

## МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ / METALLURGY OF NON-FERROUS METALS

УДК 66.061.352

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-18-29>

Научная статья

Research article



# Технология утилизации кубовых остатков дегалогенирования с получением товарных соединений цинка

В.А. Дорожко, К.Г. Чукреев, М.А. Афонин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
Россия, 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 24-26/49

✉ Владимир Александрович Дорожко (dorozhko.ti@gmail.com)

**Аннотация:** В работе описан способ утилизации кубового остатка синтеза гексафтор-1,3-бутадиена (ГФБД) с получением фосфата цинка в форме  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , применяемого в качестве компонента антикоррозионных пигментных материалов. Кубовый остаток («тяжелая жидкость») предложено предварительно подвергнуть глубокой вакуумной дистилляции (остаточное давление 30 Па, температура окончания процесса 160 °C) для извлечения летучих растворителей, изопропанола и диметилформамида (ДМФА). Остаток представляет собой концентрированный раствор  $ZnCl_2$  (около 70 мас. %), содержит около 10 г/дм<sup>3</sup> железа в форме Fe(II) и Fe(III), а также окрашенные органические примеси неустановленного состава. По разработанной технологии остаток вакуумной дистилляции предложено разбавить водой в соотношении 1 : 2, отфильтровать от взвешенных частиц, скорректировать pH до 2 введением концентрированной HCl, провести окислительную обработку  $H_2O_2$  при температуре 70 °C. Железо (III) из раствора предложено отделять экстракцией 30 %-ным раствором Суапех 272 в алифатическом разбавителе, а окрашенные примеси – сорбцией на активном угле марки БАУ-1. Альтернативным способом удаления Fe(III) и части других окрашенных примесей является осаждение цинка в форме  $(ZnOH)_2CO_3$  обработкой 10 %-ным раствором  $Na_2CO_3$ . Окончательное осветление раствора также происходит на активном угле марки БАУ-1. Очищенный прозрачный раствор  $ZnCl_2$  подается на двухступенчатое осаждение фосфата цинка, полученный осадок фильтруется, тщательно промывается водой, высушивается и измельчается. В ходе исследования установлено, что после высушивания при температуре 100–105 °C полученный порошок отвечает составу  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , содержание посторонних регламентируемых примесей находится в рамках допуска, а свойства материала удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалу пигментного класса. Проведено сравнение характеристик полученного фосфата цинка и коммерчески доступного образца пигментного фосфата цинка. Определено, что с использованием предложенной технологии из 1 кг исходного сырья может быть получено 580 г двуводного фосфата цинка.

**Ключевые слова:** отходы, гексафтор-1,3-бутадиен (ГФБД), «тяжелая жидкость», хлористый цинк, фосфат цинка, рафинирование.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №21-79-30029) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.X6019).

**Для цитирования:** Дорожко В.А., Чукреев К.Г., Афонин М.А. Технология утилизации кубовых остатков дегалогенирования с получением товарных соединений цинка. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(4):18–29.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-18-29>

# Technology for recycling still residues from dehalogenation to produce commercial zinc compounds

V.A. Dorozhko, K.G. Chukreev, M.A. Afonin

St. Petersburg State Institute of Technology  
24-26/49 Moskovskiy Prospekt, St. Petersburg 190013, Russia

✉ Vladimir A. Dorozhko (dorozhko.ti@gmail.com)

**Abstract:** The study describes a method for recycling the still residue from the synthesis of hexafluoro-1,3-butadiene (HFBD) to produce zinc phosphate in the form of  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , which is used as a component in anti-corrosion pigment materials. The still residue (“heavy

liquid") is preliminarily subjected to deep vacuum distillation (residual pressure 30 Pa, final temperature 160 °C) to recover volatile solvents—namely, isopropanol and dimethylformamide (DMF). The remaining residue is a concentrated solution of ZnCl<sub>2</sub> (about 70 wt. %) containing approximately 10 g/dm<sup>3</sup> of iron in the form of Fe(II) and Fe(III), as well as colored organic impurities of unidentified composition. According to the proposed process, the vacuum distillation residue is diluted with water at a ratio of 1 : 2, filtered to remove suspended solids, acidified to pH 2 by the addition of concentrated HCl, and treated oxidatively with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 70 °C. Fe(III) is removed by extraction with a 30 % solution of Cyanex 272 in an aliphatic diluent, and the colored impurities are removed by adsorption onto BAU-1 grade activated carbon. An alternative method for removing Fe(III) and part of the colored impurities involves precipitating zinc in the form of (ZnOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> using a 10 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution. Final clarification is also carried out using BAU-1 activated carbon. The purified, clear ZnCl<sub>2</sub> solution is then subjected to a two-step precipitation process to obtain zinc phosphate. The resulting precipitate is filtered, thoroughly washed with water, dried, and ground. The study showed that after drying at 100–105 °C, the resulting powder corresponds to the composition Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. The content of regulated impurities falls within acceptable limits, and the properties of the material meet the requirements for pigment-grade substances. A comparison of the obtained zinc phosphate with a commercially available sample of pigment-grade zinc phosphate was conducted. It was established that the proposed technology yields 580 g of zinc phosphate dihydrate per 1 kg of initial raw material.

**Key words:** waste, hexafluoro-1,3-butadiene, heavy liquid, zinc chloride, zinc phosphate, refining.

**Acknowledgements:** This study was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 21-79-30029) and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State Assignment 0785.00.X6019).

**For citation:** Dorozhko V.A., Chukræev K.G., Afonin M.A. Technology for recycling still residues from dehalogenation to produce commercial zinc compounds. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(4):18–29. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-18-29>

## Введение

Актуальным современным направлением исследований в области производства востребованных химических соединений является вовлечение в переработку накопленных и образующихся новых техногенных отходов. Отечественной лакокрасочной промышленностью востребованы пигменты на основе солей цинка — такие, как белила (оксид цинка), кроны (хромат цинка), литопон и антикоррозионные составы на основе среднего или двойного фосфата цинка—кальция. Вся группа цинковых пигментов может быть получена при переработке широкого спектра техногенных отходов.

Авторы [1] рассмотрели получение смешанного фосфата цинка—кальция в хлоридных системах осаждением гидрофосфатом аммония. В работах [2–4] описаны синтез и свойства антикоррозионных пигментов на основе фосфата цинка с добавкой бензотриазола (БТА), а в [5] показано, что изменение мольного соотношения ZnCl<sub>2</sub>/KOH может влиять на образование фаз KZn<sub>2</sub>H(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и KZnPO<sub>4</sub>. Установлено, что фаза KZn<sub>2</sub>H(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> обладает лучшими ингибирующими свойствами в 3,5 %-ном растворе NaCl, чем KZnPO<sub>4</sub>. Авторами [6] получен фосфат цинка с соотношением Zn/P ~ 1,5 для использования в косметической промышленности. В исследовании [7] предложен способ синтеза кристаллического α-Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, морфологию которого контролировали путем регулирования значений pH в реакционной системе.

В статьях [8; 9] описано получение и применение листового фосфата цинка в форме розы (SZP),

а также трехмерных «цветочных» пигментов микро- и наноразмерного фосфата цинка (FZP) и фосфата аммония—цинка (FNZP) в качестве антикоррозионного наполнителя водорастворимой эпоксидно-модифицированной акриловой смолы. Авторами [10] проведено сравнение характеристик нанопигментов: немодифицированного фосфата кальция—цинка (UCZP) и его модифицированного метилтриэтилоксисилианом аналога (MCZP). В работе [11] предложено использование дисперсного отхода горячего цинкования в качестве наполнителя цинксодержащей краски, а в [12] исследованы свойства пигментных соединений цинка, полученных из отработанных растворов гальванических производств. Патент [13] посвящен переработке отработанных растворов гальванических производств с получением товарных соединений. Исследователи [14] получили оксид цинка пигментного качества при щелочной обработке твердого гальваношлама предприятия ООО «Сигнал-Недвижимость» (Россия) — отходов линии цинкования. Авторами [15; 16] проведена оценка возможности использования гальваношламов в качестве сырья для производства пигментных материалов, в том числе цинксодержащих.

В работе [17] рассмотрены каталитические свойства фосфатов цинка и железа при конверсии метанола, подробно изучен гидротермальный синтез смешанного фосфата в системе R—ZnO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—H<sub>2</sub>O (где R — органическое или неорганическое основание). Новые нано-

пористые наностержни из фосфата цинка/гидроксиапатита с ядром/оболочкой ( $Z\text{Ph}/\text{HPA}_{\text{NRs}}$ ) были синтезированы и охарактеризованы как модифицированная форма гидроксиапатита с превосходной адсорбционной способностью  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в работе [18]. Авторами [19] описано применение фосфата цинка с различными связующими веществами в качестве материала для изготовления электродов суперконденсаторов.

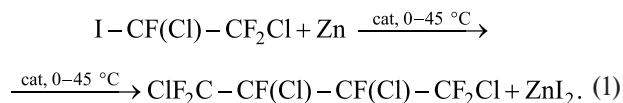
В [20] предложен способ получения безцинковых фосфатных пигментов, содержащих стронций, кальций и алюминий, определены химический состав, физико-химические и антикоррозионные свойства полученных материалов, что актуально в связи с неэкологичностью и запретом на массовое применение антикоррозионных пигментов в Евросоюзе. Быстрое и обширное высвобождение  $\text{Zn}^{2+}$  из коммерческого пигмента литопона под воздействием солнечного света описано в [21]. При имитации воздействия солнечного света в течение 24 ч высвобождается около 41 % от общего содержания Zn.

Авторами [22] исследовано применение цинковых фосфатов в качестве микроудобрений и кормовых добавок в сельском хозяйстве, а в [23] рассмотрены синтез наночастиц  $\text{ZnO}$  и их использование в качестве наноудобрений в исходном виде и в форме феррита или фосфата цинка.

Россия является одним из немногих мировых производителей гексафторбутилена-1,3 (ГФБД) и гексафторбензола — электронных газов, применяемых в процессах плазмохимического травления тонких пленок кремния при производстве микроэлектроники стандартов 15–25 нм для создания пазов и отверстий. ГФБД является одним из самых озонобезопасных газов, используемых для плазмохимического травления. В 2016 г. в г. Пермь введены новые мощности по производству ГФБД до 72 т/год.

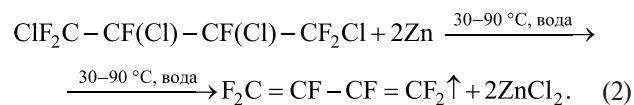
Применяемая в России технология получения товарного ГФБД представлена в патентах [24–27]. В патентном решении [28] предложено использовать другие прекурсоры для получения более чистого продукта без дополнительной очистки.

Авторы [24] представили способ получения 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутиана, применяемого для получения гексафторбутилена-1,3, осуществляемый посредством реакции 1-йод-1,2,2-трифтор-1,2-дихлорэтана с цинком, в соответствии с уравнением



Процесс осуществляется путем дозирования в смесь исходных реагентов органического кислородсодержащего комплексообразователя (cat) при температуре 0–45 °C. После завершения реакции 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутиан выделяют ректификацией.

По методу, описанному в [25], синтез гексафторбутилена-1,3 (ГФБД) осуществляется реакцией 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутиана с цинком в форме гранул в водно-спиртовой среде при температуре 30–90 °C. Реакцию проводят путем дозирования 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутиана в смесь реагентов, содержащую металлический цинк и воду, одновременно с отгонкой целевого продукта в соответствии с уравнением



По окончании дозирования реакционную массу нагревают до кипения, чтобы завершить дехлорирование.

Авторами [29] сочетанием нескольких методов, в том числе ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии, масс-спектрометрии и др., изучен механизм экстракции Fe(III) экстрагентом Cyanex 272 (бис-(2,2,4-триметилпентил)-фосфиновая кислота). В [30] описан процесс извлечения Fe(III) из раствора технической фосфорной кислоты с применением родственного катионаобменного экстрагента Cyanex 572. Экстракционная очистка растворов вскрытия никелевых руд от Fe(III) катионаобменными экстрагентами Cyanex описана в работе [31]. Авторы [32] отмечали трудности реэкстракции Fe(III) и предложили способы повышения эффективности регенерации экстрагентов Cyanex катионаобменной группы. Ранее нами изучена экстракция Fe(III) в растворах HCl 1-ундеканолом [33].

Использование катионаобменных экстрагентов, в том числе Cyanex 272, в технологии очистки цинкодержащих растворов рассмотрено в работе [34]. Применение метода жидкостной экстракции с Aliquat 336 для извлечения цветных металлов, в том числе Zn(II), из технологических растворов переработки отходов электроники описано в статье [35]. Авторами [36] предложена система на основе

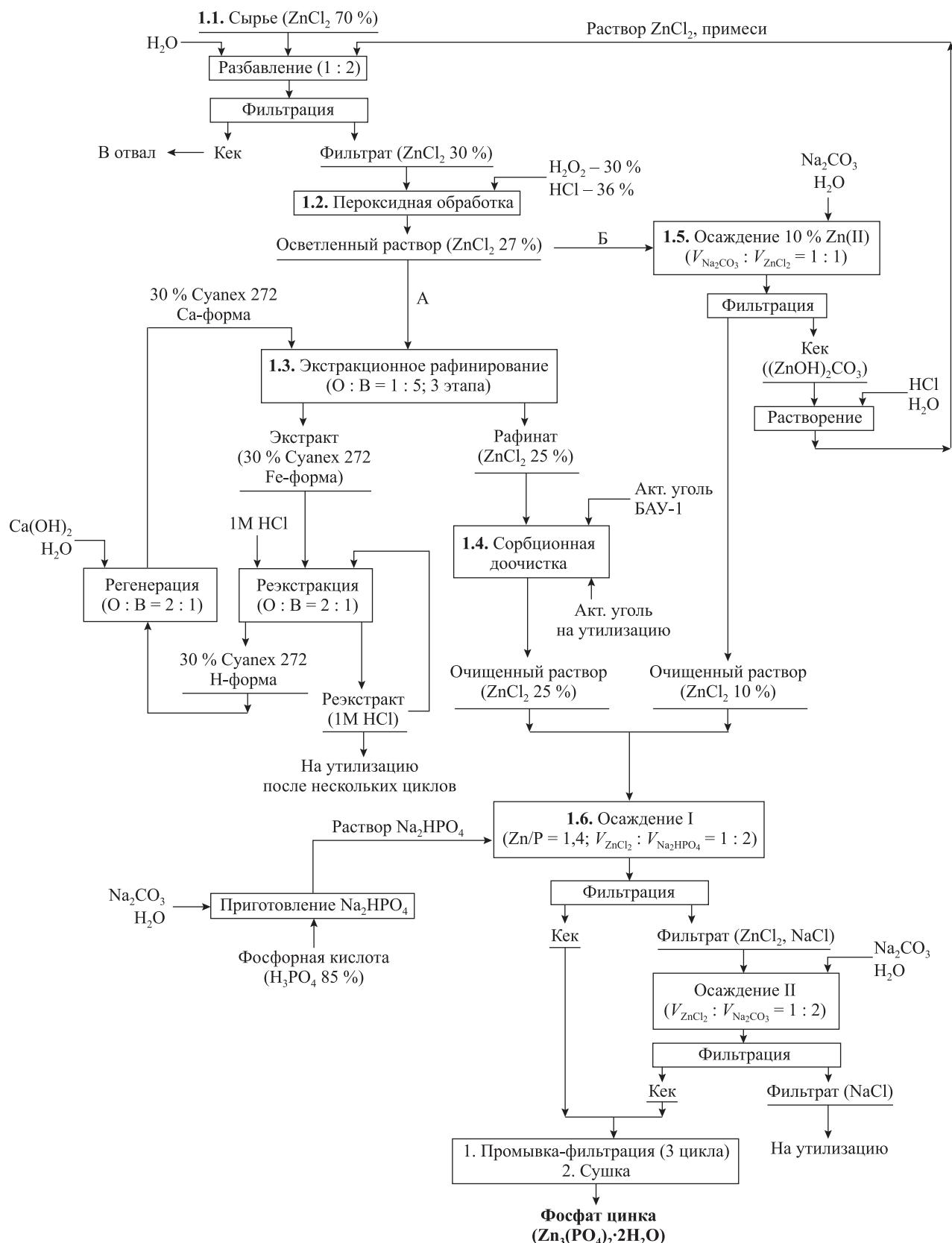


Схема переработки кубового остатка глубокой вакуумной дистилляции «тяжелой жидкости» с получением товарного фосфата цинка

Flow diagram of the processing of the still residue from deep vacuum distillation of “heavy liquid” to produce commercial-grade zinc phosphate

полиэтиленгликоля ПЭГ-1500— $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в качестве экстрагента при переработке Zn-содержащих растворов.

Цель настоящей работы состояла в создании эффективной схемы переработки кубового остатка процесса дегалогенирования 1,2,3,4-тетрахлорперфторбутана с получением среднего фосфата цинка.

## 1. Технология

На рисунке представлена схема переработки сырья — кубового остатка вакуумной дистилляции отходов дегалогенирования.

### 1.1. Сырье

«Тяжелая жидкость» представляет собой обединенный сток жидких отходов всех этапов производства ГФБД, а также соединений-прекурсоров. При синтезе 1000 кг ГФБД образуется приблизительно 120 кг отходов («тяжелой жидкости»), которые представляют собой: продукты частичного дегалогенирования 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутана (ТХГФБ); продукты частичного восстановления ГФБД цинком; хлорированные углеводороды;  $\text{ZnCl}_2$  в виде раствора в изопропиловом спирте (ИПС) или диметилформамиде (ДМФА). Хлорид цинка также образуется при конверсии хлором  $\text{ZnI}_2$ , образующегося в синтезе 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутана [24].

Для регенерации изопропанола «тяжелая жидкость» подвергалась глубокой вакуумной дистилляции на установке «Formesco» (Италия) при остаточном давлении около 30 Па до температуры 160 °C. Полученное сырье представляет собой вязкую непрозрачную сиропообразную маслянистую жидкость с эфирным запахом, содержащую посторонние взвеси.

Плотность растворов измеряли пикнометрами объемом  $\approx 5$  мл на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0001$  г. Точность определения плотности составила  $\pm 0,001$  г/см<sup>3</sup>.

Концентрацию Fe(III) оценивали спектрофотометрическим роданидным способом по методике [37] с использованием градуировочного графика. Железо (II) в пробах переводили в аналитическую форму Fe(III) путем добавления избытка пероксадисульфата калия.

Концентрацию Zn(II) определяли путем прямого комплексонометрического титрования с индикатором «эриохром черный Т» по методике [38], и она составила  $9,0 \pm 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

Основные параметры исходного сырья были следующие:

Содержание хлористого цинка, г/дм<sup>3</sup> .....  $1340 \pm 15$

Содержание железа, г/дм<sup>3</sup> .....  $5,8 \pm 0,1$

Плотность сырья, г/см<sup>3</sup> .....  $1,910 \pm 0,001$

### 1.2. Пероксидная обработка

В ходе предварительных экспериментов установлено, что исходное сырье содержит соединения Fe(II) и Fe(III) в качестве окрашенных примесей, а также органические примеси неустановленного состава. Исходное сырье разбавляли водой по объему в пропорции 1 : 2. Полученный раствор фильтровали через намывной слой песка на воронке Бюхнера. Воздействие концентрированных растворов хлористого цинка приводит к растворению бумаги и ткани, в результате чего классические фильтрующие перегородки быстро выходят из строя.

Для перевода железа в форму Fe(III), а также окислительного воздействия на органические примеси с целью их возможного разложения фильтрат последовательно обрабатывали концентрированными HCl и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> следующим образом: 100 мл фильтрата помещали в стакан и разогревали на водяной бане в течение 30 мин, затем каждые 10 мин добавляли к горячему раствору при перемешивании по 1 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и концентрированной HCl (4 раза). С каждым добавлением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HCl раствор вспенивался с последующим осветлением, что свидетельствует об окислении органических примесей и разложении окрашенных комплексов Fe(III). Окисление проводилось 1,5 ч, и по окончании процесса значение pH раствора составляло 2.

### 1.3. Экстракционное отделение железа (III)

В качестве экстрагента выбран Cyanex 272 (бис-(2,2,4-триметилпентил)-фосфиновая кислота) — коммерческий слабокислый фосфорорганический экстрагент. Его выбор обусловлен слабой кислотностью, что определяет легкость реэкстракции Fe(III) — крайне хорошо экстрагируемого иона с высоким сродством к катионаобменным экстрагентам. Использовали 30 %-ный раствор Cyanex 272 в смеси изопар-л + трибутилfosфат в объемном соотношении 9 : 1 в качестве разбавителя. Концентрация Cyanex 272, определенная методом потенциометрического титрования, составила  $0,73 \pm 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>. Экстрагент был переведен в

Са-форму на 30 % при перемешивании с разведенной водой навеской извести, а затем в Zn-форму контактом с раствором хлористого цинка. Для извлечения Fe(III) отфильтрованный и окисленный раствор обрабатывали 3 порциями экстрагента при объемном соотношении экстрагента и рафинируемого водного раствора 1 : 5.

Спектрофотометрическим методом определили содержание остаточного железа (III), которое составило  $\approx 40$  мг/дм<sup>3</sup>.

#### 1.4. Сорбционная доочистка рафината

После экстракции получен желтоватый прозрачный рафинат. Для удаления остаточной желтизны рафината была применена сорбционная доочистка. Предварительно было изучено действие смол марок Purolite MN200, Purolite XDA1 и активного угля БАУ-1 в качестве сорбентов для доочистки раствора. Для эксперимента отобрано по 15 г каждого из них и добавлено в 50 см<sup>3</sup> рафината.

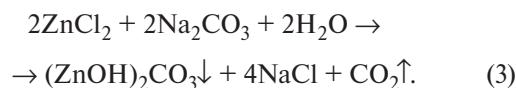
В ходе проведения статической сорбционной доочистки раствора лучше всех себя проявил уголь марки БАУ-1: раствор стал прозрачным, без заметной желтизны. Растворы, обработанные смолами, сохранили желтый оттенок. Исходя из полученных результатов было принято решение на стадии сорбционной доочистки в качестве сорбента использовать уголь БАУ-1.

Рафинат ( $V = 160$  см<sup>3</sup>) переместили в стакан и добавили туда активный уголь ( $m = 15$  г). Сорбцию проводили при периодическом перемешивании в течение 2 дней. За этот период исходный раствор хлористого цинка обесцвеклся. Определение концентрации цинка проводили титриметрически, и она составила  $3,6 \pm 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

#### 1.5. Очистка раствора после пероксидной обработки осаждением карбоната цинка

Для осаждения Fe(III) из раствора хлористого цинка предложено соосадить 10 % цинка в виде его гидроксокарбоната —  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ . Этот метод позволяет заменить этапы экстракционного отделения Fe(III), а процесс пероксидного окисления проводить с меньшим расходом пероксида, применяемого только для перевода Fe(II) в форму Fe(III). При этом за счет совместного осаждения железа и адсорбированных на аморфном гидроксиде органических примесей удается наиболее полно осветлить раствор.

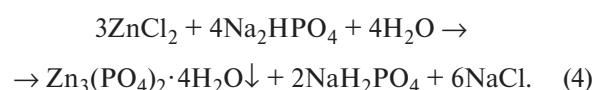
Осаждение цинка карбонатом натрия происходит в форме гидроксокарбоната цинка по реакции



Для осаждения 10 % цинка из исходного раствора навеску карбоната натрия растворяли в равном объеме воды и медленно добавляли к раствору хлористого цинка при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. Затем суспензию фильтровали, используя фильтр «синяя лента», и получили прозрачный бесцветный фильтрат. Осадок грязного кека может быть растворен в соляной кислоте и добавлен в головной раствор при его разбавлении.

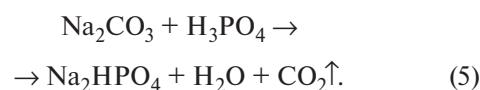
#### 1.6. Осаждение фосфата цинка

По стандартной методике [39] для осаждения среднего фосфата цинка используется гидрофосфат натрия. Осаждение происходит в соответствии с уравнением



При этом предложено смешивать раствор рафинированного хлористого цинка с раствором гидрофосфата натрия так, чтобы мольное отношение Zn : P составляло 1,4.

Гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  получали, смешивая раствор карбоната натрия и ортофосфорной кислоты в стехиометрических количествах по реакции



Массы обеих навесок рассчитывали, исходя из концентрации Zn(II) в растворе, подаваемом на осаждение, в интервале 3—4 М.

Для приготовления раствора гидрофосфата натрия навеску карбоната натрия массой 26,7 г растворили в 100 см<sup>3</sup> воды и добавили к 85 %-ному раствору ортофосфорной кислоты (ее навеску массой 29,0 г растворяли в 250 см<sup>3</sup> воды). После нейтрализации кислоты осаждали средний фосфат цинка путем добавления полученного раствора гидрофосфата натрия к 150 мл очищенного раствора хлористого цинка в соответствии с уравнением (4). Таким образом, объемное отношение  $\text{Zn}^{2+}/\text{HPO}_4^{2-}$  составило приблизительно 1 : 2. При осаждении наблюдалось образование хлопьевидного осадка. Поэтому после перемешивания реакционной смеси в течение 10 мин оса-

**Таблица 1. Результаты измерения влажности осадков**

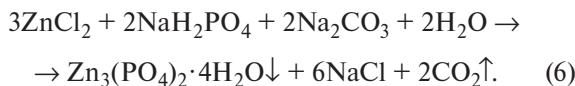
Table 1. Gravimetric determination of precipitate moisture content

Операция	$m_{100}$ , г	$m_{250}$ , г	$m_{H_2O}$ , г	$\omega_{H_2O}$ , %
Осаждение	32,9	30,0	2,9	8,8
Доосаждение	27,1	24,9	2,2	8,1

док фосфата цинка был отфильтрован на воронке Бюхнера с использованием фильтра «синяя лента», а маточный раствор возвращен в реактор для дальнейшего доосаждения из него фосфата цинка. Осадок промывали репульпацией 2 раза при отношении  $T : Ж = 1 : 10$ , после чего дополнительно осуществляли промывку на фильтре, используя подогретую воду ( $T : Ж = 1 : 10$ ). Далее полученный средний фосфат цинка подвергали сушке при температуре 100 °C и прокаливанию при 250 °C.

Поскольку, как видно из уравнения (6), половина гидрофосфата натрия превращается в дигидрофосфат, происходит неполное осаждение цинка. Раствор закисляется, и при достижении  $pH = 2$  система приходит в равновесие. Чтобы обеспечить полное осаждение цинка в виде фосфата, а также 100 %-ное расходование фосфорной кислоты, предложено провести досаждение путем нейтрализации избыточной кислотности карбонатом натрия.

Для приготовления раствора карбоната натрия его навеску 11,8 г растворяли в 100 см<sup>3</sup> воды и полученным раствором доосаждали фосфат цинка из маточного раствора в соответствии с уравнением реакции



Процесс осаждения фосфата цинка из маточного раствора полностью аналогичен приведенному ранее. При добавлении раствора карбоната натрия наблюдали выделение газа, вспенивание и образование белого хлопьевобразного осадка. Перемешивание проводили 10–15 мин. Фильтрацию и сушку осадка осуществляли аналогично первому осаждению.

Массы осадков, полученных на этапах осаждения и доосаждения, определяли после сушки при температурах 100 °C ( $m_{100}$ ) и 250 °C ( $m_{250}$ ). Потерю массы после сушки при  $t = 250$  °C

и массовую долю воды рассчитывали по формулам

$$\Delta m_{H_2O} = m_{100} - m_{250}, \quad (7)$$

$$\omega_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{100}} \cdot 100 \%. \quad (8)$$

В табл. 1 представлены данные о влажности полученных осадков, определенной весовым способом. Потери влаги при нагревании осадка от 100 до 250 °C соответствуют фосфату цинка, находящемуся в форме  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  после высыпивания при  $t = 100$  °C. Таким образом могут быть получены безводный и двуводный фосфаты, вос требованные в производстве пигментных материалов.

## 2. Анализ полученного осадка

### 2.1. Маслоемкость пигментов

Одним из важных свойств технических пигментных материалов является маслоемкость. Согласно ГОСТ 21119.8-75, маслоемкость I рода — количество масла (г), которое нужно потратить для получения 100 г пигмента. Ее находят следующим образом: к пробе пигмента постепенно добавляют льняное масло, перетирают смесь до образования однородной пасты и определяют количество масла, затраченного на анализ, затем полученный результат округляют до целого числа [34].

В нашем случае для смачивания исходной массы пигмента (~5 г) затрачено 1,44 г масла. Маслоемкость исследуемого пигмента рассчитывалась по формуле

$$X = \frac{0,93V}{m} \cdot 100, \quad (9)$$

где  $V$  — объем льняного масла, израсходованного во время испытания, см<sup>3</sup>;  $m$  — масса испытуемого пигмента, г; 0,93 — плотность льняного масла, г/см<sup>3</sup>.

В результате маслоемкость составила 29 г масла на 100 г пигмента.

## 2.2. Элементный анализ фосфата цинка

Элементный состав в образцах полученного фосфата цинка определяли с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора электронного сканирующего (растрового) микроскопа VEGA 3 SBH (Tescan, Чехия) Инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ). Для анализа использовали образцы после сушки при температуре 250 °C. Полученные результаты приведены в табл. 2.

На основании данных табл. 2 сделан расчет содержания основных соединений, входящих в состав пигмента, представляющего собой белый порошок:

Соединения цинка в пересчете на Zn, мас. % .....	50,6
Соединения фосфора в пересчете на PO <sub>4</sub> , мас. % .....	49,1

В табл. 3 представлены паспортные данные товарного образца для красок Neo-PZ производства ООО «ПС Аквилон» (г. Мытищи), а также показатели полученного нами пигментного материала после сушки при  $t = 100$  °C, отвечающего формуле Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Таким образом, результаты испытаний полученного нами двуводного фосфата цинка по всем

параметрам соответствуют нормативам для цинкофосфатного пигмента.

## 3. Результаты

Предложен способ вовлечения в переработку накапливаемых в настоящее время опасных отходов, позволяющий извлечь ценные растворители — изопропиловый спирт и ДМФА, не производимые в настоящее время в России. В свою очередь, отгон этих веществ в промышленных масштабах невозможен без решения проблемы утилизации кубового остатка, технология переработки которого успешно разработана в рамках проведенной работы и состоит из следующих этапов:

1. Разбавление водой и последующая фильтрация кубового остатка вакуумной дистилляции «тяжелой жидкости» ( $V_{\text{сырья}} = 50 \text{ см}^3$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ мл}$ ).

2. Обработка фильтрата 31 %-ным раствором пероксида водорода и 36 %-ным раствором хлороводородной кислоты при нагревании до  $t = 80$  °C ( $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4 \text{ мл}$ ,  $V_{\text{HCl}} = 4 \text{ мл}$ ).

3.1. Экстракционное извлечение Fe(III) 0,8 М раствором Cyanex 272 (3×20 мл, O : B = 1 : 5); сорбционное осветление рафината ( $m_{\text{БАУ-1}} = 15 \text{ г}$ ).

Таблица 2. Элементный состав образцов фосфата цинка

Table 2. Elemental composition of zinc phosphate samples

Образец	Содержание, мас. % (ат. %)			
	O	P	Cl	Zn
Осадок	35,55 (64,61)	13,56 (12,73)	0,08 (0,06)	50,62 (22,51)
Маточный раствор	36,69 (64,38)	13,17 (11,72)	0,06 (0,05)	47,07 (19,85)

Таблица 3. Результаты испытаний цинкофосфатного пигмента для красок Neo-PZ предприятия ООО «ПС Аквилон»

Table 3. Test results of the zinc phosphate pigment for use in Neo-PZ paints (PS Akvilon LLC)

Образец	Доля соединений цинка в пересчете на Zn, мас. %	Доля соединений фосфора в пересчете на PO <sub>4</sub> , мас. %	pH водной суспензии	Δm <sub>600</sub> , %	Гранулометрический состав (остаток на сите № 0045), %	Внешний вид
Пигмент Neo-PZ	40–47	40–47	7–9	8–16	≤0,5	Белый порошок
Полученный нами пигмент	43,2	45,5	8,1	10,2	Следы	Соотв.

3.2. Альтернативой этапу 3.1 является осаждение  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$  и органических примесей путем обработки раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $V_{\text{H}_2\text{O}} = 100$  мл,  $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 4,24$  г).

4. Осаждение фосфата цинка обработкой раствором  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 26,7$  г,  $m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 29,0$  г,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 350$  мл) с последующей дообработкой раствором карбоната натрия ( $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 11,8$  г,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 100$  мл).

Масса  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которая может быть получена из 1 кг исходного сырья, составляет 580 г. Кроме фосфата цинка, в качестве конечного продукта технологии могут быть получены  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , а также рафинированный экстракционным способом концентрированный раствор  $\text{ZnCl}_2$  ( $\omega_{\text{ZnCl}_2} > 50\%$ ).

## Заключение

Разработана технологическая схема получения фосфата цинка пигментного качества из загрязненного примесями хлористого цинка — отхода процесса дегалогенирования. Определено содержание железа и хлористого цинка в сырье.

Экспериментально установлено, что обработка разбавленного сырья пероксидом водорода в присутствии хлороводородной кислоты при нагревании способствует разложению окрашенных органических примесей, препятствующих отделению железа и полному обесцвечиванию раствора. Предложены экстракционный и осадительный способы полного обесцвечивания раствора хлористого цинка. В качестве конечного продукта переработки после двухстадийного осаждения получен средний фосфат цинка. Экспериментально определена маслоемкость пигмента, установлен элементный состав продукта.

При сравнении характеристик полученного продукта с паспортом товарного цинкофосфатного пигмента для красок Neo-PZ ООО «ПС Аквилон» установлено, что характеристики синтезированного материала полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к фосфату цинка пигментного качества.

## Список литературы/References

1. Antraptseva N., Filkin I. The investigation of the conditions for obtaining double zinc-calcium phosphate. *Sworld Journal*. 2021;7(3):12–15.  
<https://doi.org/10.30888/2410-6615.2020-07-03-073>
2. Bhanvase B.A., Kutbuddin Y., Borse R.N., Selokar N.R., Pinjari D.V., Gogate P.R., Sonawane S.H., Pandit A.B. Ultrasound assisted synthesis of calcium zinc phosphate pigment and its application in nanocomposite for active anticorrosion coatings. *Chemical Engineering Journal*. 2013;231:345–354.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.030>
3. Miao M., Yuan X.Yu., Wang X.G., Lu Y., Liu J.K. One step self-heating synthesis and their excellent anticorrosion performance of zinc phosphate/benzotriazole composite pigments. *Dyes and Pigments*. 2017;141:74–82.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.060>
4. Askari F., Ghasemi E., Ramezanzadeh B., Mahdavian M. Synthesis and characterization of the fourth generation of zinc phosphate pigment in the presence of benzotriazole. *Dyes and Pigments*. 2016;124:18–26.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.08.020>
5. Askari F., Ghasemi E., Ramezanzadeh B., Mahdavian M. Effects of KOH :  $\text{ZnCl}_2$  mole ratio on the phase formation, morphological and inhibitive properties of potassium zinc phosphate (PZP) pigments. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;631:138–145.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.160>
6. Onoda H., Haruki M., Toyama T. Preparation and powder properties of zinc phosphates with additives. *Ceramics International*. 2014;40(2):3433–3438.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.088>
7. Zhou X., Bai H., Ma H., Li H., Yuan W., Du H., Zhang P., Xin H. Synthesis of zinc phosphate and zinc ammonium phosphate nanostructures with different morphologies through pH control. *Materials Characterization*. 2015;108:22–28.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.08.012>
8. Chen Y., Wang J., Wen S., Zhang J., Yu X., Mao Y. Synthesis of rose-like sheet zinc phosphate by the induction-calcination method and its application as a corrosion inhibitor in coatings. *International Journal of Electrochemical Science*. 2021;16(4):210–246.  
<https://doi.org/10.20964/2021.04.63>
9. Zhang Y., Li X., Yang D., Cai H., Ma Z., Zhang Y., Cui S., Wu Z. Incorporation of  $\text{NH}_4^+$  in flower-like zinc phosphate pigment to enhance the corrosion resistance of waterborne epoxy. *Materials Letters*. 2024;358:135–157.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135850>
10. Haddadi S.A., Alibakhshi E., Motlagh A.L., Ramazani A., Ghaderi M., Ramezanzadeh B., Mahdavian M., Arjmand M. Synthesis of methyltriethoxysilane-modified calcium zinc phosphate nanopigments toward epoxy nanocomposite coatings: Exploring rheological, mechanical, and anti-corrosion properties. *Progress in Organic Coatings*. 2022;171:107–115.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107055>

11. Урбанович Н.И., Барановский К.Э., Розенберг Е.В., Бендик Т.И., Карпенкин А.А. Анализ коррозионных свойств цинкодержащих покрытий на базе дисперсного отхода горячего цинкования. *Литье и металлургия*. 2020;(4):106–112.  
<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-4-106-112>
- Urbanovich N.I., Baranovsky K.E., Rosenberg E.V., Bendik T.I., Karpenkin A.A. Analysis of the corrosion properties of zinc-containing coatings based on dispersed hot-dip galvanizing waste. *Lit'e i metallurgiya*. 2020;(4):106–112. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-4-106-112>
12. Сырчина Н.В., Ашихмина Т.Я., Кантор Г.Я. Получение неорганических пигментов из отходов гальванических производств. *Теоретические проблемы экологии*. 2021;(1):22–29.  
<https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-1-022-029>
- Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya. Obtaining inorganic pigments from electroplating waste. *Teoreticheskie problemy ekologii*. 2021;(1):22–29. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-1-022-029>
13. Бархатов В.И., Добровольский И.П., Капкаев Ю.Ш., Головачев И.В. Способ переработки отработанных кислых растворов гальванических производств: Патент 2690328 (РФ). 2019.
14. Ольшанская Л.Н., Лазарева Е.Н., Волошкона Ю.В. Гальваношламы — как источник вторичных ресурсов для получения промышленных товаров. *Промышленные процессы и технологии*. 2023;3(18):7–14.  
[https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-1\(8\)-7-14](https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-1(8)-7-14)
- Olshanskaya L.N., Lazareva E.N., Voloshkina Yu.V. Galvanic sludge — as a source of secondary resources for the production of industrial goods. *Promyshlennye protsessy i tekhnologii*. 2023;3(18):7–14. (In Russ.).  
[https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-1\(8\)-7-14](https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-1(8)-7-14)
15. 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;5(3):98–103.  
<https://doi.org/10.6084/m9.figshare.12317375>
16. 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*. 2020;71(8):13–20.  
<https://doi.org/10.37358/RC.20.8.8274>
17. Tagiyev D.B., Aliyev A.M., Mamedov N.D., Fatullayeva S.S. Hydrothermal synthesis of zeolite-like iron and zinc phosphates and its application in the methanol conversion. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004;154(A):1049–1055.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80923-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80923-6)
18. Sayed I.R., Farhan A.M., Al Hammadi A.A., El-Sayed M.I., Abd El-Gaied I.M., El-Sherbeeny A.M., Al Zoubi W., Gun Ko.Y., Abukhadra M.R. Synthesis of novel nanoporous zinc phosphate/hydroxyapatite nano-rods (ZPh/HPANRs) core/shell for enhanced adsorption of Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions: Characterization and application. *Journal of Molecular Liquids*. 2022;360:119–127.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119527>
19. Fazal A., Iqbal M.J., Raza M.A., Almutairi B.S., Iqbal M.Z., Subhani T., Riaz S., Naseem S. Binder-free hydrothermal approach to fabricate high-performance zinc phosphate electrode for energy storage applications. *Ceramics International*. 2024;50(2A):2742–2753.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.336>
20. Przywecka K., Grzmil B., Kowalczyk K., Sreńska-Naszal J. Studies on preparation of phosphate pigments for application in composite protective coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2018;119:44–49.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.009>
21. Gao H., Yang S., Mao D., Long M., Qu X. Significant zinc release from widely-used commercial lithopone pigments under solar irradiation. *Environmental Pollution*. 2022;292(A):118–131.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118352>
22. Кирпичников Н.А., Бижан С.П. Влияние длительного применения удобрений при известковании с использованием цинка на продуктивность полевого севооборота и содержание фосфатов в дерново-подзолистой почве. *Агрономический вестник*. 2021;(2):23–26.  
<https://doi.org/10.24412/1029-2551-2021-2-004>
- Kirpichnikov N.A., Bizhan S.P. The influence of long-term use of fertilizers during liming using zinc on the productivity of field crop rotation and the content of phosphates in soddy-podzolic soil. *Agrokhimicheskii vestnik*. 2021;(2):23–26. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.24412/1029-2551-2021-2-004>
23. Javad S., Singh A., Kousar N., Arifeen F., Nawaz K., Azhar L. Chapter 13 — Zinc-based nanofertilizers: synthesis and toxicity assessments. In: *Nanofertilizer Synthesis*. 2024. P. 213–232.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-443-13535-4.00018-3>
24. Бильдинов И.К., Заболотских А.В., Подсевалов П.В. Способ получения 1,2,3,4-тетрахлоргексафтобутана: Патент 2246477 (РФ). 2005.
25. Бильдинов И.К., Заболотских А.В., Подсевалов П.В. Способ получения гексафтобутадиена: Патент 2272017 (РФ). 2005.
26. Малышев О.Р. Способ получения гексафтобутадиена: Патент 2340588 (РФ). 2008.
27. Перевозчиков В.В., Подсевалов П.В. Способ получения гексафтобутадиена: Патент 2359951 (РФ). 2009.

28. Такахаси К., Оххигаси Ю., Ийота Д. Способ получения гексафтобутадиена: Патент 2754857 (РФ). 2021.
29. Carson I., Love J.B., Morrison C.A., Tasker P.A., Moser M., Fischmann A.J., Jakovljevic B., Soderstrom M.D. Co-extraction of iron and sulfate by bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid, CYANEX® 272. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2020;38(3):328–339.  
<https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1720123>
30. Pavón S., Haneklaus N., Meerbach K., Bertau M. Iron (III) removal and rare earth element recovery from a synthetic wet phosphoric acid solution using solvent extraction. *Minerals Engineering*. 2022;182:107569.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107569>
31. Guimarães A.S., Silva M.F., Resende G.P.S., Santos I.D., Mansur M.B. Solvent extraction of metals from a Brazilian nickel lateritic liquor with D2EHPA and Cyanex 272. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2023;40(2):599–606.  
<https://doi.org/10.1007/s43153-022-00252-4>
32. Tran T.T., Iqbal M., Lee M.S. Comparison of the extraction and stripping behavior of iron (III) from weak acidic solution between ionic liquids and commercial extractants. *Korean Journal of Metals and Materials*. 2019;57(12):787–794.  
<https://doi.org/10.3365/KJMM.2019.57.12.787>
33. Чукреев К.Г., Дорожко В.А., Афонин М.А. Математическая модель экстракции  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{HCl}$  в системе  $\text{FeCl}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ —ундекан-1-ол. *Журнал общей химии*. 2022;92(1):155–164.  
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22010176>
- Chukreev C.G., Dorozhko V.A., Afonin M.A. Mathematical model of extraction of  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{HCl}$  in the  $\text{FeCl}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ —Undecan-1-ol system. *Zhurnal obshchei khimii*. 2022;92(1):155–164. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22010176>
34. Liu W., Zhang J., Xu Z., Liang J., Zhu Z. Study on the extraction and separation of zinc, cobalt, and nickel using ionquest 801, Cyanex 272, and their mixtures. *Metals*. 2021;11(3):401–413.  
<https://doi.org/10.3390/met11030401>
35. Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Межфазное распределение  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Zn(II)}$  в хлоридных системах с Aliquat 336 в полипропиленгликоле 425. *Теоретические основы химической технологии*. 2020;54(3):304–308.  
<https://doi.org/10.31857/S0040357120030021>
- Fedorova M.I., Zakhodaeva Yu.A., Voshkin A.A. Interfacial distribution of  $\text{Fe(III)}$  and  $\text{Zn(II)}$  in chloride systems with Aliquat 336 in polypropylene glycol 425. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2020;54(3):304–308. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.31857/S0040357120030021>
36. Тангалычев Р.Д., Березин Н.Б., Межевич Ж.В., Бузов С.В., Козьмин М.Д. Исследование извлечения соединений  $\text{Zn(II)}$  из водных двухфазных систем методом жидкостной экстракции. *Бутлеровские сообщения*. 2021;67(7):88–93.  
<https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/21-67-7-88>
- Tangalychev R.D., Berezin N.B., Mezhevich Zh.V., Buzov S.V., Kozmin M.D. Study of the extraction of  $\text{Zn(II)}$  compounds from aqueous two-phase systems by liquid-liquid extraction. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2021;67(7):88–93. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/21-67-7-88>
37. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 175 с.
38. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 230 с.
39. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.

## Информация об авторах

**Владимир Александрович Дорожко** – инженер лаборатории мирового уровня, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (СПбГТИ(ТУ)).

<https://orcid.org/0000-0003-2582-069X>

E-mail: dorozhko.ti@gmail.com

**Кирилл Георгиевич Чукреев** – аспирант кафедры общей химической технологии и катализа, СПбГТИ(ТУ).

<https://orcid.org/0000-0001-7678-353X>

E-mail: kirya.chukreev@mail.ru

**Михаил Александрович Афонин** – к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, СПбГТИ(ТУ).

<https://orcid.org/0000-0001-7993-9528>

E-mail: afonin18111956@yandex.ru

## Information about the authors

**Vladimir A. Dorozhko** – Engineer, World-Class Laboratory, St. Petersburg State Institute of Technology (SPbSIT).

<https://orcid.org/0000-0003-2582-069X>

E-mail: dorozhko.ti@gmail.com

**Kirill G. Chukreev** – Postgraduate Student of the Department of General Chemical Technology and Catalysis, SPbSIT.

<https://orcid.org/0000-0001-7678-353X>

E-mail: kirya.chukreev@mail.ru

**Mikhail A. Afonin** – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Technology of Rare Elements and Nano-materials Based on them, SPbSIT.

<https://orcid.org/0000-0001-7993-9528>

E-mail: afonin18111956@yandex.ru

## Вклад авторов

**В.А. Дорожко** – определение цели работы, разработка технологии, написание текста статьи.

**К.Г. Чукреев** – лабораторные исследования, участие в обсуждении результатов.

**М.А. Афонин** – консультации по научной части работы, участие в обсуждении результатов.

## Contribution of the authors

**V.A. Dorozhko** – determined the purpose of the study, developed the processing technology, and wrote the manuscript.

**K.G. Chukreev** – conducted laboratory research and participated in the discussion of the results.

**M.A. Afonin** – provided scientific consulting and participated in the discussion of the results.

*Статья поступила в редакцию 17.08.2024, доработана 06.01.2025, подписана в печать 09.01.2025*

*The article was submitted 17.08.2024, revised 06.01.2025, accepted for publication 09.01.2025*