

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 662.613.114; 662.765.2

### ВЛИЯНИЕ ОКСИДА НАТРИЯ НА ПЛАВКОСТЬ ЗОЛЫ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

© 2020 г. М. В. Цветков<sup>1\*</sup>, Д. Н. Подлесный<sup>1</sup>, В. М. Фрейман<sup>1,2</sup>, Е. А. Салганский<sup>1</sup>,  
Ю. Ю. Цветкова<sup>1</sup>, И. В. Зюкин<sup>1,2</sup>, А. Ю. Зайченко<sup>1</sup>, М. В. Салганская<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: tsvetkov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.01.2020;

после доработки 09.01.2020;

принята в печать 20.02.2020

Охарактеризован модельный состав твердых коммунальных отходов и химический состав его золы. Минеральные соединения и температуры плавления исследованы с использованием различных аналитических методов, включая методы XRD, FTIR и AFT. Рассчитаны основные показатели шлакообразования: основно-кислотное соотношение, индекс вязкости шлака, коэффициент обрастания. Зола твердых коммунальных отходов содержит значительные количества CaO, SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С использованием программы Tetra проведены термодинамические расчеты химических равновесий систем CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O, содержащих от 5 до 25% оксида натрия. Экспериментально показано, что увеличение содержания Na<sub>2</sub>O на каждые 5% снижает характерные температуры плавления, золы твердых коммунальных отходов на 30–50 °С.

**Ключевые слова:** твердые коммунальные отходы, температуры плавления, зола, шлакуемость, минеральные соединения, термодинамические расчеты.

**DOI:** 10.31857/S0207401X20080142

#### ВВЕДЕНИЕ

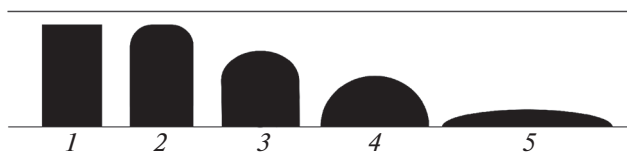
В России ежегодно образуется более 60 млн т твердых коммунальных отходов (ТКО), из которых только 7–8% поступает на переработку [1]. Большая часть отходов отправляется на свалки, которые занимают огромные территории земли, и при самовоспламенении ТКО окружающая среда загрязняется отходящими газами. Кроме того, мусорные свалки являются источником загрязнения как поверхностных, так и подземных вод вследствие дренажа свалок атмосферными осадками.

В настоящее время одним из перспективных методов термической переработки ТКО является газификация в режиме фильтрационного горения [2–6]. Такая технология в противоточных системах имеет ряд преимуществ: высокая чистота отходящих газов, высокая эффективность процесса, возможность использования низкокалорийных и мелкодисперсных отходов [7–10]. При газификации ТКО образуется продукт-газ (смесь CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и др.), который после очистки можно использовать для получения тепловой или электрической энергии [11–15].

Технология газификации в режиме фильтрационного горения предполагает твердое золоуда-

ление, поэтому плавление золы налагает ограничения на максимальную рабочую температуру. Этапы плавления золы ТКО, согласно ГОСТу 54238, можно описать с помощью четырех характерных температур – метод AFT (рис. 1).

При росте температуры в реакторе выше температуры деформации (DT) золы наблюдается спекание шихты, что препятствует разгрузке золного остатка. Для предотвращения шлакования золы важно до начала сжигания ТКО знать химический состав и характерные температуры плавления золы, чтобы не превышать DT, и/или применять другие методы предотвращения шлакования золы [16].



**Рис. 1.** Этапы плавления золы: 1 – исходный образец; 2–5 – вид образца при температуре деформации (2), температуре сферы (3), температуре полусферы (4) и температуре растекания (5).

Характеристики плавления золы тесно связаны с ее составом, который в основном состоит из восьми оксидов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{TiO}_2$ . Как правило, эти оксиды разделены на две группы: кислотные оксиды, которые повышают температуру плавления, и щелочные оксиды, которые ее понижают. Влияние оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  на температуру плавления и минеральный состав золы угля уже достаточно хорошо изучено [17–20]. Однако влияние щелочных оксидов, особенно оксида натрия, изучено меньше, хотя изменение их концентраций оказывают значительное влияние на плавкость золы [21–23].

Изучая поведение натриевых полевых шпатов при их нагревании до  $1600^\circ\text{C}$ , австралийские ученые обнаружили, что выше  $1050^\circ\text{C}$  начинается плавление зольного остатка [24]. Это хорошо согласуется с бинарной фазовой диаграммой системы альбит–кремнезем, которая указывает на температуру эвтектики, равную  $1062^\circ\text{C}$ . В работе [25] исследовали температуры плавления золы различных бытовых отходов (шин, древесины, смеси полимеров с бумагой и др.), однако практически не рассматривали влияние оксида натрия на плавкость золы. Температуру плавления золы можно изменять путем смешивания различных топлив, например угля с илом сточных вод [26]. В обзоре [27] рассматриваются проблемы шлакуемости золы при сжигании биомассы и некоторые способы ее предотвращения. Обсуждены мультикомпонентные фазовые диаграммы систем  $\text{K}_2\text{O}(\text{+Na}_2\text{O})\text{--CaO}(\text{+MgO})\text{--SiO}_2$  для предсказания характеристик плавления золы биомассы [28].

Приведенные выше исследования проводились в основном для углей и биомассы и были направлены на изучение роли добавок различных оксидов. В зависимости от морфологического состава твердых коммунальных отходов содержание соединений натрия в них может быть различным.

Цель настоящей работы – изучение влияния оксида натрия на температуры плавления золы ТКО и преобразование минеральных соединений в условиях термической переработки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Характеристика используемого ТКО.* Модельный состав ТКО: бумага и картон – 40 мас.%, пищевые отходы – 22 мас.%, пластмасса – 10 мас.%, стекло – 7 мас.%, алюминиевые банки – 5 мас.%, железная проволока – 3 мас.%, древесина – 7 мас.%, текстиль – 3 мас.%, кожа и резина – 3 мас.%. Для повышения доли натрия в исследуемой золе к модельному составу золы ТКО добавляли карбонат натрия. Выбор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в качестве добавки обусловлен его инертностью при комнатной темпе-

ратуре (температура плавления карбоната натрия равна  $852^\circ\text{C}$ ).

### *Приготовление и анализ золы*

Образцы золы ТКО готовили в соответствии с ГОСТом Р 55661-2013. Образцы помещали в муфельную печь, нагревали их до  $500^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, выдерживали 30 мин, затем поднимали температуру до  $815^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и выдерживали еще 2 ч. Далее золу охлаждали до комнатной температуры и хранили в герметичной таре для последующего анализа. Полученную золу анализировали на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе Zeiss LEO SUPRA 25, а также на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-3 (на натрий и калий) с целью определения ее химического состава.

Химический состав золы ТКО в пересчете на оксиды следующий:  $\text{SiO}_2$  – 24.21 мас.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12.09 мас.%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3.01 мас.%,  $\text{CaO}$  – 42.41 мас.%,  $\text{MgO}$  – 2.32 мас.%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3.25 мас.%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 1.5 мас.%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2.53 мас.%,  $\text{CO}_2$  – 4.59 мас.%, остальное ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.) – 4.09 мас.%. Зола ТКО и ее смеси с 15% и 25% карбоната натрия (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ) нагревали до заданных температур ( $1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ) и охлаждали до комнатной температуры. После измельчения золы до фракции с размером частиц 60–100 мкм определяли кристаллические фазы на рентгеновском порошковом дифрактометре ДРОН-УМ2, укомплектованном рентгеновской трубкой с  $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучением с размером шага  $0.05^\circ$  в диапазоне  $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ . Для идентификации фаз использовали электронную базу данных PDF-4 + ICDD.

Для определения пространственных групп атомов золу анализировали на ИК-фурье-спектрометре Bruker VERTEX 70. Исследовали спектральную область от 50 до  $2000\text{ см}^{-1}$ . В спектрах представлены пики поглощения, которые соответствуют частотам колебаний связей.

### *Методика определения температур плавления золы ТКО*

Определение температур плавления золы ТКО и ее смеси с карбонатом натрия в количестве 10%, 15%, 20% и 25% (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ) проводили по ГОСТу Р 54238-2010. Использовали высокотемпературную муфельную печь SNOI с возможностью нагрева до  $1650^\circ\text{C}$ , в которую помещали цилиндрические образцы золы ТКО высотой 10 мм и диаметром 6 мм. Скорость нагрева образцов до температуры  $900^\circ\text{C}$  составляла  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Затем скорость нагрева уменьшали до  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ , поднимая температуру до заданного значения. Время выдержки образцов при заданной температуре в окислительной атмосфере составляло 30 мин.

После их охлаждения до комнатной температуры проводили визуальный осмотр на предмет изменения формы образцов.

### *Термодинамические расчеты*

Термодинамический пакет программы Terra основан на минимизации общей энергии Гиббса исследуемой системы. Он может использоваться для прогнозирования многофазных равновесий, соотношений жидкой и твердой фаз, а также фазовых переходов при различных температурах для гетерогенных систем [29].

Рассчитывали систему, состоящую из оксидов, входящих в состав зольного остатка модельного ТКО (см. выше). Дополнительно рассчитаны системы с содержанием оксида натрия в смеси 15 и 25 мас.%. Концентрации остальных оксидов уменьшали пропорционально их содержанию в золе ТКО. Расчеты проводили в диапазоне температур 600–1500 °С с интервалом 20 °С в окислительной атмосфере при давлении 0.1 МПа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Исследование температур плавления, фактора шлакования, индекса вязкости золы и коэффициента обрастания золы ТКО*

Экспериментально измеренное значение  $DT$  золы составило 1170 °С, значение температуры образования сферы – 1220 °С, значение температуры образования полусферы (НТ) – 1250 °С. При

температуре 1280 °С наблюдали полное плавление образца и растекание его на фарфоровой подложке.

Температуру образования полусферы для исследуемого образца золы ТКО можно рассчитать по эмпирической формуле [30], в которую подставляются содержания оксидов (мас.%):  $HT = 426.77P^2 - 736.76P + 1592.3$ , где  $P = ([CaO] + [MgO] + [Na_2O] + [K_2O]) / ([SiO_2] + [Al_2O_3] + [Fe_2O_3])$ , с коэффициентом корреляции, равным 0.91. Для рассматриваемого модельного состава ТКО рассчитанное значение температуры полусферы равно 1341 °С, что выше полученных нашими экспериментальными данными. Рассчитана температура деформации по эмпирической формуле [31]:  $DT = 92.55[SiO_2] + 97.83[Al_2O_3] + 84.52[Fe_2O_3] + 83.67[CaO] + 81.04[MgO] + 91.92a - 7891$ , где  $a = 100 - ([SiO_2] + [Al_2O_3] + [Fe_2O_3] + [CaO] + [MgO])$ . Для рассматриваемого модельного состава ТКО  $DT = 990$  °С, что ниже экспериментальных данных. Такое расхождение показывает, что приведенные формулы не подходят для определения температуры плавления золы ТКО и говорит о сложности правильного предсказания значений температур плавления золы.

Отношение суммарного содержания основных компонентов (CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) к сумме содержаний кислотных компонентов (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) золы определяет величину основно-кислотного соотношения ( $R_S$ ) [32]. Это соотношение широко применяется при моделировании шлакования золы и рассчитывается по эмпирической формуле, в которую подставляются значения мас.% содержаний оксидов (в мас.%):

$$R_S = ([Fe_2O_3]^{1.5} + [CaO] + [MgO] + [Na_2O] + [K_2O]) / ([SiO_2] + [Al_2O_3]).$$

Основно-кислотное соотношение оксидов для золы ТКО, рассчитанное по вышеприведенной формуле, равно 1.32, что позволяет отнести золу ТКО к материалам со средней степенью шлакуемости ( $R_S = 0.6-2.0$ ).

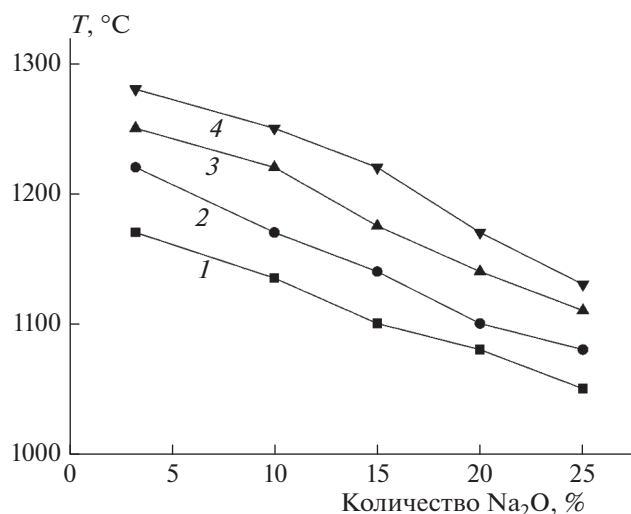
Другой важной характеристикой золы является индекс вязкости шлака,  $S_R$ , который зависит от содержания SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и рассчитывается по следующей формуле [32]:  $S_R = 100[SiO_2] / ([SiO_2] + [Fe_2O_3] + [CaO] + [MgO])$ . Для золы ТКО  $S_R = 33.65$ , что соответствует высокому уровню шлакования ( $S_R < 65$ ). Эвтектика с низкой температурой плавления (SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) может оказывать сильное влияние на агломерацию частиц золы. В процессе спекания железо реагирует с кварцем и алюмосиликатами с образованием силикатов железа и сили-

катов железа и алюминия, которые могут плавиться при более низких температурах.

Коэффициент обрастания определяется по формуле  $F_u = R_S(Na_2O + K_2O)$  [32]. Для золы ТКО это значение равно 6.27, что позволяет отнести ее к материалам с высокой степенью обрастания ( $F_u = 0.6-40$ ).

### *Влияние оксида натрия на температуры плавления золы*

На рис. 2 показаны зависимости температуры плавления золы модельного состава ТКО от содержания оксида натрия. Характерные температуры плавления золы ТКО снижаются в среднем на 40 °С при увеличении содержания Na<sub>2</sub>O на каждые 5 мас.%.



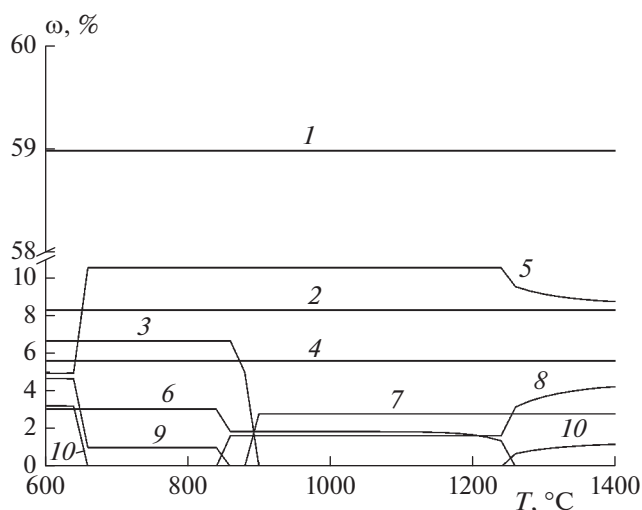
**Рис. 2.** Зависимости основных температур плавления золы ТКО от количества оксида натрия: 1 – температура деформации, 2 – температура сферы, 3 – температура полусферы, 4 – температура растекания.

### Термодинамические расчеты с использованием программы TERRA

Согласно расчетам, для модельной золы ТКО основным соединением, образующимся во всем рассматриваемом температурном диапазоне является пирросиликат кальция ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ), содержание которого составляет ~59%. Остальных соединений в золе образуется значительно меньше: содержание каждого из них составляет <11%. При увеличении температуры выше 640 °C снижается количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а алюминат натрия ( $\text{NaAlO}_2$ ) становится более устойчивым. При температуре ~850 °C происходит сплавление оставшегося карбоната натрия с оксидом железа с образованием феррита натрия. При температуре выше 900 °C карбонат кальция разлагается до оксида кальция и углекислого газа. Выше ~1250 °C часть натрия из алюмината натрия постепенно переходит в феррит натрия.

При повышении концентрации оксида натрия в системе до 15% основным соединением, образующимся во всем рассматриваемом температурном интервале, остается  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ . При температуре от 600 до 1300 °C никаких изменений (химических реакций) не происходит, концентрации всех соединений остаются постоянными и составляют:  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  – ~45%,  $\text{NaAlO}_2$  – ~17%,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – ~8%, а остальных ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NaFeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) – менее 7%.

При температурах выше 1300 °C карбонат натрия сплавляется с пирросиликатом кальция с образованием силиката натрия и оксида кальция, выделяя  $\text{CO}_2$ . В результате концентрации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{CaO}$  возрастают до ~16% и ~14%, соответствен-



**Рис. 3.** Расчетные зависимости массовой доли  $\omega$  основных стабильных конденсированных фаз от температуры в золе ТКО: 1 –  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , 2 –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , 3 –  $\text{CaCO}_3$ , 4 –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 5 –  $\text{NaAlO}_2$ , 6 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7 –  $\text{CaO}$ , 8 –  $\text{NaFeO}_2$ , 9 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 10 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

но, концентрация  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  падает до ~32%, а карбонат натрия исчезает полностью.

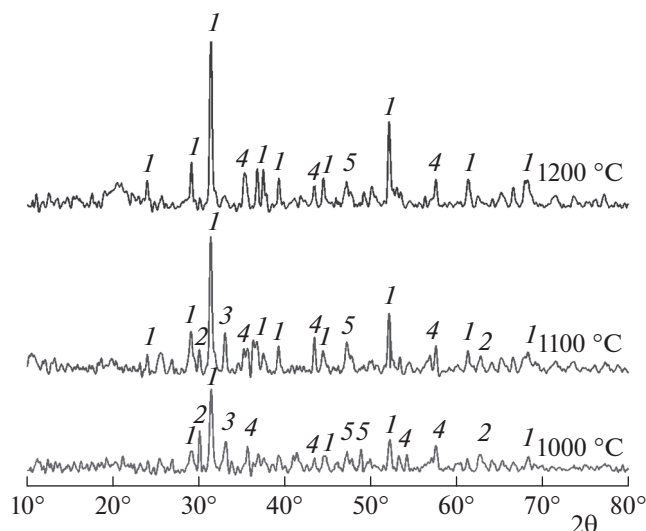
Когда содержание оксида натрия достигает 25%, основным соединением в системе становится  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Происходит дальнейшее вытеснение оксидом натрия оксида кальция из силиката кальция. В целом, тенденции аналогичны случаю с 15%-ным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$ , только с различием в концентрациях участвующих веществ. В реальных системах концентрации образующихся веществ могут отличаться от концентраций, рассчитанных в условиях термодинамического равновесия, из-за неоднородности состава отдельных частиц золы и относительно медленно протекающих химических реакций.

Результаты термодинамических расчетов с помощью программы Тетра могут быть использованы для моделирования минеральных превращений золы ТКО при высоких температурах.

### Рентгенофазовый анализ золы ТКО с различным содержанием оксида натрия

На рис. 4–6 представлены рентгенограммы золы ТКО с различным содержанием оксида натрия при различных температурах. Основными кристаллическими фазами в модельном составе золы ТКО при 1000 °C и 1100 °C являются алюмосиликат кальция состава  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (геленит), кварц, оксиды железа и алюминия. Ниже приведена реакция образования геленита при высоких температурах:

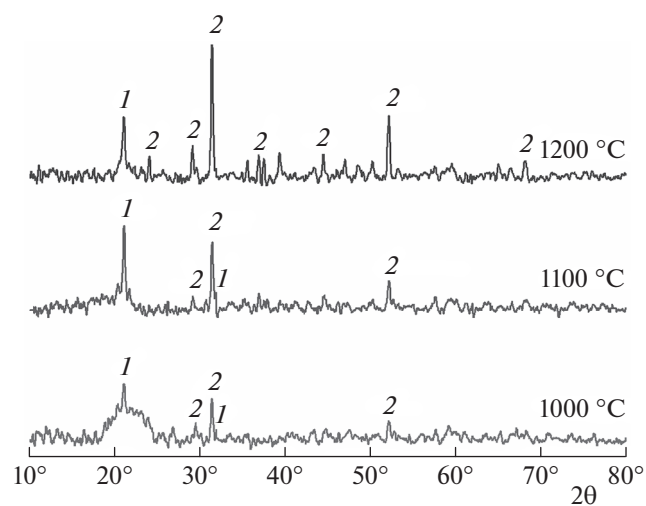




**Рис. 4.** Рентгенограмма модельной золы ТКО при температурах 1000, 1100 и 1200 °С: 1 –  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (геленит), 2 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 3 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематит), 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд), 5 –  $\text{SiO}_2$  (кварц).

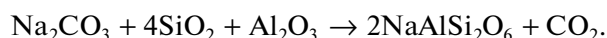
При 1200 °С в золе ТКО оксиды железа не обнаружены, вероятно, из-за реакций с оксидом фосфора и перехода полученных соединений (например, фосфата железа) в аморфную фазу. Отсутствие кристаллических фаз щелочных металлов на рентгенограмме (после нагрева золы до 1000 °С) косвенно свидетельствует об их переходе в аморфную фазу при более низких температурах.

С добавлением карбоната натрия (15%  $\text{Na}_2\text{O}$  в золе) на рентгенограмме во всем исследуемом температурном диапазоне обнаруживаются пики,



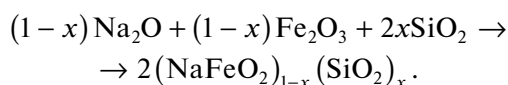
**Рис. 5.** Рентгенограмма золы ТКО с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (15%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) при температурах 1000, 1100 и 1200 °С: 1 –  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  (жадеит), 2 –  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (геленит).

принадлежащие кристаллической фазе алюмосиликата натрия состава  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  (жадеит). Приведем реакцию образования жадеита при высоких температурах:



Присутствие  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  говорит о взаимодействии кварца с оксидами алюминия и карбонатом натрия. Геленит также присутствует в исследуемой смеси в интервале температур 1000–1200 °С, как и в модельном составе золы. Других соединений в кристаллической форме найдено не было.

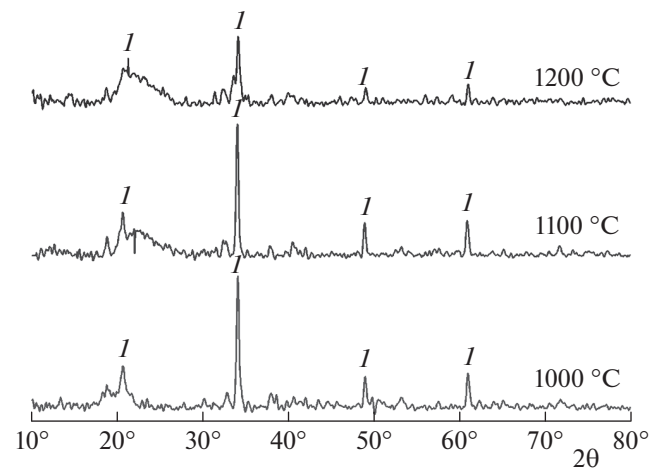
При содержании оксида натрия в смеси, равном 25%, на рентгенограммах обнаруживается только пик, принадлежащий твердому раствору состава  $(\text{NaFeO}_2)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ , где  $0 < x \leq 0.327$  [33], реакция образования которого приведена ниже:



Образование натрийсодержащих соединений снижает температуры плавления золы. Рентгенофазовый анализ подтверждает существование кристаллических фаз оксидов железа и алюминия, феррита натрия (с оксидом кремния), что было предсказано с помощью термодинамических расчетов.

### ИК-фурье-спектроскопия золы ТКО

На рис. 7 представлены ИК-спектры золы ТКО с различным содержанием оксида натрия после прокаливания до 1100 °С. Наиболее интенсивные изменения полос поглощения наблюдаются в диапазоне волновых чисел 400–1200  $\text{cm}^{-1}$ .



**Рис. 6.** Рентгенограмма золы ТКО с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (25%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) при температурах 1000, 1100 и 1200 °С: 1 –  $(\text{NaFeO}_2)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ .

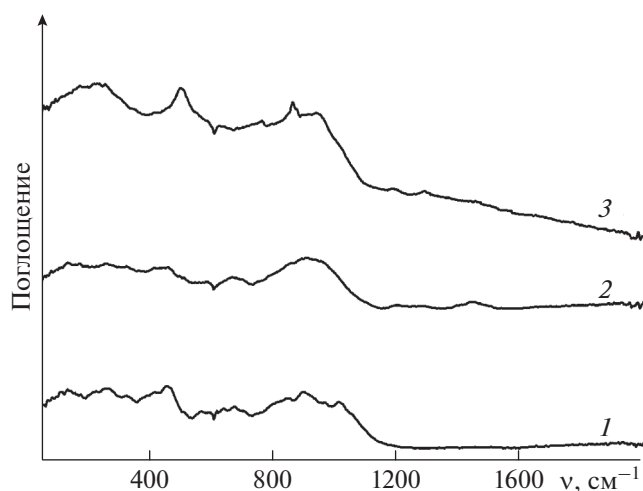


Рис. 7. ИК-спектры Фурье золы ТКО с различным содержанием оксида натрия при 1100°C: 1 – зола ТКО, 2 – зола ТКО с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (15%  $\text{Na}_2\text{O}$ ), 3 – зола ТКО с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (25%  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

На ИК-спектрах образцов золы прослеживаются полосы поглощения с максимумами при 470, 640, 860, 1014  $\text{cm}^{-1}$ . Пики при 470 и 640  $\text{cm}^{-1}$  обусловлены деформационными колебаниями связей Si–O–Si(Al), а полоса поглощения при 860  $\text{cm}^{-1}$  появляется из-за валентных колебаний Si–O–Si или Si–O–Al, что свидетельствует о присутствии алюмосиликатов натрия или кальция ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  и  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) в золе. Полоса поглощения при 1014  $\text{cm}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связей Si–O в сложных силикатных анионах [34]. С повышением содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  полоса поглощения при 1014  $\text{cm}^{-1}$  пропадает, а интенсивность полосы около 860  $\text{cm}^{-1}$  растет, что говорит о снижении доли силикатов в золе.

## ВЫВОДЫ

Содержание оксида натрия оказывает значительное влияние на шлакуемость золы ТКО. Характерные температуры плавления золы ТКО снижаются на 30–50°C при увеличении содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  на каждые 5%.

Основные критерии шлакуемости золы ТКО (фактор шлакования  $R_S = 1.32$ , индекс вязкости шлака  $S_R = 33.65$ , коэффициент обрастания  $F_u = 6.27$ ) показывают, что она склонна к шлакообразованию, а при добавлении оксида натрия количество шлака будет возрастать.

Согласно термодинамическим расчетам основным соединением золы ТКО является пирросиликат кальция, доля которого составляет ~59%. При температурах выше 640°C образуется алюминат натрия ( $\text{NaAlO}_2$ ), затем при 850°C – феррит натрия ( $\text{NaFeO}_2$ ). Выше 1250°C часть натрия

из алюмината натрия постепенно переходит в феррит натрия. Добавление карбоната натрия к золе ТКО приводит к увеличению концентраций силиката, алюмината и феррита натрия в системе, а при температуре выше 1300°C – к сплавлению  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , что ведет к дальнейшему росту концентрации силиката натрия.

Рентгенофазовый анализ показал, что в золе ТКО основными кристаллическими фазами являются  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (геленит), оксиды железа и алюминия (корунд). При повышении концентрации оксида натрия до 15% появляется фаза  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  (жадеит). При 25%-ном содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  образуется в основном твердый раствор состава  $(\text{NaFeO}_2)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ . ИК-спектроскопия Фурье свидетельствует об образовании силикатов и алюмосиликатов натрия или кальция ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  и  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) в золе.

Определение элементного состава, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия Фурье золы ТКО и ее смесей с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  выполнены сотр. АЦКП ИПХФ РАН Н.Н. Дрёмой, Р.Ю. Рубцовым, П.С. Барбашовой. Расшифровка рентгенограмм выполнена в лаборатории структурной химии Д.В. Корчагиным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-08-00244, программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 15 и госзадания № АААА-А19-119022690098-3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Namsaraev Z.B., Gotovtsev P.M., Komova A.V., Vasilov R.G. // *Renew. Sust. Energy Rev.* 2018. V. 81. P. 625; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.045>
2. Манелис Г.Б., Глазов С.В., Салганский Е.А., Лемперт Д.Б. // *Успехи химии.* 2012. Т. 81. № 9. С. 855.
3. Toledo M., Ripoll N., Céspedes J. et al. // *Energy Convers. Manag.* 2018. V. 172. P. 381; <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.046>
4. Зайченко А.Ю., Жирнов А.А., Манелис Г.Б., Полианчик Е.В., Жолудев А.Ф. // *Докл. АН.* 2008. Т. 418. № 5. С. 635.
5. Глазов С.В., Кислов В.М., Салганский Е.А. // *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. № 10. С. 1396; <https://doi.org/10.1134/S0044461818100031>
6. Кислов В.М., Салганский Е.А., Цветков М.В., Цветкова Ю.Ю. // *Журн. прикл. химии.* 2017. Т. 90. № 5. С. 579.
7. Dmitrienko M.A., Nyashina G.S., Strizhak P.A. // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 177. P. 284; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.254>
8. Кислов В.М., Глазов С.В., Салганский Е.А., Колесникова Ю.Ю., Салганская М.В. // *Физика горения и взрыва.* 2016. Т. 52. № 3. С. 72; <https://doi.org/10.15372/FGV20160310>

9. Колесникова Ю.Ю., Кислов В.М., Салганский Е.А. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 53; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16090041>
10. Салганский Е.А., Кислов В.М., Глазов С.В., Колесникова Ю.Ю., Жолудев А.Ф. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 3. С. 303; <https://doi.org/10.15372/KhUR20160304>
11. Салганская М.В., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 1. С. 20.
12. Toledo M., Rosales C., Silvestre C., Caro S. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2016. V. 41. № 46. P. 21131; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.120>
13. Salgansky E.A., Kislov V.M., Glazov S.V., Salganskaya M.V. // J. Combust. 2016. Article ID 9637082; <https://doi.org/10.1155/2016/9637082>
14. Кислов В.М., Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Салганский Е.А. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 1. С. 61; <https://doi.org/10.1134/S0044461819010080>
15. Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Цветков М.В., Салганская М.В., Чуб А.В. // Журн. прикл. химии. Т. 92. № 2. С. 245; <https://doi.org/10.1134/S0044461819020166>
16. Цветков М.В., Зокин И.В., Фрейман В.М., Салганская М.В., Цветкова Ю.Ю. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 10. С. 1392.
17. Song W.J., Tang L.H., Zhu X.D. et al. // Energy Fuels. 2009. V. 24. № 1. P. 182; <https://doi.org/10.1021/ef900537m>
18. Liu B., He Q., Jiang Z., Xu R., Hu B. // Fuel. 2013. V. 105. P. 293; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.046>
19. Van Dyk J.C., Waanders F.B. // Ibid. 2007. V. 86. № 17–18. P. 2728; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.022>
20. Lv Y., Niu Y., Kan H., Wang D., Li P. // Ibid. 2019. V. 258. Article 116137; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116137>
21. Melissari B. // Memoria Investigaciones en Ingeniería. 2014. V. 12. P. 31.
22. Wang Y., Xiang Y., Wang D. et al. // Energy Fuels. 2016. V. 30. № 2. P. 1437; <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02722>
23. Li G., Wang C.A., Yan Y. et al. // J. Energy Inst. 2016. V. 89. № 1. P. 48; <https://doi.org/10.1016/j.joei.2015.01.011>
24. Reifenstein A.P., Kahraman H., Coin C.D.A. et al. // Fuel. 1999. V. 78. № 12. P. 1449; [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00065-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00065-4)
25. Dunnu G., Maier J., Scheffknecht G. // Ibid. 2010. V. 89. № 7. P. 1534; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.008>
26. Li M., Li F., Liu Q., Fang Y., Xiao H. // Ibid. 2019. V. 244. P. 91; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.161>
27. Niu Y., Tan H., Hui S. // Prog. Energy Combust. Sci. 2016. V. 52. P. 1; <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.09.003>
28. Bostrom D., Skoglund N., Grimm A. et al. // Energy Fuels. 2011. V. 26. № 1. P. 85; <https://doi.org/10.1021/ef201205b>
29. Трусов Б.Г. // Матер. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. Спб.: НИИХ СПбГУ, 2002. С. 483.
30. Kim M.R., Jang J.G., Lee S.K., Hwang B.Y., Lee J.K. // Korean J. Chem. Eng. 2010. V. 27. № 3. P. 1028; <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0156-0>
31. Yin C., Luo Z., Ni M., Cen K. // Fuel. 1998. V. 77. № 15. P. 1777; [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00077-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00077-5)
32. Magdziarz A., Wilk M., Gajek M. et al. // Energy. 2016. V. 113. P. 85; <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.029>
33. Rulmont A., Tarte P., Winand J. M., Almou M. // J. Solid State Chem. 1992. V. 97. № 1. P. 156; [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90020-V](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90020-V)
34. Saikia B.J., Parthasarathy G. // J. Modern Phys. 2010. V. 1. № 4. P. 206; <https://doi.org/10.4236/jmp.2010.14031>