

## Утилизация твёрдых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий

© 2020. В. Г. Петров, д. х. н., в. н. с., Н. Е. Суксин, аспирант,  
Удмуртский федеральный исследовательский центр  
Уральского отделения РАН,  
426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34,  
e-mail: petrov@udman.ru

Разработан способ утилизации твёрдых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий. Отходы были получены в результате нейтрализации кислотно-основных стоков гальванического производства, осаждения образовавшегося осадка, фильтрования и последующей сушки. Такой вид отходов в настоящее время относится к III классу опасности, его утилизация на строящихся производственно-технологических комплексах по обезвреживанию промышленных отходов не предполагается. Такие отходы могут попадать на полигоны твёрдых коммунальных отходов и могут быть причиной загрязнения различных объектов окружающей среды. При этом теряется значительное количество ценных компонентов, которые можно было бы вернуть в хозяйственный оборот. Для утилизации использовалась гидromеталлургическая схема передела с использованием растворов серной кислоты для вскрытия отхода. В дальнейшем в ходе поэтапной нейтрализации и дополнительных технологических операций удалось получить концентраты цинка и хрома, а также материал, представляющий смесь оксида железа и сульфата кальция, который может быть утилизирован в качестве компонента строительных материалов на основе гипсового связующего. Концентраты цинка и хрома могут быть ценным сырьём для получения различной хозяйственной продукции.

**Ключевые слова:** гальваническое производство, отходы, утилизация, концентрат цинка, концентрат хрома.

## Disposal of solid waste from electroplating production for applying zinc coatings

© 2020. V. G. Petrov ORCID: 0000-0002-8847-1899, N. E. Suksin ORCID: 0000-0003-1516-545X,  
Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch  
of the Russian Academy of Sciences,  
34, T. Baramzina St., Izhevsk, Russia, 426067,  
e-mail: petrov@udman.ru

One of the main reasons for the contamination of natural objects with zinc compounds is the waste of production for applying zinc coatings. One of the types of such waste is solid waste, which is obtained as a result of neutralization of acid-base industrial wastewater, separation of the resulting sludge and its drying. This type of waste is classified as hazard class III. Currently, in Udmurtia it is planning to build a facility for the decontamination and disposal of industrial waste of hazard class I and II at repurposed facilities for the destruction of chemical weapons. Due to the lower toxicity, waste of hazard class III is not expected to be disposed of at this facility. Such waste can enter municipal solid waste landfills and can cause contamination of various environmental objects. We have developed a method for recycling such waste using hydrometallurgical processing using a solution of sulfuric acid. At the first stage, the waste is treated with an acid solution and converted into soluble compounds at pH = 1.0–1.5. The insoluble part is separated and sent for disposal as inert filler of building materials. Then, using a 20% suspension of chlorinated lime, the obtained substances are oxidized and neutralized to pH = 3.0–3.5. In this case, a precipitate is formed, which is a mixture of iron (III) hydroxide and calcium sulfate. This precipitate is separated, dried and heated to a temperature of 180 °C. The resulting material can be disposed of as a component of building materials based on gypsum binder. The filtrate was then neutralized to pH = 8–9. The precipitate was separated and additional processing was carried out to obtain zinc and chromium concentrates in the form of their oxides. Such concentrates can be a valuable raw material for obtaining various economic products.

**Keywords:** electroplating production, waste, recycling, zinc concentrate, chromium concentrate.

Проблема загрязнения окружающей среды (ОС) тяжёлыми металлами (ТМ) является актуальной для г. Ижевска, поскольку Удмуртия является индустриально развитым регионом с большой долей производств в области приборостроения и металлообработки. Одной из главных причин загрязнения ОС ТМ являются отходы гальвано-химических производств [1–3]. В настоящий момент принято решение о создании производственно-технологического комплекса (ПТК) по обезвреживанию и утилизации отходов I и II классов опасности на перепрофилированном объекте по уничтожению химического оружия в г. Камбарке [4]. Часть жидких отходов гальвано-химических производств планируется обезвреживать на таком предприятии. Однако имеется большое количество твёрдых и пастообразных отходов, относящихся к III классу опасности, с высоким содержанием цветных металлов, обезвреживание и утилизация которых не рассматривается на ПТК. Такие отходы образуются на предприятиях при нейтрализации промывных вод гальванических производств, а также при нейтрализации отработанных электролитов. Образующиеся при нейтрализации осадки сушатся и вывозятся на полигоны ТКО и могут попадать в ОС. При этом теряется значительное количество ценных компонентов, которые можно было бы вернуть в хозяйственный оборот. В работе рассматривается возможность утилизации твёрдых отходов производства по нанесению цинковых покрытий, которые широко применяются в металлообрабатывающей промышленности, так как позволяют получать поверхность металлических деталей, устойчивую к коррозии [5].

### Объекты и методы исследования

Для исследования процессов утилизации нам были предоставлены отходы гальвани-

ческого производства, полученные при нейтрализации гидроксидом натрия смешанных кислот-щелочных стоков с последующей сушкой образовавшихся осадков. Состав полученного гальваношлама приведён в таблице 1 [6]. Отходы были отнесены к III классу опасности. Внешний вид отхода представлен на рисунке 1.

Для утилизации отхода разрабатывали гидрометаллургическую схему с использованием растворов серной кислоты. Для подготовки растворов использовали 98% серную кислоту, квалификации «х.ч.». Также использовали хлорную известь, гидроксид натрия, квалификации «х.ч.», карбонат натрия, квалификации «х.ч.».

Определение массовой концентрации железа осуществляли методом окислительно-восстановительного титрования по ГОСТ 32517.1-2013. Метод основан на восстановлении железа (III) до железа (II) раствором хлорида олова (II) и его дальнейшим титрованием раствором двуххромовокислого калия в присутствии индикатора – дифениламиносульфоната натрия. Определение массовой концентрации цинка осуществляли методом комплексонометрического титрования по ГОСТ 14048.1-93. Метод основан на титровании цинка трилоном Б при pH = 5,6–5,8 ед. в присутствии индикатора ксиленового оранжевого. Определение массовой концентрации хрома (III) осуществляли методом потенциометрического титрования по ГОСТ 15848.1-90. Метод основан на окислении хрома (III) в сернокислой среде надсернокислым аммонием в присутствии азотнокислого серебра.

### Результаты и обсуждение

Согласно данным таблицы 1, твёрдый отход характеризуется высоким содержанием цинка и хрома. Попадание этого отхода на по-

Таблица 1 / Table 1  
Состав твёрдых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий  
Composition of solid waste of electroplating production for applying zinc coatings

Компонент / Component	Содержание, % / Content, %
Цинк, в пересчёте на гидроксид цинка Zinc, in terms of zinc hydroxide	46,0
Железо, в пересчёте на гидроксид железа (II) Iron, in terms of iron (II) hydroxide	34,0
Хром, в пересчёте на гидроксид хрома (III) Chromium, in terms of chromium (III) hydroxide	9,4
Вода / Water	8,4
Механические примеси / Mechanical admixture	2,2



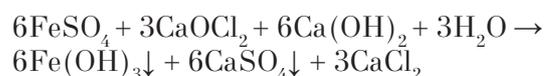
**Рис. 1.** Вид твёрдого отхода гальванического производства по нанесению цинковых покрытий  
**Fig. 1.** View of solid waste of electroplating production for applying zinc coatings

лигоны ТКО или в ОС приведёт к загрязнению указанными металлами. Утилизация твёрдого отхода с получением концентратов цинка и хрома позволит вернуть эти материалы в хозяйственный оборот [5, 7, 8].

Существуют различные способы переработки отходов гальвано-химических производств [5, 9–11]. Как было указано выше, для исследования процессов утилизации гальваношлама был применён гидрометаллургический процесс с использованием серной кислоты [12]. Навеску шлама растворяли в 1М растворе серной кислоты при нагревании. По окончании процесса значение pH составило

1,0–1,5 ед. При этом растворимые соединения цинка, железа и хрома переходили в раствор в виде сульфатов. Осадок нерастворимых примесей отфильтровывали. Полученный осадок представляет собой труднорастворимые соединения, которые после промывки и нейтрализации могут быть утилизированы в качестве инертных наполнителей, например, в дорожном строительстве [13].

Отделение железа проводили переводом его в Fe<sup>3+</sup> с последующим осаждением до значений pH = 3,0–3,5 ед. Для перевода железа в трёхвалентное состояние в фильтрат, полученный на первой стадии, добавляли 20% суспензию хлорной извести. При этом образуется легкофильтруемая смесь гидроксида железа(III) и сульфата кальция. Реакция может быть записана в следующем виде:



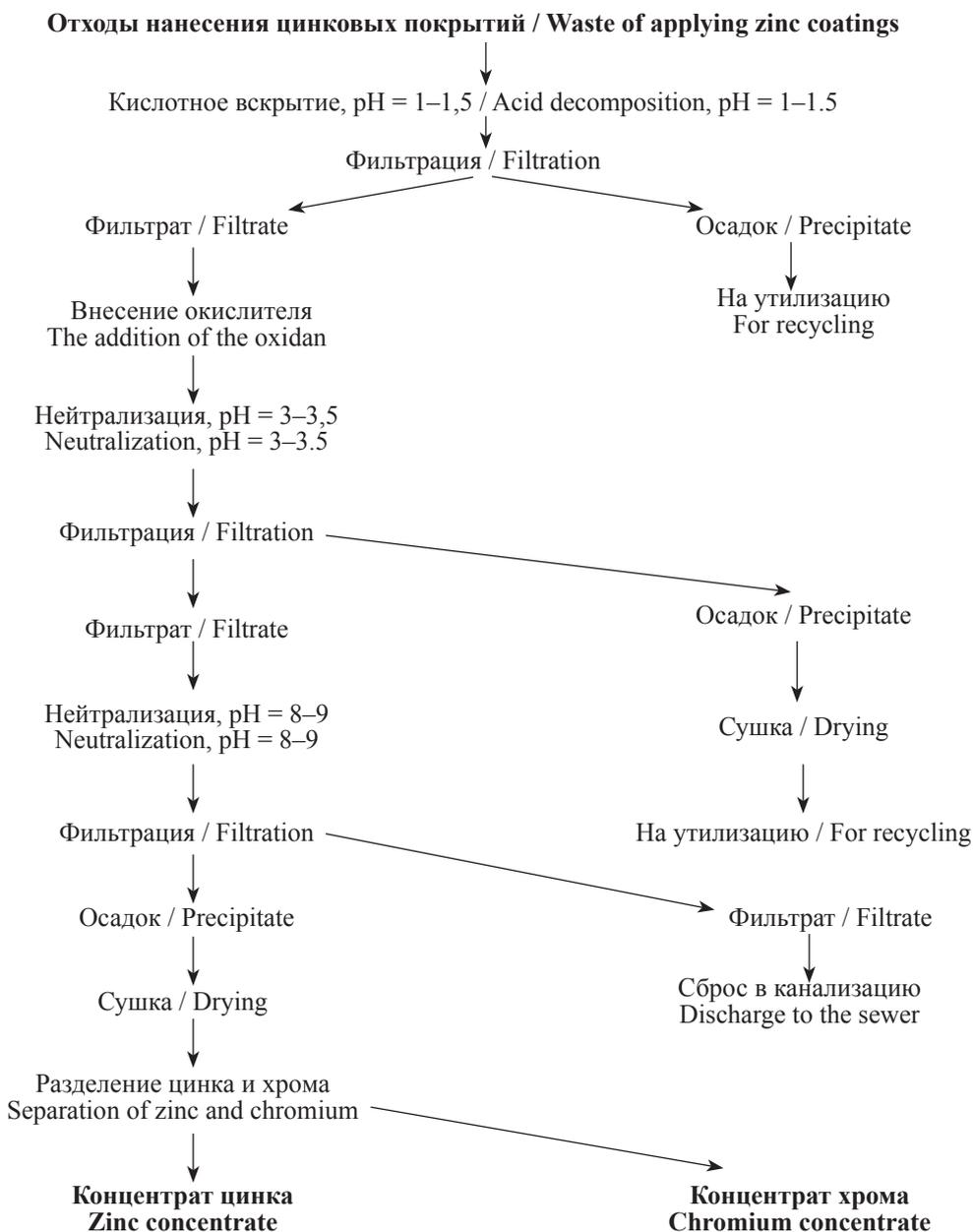
Полученный осадок, состоящий из сульфата кальция и гидроксида железа(III), после высушивания может быть использован для производства строительного материала на основе гипсового связующего [13]. Полученный осадок отфильтровывали, промывали и сушили, после этого осуществляли нагрев для получения полугидрата сульфата кальция при температурах 150–180 °С.

Фильтрат с значением pH = 3,0–3,5 ед., после отделения осадка гидроксида железа(III) и сульфата кальция, смешивали с промывным фильтратом и добавляли 10% раствор гидроксида натрия. При этом происходило выпадение

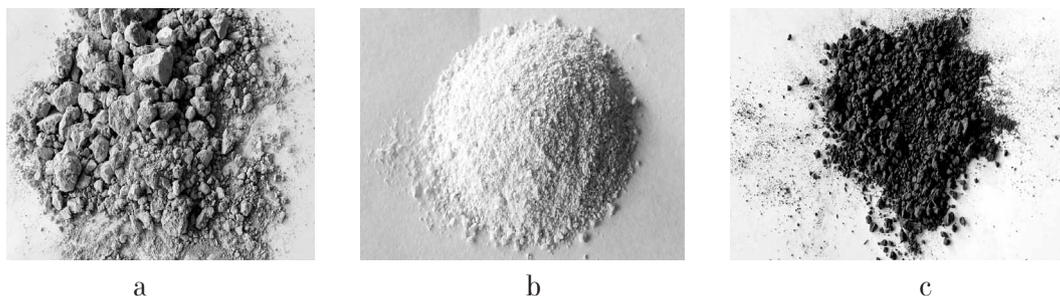
**Таблица 2 / Table 2**

Характеристика веществ, полученных в результате утилизации твёрдого отхода  
 Characteristics of substances obtained as a result of solid waste disposal

Наименование Name	Условия получения The conditions for obtaining	Формула Formula	Характеристика, % масс Characteristic, % mass	Количество, кг/кг отхода Quantity, kg/kg of waste
Смесь оксида железа и сульфата кальция A mixture of iron oxide and calcium sulfate	Осаждение, сушка, нагрев до 180 °С Precipitation, drying, heating up to 180 °С	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> · 0,5H <sub>2</sub> O	Содержание Fe <sup>3+</sup> – 25,3% Содержание Ca <sup>2+</sup> – 17,1%	0,952
Концентрат цинка Zinc concentrate	Осаждение, сушка, нагрев до 300 °С Precipitation, drying, heating up to 300 °С	ZnO	Содержание Zn <sup>2+</sup> – 78,2%	0,391
Концентрат хрома Chromium concentrate		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Содержание Cr <sup>3+</sup> – 63,4%	0,087



**Рис. 2.** Схема получения концентратов металлов из твёрдого отхода гальванического производства по нанесению цинковых покрытий  
**Fig. 2.** Scheme for obtaining metal concentrates from solid waste of electroplating production for applying zinc coatings



**Рис. 3.** Вид материалов, полученных при утилизации твёрдого отхода гальванического производства по нанесению цинковых покрытий: а – смесь оксида железа и сульфата кальция; б – концентрат цинка; с – концентрат хрома  
**Fig. 3.** View of materials obtained during the disposal of solid waste from electroplating production for the application of zinc coatings: а – a mixture of iron oxide and calcium sulfate; б – zinc concentrate; с – chromium concentrate

ние осадка гидроксидов хрома, цинка и части недоокислившегося железа (II). Осаждение осадка проводили до значений рН в фильтрате 8–9 ед. Полученный осадок отфильтровывали, промывали и сушили.

Для разделения цинка, хрома и остатков железа был проведён ещё один гидрометаллургический передел. В результате были получены концентраты хрома и цинка. Содержание хрома и цинка в концентратах приведено в таблице 2. На последней стадии цинк из раствора осаждали 5% раствором карбоната натрия. При этом образуется легкофильтруемый осадок гидрокарбоната цинка [14]. Схема процесса утилизации отхода приведена на рисунке 2. Вид полученных при утилизации отходов показан на рисунке 3.

### **Заключение**

Разработан способ утилизации твёрдого отхода гальванического производства по нанесению цинковых покрытий. В результате гидрометаллургического передела отхода с использованием раствора серной кислоты удалось получить концентраты цинка и хрома в виде оксидов, которые затем могут быть использованы в качестве сырья для получения различных материалов. Также при утилизации был получен материал в виде смеси оксида железа и сульфата кальция, который может использоваться как компонент строительных материалов на основе гипсового связующего. Проведённые исследования показали, что такой вид отходов может быть эффективно утилизирован с получением ценных веществ и материалов. Депонирование отхода на полигонах ТКО или в ОС приведёт не только к загрязнению природных объектов, но и к потере ценного сырья для получения различной хозяйственной продукции. Целесообразно рассмотреть возможность обезвреживания таких отходов на создаваемых ПТК по обращению с отходами I и II классов опасности.

### **References**

1. Petrov V.G. About prospects of processing and neutralization of industrial waste in the Udmurt Republic // *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Seriya "Fizika i Khimiya"*. 2013. No. 2. P. 3–15 (in Russian).

2. De Oliveira C.I.M., Filho F.J.D.P., Moura J.V.B., Freitas D.M.G., Santiago M.O. Characterization of galvanic sludges waste derived of the metal plating industry from Cariri region, northereastern of Brazil // *Materials Science Forum*. Sept. 2018. No. 930 MSF. P. 541–545. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.930.541

3. Perez-Villarezo L., Martinez S., Carraso-Hurtado B., liche-Quesada D., Urena-Nieto C., Sanchez-Soto P.J. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks // *Applied Clay Science*. 2015. No. 105–106. P. 89–499. doi: 10.1016/j.clay.2014.12.022

4. Technological solutions for processing, recycling and neutralization of waste in the design of industrial and technical complexes. Moskva: RosRAO, 2019. 105 p. (in Russian).

5. Vinogradov S.S. Environmentally safe galvanic production. Moskva: Globus, 1998. 302 p. (in Russian).

6. Passport of waste of hazard classes I–IV. Izhevsk: LLC "Gals", 2020. 3 p. (in Russian).

7. Andreola F., Barbieri L., Bondioli F., Cannio M., Ferrari A.M., Lancellitti I. Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. No. 156. P. 466–471. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.075

8. Zheng Y., Dong K., Wang Q., Zhang S.J., Zhang Q.Q., Lu X.M. Electrodeposition of zinc coatings from solutions of zinc oxide in imidazolium chloride // *Science China Journal*. 2012. No. 8. P. 1587–1597. doi: 10.1007/s11426-012-4682-y

9. Hoffman G., Schirmer M., Bilitewski B., Kaszas-Savos M. Thermal treatment of hazardous waste for heavy metal recovery // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. No. 3. P. 351–357. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.080

10. Amaral F.A.D., Dos Santos V.S., Bernardes A.M. Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leaching // *Minerals Engineering*. 2014. No. 60. P. 1–7. doi: 10.1016/j.mineng.2014.01.017

11. Rossini G., Bernardes A.M. Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. No. 1–3. P. 210–216. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.035

12. Petrov V.G., Semakin V.P., Trubachev A.V. The use of acid reagents in the disposal of sewage sludge. Izhevsk: IPM UB RAS, 2005. 186 p. (in Russian).

13. Komar A.G., Bazhenov Yu.M., Sulimenko L.M. Building materials production technology. Moskva: Vysshaya shkola, 1990. 446 p. (in Russian).

14. Smirnov D.N., Genkin V.E. Wastewater treatment in metal working processes. Moskva: Metallurgiya, 1989. 224 p. (in Russian).