

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ЦИНКА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ХЛОРИДНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

**Залыгина Ольга Сергеевна**, кандидат технических наук, доцент, УО «Белорусский государственный технологический университет», Республика Беларусь, г. Минск, *zalyhina@mail.ru*

**Чепрасова Виктория Игоревна**, инженер, УО «Белорусский государственный технологический университет», Республика Беларусь, г. Минск, *vicacheprasova10@gmail.com*

**Кузьменкова Ольга Юрьевна**, УО «Белорусский государственный технологический университет», Республика Беларусь, г. Минск

Отработанные хлоридно-аммонийные электролиты цинкования могут рассматриваться как вторичное сырье для получения оксида цинка путем его осаждения карбонатом натрия с последующей термообработкой при 230 °С. Полученный оксид цинка может использоваться в различных отраслях промышленности, а переработка жидкого отхода (отработанного электролита цинкования) позволит снизить воздействие гальванического производства на окружающую среду.

*Ключевые слова:* отработанные хлоридно-аммонийные электролиты цинкования, гальваническое производство, жидкие отходы, вторичное сырье.

## OBTAINING ZINC OXIDE FROM SPENT CHLORIDE-AMMONIUM ELECTROLYTES GALVANIZING

**Zalyhina V. S., Cheprasova V. I., Kyzmenkova V. U.**

Spent chloride-ammonium electrolytes galvanizing can be considered as secondary raw materials for the production of zinc oxide by precipitation with sodium carbonate followed by heat treatment at 230°C. The zinc oxide can be used in various industries and treatment of liquid waste (spent electrolyte galvanizing) will reduce the impact of the electroplating industry on the environment.

*Keywords:* waste chloride-ammonium electrolytes galvanizing, electroplating industry, liquid waste, secondary raw materials

Одной из экологических проблем гальванического производства является образование отработанных технологических растворов, характеризующихся высокой концентрацией загрязняющих веществ. Наиболее опасными из них являются отработанные электролиты, т. к. содержат в своем составе ионы тяжелых металлов, обладающие токсическим, канцерогенным, мутагенным и тератогенным действием. Согласно шкале стресс-факторов по воздействию на человеческий организм ионы тяжелых металлов находятся на первом месте (136 баллов), значительно опережая разливы нефти (72 балла), химические удобрения (63 балла) и радиоактивные отходы (40 баллов) [3].

В настоящее время в Республике Беларусь в большинстве случаев отработанные электролиты сбрасываются на очистные сооружения совместно с промывными сточными водами. Концентрация тяжелых металлов в отработанных электролитах в 50–100 раз выше и составляет 100–150 г/л [4]. При их сбросе с промывными сточными водами происходит периодическое резкое повышение концентрации ионов тяжелых металлов, что приводит к нарушению работы очистных сооружений и опасности попадания вредных токсичных, канцерогенных веществ в реки и озера. Вместе с тем тяжелые металлы, содержащиеся в отработанных электролитах гальванического производства, являются ценным сырьем, а их высокие концентрации позволяют рассматривать отработанные электролиты как вторичный материальный ресурс.

Объектом настоящего исследования являются отработанные электролиты хлоридно-аммонийного цинкования, т. к. цинковые покрытия в настоящее время являются наиболее распространенными, а хлоридно-аммонийные электролиты, с одной стороны, получили широкое применение благодаря своим высоким эксплуатационным свойствам, а с другой стороны, характеризуются максимальным значением критерия экологической опасности среди других электролитов цинкования [1].

Было принято решение попытаться получить из отработанных электролитов хлоридно-аммонийного цинкования, основными компонентами которых являются  $ZnCl_2$  и  $NH_4Cl$ , оксид цинка, т.к.  $ZnO$  широко применяется в различных отраслях промышленности. Оксид цинка используется в качестве наполнителя резины, в производстве искусственной кожи и резинотехнических изделий, стекла и керамики, в лакокрасочной, фармацевтической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Известен ряд методов получения оксида цинка, в частности, применяется метод химического осаждения термически нестабильных соединений с использованием в качестве осадителей ионов цинка растворов  $Ca(OH)_2$ ,  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$  и др. с последующим разложением полученных веществ с образованием  $ZnO$ . Гидроксид цинка, полученный осаждением с помощью гидроксида кальция или натрия, выделяется в виде белого аморфного осадка с переменным содержанием воды. Такой осадок плохо фильтруется, а при его сушке в газовую фазу переходит значительное количество воды, что увеличивает энергозатраты. Скорость дальнейшей кристаллизации  $Zn(OH)_2$  зависит от условий осаждения и старения, а также от природы соли, из которой проводят осаждение [2].

Поэтому в нашем исследовании в качестве осаждающего реагента был выбран карбонат кальция. В этом случае происходит образование основного карбоната цинка, состав которого зависит от исходных концентраций реагентов и условий проведения синтеза. В литературе [2] отмечают существование нескольких форм основного карбоната цинка:  $(ZnOH)_2CO_3$ ,  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ,  $Zn_3CO_3(OH)_4$ ,  $Zn_3CO_3(OH)_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ . При их термообработке происходит образование оксида цинка.

В нашей работе осаждение  $Zn^{2+}$  из отработанного хлоридно-аммонийного электролита одного из белорусских предприятий осуществлялось насыщенным раствором карбоната натрия  $Na_2CO_3$  с использованием 20%-ного избытка. Полученный после стадии старения осадок подвергался пятикратной декантации с последующей промывкой на фильтре до отрицательной реакции на  $Cl^-$  и высушивался при температуре  $80^\circ C$ . Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об осаждении цинка в виде основного карбоната цинка  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  (рисунок 1).

Для определения температуры термообработки полученного осадка был проведен термогравиметрический анализ (рисунок 2). На приведенной термограмме этого осадка наблюдается эндотермический минимум при температуре  $230^\circ C$ , который, по-видимому, связан с разложением основных карбонатов и образованием оксида цинка, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 3).

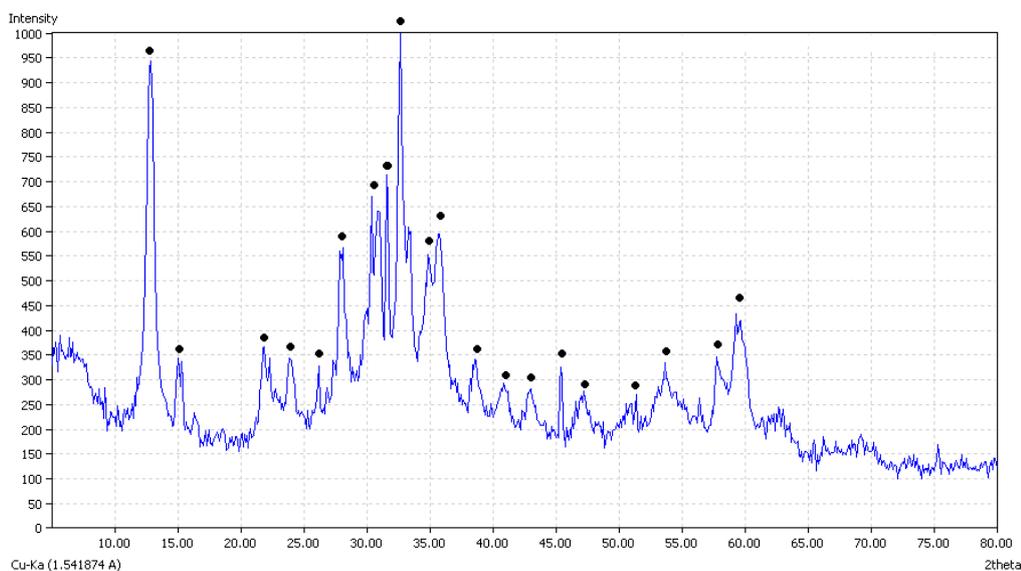


Рисунок 1 – Рентгенограмма осадка, полученного осаждением  $Zn^{2+}$  из отработанного хлоридно-аммонийного электролита цинкования раствором карбоната натрия (• – характеристические пики  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ )

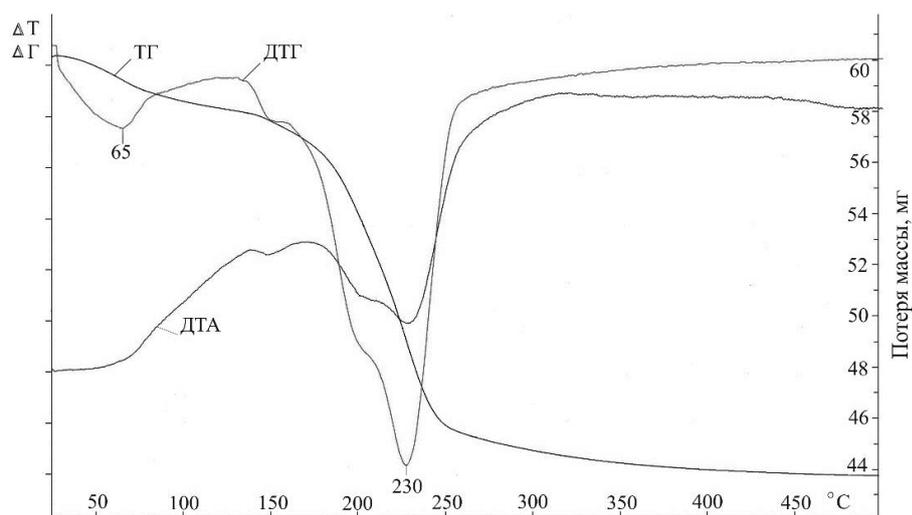


Рисунок 2 – Результаты термогравиметрического анализа осадка, полученного осаждением  $Zn^{2+}$  из отработанного хлоридно-аммонийного электролита цинкования карбонатом натрия

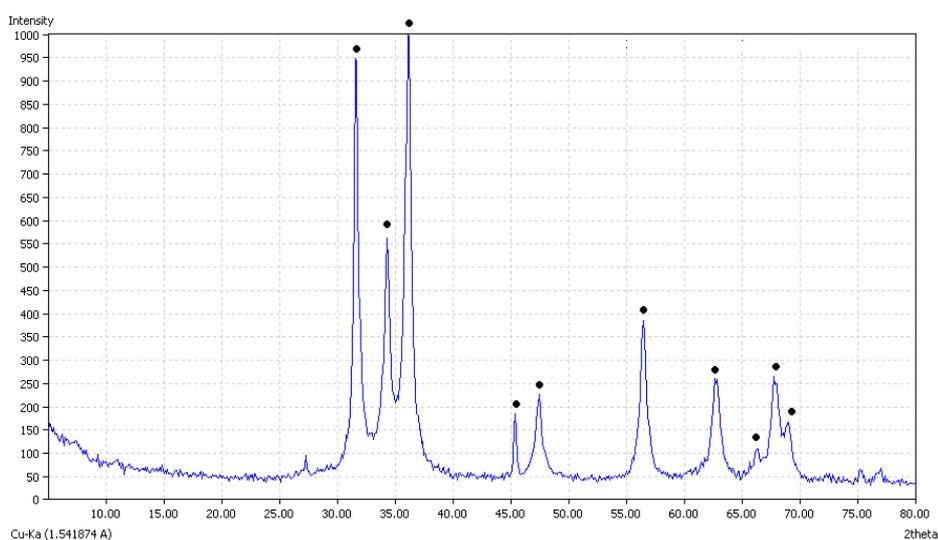


Рисунок 3 – Результаты рентгенофазового анализа полученного осадка, прокаленного при температуре 230 °С (• – характеристические пики ZnO)

Полученный оксид цинка представляет собой мелкодисперсный белый порошок и может использоваться в различных отраслях промышленности.

Таким образом, отработанные электролиты хлоридно-аммонийного цинкования могут рассматриваться как вторичное сырье для производства оксида цинка, что также позволит снизить негативное воздействие гальванического производства на гидросферу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов» (ИТС 36-2017). Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – М. : Бюро НДТ, 2017. – 228 с.
2. Николаева Н. С. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз / Н. С. Николаева, В. В. Иванов, А. А. Шубин // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2010. – № 3. – С. 153–173.
3. Перельгин Ю. П. Некоторые вопросы экологии гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. – Т. 26. – № 2. – С. 57–61.
4. Попов В. М. Централизованное обезвреживание жидких металлосодержащих растворов, образующихся на предприятиях г. Курска / В. М. Попов, Н. А. Чернышева, Е. В. Захарова, М. А. Мещерякова // Известия Курского государственного технологического университета. – 2009. – № 1 (26). – С. 82–86.