

## Гальваношламы – источник вторичных материальных ресурсов при получении пигментов-наполнителей для лакокрасочных изделий

© 2023. Л. Н. Ольшанская<sup>1</sup>, д. х. н., профессор,  
Е. Н. Лазарева<sup>1</sup>, к. х. н., доцент, Е. А. Татаринцева<sup>1,2</sup>, к. т. н., доцент,  
О. А. Арефьева<sup>1</sup>, к. б. н., доцент, Е. В. Яковлева<sup>1</sup>, к. х. н., доцент,  
З. А. Симонова<sup>1</sup>, к. б. н., доцент,

<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет  
имени Гагарина Ю. А.,  
410054, Россия, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77,

<sup>2</sup>Тольяттинский государственный университет,  
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, д. 14,  
e-mail: ecos123@mail.ru, ms.elena.lazareva@list.ru, tatarinceva-elen@mail.ru

Гальванические производства по степени отрицательного воздействия на окружающую среду занимают одно из первых мест вследствие содержания ионов тяжёлых металлов, обладающих токсичными, канцерогенными и мутагенными свойствами. Нахождение эффективного способа переработки и утилизации гальваношламов позволит решить проблему неуклонного роста стоимости металлов и минимизировать отрицательное воздействие на окружающую среду, что является важной природоохранной задачей, имеющей большую научную и практическую значимость. В работе представлены результаты исследований по извлечению из железосодержащего гальваношлама оксида железа (III)  $Fe_2O_3$  для использования его в качестве пигмента-наполнителя при изготовлении краски железный сурик. Исходный гальваношлам растворяли в воде до сметанообразной консистенции и затем постепенно добавляли серную кислоту до понижения величины pH (pH 6,0–1,5), получали сульфаты металлов. Гидроксид железа (III)  $Fe(OH)_3$  осаждали из отфильтрованных сульфатных растворов 40% раствором щелочи NaOH при pH 1,5–4,1. После предварительной сушки при температуре  $\approx 150$  °C проводили его термообработку при  $600 \pm 2$  °C в течение 5–6 ч и получали оксид железа (III)  $Fe_2O_3$ , который соответствовал требованиям ГОСТ 10503-71 «Краски масляные, готовые к применению. Технические условия» по размеру частиц, маслоёмкости, плотности частиц и pH водных вытяжек. Изготовленная на его основе краска железный сурик также отвечала требованиям этого ГОСТ по таким параметрам, как вязкость, укрывистость, время высыхания и др. Предложена принципиальная схема для получения пигмента-наполнителя, применяемого для производства лакокрасочных изделий. В схеме использован набор и компоновка широко применяемого в промышленности оборудования (транспортёр, дозаторы, шнек-питатели, ванны кислотной и щелочной обработки, центрифуга, печь сушки и обжига).

**Ключевые слова:** гальваношлам, гидроксид железа, утилизация, пигменты-наполнители, оксид железа (III), лакокрасочные изделия, схема получения оксида железа (III).

## Galvanic sludge is a source of secondary material resources in the production of filler pigments for paints and varnishes

© 2023. L. N. Olshanskaya<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-8449-9368<sup>†</sup>  
E. N. Lazareva<sup>1</sup> ORCID: 0000-0001-7867-9576<sup>†</sup>, E. A. Tatarintseva<sup>1,2</sup> ORCID: 0000-0002-5925-3227<sup>†</sup>  
O. A. Aref'eva<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-2835-8595<sup>†</sup>, E. V. Yakovleva<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-8489-9804<sup>†</sup>  
Z. A. Simonova<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-2353-1547<sup>†</sup>

<sup>1</sup>Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,  
77, Politekhnikeskaya St., Saratov, Russia, 410054,

<sup>2</sup>Togliatti State University,  
14, Belorusskaya St., Togliatti, Russia, 445020,  
e-mail: ecos123@mail.ru, ms.elena.lazareva@list.ru, tatarinceva-elen@mail.ru

Galvanic production occupies one of the first places according to the degree of negative impact on the environment due to the content of heavy metal ions which have toxic, carcinogenic and mutagenic properties. Finding an effective method of recycling and utilization of galvanic sludge will solve the problem of the steady growth of the cost of metals

and minimize the negative impact on the environment, which is an important environmental task of great scientific and practical significance. This paper presents the results of studies on the extraction of iron oxide(III)  $Fe_2O_3$  from iron-containing galvanic sludge to use it as a filler pigment in the manufacture of paint (red iron oxide). At the initial stage, the original galvanic sludge was dissolved in distilled water to a creamy consistency, and then, sulfuric acid was gradually added until the pH value gradually decreased (pH 6.0–1.5), metal sulfates were obtained. Iron hydroxide(III)  $Fe(OH)_3$  was precipitated from filtered sulfate solutions with 40% NaOH alkali solution at pH 1.5–4.1. After preliminary drying at a temperature of  $\approx 150^\circ C$ , heat treatment was carried out at  $600 \pm 2^\circ C$  for 5–6 h, obtaining iron oxide(III)  $Fe_2O_3$  which met the requirements of GOST 10503-71 “Oil paints, ready to use. Technical Conditions in terms of particle size, oil capacity, particle density and pH of aqueous extracts. The iron minium paint made on its basis also met the requirements of this GOST on parameters: viscosity, hiding power, drying time, etc. A schematic diagram is proposed for obtaining a filler pigment used for the production of paints and varnishes. The scheme uses a set and layout of equipment widely used in industry (conveyor, batchers, screw feeders, acid and alkali treatment baths, centrifuge, drying and roasting oven).

**Keywords:** galvanic sludge, iron hydroxide, utilization, filler pigments, iron oxide, paint and varnish products, iron oxide(III), scheme for obtaining iron oxide(III).

Возрастающая антропогенная нагрузка на окружающую среду (ОС) угрожает здоровью настоящего и будущих поколений, в связи с чем на первый план выходят проблемы разработки и внедрения малоотходных технологий, процессов утилизации отходов, получения и использования экологически более безопасных продуктов. К токсичным промышленным отходам относятся гальваношламы, образующиеся в гальванических цехах производств. Это суспензии соединений тяжёлых металлов, оказывающих вредное воздействие на ОС и организм человека, являясь мощными стимуляторами и возбудителями раковых и сердечно-сосудистых заболеваний. Учитывая, что загрязнение этими веществами происходит по всей биосфере [1–4], их необходимо утилизировать при одновременном обезвреживании тяжёлых металлов [5–10], что является важной задачей, так как избежать образования гальваноотходов не удастся и в будущем. В России постоянно увеличивается количество твёрдых промышленных и коммунальных отходов (ТПКО), которые свозятся на свалки или полигоны. Из них в лучшем случае подлежат переработке и последующей утилизации 3–5% [4].

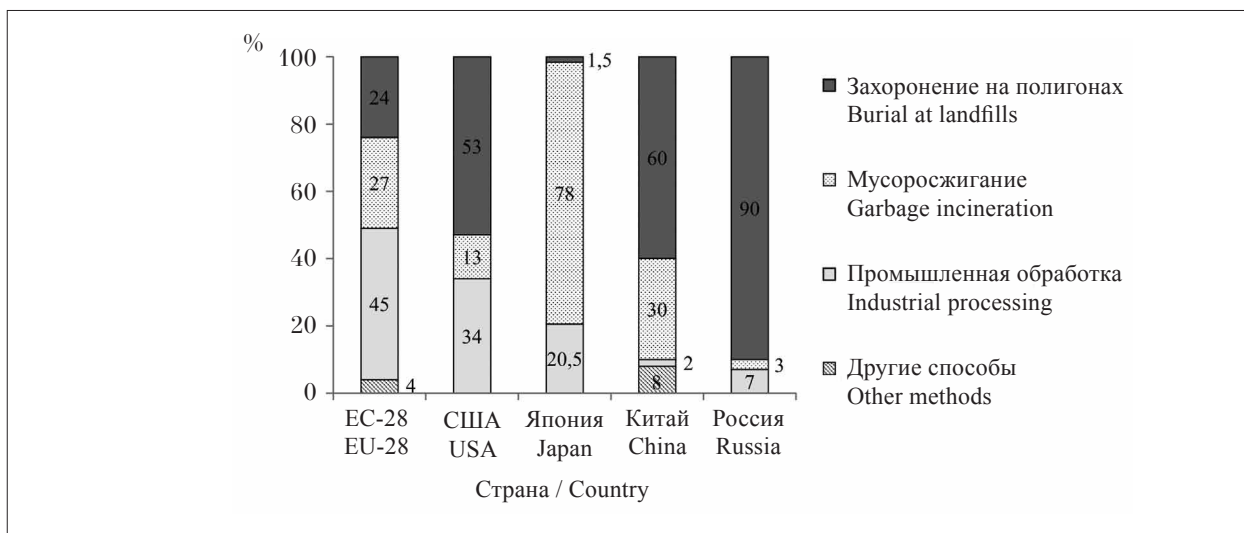
По сравнению с Японией и рядом западных стран в СССР и России большинство ТПКО (около 97%) свозилось на свалки и на необустроенные в соответствии с требованиями полигоны, из которых 88% находились в «неудовлетворительном санитарном состоянии» [4, 9–12] (рис. 1). Эти отходы представляют нестабильную неконтролируемую смесь строительного мусора, пластмассы, металлов, бумаги, пищевых отходов, резины, стекла и др. Вместе с тем доказано, что это богатый источник вторичных материальных ресурсов, в том числе чёрных, цветных, редких и рассеянных металлов, а также бесплатный энергоноситель [10, 12].

До сих пор сортировка отходов в России практически не проводится. Это во многом обусловлено следующими факторами [5]: дефицитом потребительских услуг и товаров; различиями в культуре потребления, которые приводили к меньшим, чем в других странах объёмам отходов на одного человека.

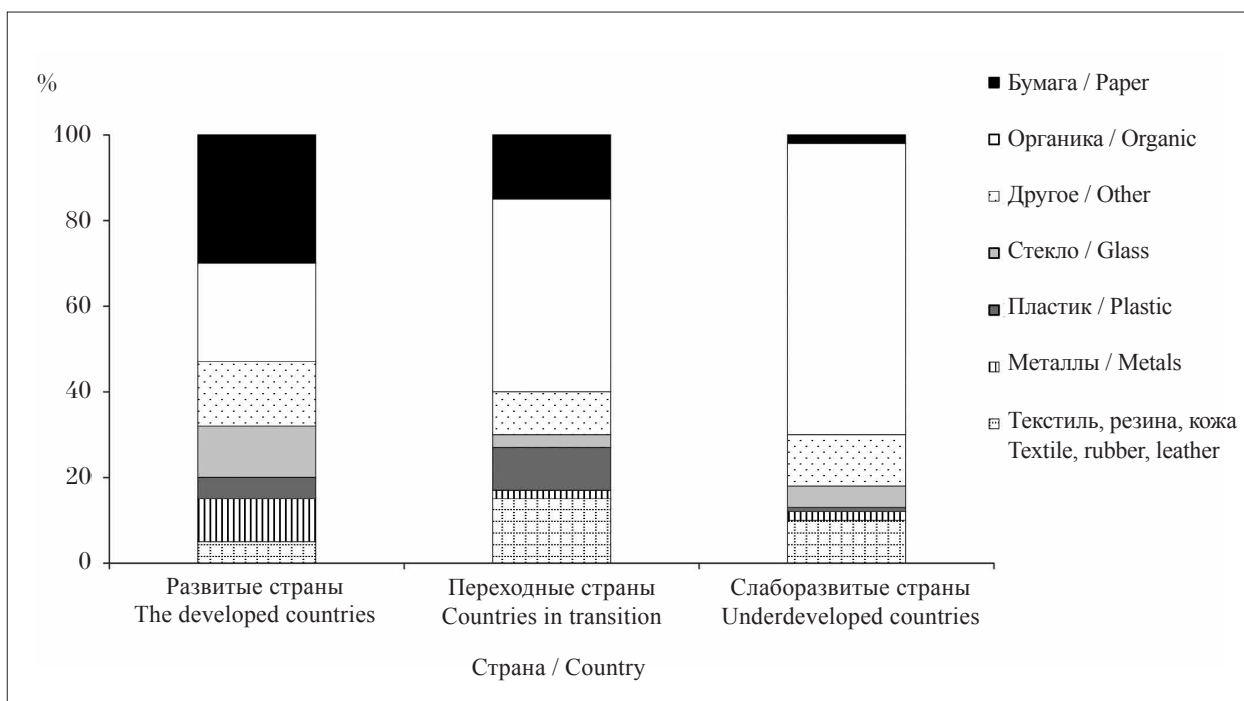
В то же время в России производятся, импортируются и потребляются сложные продукты развитых промышленных стран, то есть состав и количество отходов всё более приближаются к западным, что приводит к резкому росту количества и разнообразию ТПКО, объём и состав которых чрезвычайно разнообразны (рис. 2) [5].

Большое количество составляют органические (пищевые) отходы – 40%; макулатура около 35%; на металл, стекло и пластик приходится 9–11%; на дерево, текстиль, резину – 4%. Зарубежный опыт показывает, что рациональная организация переработки отходов даёт возможность использования до 90% продуктов переработки и утилизации. Технологические рекомендации по наиболее рациональному использованию отходов разрабатываются, исходя из их химического состава. Например, шлаки цветной металлургии содержат до 40% железа и других ценных металлов; в гальваношламах находятся соединения никеля, железа, цинка, меди, хрома и др.

В настоящее время для России актуальными являются проблемы экологизации производств, переход к малоотходным, а в перспективе – к безотходным технологиям. Разрабатывается научно обоснованная концепция комплексного использования различных видов отходов, чтобы уже на стадии проектирования, строительства и реконструкции промышленных предприятий применять технические решения по недопущению образования твёрдых промышленных отходов и необходимости их утилизации. Это позволит



**Рис. 1.** Направления утилизации ТПКО по странам мира (в % к общему количеству ТПКО) [4]  
**Fig. 1.** The main directions of waste disposal in the countries of the world (in % to the total amount of solid waste) [4]



**Рис. 2.** Распределение ТПКО по категориям в различных странах (в %) [5]  
**Fig. 2.** Distribution of solid industrial and municipal waste by categories in various countries (in %) [5]

экономить материалы на каждом цикле производства, минимизировать экологический ущерб ОС при одновременной реализации более низких капитальных затрат и получении прибыли.

Целью настоящей работы является разработка технологии переработки и утилизации железосодержащих отходов с целью извлечения оксида железа  $Fe_2O_3$  и использования его в качестве пигмента-наполнителя при изготовлении масляной краски (железный сурик).

### Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили отходы линий травления и активации предприятия ОАО «Роберт-Бош-Саратов». Анализы состава гальваношлама показали наличие в его составе в наибольшем процентном соотношении  $Ni \approx 65\%$  и  $Fe \approx 30\%$ , и в незначительных количествах: Mn, Cu, Zn, S, Cl, Cr и др. (рис. 3).

Исходный гальваношлам имел консистенцию сухого пластилина, поэтому перед

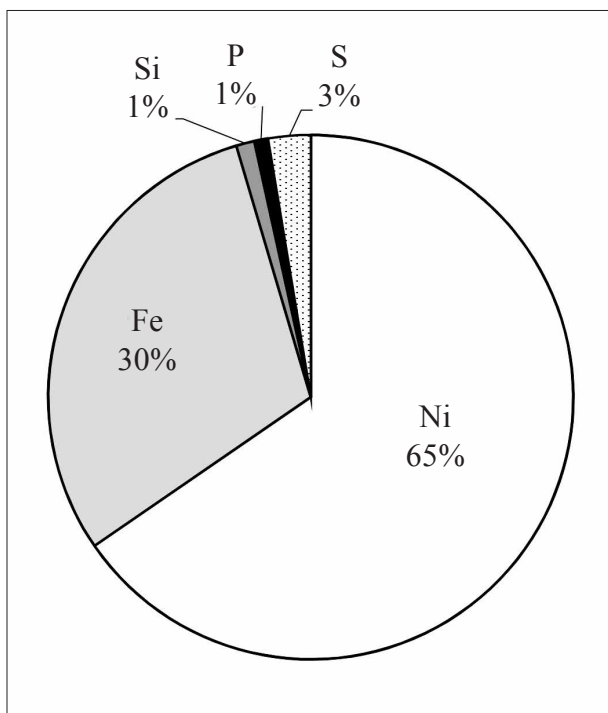


Рис. 3. Состав гальваношлама ОАО «Роберт-Босх-Саратов»  
 Fig. 3. The composition of the original galvanic sludge of JSC “Robert-Bosch-Saratov”

обработкой его предварительно растворяли в дистиллированной воде до суспензии текучей сметанообразной консистенции и проводили кислотно-щелочную обработку. Для этого к суспензии приливали малыми дозами концентрированную серную кислоту при тщательном перемешивании и охлаждении до постепенного понижения величины рН (рН 6,0–1,5), при которой достигалось наиболее высокое растворение компонентов гальваношлама и их переход в сульфаты металлов. Полученный раствор отфильтровывали от глинисто-песочного осадка и использовали для выделения гидроксида железа Fe(OH)<sub>3</sub> при щелочной обработке сульфатных растворов 40%-ным раствором щёлочи NaOH в соответствии с последовательным рядом осаждения гидроксидов металлов [13] (табл. 1).

При извлечении Fe(OH)<sub>3</sub> в раствор постепенно добавляли щёлочь в интервале рН

1,5–4,1 и затем отделяли и отфильтровывали кристаллы гидроксида железа (III). Высушенный при 150 °С порошок Fe(OH)<sub>3</sub> измельчали и прокаливали в муфельной печи ЭКСП-10 при температуре t = 600±2 °С в течение 5–6 ч. При этом был получен оксид Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который исследовали согласно ГОСТ 10503-71 «Краски масляные, готовые к применению. Технические условия» на размер частиц, маслоёмкость, плотность частиц, рН водных вытяжек (табл. 2) и применимость в качестве пигмента-наполнителя для изготовления масляной краски (железный сурик).

### Результаты и обсуждение

Полученный порошок оксида железа имел желтовато-коричневый цвет. По данным седиментационного анализа размер частиц составил 10–40 мкм, при котором не требуется предварительный помол. Более 60% частиц составляли непористые структуры размером 5–30 мкм. Это указывает на их низкую маслоёмкость и служит важной характеристикой пигментов-наполнителей. Результаты испытаний показали соответствие свойств оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеристикам традиционно используемых в промышленности пигментов-наполнителей (каолин, мел, слюда и др.).

В соответствии с требованиями ГОСТ 10503-71 готовили краску железный сурик и определяли содержащиеся в ней летучие и нелетучие компоненты, устанавливали вязкость, укрывистость, время высыхания и другие показатели (табл. 3). Установлено, что полученная краска соответствует требованиям ГОСТ 10503-71.

Нами предложена принципиальная технологическая схема производства пигмента-наполнителя на основе оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 4). В схеме использован набор и компоновка широко применяемого в промышленности оборудования (транспортёр, дозаторы, шнеки-питатели, ванны кислотной и щелочной обработки, центрифуга, печь сушки и обжига).

Проведённая эколого-экономическая оценка показала, что при производстве краски

Таблица 1 / Table 1

Ряд осаждения гидроксидов металлов из кислого раствора [13]  
 A series of precipitation of metal hydroxides from an acidic solution [13]

Ион Ion	Fe(III)	Cr(III)	Cu(II)	Zn	Fe(II)	Ni(II)	Mn(II)	Mg
рН	1,5*-4,1**	4,0–6,8	5,3–6,2	5,4–8,0	6,5–9,7	7,2–9,5	7,8–10,4	9,4–12,4

Примечание\* – первая цифра – начало осаждения; \*\* – вторая цифра – полное осаждение гидроксида.

Note: \* – the first digit is the beginning of precipitation; \*\* – second digit is the complete precipitation of hydroxide.

Таблица 2 / Table 2

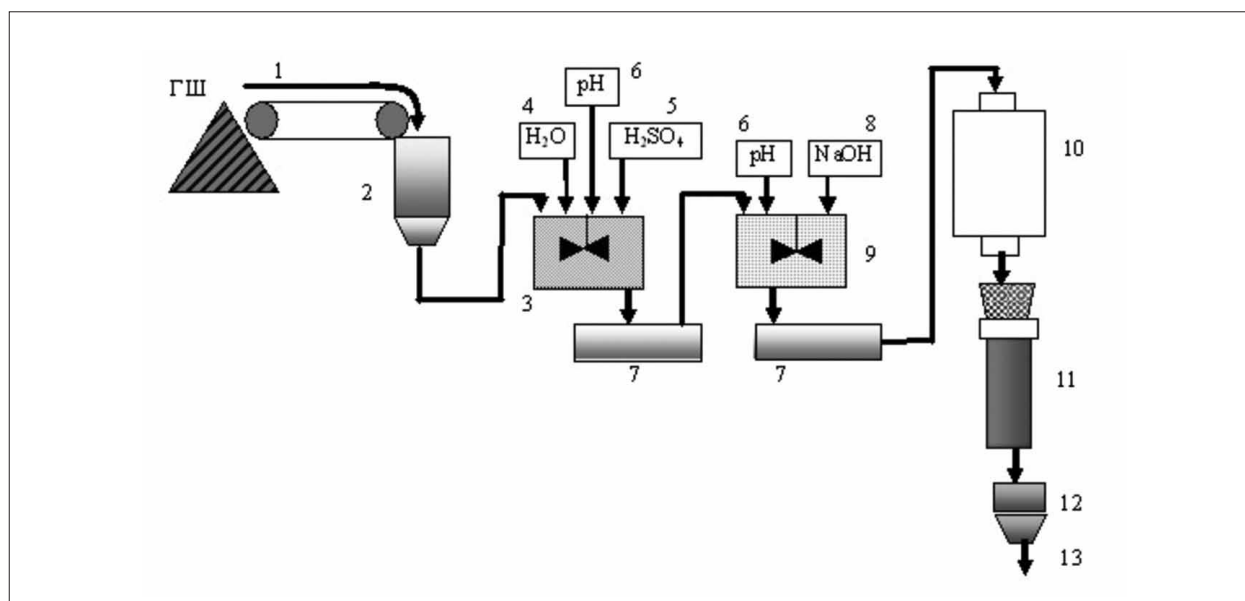
Свойства пигментов-наполнителей / Properties of filler pigments

Наполнитель Filler	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> Apparent density, g/cm <sup>3</sup>	Маслоёмкость, см <sup>3</sup> /100 г Oil absorption, cm <sup>3</sup> /100 g	pH вытяжки Extract pH
Каолин Kaolin	2,54–2,60	13–20	5–8
Мел Chalk	2,69–2,72	11–16	9–10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,81–4,89	22–24	7–9

Таблица 3 / Table 3

Соответствие характеристик железного сурика требованиям ГОСТ 10503-71  
Compliance of paint characteristics (iron minium) with the requirements of GOST 10503-71

Характеристики Characteristics	Содержание веществ, % Substance content, %		Условная вязкость, с Conditional viscosity, s	Степень перетира, мкм Degree of grinding, microns	Укрывистость, г/м <sup>2</sup> Hiding power, g/m <sup>2</sup>	Время высыхания, ч Drying out time, h	Относительная твёрдость Relative hardness
	летучих volatile	нелетучих non-volatile					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,4	88,6	69,6	38	109,7	23,3	0,074
ГОСТ 10503-71 GOST 10503-71	< 20	≥ 60,0	65–140	≤ 70	≤ 170	24,0	≥ 0,05



**Рис. 4.** Технологическая схема получения пигмента-наполнителя Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
1 – транспортёр; 2 – дозатор; 3 – ванна кислотной обработки; 4 – дозатор воды;  
5 – дозатор кислоты; 6 – pH-метры; 7 – шнеки-питатели; 8 – дозатор щёлочи;  
9 – ванна щелочной обработки; 10 – центрифуга; 11 – печь обжига;  
12 – бункер готовой продукции; 13 – на фасовку

**Fig. 4.** Technological scheme for obtaining a pigment-filler based on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
1 – conveyor; 2 – dispenser; 3 – acid treatment bath; 4 – water dispenser;  
5 – acid dispenser; 6 – pH meters; 7 – augers-feeders; 8 – alkali dispenser;  
9 – alkaline treatment bath; 10 – centrifuge; 11 – kiln;  
12 – bunker of finished products; 13 – for packaging



можно получить экономическую (расширение производства, увеличение ассортимента продукции, количества рабочих мест, прибыль и др.) и экологическую выгоду (уменьшение площадей для организации полигонов и свалок, снижение отрицательного влияния отходов гальваношламов на ОС и здоровье населения).

### Заключение

Проведённые исследования показали, что из железосодержащих гальваношламов можно получать качественные пигменты-наполнители для производства краски железный сурик.

Экспериментальные исследования позволили установить режимы извлечения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ : осаждение осуществляли в интервале pH 1,5–4,1, далее проводили сушку полученного материала при  $\approx 150^\circ\text{C}$ .

Путём последующей термообработки при  $600\pm 2^\circ\text{C}$  в течение 5–6 ч получили оксид железа (III), который был использован в качестве пигмента-наполнителя. Определены основные характеристики пигмента-наполнителя, который использовали при изготовлении краски железный сурик: дисперсность частиц – 10–20 мкм; маслоёмкость – 22–24  $\text{cm}^3/100\text{ г}$ ; кажущаяся плотность – 4,81–4,89  $\text{г}/\text{cm}^3$ ; pH вытяжки – 7–9.

Для железного сурика относительная твёрдость покрытий составила 0,074; укрывистость – 109,7  $\text{г}/\text{m}^2$ ; время высыхания краски – 23,3 ч; содержание летучих веществ – 11,4%; условная вязкость – 69,6 с; степень перетира – 38 мкм. Установлено соответствие требованиям ГОСТ 10503-71 на получение лакокрасочных покрытий.

Предложена принципиальная технологическая схема для извлечения оксида железа (III) из отходов гальванических производств, в которой использован набор и компоновка широко применяемого в промышленности оборудования (транспортёр, дозаторы, шнеки-питатели, ванны кислотной и щелочной обработки, центрифуга, печь сушки и обжига).

### Литература

1. Леонтьев Л.И., Юсфин Ю.С., Черноусов П.И. Отходы: воздействие на окружающую среду и пути утилизации // Экология и промышленность России. 2003. № 3. С. 32–35.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязнённой почвы и опасных отходов. М.: Изд-во Бином. Лаборатория знаний, 2007. 424 с.

3. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики). М.: Высшая школа, 2008. 801 с.

4. Когда Россия сможет перерабатывать мусор как в Европе? [Электронный ресурс] <https://www.factograph.info/a/29011375.html> (Дата обращения: 31.07.2022).

5. Гринин А.С., Новиков В.Н. Промышленные и бытовые отходы: хранение, утилизация, переработка. М.: ФАИР-ПРЕСС, 2002. 332 с.

6. Сырчина Н.В., Ашихмина Т.Я., Кантор Г.Я. Получение неорганических пигментов из отходов гальванических производств // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 1. С. 22–29.

7. Баркан М.Ш., Федосеев И.В., Логинова А.Ю. Технологические и экологические аспекты утилизации гальваношламов // Экология и промышленность России. 2007. № 6. С. 24–25.

8. Гигина О.С., Быковский Н.А., Кантор Е.А. Электрохимическая очистка разбавленных растворов травления производства печатных плат // Теоретическая и прикладная экология. 2009. № 4. С. 55–60.

9. Верболь С.В., Запарий М.М., Козлов В.В., Смирнов С.А. Обезвреживание гальваношламов с выделением металлов // Экология и промышленность России. 2000. Апрель. С. 28–29.

10. Ремнева Т.А., Волков М.И. Утилизация гальваношламов // Экология и промышленность России. 2003. Август. С. 16–17.

11. Сырчина Н.В., Пилип Л.В. Производство пигментов для бетона на основе железосодержащих промышленных отходов (обзор) // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 4. С. 50–57.

12. Марьян В.К., Кузнецов Ю.С., Новокрещенов С.Ю. Опыт утилизации промышленных отходов в Пензенской области // Экология и промышленность России. 2005. Май. С. 28–33.

13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.

### References

1. Leontiev L.I., Yusfin Yu.S., Chernousov P.I. Waste: impact on the environment and ways of disposal // Ecology and Industry of Russia. 2003. No. 3. P. 32–35 (in Russian).
2. Drugov Yu.S., Rodin A.A. Analysis of contaminated soil and hazardous waste. Moskva: Izdatelstvo Binom. Laboratoriya znaniy, 2007. 424 p. (in Russian).
3. Rodionov A.I., Klushin V.N., Sister V.G. Technological processes of ecological safety (Fundamentals of environmental studies). Moskva: Vysshaya shkola, 2008. 801 p. (in Russian).
4. When will Russia be able to recycle waste like in Europe? [Internet resource] <https://www.factograph.info/a/29011375.html> (Accessed: 31.07.2022).
5. Grinin A.S., Novikov V.N. Industrial and household waste: storage, disposal, processing. Moskva: FAIR-PRESS, 2002. 332 p. (in Russian).

6. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya. Obtaining inorganic pigments from waste galvanic industries // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 1. P. 22–29 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-022-029
7. Barkan M.Sh., Fedoseev I.V., Loginova A.Yu. Technological and environmental aspects of the utilization of galvanic sludge // *Ecology and Industry of Russia*. 2007. No. 6. P. 24–25 (in Russian).
8. Gigina O.S., Bykovsky N.A., Kantor E.A. Electrochemical cleaning of diluted etching solutions of printed circuit boards production // *Theoretical and Applied Ecology*. 2009. No. 4. P. 55–60 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2009-4-055-060
9. Verbol S.V., Zapariy M.M., Kozlov V.V., Smirnov S.A. Neutralization of galvanic sludge with the release of metals // *Ecology and Industry of Russia*. 2000. No. 4. P. 28–29 (in Russian).
10. Remneva T.A., Volkov M.I. Utilization of galvanic sludge // *Ecology and Industry of Russia*. 2003. August. P. 16–17 (in Russian).
11. Syrchina N.V., Pilip L.V. Production of pigments for concrete based on iron-containing industrial waste (review) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 50–57 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-050-057
12. Mar'in V.K., Kuznetsov Yu.S., Novokreshchenov S.Yu. Experience in industrial waste disposal in the Penza Region // *Ecology and Industry of Russia*. 2005. May. P. 28–33 (in Russian).
13. Lurie Yu.Yu. Handbook of analytical chemistry. Moskva: Chemistry, 1971. 454 p. (in Russian).