасных отходов [8].

Зола содержит токсичные элементы, такие как Cd, Pb, Zn и другие, которые могут легко вымываться, загрязнять почву и грунтовые воды, создавая высокую опасность для окружающей среды и здоровья человека. Соответственно, летучая зола подлежит постоянному хранению на полигонах опасных отходов либо специальной обработке [3].

В работе [14] показано, что в шлаке могут присутствовать оплавленные и частично спечённые осколки стекла, бой бытовой и строительной керамики, спёкшиеся мелкие частицы минерального материала, лом металлов, остатки от сжигания органики. Такой поликомпонентный состав шлака усложняет методологию подготовки проб для определения химического и фазового состава материала, требует использования нескольких методов для оценки и подтверждения полученных результатов, снижает точность доступных методов анализа.

Неоднородность химического и гранулометрического составов шлаков и зол, вызванная непостоянством состава самих сжигаемых отходов, различием конструкций печей и технологий спекания, является фундаментальным препятствием для повторного использования остатков от сжигания мусора. В нескольких исследованиях получены или обобщены данные о элементном составе шлака [2; 4; 12; 13; 16]. Следует отметить, что содержания отдельных элементов и тяжёлых металлов в золошлаковых отходах термической утилизации ТКО, приводимые в различных зарубежных и отечественных источниках, значительно разнятся между собой (табл. 1). Однозначного вывода об опасности или неопасности таких отходов нет, а решение принимается в каждом конкретном случае. Установлено, что основными элементами являются Si, Al, Fe, Ca, Mg, которые содержатся преимущественно в виде силикатов. Указывается, что шлаки содержат такие токсичные элементы, как As, Cd, Cr, Cu,

¹ИТС 9-2015 Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами. – М.: Бюро НДТ, 2015. – 147 с. – URL: <https://meganorm.ru/Index2/1/4293757/4293757762.htm> (дата обращения: 18.08.2024). – Текст: электронный.

Hg, Ni, Pb и Zn, однако не всегда определены формы их нахождения, а также то, с какими минералами и фазами они ассоциированы.

Как следует из данных табл. 1, содержание тяжёлых металлов в пробах шлака находится на достаточно высоком уровне и значительно превышает предельно допустимые концентрации (далее – ПДК) в почве. Тяжёлые металлы могут содержаться в шлаке в подвижной и активной форме, что значительно повышает экологические риски для окружающей природной среды и здоровья человека [20]. В этой связи необходимо детально изучить фазовый состав шлака, установить особенности распределения компонентов шлака по основным элементам структуры зёрен. Данная информация имеет определяющее значение для оценки возможности вовлечения шлаков в повторное использование и при их депонировании.

Результаты. Наиболее перспективным направлением утилизации техногенных отходов является строительная отрасль. В первую очередь, проведён анализ зернового состава и дисперсности шлака от сжигания

ТКО. Фракционирование шлака позволит получать продукцию, соответствующую по гранулометрическому составу номенклатуре строительных материалов, и заменять природное сырьё схожего состава, не изменяя принятых технологий. Использование шлака в качестве заполнителей для бетона, сухих смесей и полимеров, при проведении работ на полигонах и рекультивации промышленных объектов способствует их стабилизации в составе искусственного камня и предотвращает выщелачивание тяжёлых металлов.

Сложение исследуемого шлака пористое. Поры полые, форма разнообразная. Строение шлака скрытокристаллическое. Цвет шлака преимущественно тёмно-серый. Анализ насыпной плотности и гранулометрического состава шлака свидетельствует о возможности получения из него лёгкого заполнителя в бетон. Насыпная плотность шлака составила 0,9–1,1 г/см³, выход фракции 5–10 и 10–20 мм – 17,6 и 18,3 % соответственно (табл. 2). Из материала фракции 0–5 мм после обеспыливания может быть получен строительный песок (табл. 3).

Таблица 1 / Table 1

Содержание элементов в шлаке от сжигания ТКО [2] / The mass of elements fraction in the slag from the combustion of MSW [2]

| Элемент / Element | Массовая доля элемента, г/кг / Mass fraction of the element, g/kg | | ПДК для почв, мг/кг / MPC for soils, mg/kg |
|-------------------|---|-------|--|
| | min | max | |
| As | 0,12 | 189 | 2,0 |
| Cd | 0,3 | 70,5 | 0,5 |
| Cr | 23 | 3170 | 6,0 |
| Cu | 190 | 8240 | 33,0 |
| Ni | 7 | 4280 | 24,0 |
| Pb | 87 | 13700 | 32,0 |
| Zn | 613 | 7770 | 100,0 |

Таблица 2 / Table 2

Гранулометрический состав шлака / Granulometric composition of slag

| Остатки на ситах / Residues on sieves | Остатки на ситах с ячейкой, мм, % / Residues on sieves with a cell, mm, % | | | | | | | | |
|---------------------------------------|---|------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| | 20 | 10 | 5 | 2,5 | 1,25 | 0,63 | 0,315 | 0,16 | Дно |
| Частные / Private | 2,5 | 15,8 | 17,6 | 18,5 | 22,9 | 5,2 | 4,7 | 4,1 | 8,7 |
| Полные / Total | 2,5 | 18,3 | 35,9 | 54,4 | 77,3 | 82,5 | 87,2 | 91,3 | 100,0 |

Таблица 3 / Table 3

Характеристики песка из шлака от сжигания ТКО / Characteristics of slag sand from the combustion of MSW

| Зёрна крупнее 5 мм, % / Grains larger than 5 mm, % | Модуль крупности / Module size | Остаток на сите 0,63 мм, % / Residue on the sieve is 0.63 mm, % | Зёрна крупностью менее 0,16 мм, % / Grains with a grain size of less than 0,16 mm, % | Соответствие требованиям ГОСТ 31424-2010 / Compliance with the requirements of GOST 31424-2010 |
|--|--------------------------------|---|--|--|
| 0,3 | 3,2 | 68,9 | 4,4 | Повышенной крупности, I класс / Increased size, class I |

В пробе шлака установлено наличие слабомагнитных металлсодержащих включений. Магнитная сепарация шлака позволит выделить часть металлов в отдельный продукт и снизить риск миграции загрязняющих веществ в окружающую среду. По результатам испытаний выход магнитной фракции составил 7,5–11 % при массовой доле железа в ней 30–34 %. Количество металла в шлаке может варьироваться в широких пределах и зависит от технологии подготовки ТКО к сжиганию, температуры и режимов термической обработки.

Результаты химического анализа шлака рентгенофлуоресцентным методом показали наличие Cu, Zn, Cr, P и Ni в количествах, превышающих ПДК (табл. 4). Массовая доля данных элементов незначительна, следовательно, они могут не образовывать самостоятельных фаз, а присутствовать в виде примесей в других минералах.

Основу шлака термической переработки ТКО составляют четыре компонента: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 и FeO , сумма которых достигает 70 %. Кроме того, шлак содержит MgO , TiO , MnO и SO_3 , существенно влияющие на его свойства, кинетику кристаллизации и конечную структуру зёрен силикатов.

Для оценки использования шлаков термической утилизации ТКО в качестве вяжущего в составе бетонов применяются модуль основности ($CaO + MgO / SiO_2 + Al_2O_3$) и модуль активности (Al_2O_3 / SiO_2), дающие представление о соотношении отдельных минералов и позволяющие оценить способность шлака к гидратации [17]. Исследуемые шлаки относятся к кислым с модулем основности 0,55 и модулем активности 0,22, что указывает на возможно низкую гидратационную актив-

ность. В описанных характеристиках шлака для вычисления значений модулей используется процентное содержание основных оксидов без учёта соединений, в которых они находятся, и последовательности происходящих между ними реакций. Следовательно, однозначно оценить активность шлака по данным показателям возможно только после анализа фазового состава.

В шлаках присутствуют кристаллическая и стекловидная фазы, содержание которых зависит от химического состава расплава, температуры и режима охлаждения. Большую роль в образовании стеклообразной структуры играют Ca , Si , Al , Fe , Mg и Ti , которые выполняют роль ионов деполимеризаторов¹.

Фазовый состав может быть графически изображён на плоскости концентрационного треугольника. Точки внутри треугольника соответствуют составу трёхкомпонентной системы. Результаты химического анализа пробы шлака нанесены на диаграмму состояния для определения равновесного фазового состава (рис. 1). Установлено, что в шлаке могут присутствовать псевдоволластонит, кристобалит, корунд, анорит и геленит.

Рентгенофазовый анализ (табл. 5) показал наличие карбонатов и сульфатов, которые, по-видимому, образовались в результате гидратации шлака при хранении в открытом накопителе. Носителями активности в шлаках являются силикаты и алюмосиликаты, гидратация которых сопровождается образованием гидроксида кальция и активируется в присутствии щелочи. Наличие самостоятельных металлических фаз не установлено. Сумма кристаллических фаз в шлаке составляет около 52,0 %.

Таблица 4 / Table 4

Химический состав пробы шлака от сжигания ТКО / Chemical composition of the slag sample from the combustion of MSW¹

| Массовая доля элемента, % / Mass fraction of the element, % | | | | | | | | | | | | | ПМПП при $t=900\text{ }^{\circ}\text{C} / LMDC$ $t=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
|---|---------|-------|-----------|-------|-------|---------|-------|-------|--------|----------|-------|--------|---|
| FeO | SiO_2 | CaO | Al_2O_3 | MgO | MnO | TiO_2 | CuO | NiO | SO_3 | P_2O_5 | ZnO | K_2O | |
| 9,51 | 32,3 | 20,9 | 7,2 | 0,37 | 0,08 | 0,42 | 0,03 | 0,005 | 3,53 | 0,2 | 0,03 | 1,47 | 9,6 |

Таблица 5 / Table 5

Результаты рентгенофазового анализа шлака / Results of X-ray phase analysis of slag

| Наименование фазы / Name of the phase | Химическая формула / Chemical formula | Массовая доля, % / Mass fraction, % |
|--|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Кварц / Quartz | SiO_2 | 8,10 |
| Псевдоволластонит / Pseudovollastonite | $CaSiO_3$ | 8,07 |

¹ Горшков В.С., Александров С.Е., Иващенко С.И., Горшкова И. В. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве. – М.: Стройиздат, 1985. – 273 с.

Окончание табл. 3 / The end of the table 3

| Наименование фазы / Name of the phase | Химическая формула / Chemical formula | Массовая доля, % / Mass fraction, % |
|---|---|-------------------------------------|
| Кристобалит / Cristobalite | SiO_2 | 0,91 |
| Кальцит / Calcite | CaCO_3 | 7,04 |
| Арканит / Arkanite | K_2SO_4 | 3,67 |
| Геленит / Gelenite | $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ | 6,06 |
| Акерманит / Akermanite | $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ | 5,30 |
| Муллит / Mullite | $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ | 8,14 |
| Анортит / Anorthite | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | 1,82 |
| Фаялит / Fayalite | Fe_2SiO_4 | 2,88 |
| Сумма кристаллических фаз, % / The sum of the crystal phases, % | | 52,0 |

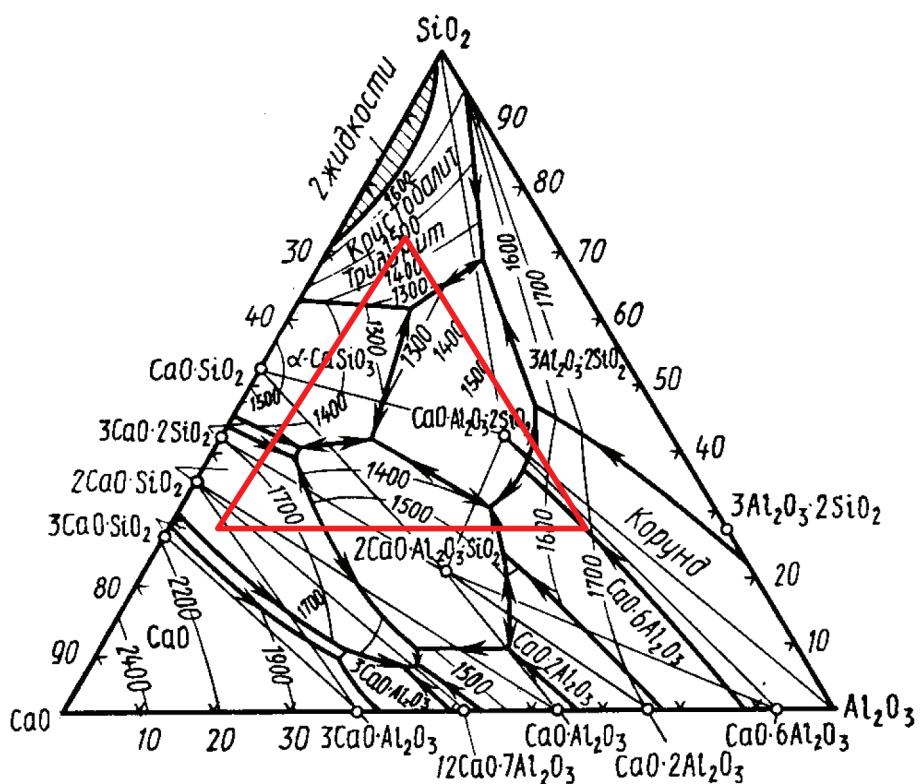
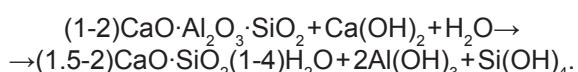


Рис. 1. Равновесный фазовый состав шлака от сжигания ТКО /
Fig. 1. The equilibrium phase composition of slag from solid waste incineration

Псевдоволластонит представляет наибольший интерес из всех модификаций метасиликата кальция с точки зрения изучения гидратационной активности шлаков термической переработки ТКО. В многочисленных исследованиях отмечается, что при длительном взаимодействии с водой нормальной температуры псевдоволластонит гидратирует слабо и проявляет низкую вяжущую способность. Однако этот процесс интенсифицируется при наличии в среде щелочного активатора. Анортит и геленит, как в кристаллической форме, так и в форме стёкол,

проявляют гидратационную активность при повышенной температуре и в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaSO_4 . Реакция гидратации анортита в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ схематически может быть представлена следующим уравнением:



Оптико-минералогическое изучение шлаков подтвердило, что исследуемый материал имеет сложный многофазный состав. Силикатная часть представлена преимуще-

ственно псевдоволлластонитом, муллитом, в подчинённом количестве присутствуют арконит, геленит, фаялит, анортит.

Визуально фиксируются кристаллизованные зёरна, представленные силикатными фазами, расположенные в скрытокристаллической массе схожего состава (рис. 2).

Для силикатных минеральных фаз характерны две морфологические особенности:

1) наличие средних кристаллов – от скелетных до хорошо огранённых (рис. 3а) в силикатной матрице;

2) тонкие, удлинённые скелетно-дендритные формы в силикатной массе (рис. 3б).

Кристаллы дендритной структуры имеют развитую поверхность с большим количеством активных центров, что при прочих равных условиях способствует интенсификации гидратации шлака.

Более светлые кристаллы расположены в тёмной скрытокристаллической (аморфной) массе, характерной особенностью которой является обогащённость титаном (рис. 3а).

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

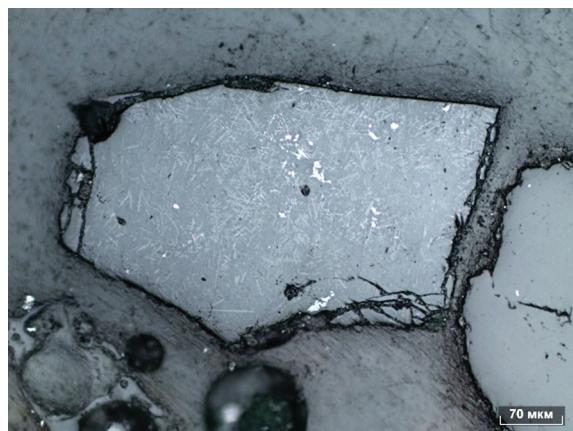
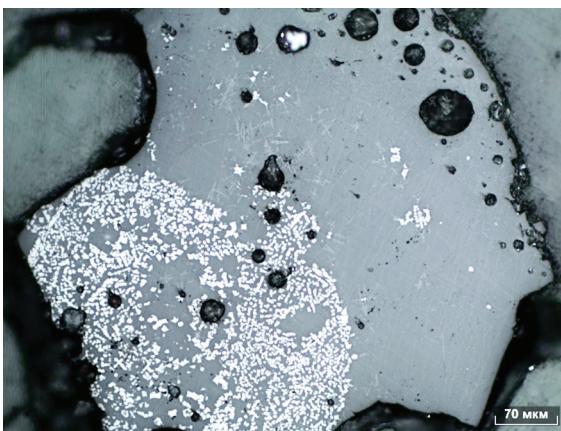


Рис. 2. Зёरна силикатов шлака термической переработки ТКО. Отражённый свет, николи параллельны / **Fig. 2.** Grains of slag silicates of thermal processing of MSW. Reflected light, nichols are parallel

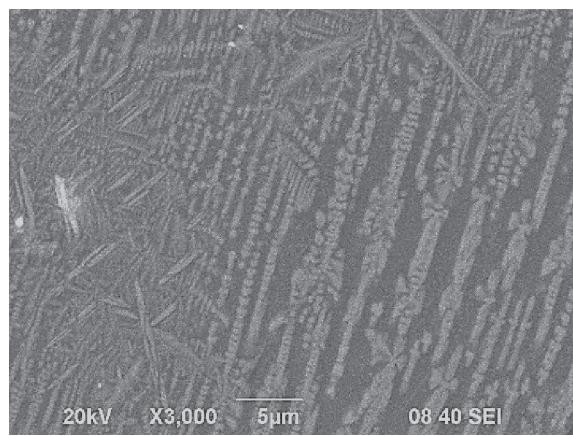
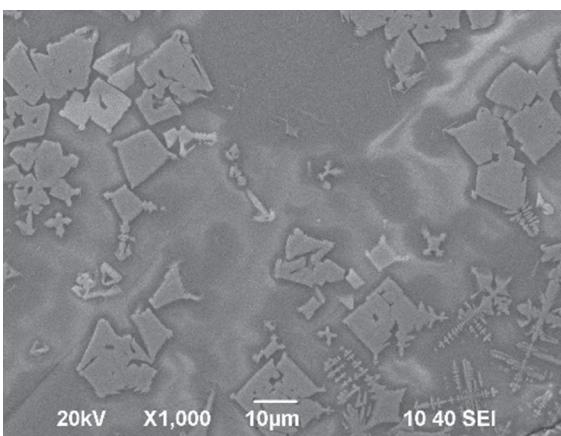


Рис. 3. Структура силикатных зёрен шлака: а – кристаллы феррингеленита (светлые) в тёмной скрытокристаллической (аморфной) массе, обогащённой титаном; б – таблитчатые кристаллы фаялита в стекле. PCMA / **Fig. 3.** The structure of silicate slag grains: а – ferrigelenite crystals (light) in a dark cryptocrystalline (amorphous) mass enriched with titanium; б – tabular fayalite crystals in glass. RSMA

В изученных пробах шлака самостоятельные металлические фазы не фиксируются рентгенофазовым и рентгеноспектральным микроанализами. Это позволяет предположить, что металлы в шлаке могут содержаться в виде микропримесей в других

структурных единицах. Это позволяет предположить, что металлы в шлаке могут содержаться в виде микропримесей в других

минеральных комплексах, что в перспективе подтверждает предположение о возможности снижения токсичности шлаков в составе бетонов.

Выводы. Золы и шлаки, образующиеся при сжигании ТКО, в настоящее время определяются как ресурсы, потенциал которых в полной мере не используется, что подчёркивает необходимость продолжения исследования крупномасштабного применения этих отходов.

Тренд на повышение комплексности использования, безопасности утилизации и хранения относительно нового вида техногенного сырья в виде остатков от сжигания ТКО диктует необходимость детального изучения и оценки их химического, минерального, дисперсного состава, морфометрических особенностей. Качественные и количественные показатели переработки шлаков будут определяться свойствами отдельных минералов, минеральных фаз и минеральных ассоциаций в шлаках на макро- и микроуровнях, а также изменением этих свойств при вторичных гипергенных процессах нахождения минералов в составе отходов.

Исходя из полученных данных, технологические решения по комплексной утилизации шлака должны включать магнитную сепарацию, фракционирование и стабилизацию в составе искусственного камня. Шлак от сжигания мусора содержит металлический магнитный скрап, пригодный для металлургической переработки. Выход скрапа в исследованном материале составил 7,5 %. Количество металла в шлаке может варьироваться

в широких пределах и зависит от технологии подготовки ТКО к сжиганию.

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

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

Результаты химического анализа шлака рентгенофлуоресцентным методом показали наличие Cu, Zn, Cr, P и Ni в количествах, превышающих ПДК. Однако отсутствие самостоятельных фаз, зёрен и выделений, содержащих данные элементы, свидетельствует о том, что металлы в шлаке могут содержаться в виде микропримесей в других минеральных комплексах. Следовательно, выбор приоритетных маршрутов снижения токсичности шлаков термической переработки ТКО должен осуществляться в направлении их стабилизации в составе искусственного камня, перевода в инертные химические соединения в объёме либо путем формирования инертного слоя на поверхности частиц.

Список литературы

1. Бернадинер И. М., Бернадинер М. Н. Обезвреживание и утилизация тяжёлых металлов при сжигании ТКО // Твёрдые бытовые отходы. 2016. № 5. С. 36–40.
2. Власов О. А., Мечев В. В. Использование продуктов сжигания ТКО в шлаковом расплаве // Твёрдые бытовые отходы. 2017. № 2. С. 29–33.
3. Ершов А. Г., Шубников В. Л. Термическое обезвреживание отходов: теория и практика, мифы и легенды // Твёрдые бытовые отходы. 2014. № 5. С. 46–52.
4. Ильинова А. А., Ромашева Н. В., Страйков Г. А. Перспективы и общественные эффекты проектов секвестрации и использования углекислого газа // Записки Горного института. 2020. Т. 244. С. 493–502. DOI: 10.31897/PMI.2020.4.12
5. Колодежная Е. В., Шадрунова И. В., Гаркави М. С. Потенциал использования шлаков мусоросжигательных установок для связывания углекислого газа // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26, № 3. С. 40–45. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-3-40-45
6. Орехова Н. Н., Глаголева И. В., Ефимова Ю. Ю., Горлова О. Е. Минералогические и текстурно-структурные особенности лежалого вельц-клинкера // Вестник Забайкальского государственного университета. 2022. Т. 28, № 4. С. 35–49.
7. Осипов В. И. Управление твёрдыми коммунальными отходами как федеральный экологический проект // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2019. № 3. С. 3–11.
8. Рябова Т. М., Амерсланова Э. Х. Основные направления в сфере утилизации ТКО в Московской области: проблемы и перспективы // Социодинамика. 2022. № 3. С. 33–43.

9. Седельникова М. Б., Лисенко Н. В., Погребенков В. М. Керамические пигменты со структурой диортосиликатов // Известия Томского политехнического университета. 2011. № 3. С. 31–36.
10. Тяглов С. Г., Козловский В. А., Колясников С. А. Термическая переработка отходов – эффективный способ их утилизации и технология развития альтернативной энергетики в РФ // Финансовые исследования. 2022. № 2. С. 77–82.
11. Чантuria В. А., Шадрунова И. В., Горлова О. Е. Инновационные процессы глубокой и экологически безопасной переработки техногенного сырья в условиях новых экономических вызовов // Устойчивое развитие горных территорий. 2021. Т. 13, № 2. С. 224–237.
12. Шиманский А. Ф., Власов О. А., Никифорова Э. М., Еромасов Р. Г., Симонова Н. С., Васильева М. Н. Рециклинг шлаков высокотемпературного сжигания твёрдых бытовых отходов в технологии керамического кирпича // Фундаментальные исследования. 2016. № 3. С. 76–81.
13. Щеблыкина Т. П., Фрейберг Г. Н., Горбовец М. Н., Марьев В. А. Эколого-гигиенические аспекты утилизации золошлаковых отходов от сжигания ТКО // Твёрдые бытовые отходы. 2017. № 8. С. 22–27.
14. Юганова Т. И., Путилина В. С. Остатки от сжигания твёрдых коммунальных отходов: состав, выщелачивание загрязняющих веществ, обработка для уменьшения воздействия на окружающую среду // Геоэкология. 2023. № 5. С. 65–78.
15. Яценко Е. А., Гольцман Б. М., Чумаков А. А., Смолий В. А., Хольшемахер К., Булгаков А. Г. Перспективы использования продуктов термической утилизации твердых коммунальных отходов в технологии силикатных теплоизоляционных материалов // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2019. № 3. С. 77–81.
16. Chen D., Zhang Y., Xu Y., Nie Q., Yang Z., Shenga W., Qiana G. Municipal solid waste incineration residues recycled for typical construction materials – a review // RSC Advances. 2022. Vol. 12. P. 6279–6291.
17. 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. P. 90–103.
18. Ajorloo M., Ghodrat M., Scott J., Strezov V. Heavy metals removal/stabilization from municipal solid waste incineration fly ash: a review and recent trends // Journal of Material Cycles and Waste Management. 2022. Vol. 24. P. 1693–1717.
19. Zhou S., Luo H., Feng B., Zheng W., Zeng C., Zhang W., Liu J., Xing F. Research on using municipal solid waste incineration bottom ash for cement-stabilized macadam // Construction and Building Materials. 2024. Vol. 425. P. 135850.
20. 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. P. 147–159.

References

1. Bernadiner IM, Bernadiner MN. Neutralization and utilization of heavy metals during the combustion of MSW. *Municipal Solid Waste*. 2016;(5):36–40. (In Russian).
2. Vlasov OA, Mechev VV. The use of MSW combustion products in a slag melt. *Municipal Solid Waste*. 2017;(2):29–33. (In Russian).
3. Ershov AG, Shubnikov VL. Thermal waste disposal: theory and practice, myths and legends. *Municipal Solid Waste*. 2014;(5):46–52. (In Russian).
4. Ilinova A, Romasheva N, Stroykov G. Prospects and social effects of carbon dioxide sequestration and utilization projects. *Journal of Mining Institute*. 2020;244:493–502. (In Russian). DOI: 10.31897/PMI.2020.4.12
5. Kolodezhnaya EV, Shadrunkova IV, Garkavi MS. Potential of Using Waste Incinerator Slag to Sequester Carbon Dioxide. *Ecology and Industry of Russia*. 2022;26(3):40–45. (In Russian). DOI: 10.18412/1816-0395-2022-3-40-45
6. Orehkova N, Glagoleva I, Efimova J, Gorlova O. Study of mineralogical and textural-structural features of old weltz-clinker. *Transbaikal State University Journal*. 2022;28(4):35–49. (In Russian).
7. Osipov VI. Management of solid municipal waste as the federal ecological project. *Geoecology. Engineering geology, hydrogeology, geocryology*. 2019;(3):3–11. (In Russian).
8. Ryabova TM, Amerslanova EK. The main directions in the field of solid municipal waste disposal in the Moscow region: problems and prospects. *Sociodynamics*. 2022;(3):33–44. (In Russian).
9. Sedel'nikova MB, Liseenko NV, Pogrebennkov VM. Ceramic pigments with a diorthosilicate structure. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2011;(3):31–36. (In Russian).
10. Tyaglov SG, Kozlovskii VA, Kolyasnikov SA. Waste thermal processing – an efficient method for their utilization and technology for the development of alternative energy in the Russian Federation. *Financial Research*. 2022;(2):77–82. (In Russian).
11. Chanturia VA, Shadrunkova IV, Gorlova OE. Innovative processes of deep and environmentally safe processing of technogenic raw materials in the conditions of new economic challenges. *Sustainable Development of Mountain Territories*. 2021;13(2):224–237. (In Russian).

12. Shimanskiy AF, Vlasov OA, Nikiforova EM, Eromasov RG, Simonova NS, Vasileva MN. Recycling of slag from high-temperature incineration of municipal solid waste in the technology of ceramic bricks. *Fundamental research*. 2016;(3):76–81. (In Russian).
13. Schcheblykina TP, Freiberg GN, Gorbovets MN, Mar'ev VA. Ecological and hygienic aspects of utilization of ash and slag waste from incineration of MSW. *Municipal Solid Waste*. 2017;(8):22–27. (In Russian).
14. Yukanova TI, Putilina VS. Residues from municipal solid waste incineration: composition, groundwater pollutant leaching, treatment to reduce environmental impact. *Geoecology. Engineering geology, hydrogeology, geocryology*. 2023;(5):65–78. (In Russian).
15. Yatsenko E. Prospects for the use of thermal disposal products for solid municipal waste in the technology of silicate heat insulation materials. *Bulletin of Higher Educational Institutions. North Caucasus Region. Technical Sciences*. 2019;3(3):77–81. (In Russian).
16. Chen D, Zhang Y, Xu Y, Nie Q, Yang Z, Sheng W. (et al). Municipal solid waste incineration residues recycled for typical construction materials – a review. *RSC Advances*. 2022;12(10):6279–6291.
17. Luo H, Cheng Y, He D, Yang EH. Review of leaching behavior of municipal solid waste incineration (MSWI) ash. *Science of The Total Environment*. 2019;668:90–103.
18. Ajorloo M, Ghodrat M, Scott J, Strezov V. Heavy metals removal/stabilization from municipal solid waste incineration fly ash: a review and recent trends. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2022;24(5):1693–1717.
19. Zhou S, Luo H, Feng B, Zheng W, Zeng C, Zhang W. (et al). Research on using municipal solid waste incineration bottom ash for cement-stabilized macadam. *Construction and Building Materials*. 2024;425:135850.
20. Weibel G, Eggenberger U, Schlumberger S, Mäder UK. Chemical associations and mobilization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incineration. *Waste Management*. 2017;62:147–159.

Информация об авторах

Колодежная Екатерина Владимировна, канд. техн. наук, старший научный сотрудник отдела горной экологии, Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. В. Н. Мельникова Российской академии наук, г. Москва, Россия; инженер-технолог ОПИ ЗАО «Урал-Омега», г. Магнитогорск, Россия; kev@uralomega.ru. Область научных интересов: переработка техногенного сырья, рудоподготовка, технологическая минералогия.

Горлова Ольга Евгеньевна, д-р техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник отдела горной экологии, Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. В. Н. Мельникова Российской академии наук, г. Москва, Россия; профессор кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия; gorlova_o_e@mail.ru. Область научных интересов: глубокая и комплексная переработка природного и техногенного сырья.

Шадрунова Ирина Владимировна, д-р техн. наук, профессор, зав. отделом горной экологии, Институт проблем комплексного освоения недр им. академика В. Н. Мельникова Российской академии наук, г. Москва, Россия; shadrunova_@mail.ru. Область научных интересов: глубокая и комплексная переработка природного и техногенного сырья.

Колкова Мария Сергеевна, канд. техн. наук, доцент кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия; kolkova_ms@mail.ru. Область научных интересов: технологическая минералогия, техногенные минеральные фазы, морфометрические характеристики.

Ефимова Юлия Юрьевна, канд. техн. наук, доцент кафедры технологий обработки материалов, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия; jefimova78@mail.ru. Область научных интересов: методы и приборы анализа и диагностики наноматериалов, современные методы анализа структуры и свойств металлов и сплавов.

Воробьев Кирилл Александрович, аспирант, младший научный сотрудник отдела горной экологии, Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. В. Н. Мельникова Российской академии наук, г. Москва, Россия; k.vorobyev98@mail.ru. Область научных интересов: природоподобные технологии в транспорте, экологии, архитектуре, энергетике и недропользовании.

Information about the authors

Kolodezhnaya Ekaterina V., candidate of technical sciences, senior researcher, Mining Ecology department, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; engineer-technologist of Ural-Omega OPI CJSC, Magnitogorsk, Russia; kev@uralomega.ru. Research interests: processing of technogenic raw materials, ore preparation, technological mining.

Gorlova Olga E., doctor of technical sciences, associate professor, leading researcher, Mining Ecology department, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; professor, Geology, Surveying and Mineral Enrichment department, Nosov Magnitogorsk

State Technical University, Magnitogorsk, Russia; gorlova_o_e@mail.ru. Research interests: deep and complex processing of natural and man-made raw materials.

Shadrunova Irina V., professor, doctor of technical sciences, head of the Mining Ecology department, Institute of Problems of Integrated Development of Mineral Resources named after Academician V. N. Melnikov of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; shadrunova_@mail.ru. Research interests: deep and complex processing of natural and man-made raw materials.

Kolkova Marya S., candidate of technical sciences, associate professor, Geology, Surveying and Mineral Processing department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia; kolkova_ms@mail.ru. Research interests: technological mineralogy, technogenic mineral phases, morphometric characteristics.

Efimova Julya Yu., candidate of technical sciences, associate professor, Materials Processing Technologies department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia; jefimova78@mail.ru. Research interests: methods and devices for the analysis and diagnosis of nanomaterials, modern methods for analyzing the structure and properties of metals and alloys.

Vorobyev Kirill A., postgraduate, junior researcher, Mining Ecology department, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; k.vorobyev98@mail.ru. Research interests: nature-like technologies in transport, ecology, architecture, energy and subsoil use.

Вклад авторов в статью

Колодежная Е. В. – разработка идеи исследования, схемы проведения эксперимента, формулировка выводов.

Горлова О. Е. – анализ разработанности и актуальности темы, анализ и обработка полученных результатов, формулировка выводов, подбор библиографии, написание текста.

Шадрунова И. В. – разработка идеи исследования, схемы проведения эксперимента и выбор объектов исследования, формулировка выводов, написание текста.

Колкова М. С. – непосредственное руководство экспериментальными исследованиями, выбор методов анализа и диагностики сложноструктурных минеральных комплексов в соответствии с задачами исследования, анализ и обработка полученных результатов.

Ефимова Ю. Ю. – непосредственное руководство экспериментальными исследованиями, обработка результатов исследований с применением специализированных программных комплексов

Воробьев К. А. – отбор репрезентативного материала на территории предприятия, разработка методики подготовки образцов к анализу, исполнение экспериментальных работ.

The authors' contribution to the article

Kolodezhnaya E. V. – development of the research idea, experimental scheme, formulation of conclusions, selection of bibliography, writing of the text.

Gorlova O. E. – analysis of the development and relevance of the topic, analysis and elaboration of the results obtained, formulation of conclusions, selection of bibliography, writing of the text.

Shadrunova I. V. – development of the research idea, experimental scheme and selection of research objects, formulation of conclusions, writing of the text.

Kolkova M. S. – direct supervision of experimental studies, selection of methods for the analysis and diagnosis of complex structural mineral complexes in accordance with the objectives of the study, analysis and processing of the results obtained.

Efimova Yu. Yu. – direct management of experimental studies, processing of research results using specialized software systems.

Vorobyev K. A. – selection of representative material on the territory of the enterprise, development of methods for preparing samples for analysis, execution of experimental work.

Поступила в редакцию 12.12.2024; одобрена после рецензирования 03.02.2025; принята к публикации 10.02.2025.

Received 2024, December 12; approved after review 2025, February 3; accepted for publication 2025, February 10.