

Проблемы обезвреживания и утилизации высокотоксичных техногенных промышленных отходов, их переработка с получением ценных компонентов

© 2022. В. А. Бродский¹, к. х. н., доцент,
Д. А. Сахаров¹, к. б. н., проректор, А. В. Колесников¹, к. т. н., доцент,
Т. Я. Ашихмина², д. т. н., профессор, г. н. с.,
К. Н. Иванов³, к. х. н., начальник отдела,

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,

²Вятский государственный университет,
610002, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

³Федеральное государственное унитарное предприятие
«Федеральный экологический оператор»,
119017, Россия, г. Москва, Пыжевский переулок, д. 6,
e-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

Для предприятий Российской Федерации актуальной задачей является максимально полное использование имеющихся природных ресурсов с целью создания мало- и безотходных производств. Данный подход позволит не только рационально использовать имеющуюся сырьевую базу, но и решить экологические проблемы, присущие местам, в которых осуществляется разработка природных ресурсов. Современные технологии позволяют осуществлять глубокую переработку минерального сырья. Огромные запасы полезных компонентов содержатся в техногенных отходах, образующихся при добыче, обогащении и переработке продуктов обогащения руд многих цветных и редких металлов. В хвостах обогащения руд цветных металлов доля неизвлечённых компонентов от их количества в исходной руде составляет соответственно (средние и максимальные значения) в %: цинка – 26 и 47; свинца – 23 и 39; меди – 13 и 36; никеля – 10 и 25. Показатель извлечения основных полезных ископаемых в России составляет 65–78%, а попутных элементов (в цветной металлургии) – от 10 до 30%. В статье представлены современные тенденции глубокой переработки отходов I и II классов опасности для получения вторичной продукции, пригодной для дальнейшего использования.

Ключевые слова: промышленные отходы, государственная политика, экология, природопользование, вторичные ресурсы.

Problems of neutralization and utilization of highly toxic industrial wastes, their processing with obtaining valuable components

© 2022. V. A. Brodskiy¹ ORCID: 0000-0003-2266-795X^{*}
D. A. Sakharov¹ ORCID: 0000-0001-9333-586X^{*}, A. V. Kolesnikov¹ ORCID: 0000-0002-4586-6612^{*}
T. Ya. Ashikhmina² ORCID: 0000-0003-4919-0047^{*}, K. N. Ivanov³ ORCID: 0000-0002-6166-9950^{*}

¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,

²Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

³Federal State Unitary Enterprise “Federal Environmental Operator”,
6, Pyzhevsky Pereulok, Moscow, Russia, 119017,
e-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

raw material base, but also solve environmental problems inherent in places where natural resources are being extracted. Modern technologies allow for deep processing of mineral raw materials. Huge reserves of useful components are contained in man-made waste arising from the extraction, enrichment and processing of ore dressing products of many non-ferrous and rare metals. In the tailings of the enrichment of non-ferrous metal ores, the proportion of untreated components from their amount in the initial ore is, respectively (average and maximum values) in %: zinc – 26 and 47; lead – 23 and 39; copper – 13 and 36; nickel – 10 and 25. The recovery rate of the main minerals in Russia is 65–78%, and associated elements (in non-ferrous metallurgy) – 10 to 30%. Modern trends of deep processing of waste of I and II classes for obtaining secondary products suitable for further use are presented in the article.

Keywords: industrial waste, state policy, ecology, environmental management, secondary resources.

В соответствии с данными открытых информационных источников в Российской Федерации (РФ) известно более 20 тыс. месторождений полезных ископаемых, к которым в первую очередь относятся нефть, газ, уголь, руды чёрных, цветных и редкоземельных металлов, драгоценные камни. Реальная оценка запасов минерального сырья, в соответствии с данными Mining Annual Review: 12% запасов нефти мира, 32% газа, 11% угля, 31% калийных солей, 21% кобальта, 25% железа, 15% цинка, 10% свинца. Существует дефицит цветных и редкоземельных металлов, обусловленный низким качеством и труднодоступностью разведанных месторождений [1].

Цель работы – анализ динамики накопления и переработки, классификация промышленных отходов, представленных в перечне Федерального классификационного каталога отходов, оценка государственной политики в области обращения с отходами и разработка оптимальных подходов по переработке отходов I и II классов опасности.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования – высокотоксичные техногенные отходы I и II классов опасности, нормативная и правовая база по обращению с отходами, принятая на территории РФ.

Исследование проводили аналитически, на основе статистических данных бюллетеней Росстата, нормативной и правовой документации, а также данных Федерального классификационного каталога отходов (ФККО).

Результаты и обсуждение

В ходе XXV Петербургского международного экономического форума была дана оценка общей обеспеченности страны минеральным сырьём, в соответствии с которой Россия обеспечена запасами всех видов полезных ископаемых на 60–100 лет.

Следует иметь в виду, что отходы горно-обогатительных и металлургических производств, представляя собой крупный резерв сырья для извлечения металлов, одновременно являются очагами локального или регионального загрязнения окружающей среды. Особую привлекательность придаёт техногенным месторождениям то, что, как правило, они расположены в промышленно развитых районах, находятся на поверхности земли и горная масса в них преимущественно дезинтегрирована, что резко снижает затраты на их разработку.

В стране сложилась сложная экологическая ситуация, затрагивающая многие регионы. Широко известны проблемы накопленного экологического вреда в таких городах, как Норильск, Челябинск, Магнитогорск, Липецк и других. Рассматриваемые экологические проблемы затрагивают экосистему водных бассейнов таких рек, как Волга, Дон, Обь, Енисей, Кама и других больших и малых рек. Давно обсуждаются экологические проблемы, возникшие вокруг озера Байкал, Ладожского, Онежского, Телецкого озёр и других природных объектов. Государством принят целый ряд мер, направленных на повышение стандартов экологического благополучия на всей территории России [2].

В РФ в соответствии с данными Росприроднадзора основной вклад в общее количество отходов вносят отходы V и IV классов опасности: в 2018 г. количество таких отходов составило 7 млрд т (около 98% от общего объёма образования отходов) и 107 млн т (1,5% от общего объёма образования отходов) соответственно. Количество отходов III класса опасности составило 20,4 млн т (0,3% от общего объёма образования отходов), II класса опасности – 0,27 млн т (0,004%), I класса опасности – 0,02 млн т (0,0003%) [3]. Динамика образования отходов I–V классов опасности представлена в таблице 1 [4].

Можно отметить общую положительную динамику увеличения объёмов утилизации и обезвреживания отходов в 2018 г.

Таблица 1 / Table 1

Динамика образования и утилизации отходов производства и потребления в Российской Федерации по классам опасности в 2018–2020 гг., тыс. т
Dynamics of formation and utilization of industrial and household waste in the Russian Federation by hazard classes, 2018–2020, thousand tons

Класс опасности Hazard class	Образование отходов производства и потребления Formation of industrial and household waste			Утилизация и обезвреживание отходов производства и потребления Utilization and neutralization of industrial and household waste		
	2018	2019	2020	2018	2019	2020
I	21	14	12	9	15	13
II	184	206	182	237	258	276
III	19826	3693	20272	18909	19595	14702
IV	107594	181486	77630	92026	64668	155962
V	7004949	44273075	6857620	3692890	3797333	3258061

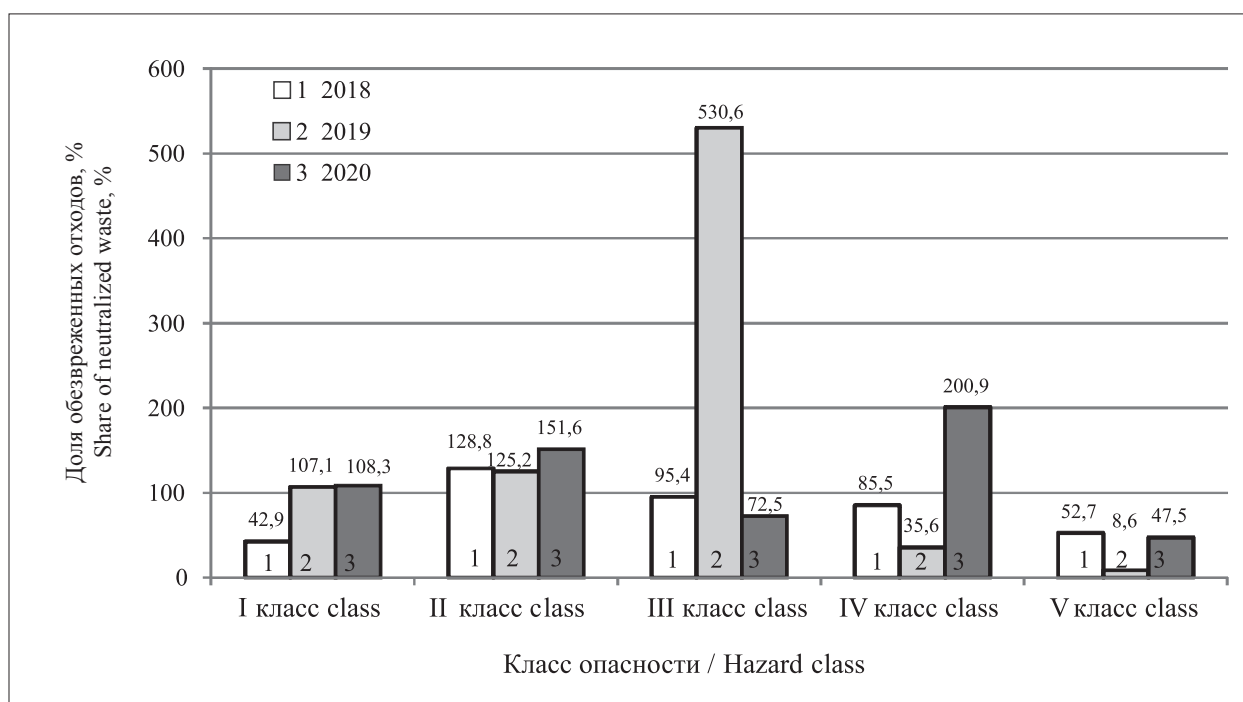


Рис. 1. Доля обезвреженных отходов в 2018–2020 гг. по отношению к отходам, образованным в Российской Федерации в 2018 г.

Fig. 1. Share of treated waste in 2018–2020 in relation to waste generated in the Russian Federation in 2018

по сравнению с 2010 г.: V класса опасности – в 2,2 раза, IV класса опасности – на 29%, III класса опасности – на 58%. Количество утилизированных и обезвреженных отходов I класса опасности в 2018 г. снизилось по сравнению с 2010 г. в 10 раз, что связано с общим снижением объёмов образования отходов. Следует отметить также снижение объёмов утилизации и обезвреживания отходов II класса опасности в 2018 г. по сравнению с 2010 г. на 43% [3].

Изменение доли обезвреженных отходов в общем количестве образованных отходов

в РФ по классам опасности в 2018 г. представлено на рисунке 1. Можно отметить, что наиболее полной переработке подвергаются отходы I и II классов опасности, наименее полной – IV и V классов, что обусловлено низкой токсичностью данного вида отходов. К 2019 г., в соответствии с данными Росстата, ситуация в корне изменяется – количество утилизированных и переработанных отходов превышает показатели образования отходов в текущем году, что связано, в первую очередь, с утилизацией и переработкой накопленных ранее отходов (табл. 1).

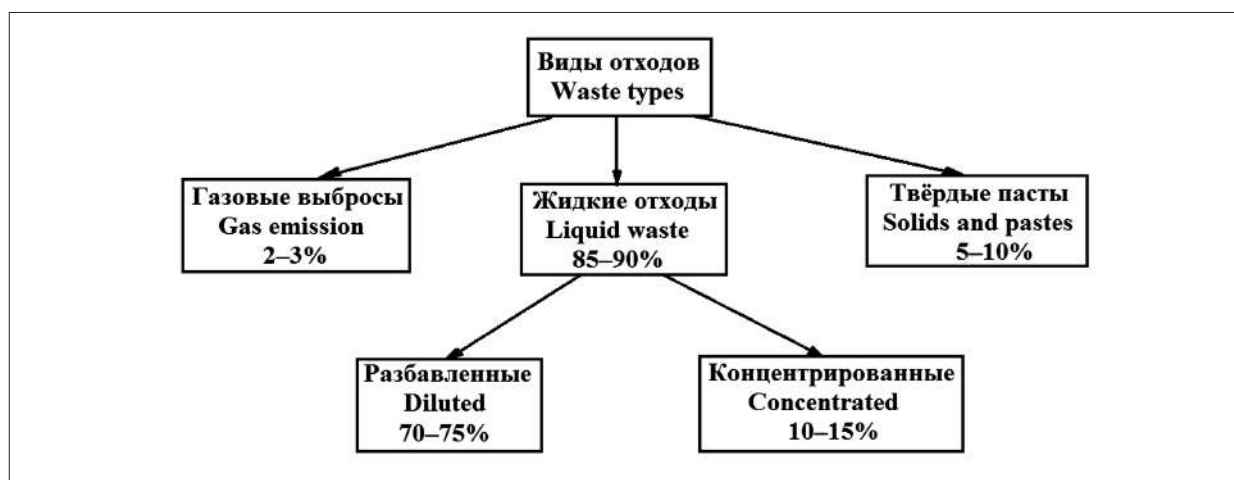


Рис. 2. Распределение техногенных отходов на примере электрохимических производств
Fig. 2. Distribution of technogenic waste on the example of electrochemical industries

Проведено обобщение данных, представленных в таблице 1 за 2020 г. Показано, что суммарное количество отходов I и II классов опасности не превышает 0,0028% от общего количества отходов. При этом в частном балансе преобладают отходы II класса – 93,81% от суммарного количества отходов I и II классов.

На рисунке 2 представлено количественное распределение техногенных отходов на примере электрохимических производств. На наиболее опасный вид отходов – концентрированные отработанные растворы приходится до 15% от общего количества отходов. Разбавленные промывные (сточные и технологические) воды составляют до 70% от общего количества образующихся жидких промышленных отходов.

Государственная политика в области обращения с отходами

Современная государственная политика в направлении обращения с отходами осуществляется в соответствии с [5–8]. Указом Президента РФ предусмотрена разработка национального проекта (программы) по направлению «Экология», в рамках которого приняты Федеральные проекты, в том числе те, которые связаны с ликвидацией отходов, накопившихся в результате производственной деятельности, что отражено в Паспорте национального проекта «Экология» [9], в соответствии с которым принят Федеральный проект «Инфраструктура для обращения с отходами I и II классов опасности». Реализация проекта возложена на Госкорпорацию «Росатом».

К реализации проекта, в рамках сотрудничества с ФГУП ФЭО привлечены специали-

сты Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Следует отметить, что данный выбор не был случайным. РХТУ им. Д.И. Менделеева был первым вузом в СССР, который обратил внимание на необходимость подготовки инженеров, работающих в области охраны окружающей среды. В 1972 г. на кафедре «Технологии рекуперации вторичных материалов промышленности» прошёл выпуск первых специалистов экологов. Впервые в стране создана кафедра «Промышленной экологии», учебные планы и материалы которой легли в основу для создания аналогичных кафедр в других вузах страны. В это же время были начаты комплексные исследования по разработке технологий обезвреживания и утилизации многих видов отходов, образующихся в гальваническом и кожевенном производствах, производствах искусственного волокна и электронной техники и многих других. Специалисты РХТУ разработали, испытали и внедрили целый ряд систем регенерации отработанных растворов травления чёрных и цветных металлов, высокотоксичных электролитов хромирования и кадмирования. Разрабатываются системы улавливания и возврата в технологические процессы ценных компонентов, системы очистки и возврата в производственный цикл воды [10–13]. РХТУ им. Д.И. Менделеева сотрудничает со многими предприятиями, использующими разработки вуза. Это металлообрабатывающие предприятия, предприятия, выпускающие электронную и электротехническую продукцию, предприятия цветной металлургии и заводы, специализирующиеся на обработке цветных металлов. В университете разрабатываются наукоёмкие

технологии с использованием новых материалов, позволяющих провести эффективную переработку отходов с выделением ценных компонентов, а в ряде случаев разработанные технологии позволяют предотвратить образование опасных отходов.

Анализ перечня промышленных отходов ФККО

Анализ перечня отходов I и II классов опасности, приведённых в утверждённом ФККО [14], показал, что необходима переработка жидких отходов, таких как отработанные кислоты (серная, соляная, азотная, фосфорная), остатки щелочных реагентов (гидроксидов калия и натрия), отходов, содержащих соединения шестивалентного хрома, отработанные растворы обработки металлических поверхностей (фосфатирования, оксидирования, обезжиривания, пассивации, травления и других), отработанные электролиты (никелирования, цинкования, кадмирования и другие), электролиты, имеющие в своём составе цианистые соединения, отработанные медно-аммиачные растворы, растворы, содержащие серебро и другие ценные компоненты.

На рисунке 3 представлена диаграмма распределения жидких техногенных отходов в зависимости от природы отхода и его содержания в общем объёме образующихся отходов, полученная на основании исходных данных, предоставленных ФГУП «ФЭО» для про-

ектирования производственно-технического комплекса по переработке жидких отходов I и II классов опасности. Показано, что жидкие кислотнo-щелочные отходы составляют 49% от общего количества образующихся отходов (позиция 1). Количество хромсодержащих отходов в общем объёме отходов достигает 15% (поз. 2). В то же время соединения хрома(VI) относятся к классу токсичных, чрезвычайно опасных веществ. Другой класс чрезвычайно опасных отходов – отходы, содержащие цианид-ионы, 8% от общего количества отходов (поз. 3). На отходы, содержащие органические компоненты и комплексообразователи, приходится 9 и 5% от общего количества отходов (поз. 4, 5), 2% – на отработанные травильные растворы производства печатных плат и электронной техники (поз. 6). Отходы, содержащие ценные компоненты – 1% (поз. 7), прочие отходы – 1% (поз. 8).

В качестве примера можно привести нормы образования отходов гальванохимических производств, производств, имеющих цеха металлообработки и производств электронной техники:

1. Растворы для обработки поверхности стальных изделий (травильные растворы): серная кислота – 150–200 кг/м³; соляная кислота – 200–220 кг/м³; ионы железа(II/III) – 100–150 кг/м³. Объёмы ванн – от 1 до 15 м³. Сброс растворов – 1 раз в 3–6 месяцев.

2. Растворы анодного оксидирования и травления алюминиевых конструкций:

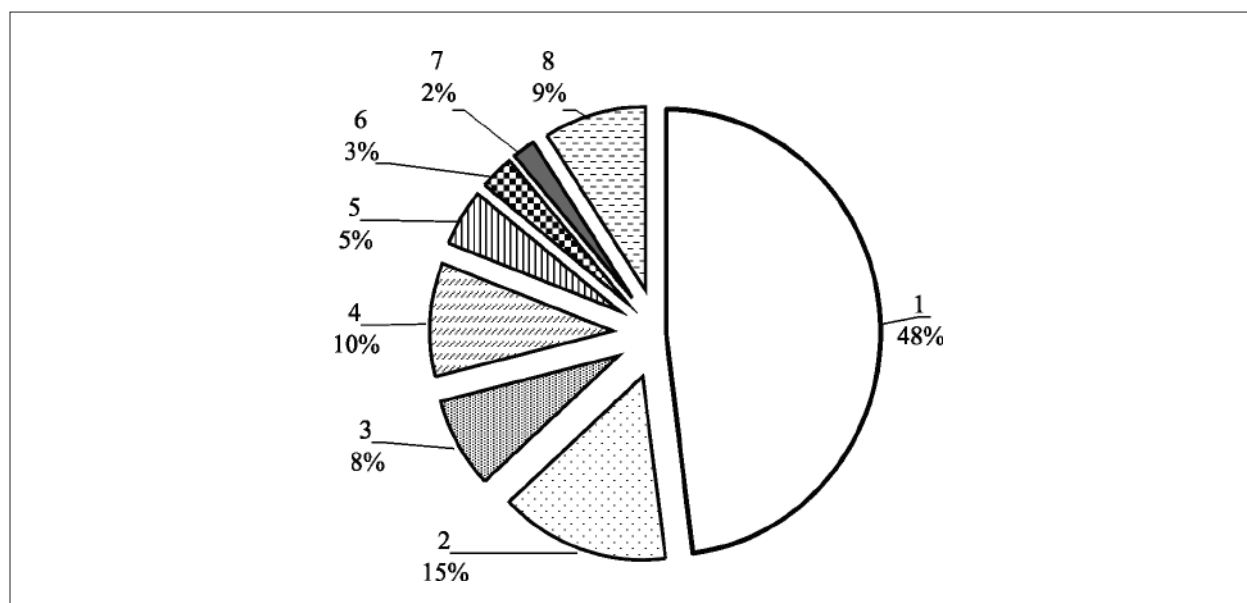


Рис. 3. Круговая диаграмма распределения жидких промышленных отходов в зависимости от природы отхода и их содержания в структуре отходов (описание приведено в тексте статьи)
Fig. 3. Pie chart of the distribution of liquid industrial waste depending on the nature of waste and their content in the waste structure structure (description is given in the article test)

серная кислота – 30–50 кг/м³; ионы Al³⁺ – 30–60 кг/м³; NaOH – 50–100 кг/м³; AlO₂⁻ – 50–60 кг/м³. Объёмы ванн – от 0,6 до 10 м³. Сброс растворов – 1 раз в 3 месяца.

3. Медно-аммиачные травильные растворы производства печатных плат: NH₄Cl – 100–150 кг/м³; Cu²⁺ – 110–130 кг/м³; NH₄OH – 400–500 кг/м³. Объёмы ванн – от 1,5 м³. Сброс растворов – 1 раз в месяц.

4. Серная кислота в металлообрабатывающих производствах: H₂SO₄ (98%); примеси Ca, Mg, Fe. Объём – 5, 10, 20 м³. Сброс растворов – 1 раз в месяц.

5. Раствор щёлочи для травления титана: NaOH – 50–100 кг/м³; примеси Ti; органические загрязнения. Объём – 5, 10 м³. Сброс растворов – 1 раз в месяц.

Высокоопасные отходы, имеющие период сброса 1 раз в 1–6 месяцев, включают следующие химические компоненты:

- кислота серная, отработанная при осушке хлора в производстве хлора;
- отходы расплава гидроксидов натрия и калия закалочных ванн при термической обработке металлических поверхностей;
- растворы серной кислоты, отработанные при промывке обжигового газа в производстве цинка;
- растворы фосфатирования стали отработанные высокоопасные;
- растворы травления, осветления и анодирования гальванических производств кислые отработанные в смеси;
- смесь серной и азотной кислот, отработанная при нитровании целлюлозы в производстве нитроцеллюлозы;
- электролиты кадмирования, меднения, цинкования, цианистые отработанные.

Принципиальные подходы к переработке отходов

Для решения поставленной задачи предлагается использовать переработку в две стадии. На первой стадии предлагается провести обработку отходов, уменьшающую их опасность:

- нейтрализовать кислоты и щелочи;
- разрушить цианистые соединения;
- перевести соединения шестивалентного хрома в менее опасные соединения трёхвалентного хрома;
- извлечь медь из медно-аммиачных растворов;
- перевести растворимые соединения в нерастворимые формы в виде гидроксидов металлов.

На второй стадии предлагается утилизировать полученные соединения с получением новых видов продукции:

- провести индивидуальное получение таких металлов, как медь, никель, цинк, кадмий и серебро электролитическими методами;
- перевести гидроксиды хрома, железа, алюминия, титана и других металлов в безопасную форму в виде их оксидов;
- провести утилизацию солевых компонентов: хлоридов, сульфатов, нитратов и фосфатов натрия или калия с получением обезвоженных веществ;
- получить аммонийные соли в виде обезвоженных сульфатов и хлоридов;
- получить очищенную воду, пригодную для оборотного применения.

Таким образом, продукты, получаемые при переработке отходов, становятся безопасными и могут быть использованы в металлургии, производствах удобрений, для получения строительных материалов, неорганических солей, для производства противогололёдных композиций и других целей, что соответствует тем требованиям, которые изложены в Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г. [15, 16].

В ходе реализации предлагаемых технологий переработки отходов предлагается использовать общепринятые в мировой практике методы, в том числе: реагентную обработку, в результате которой снижается класс опасности отходов; осаждение гидроксидов тяжёлых металлов и их прокалывание до оксидных форм. Кроме этого предлагается использовать новые технологии, разработанные в РХТУ им. Д.И. Менделеева, а именно электрофлотационную очистку воды, способ утилизации трудноперерабатываемых медно-аммиачных отходов по технологии жидкостной экстракции/электролиза, мембранных методов обессоливания и сорбционной очистки.

В качестве примера современных технологий переработки минерального сырья можно привести технологию переработки сырья и вторичных источников, содержащих цветные и редкоземельные элементы. Данная отрасль развивается по пути применения гидрометаллургических производств с использованием жидкостной экстракции и характеризуется низкой энергоёмкостью, высокой экологичностью и гибкостью технологий, возможностью получать из отходов новые продукты, востребованные металлургическими произ-

водствами. Всё большее распространение находит технология «SX-EW» (жидкостная экстракция – электролиз). Аналогичные приёмы используются для переработки отходов с получением таких металлов как никель, кобальт, медь, цинк, цезий, бериллий и ряда других. В отличие от зарубежного опыта, в России переработка отходов цветной металлургии и машиностроительных заводов базируется на энергоёмких термических технологиях, таких как шахтная плавка и пироселекция.

Заключение

Проведённый анализ динамики накопления и переработки промышленных отходов I–V классов опасности, показал, что наиболее полной переработке подвергаются отходы I и II классов опасности. Количество переработанных в 2020 г. отходов составило 108,3 и 151,6% соответственно от количества образованных отходов, что говорит о вовлечении в переработку накопленных отходов. Проведена классификация жидких отходов I и II классов опасности, представленных в перечне ФККО, на основе их химического состава. Это позволило выделить 8 основных классов отходов и предложить принципиальные подходы к их переработке.

Предлагаемые учёными РХТУ им. Д.И. Менделеева способы переработки отходов, основанные на базовых физико-химических методах, соответствуют современным тенденциям глубокой переработки для получения вторичной продукции, пригодной для дальнейшего использования, и способствуют значительному уменьшению образующихся отходов. Это выгодно отличает предлагаемый подход от имеющихся аналогов, суть которых состоит в том, чтобы ограничиться переводом отходов в менее опасные формы и осуществить их захоронение на специальных полигонах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках ВИГ-2022-073.

References

1. Alekseev D.A. Production rate: how to preserve Russian wealth // *Izvestiya*. 2022. 9 September (in Russian).
2. Message of the President of the Russian Federation to the Federal Assembly of the Russian Federation 01.03.2018 (in Russian).
3. Brodskiy V.A., Kolesnikov A.V., Kolesnikov V.A. Neutralization of liquid technogenic waste of hazard classes

I and II and the production of secondary products. Part 1. Neutralization of acid-base, chromium and cyanide-containing waste solutions. Moskva: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2021. 111 p. (in Russian).

4. The main indicators of environmental protection. Statistical bulletin. Federal State Statistics Service (Rosstat). Moskva: Autonomous non-profit organization Information and Publishing Center Statistics of Russia, 2021. 110 p. (in Russian).

5. Fundamentals of the State policy in the field of environmental development of the Russian Federation for the period up to 2030 (approved by the President of the Russian Federation 30.04.2012) [Internet resource] <http://www.kremlin.ru/acts/news/15177> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

6. The Environmental Safety Strategy of the Russian Federation for the period up to 2025 (approved by Decree of the President of the Russian Federation No. 176 dated 19.04.2017) [Internet resource] <http://www.kremlin.ru/acts/bank/41879> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

7. Strategy for the Conservation of Rare and Endangered Species of Animals, Plants and Fungi in the Russian Federation for the period up to 2030 (approved by the Decree of the Government of the Russian Federation dated 17.02.2014 No. 212-p) [Internet resource] <http://government.ru/docs/all/90419/> (Accessed: 07.11.2022). (in Russian).

8. Decree of the President of the Russian Federation dated 07.05.2018 No. 204 “On national goals and strategic objectives of the development of the Russian Federation for the period up to 2024 [Internet resource] <http://www.kremlin.ru/acts/bank/43027> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

9. Passport of the national project “Ecology (approved by the Presidium of the Presidential Council for Strategic Development and National Projects dated 24.12.2018 No. 16) [Internet resource] <http://government.ru/info/35569> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

10. Brodskiy V.A., Kolesnikov A.V., Malkova Yu.O., Kisilenko P.N., Perfileva A.V. Technological solutions and experience of industrial processing of liquid acid-alkaline waste // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 34–42 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-034-042

11. Chekmarev A.M., Kondratyeva E.S., Kolesnikov V.A., Gubin A.F. Extraction of copper(II) ions from ammonia solutions with a β -diketone extractant // *Dokl. Chem*. 2016. V. 470. P. 260–263. doi: 10.1134/S0012500816090056

12. Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Nekrasova N.E., Gubin A.F. Regeneration of chromium electroplating electrolytes by the application of electromembrane processes // *Theor Found Chem Eng*. 2018. V. 52. P. 800–805. doi: 10.1134/S0040579518050366

13. Korolkov M.V., Mazhuga A.G. Fundamentals of the state policy of the Russian Federation to create a new industry for industrial waste processing // *Theoretical and*

Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 6–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012

14. Order of Rosprirodnadzor dated 22.05.2017 No. 242 (ed. dated 02.11.2018) “On approval of the Federal Classification Catalog of Waste” (with amendments and additions, intro. effective from 04.10.2021) [Internet resource] <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202111120028?index=0&rangeSize=1> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

15. Federal Project “Infrastructure for Waste Management of Hazard Classes I and II (Decree of the Government

of the Russian Federation of 30.04.2019 No. 540) [Internet resource] <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201905070009> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

16. Decree of the Government of the Russian Federation No. 84-r dated 25.01.2018 “On Approval of the Industrial Development Strategy for Processing, Recycling and Neutralization of Production and Consumption Waste for the Period up to 2030 [Internet resource] <http://government.ru/docs/31184/> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).