

Получение неорганических пигментов из отходов гальванических производств

© 2021. Н. В. Сырчина¹, к. х. н., доцент, с. н. с.,
Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
Г. Я. Кантор^{1,2}, к. т. н., н. с.,

¹Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

²Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

Особенностью отходов гальванических производств является высокое содержание тяжёлых металлов (ТМ), проявляющих хромофорные свойства. Благодаря хромофорным элементам, гальванические отходы (ГО) могут найти применение в качестве вторичных материальных ресурсов для синтеза неорганических пигментов (НП). В настоящее время разработаны технологии получения НП широкой цветовой гаммы на основе моно- и полихромофорных ГО. Для производства НП могут быть использованы ГО, содержащие в своём составе такие элементы, как цинк, железо, хром, никель, свинец, медь. Основным методом получения НП является селективное осаждение солей ТМ с последующим прокаливанием осадка.

Для достижения необходимого цветового эффекта возможно сочетание шламов различного состава. Наиболее перспективным направлением переработки ГО может стать производство НП для окрашивания керамических изделий. Высокотемпературная обработка способствует переходу ТМ в неопасную для окружающей среды форму за счёт иммобилизации соответствующих катионов в керамической матрице. Полученные в результате научных исследований данные создают надёжную экспериментальную базу для внедрения перспективных технологических решений в практику.

Ключевые слова: гальванические отходы, вторичные материальные ресурсы, неорганические пигменты, тяжёлые металлы.

Obtaining inorganic pigments from galvanic waste

© 2021. N. V. Syrchina¹ ORCID: 0000-0001-8049-6760^{*}

T. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047^{*}

G. Ya. Kantor^{1,2} ORCID: 0000-0002-6462-6702^{*}

¹Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²Institute of Biology of Komi Science Center of the Ural Branch of RAS,

28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

A feature of waste from galvanic industries (GW) is a high content of heavy metals (HM) exhibiting chromophore properties. Thanks to the chromophore elements, GW can be used as secondary material resources for the synthesis of inorganic pigments (IP). At present, technologies have been developed for producing IPs of a wide color range based on mono- and polychromophoric GW. For the production of IPs, GW containing in their composition elements such as zinc, iron, chromium, nickel, lead, copper can be used. The main method for obtaining IP is the selective precipitation of HM salts with subsequent calcination of the precipitate. To achieve the desired color effect, it is possible to combine slimes of various compositions. The most promising direction of GW processing can be the production of IPs for dyeing ceramic products. High-temperature treatment promotes the transition of HM into an environmentally friendly form due to the immobilization of the corresponding cations in the ceramic matrix. The data obtained as a result of scientific research creates a reliable experimental base for the implementation of promising technological solutions into practice.

Keywords: galvanic waste, secondary material resources, inorganic pigments, heavy metals.

Характерной особенностью отходов гальванических производств является высокое содержание соединений тяжёлых металлов (ТМ). Специфика состава, с одной стороны, обуславливает высокую экологическую опасность гальванических отходов (ГО), с другой – делает их перспективным сырьём для вторичной переработки. Вместе с тем, имеющиеся технологии переработки ГО весьма сложны и затратны, что ограничивает возможность их внедрения в практику. Исследования показывают, что выделение цветных металлов из гальванических шламов (ГШ) представляет экономический интерес лишь в тех случаях, когда в отходах содержатся соединения одного–двух металлов, причём в значительных количествах. Такие отходы можно получить при внедрении способа разделения стоков и их селективной очистки, что в реальной практике встречается достаточно редко [1]. Переработка многокомпонентных шламов представляет сложную технологическую проблему [2, 3], а достигаемый экономический эффект чаще всего не окупает затраты. Не находящие применения ГШ складываются на территориях предприятий или специальных полигонах, что приводит к серьёзным экологическим проблемам. Поиск рациональных способов решения соответствующих проблем привлекает внимание учёных разных стран мира [4–10].

Целью настоящего обзора является систематизация опубликованных материалов, посвящённых проблеме использования отходов гальванических производств в качестве вторичных материальных ресурсов для получения неорганических пигментов, выявление современных тенденций и перспектив рационального решения соответствующей проблемы.

Гальванические отходы как вторичное сырьё для производства неорганических пигментов

В число ГО входят отработанные технологические растворы (ОР), промывные воды, а также шламы, образующиеся в ходе технологических процессов и при очистке сточных вод (гальваностоков). Соответствующие отходы содержат широкий спектр соединений, характеризующихся высокой токсичностью и экологической опасностью (соединения ТМ, неорганические кислоты и щёлочи, поверхностно-активные вещества, органические и неорганические лиганды, блескообразователи, смачиватели, выравнивающие добавки и др.) [11–16].

Для очистки гальваностоков от соединений ТМ наиболее часто применяется метод осаждения. Данный метод является достаточно простым, легко реализуемым и наименее затратным [17, 18]. Тяжёлые металлы, содержащиеся в гальваностоках, переводят в твёрдую фазу в форме малорастворимых гидроксидов или карбонатов, реже в форме фосфатов, силикатов, сульфатов или сульфидов. Существенным недостатком метода осаждения является большое количество образующихся шламов [19].

Гальванические шламы представляют собой пастообразную массу, состав которой определяется спецификой очищаемых стоков и особенностями реализуемой на предприятии технологической схемы очистки. В число наиболее опасных компонентов ГШ входят соединения хрома (Cr), цинка (Zn), меди (Cu), свинца (Pb), кадмия (Cd), никеля (Ni), марганца (Mn), мышьяка (As), а также высокотоксичные анионы (фториды, цианиды) [20–23]. Содержание и соотношение ТМ в ГШ изменяется в широких пределах. В зависимости от профиля предприятия шламы в среднем содержат (%): кальция (Ca) – 6–25; Fe – 0,4–5; Zn – 0,2–5; Cd – 0,1–0,5; Cu – 0,2; Cr(III) – 0,15–8; Ni – 0,14–2,5. В некоторых случаях содержание цветных металлов в ГШ сопоставимо с содержанием их в полиметаллических рудах (Zn – до 8%, Cr – до 12%, Cu – до 20%) [24, 25].

Одним из перспективных направлений переработки ГШ может стать их использование в качестве сырья для производства неорганических пигментов (НП). Возможность получения пигментов на основе ГШ обусловлена наличием в их составе d-элементов, характерной особенностью которых является способность образовывать окрашенные соединения. Выраженные хромофорные свойства проявляют присутствующие в составе ГШ соединения Cr, Ni, Zn, Fe, Cu и др. [26–28]. Разработка и внедрение технологий получения пигментов на основе отходов гальванических производств позволяет решить две важные проблемы: использовать ГО в качестве вторичных материальных ресурсов и перевести токсичные соединения ТМ в относительно безопасную для окружающей среды форму.

Цинксодержащие пигменты

Выделение Zn и его соединений из промышленных отходов и включение их во вторичный оборот имеет большое экономи-

ческое и природоохранное значение [29]. Из гальванических стоков ионы Zn^{2+} обычно осаждают в виде фосфатов, карбонатов или гидроксидов. Соответствующие соединения имеют белый цвет и могут быть использованы в производстве пигментов [3–32]. Наиболее широкое применение находят пигменты на основе фосфатов цинка [33]. Установлено, что при осаждении Zn^{2+} из ОР цинкования раствором фосфата натрия (Na_3PO_4) с последующим высушиванием и прокаливанием осадка при $550\text{ }^\circ\text{C}$ получается смесь метафосфата цинка $Zn_2(PO_3)_4$ (основная фаза) с дифосфатом $Zn_2P_2O_7$ и ортофосфатом $Zn_3(PO_4)_2$. Замена Na_3PO_4 на раствор Na_2HPO_4 и прокаливание полученного осадка при $750\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить монофазный дифосфат цинка $Zn_2P_2O_7$. Получаемые таким образом соединения пригодны для использования в качестве пигментов с выраженными хромофорными и антикоррозионными свойствами [34–37].

Для переработки шламов, содержащих несколько хромофорных элементов, может быть использован метод обработки их раствором серной кислоты (H_2SO_4) [38] с последующим многоступенчатым селективным осаждением ТМ и выделением Zn в форме $ZnCO_3$. Эффективность извлечения Zn из шламов соответствующим методом составляет около 63–65% [39]. Селективное осаждение гидроксида цинка раствором щёлочи возможно и из кислых растворов, характеризующихся высоким содержанием совместно присутствующих ионов Zn^{2+} , Fe^{3+} и наличием незначительной примеси других хромофорных элементов. Селективно осаждённые гидроксиды цинка и железа после соответствующей термообработки могут быть использованы в качестве пигментов-наполнителей для лакокрасочных материалов [40].

Никельсодержащие пигменты

Для получения никельсодержащих пигментов могут быть использованы ОР никелирования. Осаждение ионов Ni^{2+} может проводиться в форме гидроксидов или фосфатов. Следует отметить, что состав, структура и свойства получаемых осадков существенно зависят от состава электролита и условий осаждения [41]. Наиболее полное осаждение ионов Ni^{2+} наблюдается при $pH > 13$. Образующийся осадок имеет зелёный цвет. Термообработка осадка при $350\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию оксида никеля чёрного цвета. Осаждение Ni^{2+} раствором Na_3PO_4 с последующим прокаливанием

осадка при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить безводный ортофосфат никеля $Ni_3(PO_4)_2$ с примесью пирофосфата никеля $Ni_2P_2O_7$ жёлтого цвета. Соответствующий пигмент может быть использован для окрашивания керамических изделий [42]. При прокаливании осаждённого гидрата фосфата никеля(II) при температуре $860\text{ }^\circ\text{C}$ получается соединение никеля тёмно-зелёного цвета, а при прокаливании осаждённого гидроксида никеля(II) при $230\text{ }^\circ\text{C}$ – оксид никеля(II) серо-зелёного цвета [43].

Хромсодержащие пигменты

Гальванические отходы могут найти применение для синтеза многих Cr-содержащих пигментов [44, 45]. Исследования показывают, что практически все Cr-содержащие ОР (кроме растворов электрополирования, содержащих фосфорную кислоту, и растворов пассивации кадмиевых покрытий) могут быть использованы для получения свинцовых кронов. По химическому составу свинцовые кроны представляют собой совместно осаждённые хромат и сульфат свинца или оксихромат свинца. Чем больше в осадке сульфата свинца, тем светлее цвет получаемого пигмента. Для осаждения хромат-ионов из ОР могут использоваться растворы солей свинца (химический способ синтеза) или продукты анодного растворения свинцовых электродов в растворах, содержащих Cr(VI) (электрохимический способ синтеза). Химический способ синтеза позволяет получить пигменты лимонного цвета, электрохимический – жёлтого [46–48].

Результаты лабораторных исследований показывают, что ГШ, содержащие соединения хрома(III), могут быть успешно использованы для получения термически и химически стабильных соединений кристаллического строения, способных окрашивать керамику в различные цвета. Соответствующие ГШ были использованы в качестве источника Cr_2O_3 в синтезе пигментов розового ($CaCr_{0,04}Sn_{0,97}SiO_5$) и зелёного ($Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$) цветов. Цвет пигментов на основе отходов соответствовал цвету пигментов, полученных с применением товарно-чистого Cr_2O_3 [49]. Пигменты, окрашивающие керамические глазури в красновато-коричневый и чёрный цвета, были синтезированы на основе ОР с высоким содержанием Cr(VI). Соответствующие отходы очищали методом электрокоагуляции с использованием железных электродов, при этом в осадок переходили как соединения Cr,

так и соединения Fe. Осаждаемый Cr-Fe шлам применялся для получения керамических пигментов [50].

Из ГО, содержащих соединения Cr(III), можно выделить оксид Cr_2O_3 , пригодный для окрашивания керамики в тёмно-зелёный цвет. Примеси посторонних ТМ придают пигменту более тёмный оттенок, по сравнению с пигментами, получаемыми на основе Cr_2O_3 товарной чистоты [54].

Сточные воды, содержащие Cr(VI), могут быть использованы для легирования минерала малайита $\text{CaSnO}(\text{SiO}_4)$ методом жидкофазного синтеза [52]. Включение Cr(VI) в кристаллическую решетку $\text{CaSnO}(\text{SiO}_4)$ позволяет получить пигмент насыщенного красного цвета [53]. Легированные хромом фиолетовый касситерит $(\text{Sn,Cr})\text{O}_2$ и розовый малайит $\text{Ca}(\text{Cr,Sn})\text{O}_5$, используемые в керамической промышленности для окрашивания глазурей, в настоящее время являются единственной альтернативой токсичным Cd-содержащим пигментам [54, 55].

Железосодержащие пигменты

Железосодержащие неорганические пигменты (ЖНП) пользуются большим спросом в различных отраслях производства. К числу наиболее востребованных ЖНП следует отнести железооксидные пигменты, цвет которых в основном определяется особенностями их состава и строения. Основу пигментов жёлтого цвета составляют гидраты оксидов Fe(III); красного – оксиды Fe(III); чёрного – Fe_2O_3 ; коричневого – гидраты оксидов Fe(III) или смесь жёлтых и красных пигментов. Соответствующие пигменты могут быть успешно получены на основе железосодержащих ГО [56–58]. Оксиды железа могут входить не только в состав собственно железооксидных пигментов, но и в состав получаемых из ГШ смешанных пигментов, обладающих повышенной устойчивостью к коррозии. Повышение антикоррозионных свойств обусловлено присутствием в ГШ соединений Zn, Cr, Ni, Cu, которые в той или иной степени переходят в состав получаемых пигментов [59]. Разработка технологии смешанных пигментов позволяет рационально утилизировать ГШ сложного состава [59, 60].

Выраженные антикоррозионные свойства проявляют пигменты, содержащие феррит кальция. В производстве таких пигментов могут использоваться смеси ГШ, получаемых при очистке гальваностокков реагентным и

электрокоагуляционным методами. Соотношение оксида железа к оксиду кальция в предназначенной для переработки смеси шламов должно составлять 1:2–1:4. Прокаливание смеси при 900 °С позволяет получить феррит кальция, пригодный для применения в качестве антикоррозионного пигмента [61, 62].

Медьсодержащие пигменты

Медь относится к числу элементов, обладающих выраженными хромофорными свойствами. Осаждение ионов Cu^{2+} из ОР для получения пигментов целесообразно проводить в форме фосфатов. При нагревании до 600 °С осаждаемый кристаллогидрат полностью обезвоживается, при этом получается безводный $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ бирюзового цвета. Данное соединение обладает не только красивым цветом, но и проявляет антикоррозионные свойства [63].

Отработанные растворы травления Cu и гальванического меднения могут найти применение для получения таких пигментов сине-зелёной гаммы, как моногидрат фосфата меди(II)-аммония, моногидрат ацетата меди(II), ацетат меди(II), основной карбонат меди(II), а также ярко-красного оксида меди(I) [64–66].

Пигменты, содержащие сложную смесь хромофорных элементов

В последнее время опубликовано большое число работ, обосновывающих возможность переработки ГШ в пигменты без использования сложных технологий разделения отходов на отдельные компоненты. Такие пигменты наиболее часто применяются для окрашивания керамических изделий. Включение ГШ в составы на основе глины с последующим высокотемпературным обжигом способствует надёжной иммобилизации ТМ в керамической матрице [67, 68]. Испытания образцов керамики, окрашенных пигментами, полученными при переработке ГШ, доказали их безопасность. Было установлено, что количество ТМ (Cr, Pb, Cd, Zn, Fe), переходящих из образцов такой керамики в выщелачивающие растворы, было значительно ниже предельных значений, установленных действующим законодательством [69].

Результаты выполненных исследований показывают, что для синтеза керамических пигментов чёрного цвета подходят ГШ с высоким содержанием Cr и Ni, а также шламы цинкования с высоким содержанием Fe [70].

Пигменты чёрного и коричневого цветов могут быть получены на основе смеси двух опасных отходов: ГШ Cr-Ni и красного шлама (отход переработки бокситов, характеризующийся высоким содержанием оксидов железа). Отходы смешиваются в определённой пропорции и прокаливаются при 1200 °С. Для получения чёрного пигмента красный шлам и ГШ смешиваются в пропорции по массе 1 : 3; для получения коричневого – 1 : 1 [71]. Синтез пигментов коричнево-бордового цвета возможен на основе смеси трёх отходов: ГШ Cr-Ni, мраморной крошки и отходов производства титана [72]. Пигменты для окрашивания глазурей и керамогранита в различные оттенки бежево-коричневой гаммы можно получить на основе смеси отходов гранита, мрамора и ГШ Cr-Ni [73]. Нейтрализованный известью кислый ГШ, содержащий сульфат кальция (CaSO₄) и соединения Cr, Ni, Cu, после высушивания и обжига при 1100 °С пригоден для использования в качестве пигмента для окрашивания глазури в желтовато-чёрный цвет [74].

Заключение

Широкий ассортимент НП, которые можно получить на основе ГО свидетельствует о перспективности проведения научных исследований в данном направлении. Для синтеза пигментов могут быть использованы ГШ, содержащие один хромофорный элемент, или шламы, представляющие собой сложную смесь различных неорганических хромофоров.

Основным методом получения НП является селективное осаждение солей ТМ с последующим прокаливанием осадка. Трудными учёных разных стран разработаны и апробированы различные технологические подходы к синтезу НП на основе ГО, пригодные для внедрения в практику. Показана возможность сочетания шламов различного состава для достижения необходимого цветового эффекта. Обоснована целесообразность использования ГО для синтеза пигментов с антикоррозионными свойствами.

Доказано, что включение соединений ТМ в керамическую матрицу способствует надёжной иммобилизации токсичных элементов и снижению их опасности для окружающей среды. Полученные в результате научных исследований данные создают надёжную экспериментальную базу для внедрения перспективных технологических решений в практику. В решении проблемы обработки,

утилизации и обезвреживания отходов I и II классов опасности в рамках Национального проекта «Экология», к которым отнесены отходы гальванических производств, наиболее востребованными должны стать экологически и экономически обоснованные технологии переработки гальванических отходов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

References

1. Sinyushkin A.N., Suprunchuk V.I., Ivanyuk E.V., Kostoglod O.B. Disposal of galvanic sludge // Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy. 2012. No. 14 (56). P. 58–61 (in Russian).
2. Trifonova T.A., Selivanova N.V., Selivanova O.G., Shirkin L.A., Mikhaylov V.A. Utilization of complex galvanic sludge // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN. 2012. No. 5–3. P. 849–851 (in Russian).
3. Selivanova N.V., Trifonova T.A., Shirkin L.A. Disposal of waste from galvanic production // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk. 2011. V. 13. No. 1–8. P. 2085–2088 (in Russian).
4. Kuznetsova E.Yu., Akulova A.K., Motovilov A.V. Problems and solutions of processing and utilization of waste water from galvanic industries // Evraziyskiy Soyuz Uchenykh. Khimicheskiye nauki. 2016. No. 3 (24). P. 109–112 (in Russian).
5. Selivanova O.G., Shirkin L.A., Il'ina M.E., Vasiliev A.N. Development of technology for processing waste of galvanic production on an experimental installation of modular type // Fundamentalnyye issledovaniya. 2015. No. 7. Part 3. P. 568–572 (in Russian).
6. Silva J.E., Soares D., Paiva A.P., Labrincha J.A., Castro F. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media // Journal of Hazardous Materials. 2005. V. B121. P. 195–202. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.02.008
7. Mărcu M.I., Vlad M., Mițiu A.M. Influence of different galvanic sludge types on the extraction efficiency of chromium ions // Advanced Materials Research. 2017. V. 1143. P. 108–113. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1143.108
8. Babu B.R., Bhanu S.U., Meera K.S. Waste minimization in electroplating industries: a review // Journal of Environmental Science and Health. Part C. Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews. 2009. V. 27. No. 3. P. 155–77. doi: 10.1080/10590500903124158
9. Kochetov G., Kovalchuk O., Samchenko D. Development of technology of utilization of products of ferritiza-

tion processing of galvanic waste in the composition of alkaline cements // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. V. 5. No. 10 (107). P. 6–13.

10. Król A. Effect of high temperature on immobilization of heavy metals in concrete with an addition of galvanic sludge // *Waste Management and the Environment IV*. 2008. V. 109. P. 331–339. doi: 10.2495/WM080351

11. Yarynkina E.A., Buzaeva M.V., Gusarova V.S., Klimov E.S. Utilization of waste water sludge from galvanic industries using complexones // *Vestnik Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya*. 2019. V. 11. No. 2. P. 28–38 (in Russian). doi: 10.14529/chem190203

12. Selivanova N.V., Trifonova T.A., Shirkin L.A. Utilization of waste from galvanic production // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*. 2011. V. 13. No. 1–8. P. 2085–2088 (in Russian).

13. Ozdemir O.D., Piskin S. Characterization and environment risk assessment of galvanic sludge // *Journal Chemical Society of Pakistan*. 2012. V. 34. No. 4. P. 1032–1036.

14. Beyazit N. Copper(II), chromium(VI) and nickel(II) removal from metal plating effluent by electrocoagulation // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2014. V. 9. P. 4315–4330.

15. Akbal F., Camcı S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation // *Desalination*. 2011. V. 269. No. 1–3. P. 214–222.

16. Krstić I., Zec S., Lazarević V., Stanisavljević M., Golubović T. Use of sintering to immobilize toxic metals present in galvanic sludge into a stabile glass-ceramic structure // *Science of Sintering*. 2018. V. 50. P. 139–147. doi: 10.2298/SOS1802139K

17. Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J.-E. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation // *Journal of Hazardous Materials*. 2004. V. B112. P. 207–213. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.04.018

18. Oliveira Neto G.C., Santana J.C.C., Filho M.G., Jabbour C.J.C. Assessment of the environmental impact and economic benefits of the adoption of cleaner production in a brazilian metal finishing industry // *Environmental Technology*. 2018. V. 41. P. 1–32. doi: 10.1080/09593330.2018.1551426

19. Basha C.A., Bhadrinarayana N.S., Anantharaman N., Meera Sheriffa Begum K.M. Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 152. P. 71–78. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.069

20. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // *Arabian Journal of Chemistry*. 2011. V. 4. P. 361–377. doi: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019

21. Oliveira C.L.M., Paula Filho F.J., Moura V.B., Freitas D.M.G., Santiago M.O. Characterization of galvanic sludges waste derived of the metal plating industry from

Cariri Region, Northeastern of Brazil // *Materials Science Forum*. 2018. V. 930. P. 541–545. doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.930.541

22. Kazakov V.A., Vinogradov O.S., Gulyaeva N.A., Tarantseva B.L. Reducing the environmental hazard of electrochemical production // *Izvestiya Penzenskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta imeni V. G. Belinskogo. Estestvennyye nauki*. 2011. No. 25. P. 579–581 (in Russian).

23. Ainetdinov R.M. Experience in the implementation of the developed technologies for treating waste water from electroplating industries at the enterprises of the Nizhny Novgorod region // *Privolzhskiy nauchnyy zhurnal*. 2016. No. 4. P. 39–44 (in Russian).

24. Eshchenko L.S., Zhuk G.M., Tsyukhai A.A. Study of the composition and properties of the products of heat treatment of modified galvanic sludge // *Proceedings of Belarus State Technological University. No. 3. Chemistry and technology of inorganic substances*. 2014. No. 3 (167). P. 59–62 (in Russian).

25. Mostalygina L.V., Kostin A.V., Sherstobitov G.S., Prokop'eva E.A., Mostalygin A.G., Biryukov M.F. Study of the qualitative composition of galvanic waste from cleaning a galvanic bath and the possibilities of its neutralization // *Vestnik Kurganskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2014. No. 2 (33). P. 88–90 (in Russian).

26. Becker J., Selbach I.C., Souza J.D., Brehm F.A. Viability for the production of inorganic pigments from galvanic sludge // *International Journal of Research in Advanced Engineering and Technology*. 2019. V. 5. No. 3. P. 98–103. doi: 10.6084/m9.figshare.12317375

27. Magalhães J.M., Silva J.E., Castro F.P., Labrincha J.A. Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics // *Journal of Hazardous Materials*. 2004. V. 106B. P. 169–176.

28. Martsul V.N., Zalygina O.S., Shibeka L.A., Likhacheva A.V., Romanovsky V.I. Some directions of using waste from galvanic production // *Trudy Berorusskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. No. 3. Chemistry and technology of inorganic substances*. P. 70–75 (in Russian).

29. Olshanskaya L.N., Lazareva E.N., Egorov V.V., Yakovlev A.V. Processing of iron- and zinc-containing sludge from galvanic industries // *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika*. 2016. No. 1 (21). P. 40–49 (in Russian). doi: 10.15593/2409-5125/2016.01.03

30. Osmond G. Zinc white: a review of zinc oxide pigment properties and implications for stability in oil-based paintings // *AICCM Bulletin*. 2012. V. 33. No. 1. P. 20–29. doi: 10.1179/bac.2012.33.1.004

31. Rahman M.M., Qadir M.R., Neger A.J.M.T., Kurny A.S.W. Studies on the preparation of zinc oxide from galvanizing plant waste // *American Journal of Materials Engineering and Technology*. 2013. V. 1. No. 4. P. 59–64.

32. Lazareva E.N., Olshanskaya L.N., Egorov V.V., Strizhenko A.A. The use of galvanic sludge in the manufacture of consumer goods // *Vestnik Kharkovskogo avtomobilno-dorozhnogo universiteta*. 2011. No. 52. P. 83–86 (in Russian).
33. Grzmil B., Kic B., Lubkowski K. Studies on obtaining of zinc phosphate nanomaterials // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2007. V. 14. P. 46–48.
34. Kandidatova I.N., Stepansevich A.V., Alekseeva T.A. Synthesis of zinc-containing pigments from waste zinc-plating electrolytes // *Izvestiya Natsionalnoy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk*. 2016. No. 1. P. 100–104 (in Russian).
35. Shao Y., Jia C., Meng G., Zhang T., Wang F. The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel // *Corrosion Science*. 2009. V. 51. No. 2. P. 371–379. doi: 10.1016/j.corsci.2008.11.015
36. Amo B., Romagnoli R., Vetere V.F., Hernández L.S. Study of the anticorrosive properties of zinc phosphate in vinyl paints // *Progress in Organic Coatings*. 1998. V. 33. No. 1. P. 28–35. doi: 10.1016/S0300-9440(97)00124-0
37. Cheprasova V.I., Zalygina O.S., Martsul V.N. Investigation of the possibility of obtaining pigments from used zincating electrolytes // *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2016. No. 1 (30). P. 105–116 (in Russian).
38. Silva J.E., Soares D., Paiva A.P., Labrincha J.A., Castro F. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media // *Journal of Hazardous Materials*. 2005. V. B121. P. 195–202. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.02.008
39. Jandová J., Maixner J., Grygar T.M. Reprocessing of zinc galvanic waste sludge by selective precipitation // *Ceramics-Silikaty*. 2002. V. 46. No. 2. P. 52–55.
40. Olshanskaya L.N., Bulkina L.A., Lazareva E.N., Shaikhiev I.G. Technological aspects of the extraction of toxic metals from galvanic waste for secondary use // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014. V. 17. No. 7. P. 195–198 (in Russian).
41. Sulegin D.A., Yurasova I.I. Obtaining hydroxosalts of nickel // *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii*. 2014. No. 8. P. 1–16 (in Russian).
42. Cheprasova V.I., Zalygina O.S. Waste electrolytes of nickel plating as a secondary material resource for obtaining nickel-containing pigments // *Prirodnyye resursy*. 2017. No. 2. P. 126–133 (in Russian).
43. Ashuyko V.A., Kandidatova I.N., Novikova L.N. Obtaining nickel-containing pigments by precipitation from spent electrolytes of nickel plating // *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2015. No. 3 (176). P. 127–131 (in Russian).
44. Mărcu M.-I., Vlad M., Mîiu I., Mîiu M.A. Selective recovery by solubilization of metals ions of chromium, iron and zinc from electroplating sludge to develop pigments for ceramics industry // *The annals of “Dunarea De Jos” university of Galati Fascicle IX: Metallurgy and materials science*. 2015. No. 2. P. 17–21.
45. Marcus M.I., Vlad M., Deák G., Moncea A., Panait A.M., Movileanu G. Thermal stability of inorganic pigments synthesized from galvanic sludge // *Revista de Chimie – Bucharest – Original Edition*. 2020. V. 71 (8). P. 13–20. doi: 10.37358/RC.20.8.8274
46. Zainullin Kh.N., Babkov V.V., Zakirov D.M., Chulkov A.N., Iksanova E.M. Utilization of sewage sludge from electroplating industries. Moskva: Izdatelskiy dom “Ruda i metally”, 2003. 272 p. (in Russian).
47. Goreva T.V., Khranilov Yu.P. Theoretical foundations and technology of an electrochemical method for producing a lead crown from waste of galvanic production // *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2007. V. 80. No. 1. P. 63–67 (in Russian).
48. Khranilov Yu.P., Goreva T.V. Obtaining a lead crown by electrolysis of spent chromium-containing solutions // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Estestvennyye nauki*. 2008. No. S. P. 92–93 (in Russian).
49. Andreola F., Barbieri L., Bondioli F., Cannio M., Ferrari A.M., Lancellotti I.L. Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 156. No. 1–3. P. 466–471. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.075
50. Un T.U., Onpeker S.E., Ozel E. The treatment of chromium containing wastewater using electrocoagulation and the production of ceramic pigments from the resulting sludge // *Journal of Environmental Management*. 2017. V. 200. P. 196–203. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.05.075
51. Gayo G.X., Lavat A.E. Green ceramic pigment based on chromium recovered from a plating waste // *Ceramics International*. 2018. V. 44. No. 18. P. 22181–22188. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.336
52. Costa G., Ribeiro M. J., Labrincha J.A., Dondi M., Matteucci F., Cruciani G. Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge // *Dyes and Pigments*. 2008. V. 78. No. 2. P. 157–164. doi: 10.1016/j.dyepig.2007.11.004
53. Zhang L., Pi Z., Yang C., Tian X. Synthesis of chromium-doped malayaite pigments from wastewater containing low chromium(VI) // *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2010. V. 60. P. 1257–1261. doi: 10.3155/1047-3289.60.10.1257
54. Costa G., Ribeiro M. J., Trindadr T., Labrincha J.A. Development of waste-based ceramic pigments // *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*. 2006. V. 46. No. 5. P. 363–366.
55. Costa G., Ribeiro M. J., Trindadr T., Labrincha J.A. Development of waste-containing malayaite ceramic pigments // *Advances in Science and Technology*. 2006. V. 45. P. 2229–2234. doi: 10.4028/www.scientific.net/AST.45.2229
56. Chen Z., Wang X., Ge Q., Guo G. Iron oxide red wastewater treatment and recycling of iron-containing sludge // *Journal of Cleaner Production*. 2015. V. 87. No. 1. P. 558–566. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.10.057

57. Barkhatov V.I., Dobrovolsky I.P., Kapkaev Yu.Sh. Waste from production and consumption as a reserve of building materials. Chelyabinsk: Izdatelstvo Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta, 2017. P. 226–231 (in Russian).
58. Barkhatov V.I., Dobrovolsky I.P., Kapkaev Yu.Sh., Golovachev I.V. A method for processing spent acidic solutions of galvanic industries // Patent RU No. 2690328. Application: 2018117779, 14.05.2018. Date of publication: 31.05.2019 (in Russian).
59. Orlova A.M., Slavin A.M. Investigation of the possibility of using galvanic sludge as a pigment // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo stroitel'nogo universiteta. 2009. No. S3. P. 154–159 (in Russian).
60. Orlova A.M., Slavin A.M. Methods for the synthesis of mixed iron oxide pigments and paint compositions based on them // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo stroitel'nogo universiteta. 2010. No. 2. P. 219–224 (in Russian).
61. Ladygina O.V., Makarov V.M., Indeikin E.A., Tarkhunov N.A. Study of anticorrosive properties of low-toxic pigments – ferrites based on galvanic sludge and primers containing them // Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye. 2000. No. 4. P. 26–28 (in Russian).
62. Kalaev R.E., Makarov V.M., Markelova N.L. Anticorrosion pigments based on galvanic sludge // Vestnik Rybinskoy gosudarstvennoy aviatsionnoy tekhnologicheskoy akademii im. P.A. Solovyeva. 2019. No. 4 (51). P. 93–96 (in Russian).
63. Cheprasova V.I., Zalygina O.S. Investigation of the possibility of obtaining pigments from spent electrolytes of copper and nickel plating // Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Mashinostroyeniye. 2016. No. 4 (100). P. 40–44 (in Russian).
64. Afonin E.G. Method for producing copper(+2)-ammonium phosphate monohydrate from production waste // Patent RU No. 2579107. Application: 2014143330/05, 27.10.2014. Date of publication: 27.03.2016 (in Russian).
65. Afonin E.G. The method of obtaining monohydrate of copper(II) acetate // Patent RU No. 2246480. Application: 2003131016/04, 21.10.2003. Date of publication: 20.02.2005 (in Russian).
66. Ashuiko V.A., Akulich N.E., Ivanova N.P., Kandidatova I.N. Obtaining colored copper compounds from spent copper plating electrolytes and studying the possibility of their use as anticorrosive pigments // Sviridovskiy chteniya: sbornik statey. Vypusk 12. Minsk: Belorusskiy gosudarstvennyy universitet, 2016. P. 40–46 (in Russian).
67. Magalhães J.M., Silva J.E., Castro F.P., Labrincha J.A. Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix // Journal of Hazardous Materials. 2005. V. 121. No. 1–3. P. 69–78. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.01.022
68. Milanez K.W., Kniess C.T., Bernardin A.M., Riella H.G., Kuhnen N.C. Characterization of Fe-, Zn- and Cr-based inorganic pigments using galvanic solid waste // Cerâmica. 2005. V. 51. No. 318. P. 107–110. doi: 10.1590/S0366-69132005000200006
69. Mitu M.A., Marcus M.I., Vlad M., Balaceanu C.M. Stability of ceramic glazes obtained by valorification of anorganic pigments extracted from electroplating sludge // Revista de Chimie – Bucharest – Original Edition. 2018. V. 69. No. 3. P. 571–574. doi: 10.37358/RC.18.3.6151
70. Costa G., Della V.P., Ribeiro M.J., Oliveira A.P.N., Monró G., Labrincha J.A. Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials // Dyes and Pigments. 2008. V. 77. No. 1. P. 137–144. doi: 10.1016/j.dyepig.2007.04.006
71. Carneiro J., Tobaldi D.M., Capela M.N., Novais R.M., Seabra M.P., Labrincha J.A. Synthesis of ceramic pigments from industrial wastes: Red mud and electroplating sludge // Waste Management. 2018. V. 80. P. 371–378. doi: 10.1016/j.wasman.2018.09.032
72. Hajjaji W., Zanelli C., Seabra M.P., Dondi M., Labrincha J.A. Cr-doped perovskite and rutile pigments derived from industrial by-products // Chemical Engineering Journal. 2011. V. 171. No. 3. P. 1178–1184. doi: 10.1016/j.cej.2011.05.021
73. Carneiro J., Tobaldi D.M., Capela M.N., Seabra M.P., Labrincha J.A. Waste-based pigments for application in ceramic glazes and stoneware bodies // Materials. 2019. V. 12. No. 20. P. 3396. doi: 10.3390/ma12203396
74. Gargori C., Prim S.R., Lusara M.L., Folgueras M.V., Monró G. Recycling of Cr/Ni/Cu plating wastes as black ceramic pigments // Materials Letters. 2018. V. 218. P. 341–345. doi: 10.1016/j.matlet.2018.02.047