

УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСОНОВ

Е.А. Ярынкина, М.В. Бузаева, В.С. Гусарова, Е.С. Климов

Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск, Россия

Исследованы процессы выщелачивания ионов тяжелых металлов: меди, никеля, хрома, цинка – из осадков сточных вод гальванических производств комплексоном. В качестве комплексонов использовали пирокатехин и динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA-Na). Комплексоном с определенной концентрацией обрабатывали суспензию гальванических шламов в соотношении Т:Ж = 1:5. В фильтрате определяли содержание тяжелых металлов, перешедших в раствор из гальваношламов. Степень извлечения тяжелых металлов достигает 87 % для меди и никеля, около 70 % для цинка и хрома. Действие комплексонов избирательно. Большая активность проявляется в случае ионов меди и цинка, что связано с более высокой устойчивостью комплексов этих металлов по сравнению с цинком и хромом. Изучены зависимости концентрации ионов металлов (C_M) в растворе от концентрации комплексонов (C_K). Для комплексов пирокатехина со всеми металлами зависимости C_M от C_K линейны во всем интервале концентраций комплексона. При $C_K = 1$ г/л значения C_M в растворе максимальны и составляют для меди и цинка 31,0 и 37,0 мг/л, для хрома и цинка 3,4 и 2,3 мг/л соответственно. Более низкие концентрации ионов хрома и цинка объясняются невысокими скоростями образования комплексов и их низкой устойчивостью по сравнению с комплексонами других металлов. В случае EDTA-Na зависимости C_M от C_K имеют максимумы с дальнейшим снижением концентрации ионов металлов в растворе при увеличении концентрации комплексона. Этот факт объясняется склонностью EDTA-Na к образованию разнолигандных комплексов с различной растворимостью. Максимальные концентрации ионов металлов составляют для меди и никеля 8,0 и 6,0 мг/л, для хрома и цинка – 3,2 и 2,0 мг/л при концентрации комплексона 0,5 г/л. Комплексообразование с ионами металлов существенно зависит от кислотности среды. При различных pH изучены степени извлечения ионов меди пирокатехином. При pH = 4,0 степень извлечения более 80 %. Повышение pH с 4,0 до 10,0 приводит к уменьшению степени извлечения почти в 3 раза. Проведено кислотное выщелачивание ионов металлов из гальваношламов обработкой шламов серной кислотой в присутствии комплексона пирокатехина. В кислой среде процессы комплексообразования ускоряются при сохранении высокой степени извлечения. Устойчивость комплексонов металлов различна. Рассмотрены факторы, влияющие на извлечение металлов из комплексонов.

Ключевые слова: гальванический шлам, тяжелые металлы, комплексоны, степень извлечения.

Введение

Машиностроительные предприятия являются основными источниками загрязнения окружающей среды. Одним из наиболее опасных с экологической точки зрения является гальваническое производство. В большом объеме промывных и сточных вод содержатся практически все ионы тяжелых металлов, неорганические кислоты и щелочи, поверхностно-активные реагенты, твердые высокотоксичные отходы [1–3].

Гальваническое производство заметно наращивает темпы, поскольку гальванические покрытия находят все более широкое применение в различных областях техники, чему посвящены обзорные статьи [4–6]. Резко возросло количество различных технологий и номенклатура используемых химических реагентов, в связи с чем особое значение приобретает водопользование и очистка промышленных сточных вод [7–9].

Одной из наиболее актуальных экологических проблем промышленных предприятий, имеющих в своем технологическом цикле гальванические процессы, является проблема ликвидации гальванических шламов – осадков, образующихся при нейтрализации сточных вод щелочами. Гальваношламы представляют собой смесь гидроксидов, карбонатов тяжелых металлов, соединений кальция и железа. Вследствие токсичности ионов тяжелых металлов, содержащихся в шламах (Cu, Ni, Zn, Cr, Pb, Cd), и их заметной растворимости в атмосферных осадках относятся к 3 классу опасности. Одним из эффективных методов, снижающим класс опасности, является химическая стабилизация (ферритизация) гальванических шламов [10].

Разработанные на сегодняшний день технологии извлечения металлов из сложных по составу гальваношламов имеют ряд недостатков: многостадийность, применение токсичных реагентов. Селективное извлечение металлов и их соединений из растворов, получаемых при кислотном выщелачивании гальваношламов, может осуществляться экстракцией, сорбцией, химическим осаждением при разных значениях рН, ступенчатым электролизом при разных потенциалах, цементацией на алюминии и железе [11–12].

Комплексоны представляют собой органические соединения, способные фиксировать металлы с образованием ковалентной связи за счет атомов кислорода, азота, серы, фосфора, карбонильных, карбоксильных, других групп и их сочетаний [13]. Распространенными комплексононами являются фенантролин, фенантренхинон, пирокатехин, нитрилтриметиленфосфоновая, этилендиаминтетрауксусная, иминодиуксусная кислоты. Их свойства и применение описаны в литературе [14–17]. Возможность синтеза комплексонов с различными группами способствует развитию методов их направленного синтеза для использования в процессах комплексообразования с ионами различных металлов и их производными. На комплексообразование влияют многие факторы: строение и дентатность лиганда, координационная сфера металла и многие другие [18–21].

Большой выбор комплексонов для фиксации практически всех металлов, высокая устойчивость образующихся комплексонов металлов обуславливает их широкое применение на предприятиях машиностроительной отрасли для очистки сточных вод от ионов металлов, умягчения воды, решения других производственных задач [22–25]. Комплексоны металлов используются в растениеводстве в качестве микроудобрений, содержащих биологически активные микроэлементы, для предпосевной обработки семян, пищевых добавок в рацион животных [26]. Связывание тяжелых металлов комплексонами представляет большой интерес и работы в этом направлении ведутся [27–28].

Целью настоящей работы явилось изучение возможности извлечения металлов из гальванических шламов с помощью комплексонов, в качестве которых использовали пирокатехин и диэтилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA-Na).

Экспериментальная часть

Объектами исследований стали производственные гальванические шламы со станции нейтрализации гальванических сточных вод предприятий г. Ульяновска.

Определение растворимости компонентов гальванического шлама в кислой среде проводили следующим образом. Готовили суспензию твердая фаза – жидкость (Т:Ж = 1:10) из 10 г сухого гальваношлама и 100 мл выщелачивающей жидкости (смесь азотной и серной кислот в соотношении 1:3 по массе). Суспензию встряхивали в течение 1 ч, жидкая фаза отфильтровывалась, в фильтрате определяли содержание ионов металлов. Валовое содержание металлов в гальванических шламах определяли путем их химического разложения в азотной кислоте (1:1) и определением концентраций металлов в полученных растворах атомно-абсорбционным методом.

Извлечение металлов комплексонами проводили следующим образом. В суспензию гальваношлама (влажность – 95 %, плотность – 1,05 г/см³) вводили различные количества комплексонов по отношению к объему шлама, перемешивали в течение 2 ч, отфильтровывали, в фильтрате определяли содержание ионов металлов. Соотношение шлама и раствора комплексона, Т:Ж = 1:5, температура 25 °С. Степень извлечения ионов металлов (α , %) комплексонами определяли по разнице валового содержания металлов в исходном гальваническом шламе ($C_{исх}$) и после обработки шлама комплексоном (С):

$$\alpha = (C_{исх} - C) \cdot 100\% / C_{исх}.$$

Кислотное выщелачивание металлов проводили обработкой гальванического шлама серной кислотой. К навеске гальваношлама небольшими порциями приливали раствор серной кислоты с концентрацией 15 %. Соотношение шлама и раствора кислоты Т : Ж = 1 : 4, время обработки 30–120 мин, температура 30–40 °С. Выщелачивание проводили при постоянном перемешивании реакционной смеси. Для сокращения времени выщелачивания в реакционную смесь вводили комплексон в концентрациях до 2,0 г/л.

Содержание ионов тяжелых металлов определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на спектрометре «КВАНТ Z».

Органическая химия

В качестве комплексонов использовали: пирокатехин (1,2-дигидроксибензол), ТУ 6-09-4025-83; динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Комплексоны хорошо растворимы в воде.

Результаты и обсуждение

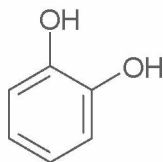
Для исследований использовали производственные гальванические шламы машиностроительного предприятия (ГШ). Состав шламов определяется гальваническими процессами меднения, никелирования, цинкования и хромирования. Методом рентгенофазового анализа было найдено, что кроме гидроксидов тяжелых металлов в гальваношламе присутствует карбонат кальция. Последний образуется в результате взаимодействия осажденного в процессе нейтрализации стоков гидроксида кальция с углекислым газом при его нахождении в течение определенного времени на воздухе.

Валовое содержание тяжелых металлов в сухом гальваническом шламе, растворимость шлама в воде и кислой среде представлены в табл. 1.

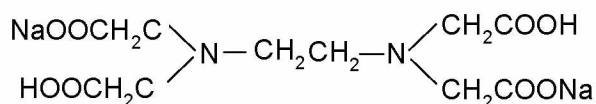
Таблица 1
Валовое содержание тяжелых металлов в гальваническом шламе
и концентрация катионов металлов в воде и кислой среде: pH= 3,6; температура 25 °С

Состав тяжелых металлов в гальваническом шламе	Валовое содержание металла в шламе, г/кг	Концентрация металла, мг/л	
		Кислотная вытяжка	Водная вытяжка
Cu	5,62	218,0	3,0
Ni	4,83	718,0	3,4
Zn	3,64	632,0	4,0
Cr	7,65	1136,0	4,6

Гальванические шламы практически нерастворимы в воде и значительно растворимы в кислой среде. Концентрации ионов тяжелых металлов в кислотных вытяжках значительно выше, чем в водных и многократно превышают ПДК тяжелых металлов в воде. Вследствие этого они являются опасными для окружающей среды (2–3 класс опасности). Гальванические шламы образуются в больших объемах. Их состав непостоянен, что затрудняет создание технологий утилизации шламов. Одним из направлений утилизации является применение комплексонов для извлечения из шламов тяжелых металлов. Из множества комплексонов нами выбраны 1,2-дигидроксибензол (пирокатехин) и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA-Na). При выборе комплексонов учитывали ряд факторов: возможность селективного извлечения ионов тяжелых металлов в широком интервале значений pH среды, устойчивость образующихся комплексов металлов, возможность дальнейшего извлечения металлов из комплексонов металлов. Значительный интерес представляет также использование комплексонов с фиксированным содержанием металлов в растениеводстве в качестве микроудобрений.



Пирокатехин



EDTA-Na

Универсальность применения комплексонов определяется возможностью координирования иона металла дентатными (основными и кислотными) центрами с образованием устойчивых внутрикомплексных циклических структур. Координирование определяется природой дентатных групп и осуществляется за счет протонов или электронодонорных групп с неподеленными электронными парами: кислород, азот, сера и другие.

Пирокатехин содержит два реакционных центра (бидентатный лиганд), которые с центрально-координированным атомом металла образуют моноядерные хелатные комплексы. Образование моноядерных комплексов повышает избирательность пирокатехина по отношению к метал-

лам. Отличительной особенностью EDTA-На является полидентатность и способность к комплексообразованию с металлами как в кислой, так и в щелочной среде. Молекула EDTA-На содержит 4 кислотных и 2 основных центра и является полидентатным лигандом. В кислой среде легко протонируется с увеличением дентатности. Связи в комплексе, образованном лигандом и металлом, также разного характера – координационные (донорно-акцепторные) и ковалентные. Количество и тип связей существенно зависит от степени окисления и координационного числа металла, кислотности среды. Полидентатность лиганда способствует образованию, наряду с мономерными, полиядерных комплексов, комплексов смешанного типа (нормальные, протонированные, гидроксокомплексы) в широком интервале pH. В этом смысле EDTA-На является универсальным комплексоном. Количество и тип связей в комплексах существенно зависит от степени окисления и координационного числа металла, кислотности среды.

С катионами металлов в широком интервале pH приведенные комплексоны образуют устойчивые хелатные металлокомплексы с ковалентными и координационными связями. На рис. 1 приведено строение комплекса EDTA-На с ионом двухвалентного металла.

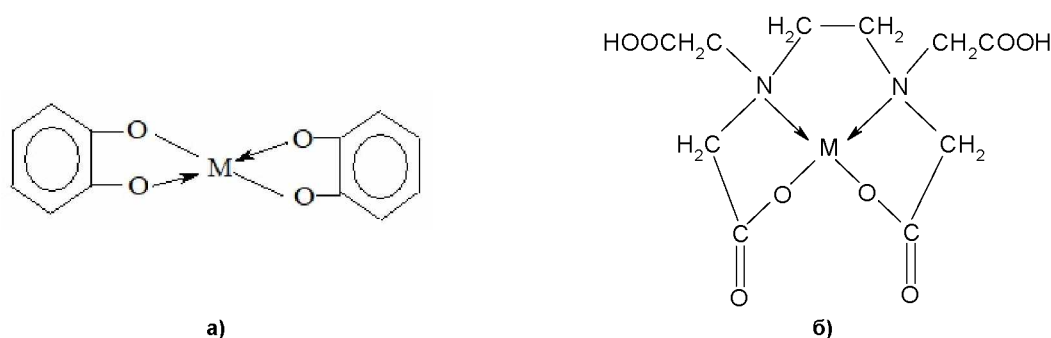


Рис. 1. Комплексы с ионами двухвалентных металлов: а) пирокатехин; б) EDTA-На

Система «комплексон – гальваношлам» является достаточно сложной, и в ней возможно образование всех типов комплексов. При введении комплексонов в водную суспензию гальваношлама часть тяжелых металлов переходит из шлама в раствор с образованием соответствующих металлоорганических комплексов. Комплексы в растворе частично диссоциированы. Равновесная концентрация свободных ионов металлов в растворе зависит от устойчивости комплекса, его растворимости, pH среды. Выходу свободных ионов в раствор способствует увеличение кислотности среды при введении комплексонов. Исходные шламы имеют щелочную среду, pH = 9,0–9,4. При добавлении к суспензии шлама комплексонов pH среды понижается: в случае пирокатехина pH = 5,7; в случае EDTA-На pH = 5,2.

Время обработки суспензий гальванических шламов комплексонами для максимального извлечения металлов различно. На рис. 2 представлены зависимости, полученные для комплексонов меди при концентрации комплексонов $C_K = 2,0$ г/л.

В случае пирокатехина извлечение половины ионов меди наблюдается в течение первых 5 мин, для EDTA-На – в течение 15 мин. В течение 1 ч обработки степень извлечения составила 80 %. Максимальное извлечение ионов меди – 87 % – достигается при обработке в течение 2 ч. Отличия в комплексообразовании с ионом меди объяснимы, исходя из известных фактов. Невысокая дентатность пирокатехина обуславливает образование устойчивых мономерных растворимых комплексов, которые формируются сразу после смешения комплексона с суспензией гальваношлама. Водорастворимые нормальные комплексы металлов с EDTA-На образуются медленнее ввиду конкуренции образования различных форм, в том числе и протонированных, уменьшающих выход ионов металлов в раствор.

Сдвиг равновесия в сторону комплексообразования зависит как от структуры гальваношлама, так и от концентрации комплексона в растворе по отношению к объему суспензии гальваношлама. Для определения оптимальных концентраций нами исследованы зависимости концентрации ионов металлов (C_M) в растворе (фильтрате) от концентрации комплексонов (C_K). Результаты исследований приведены в табл. 2.

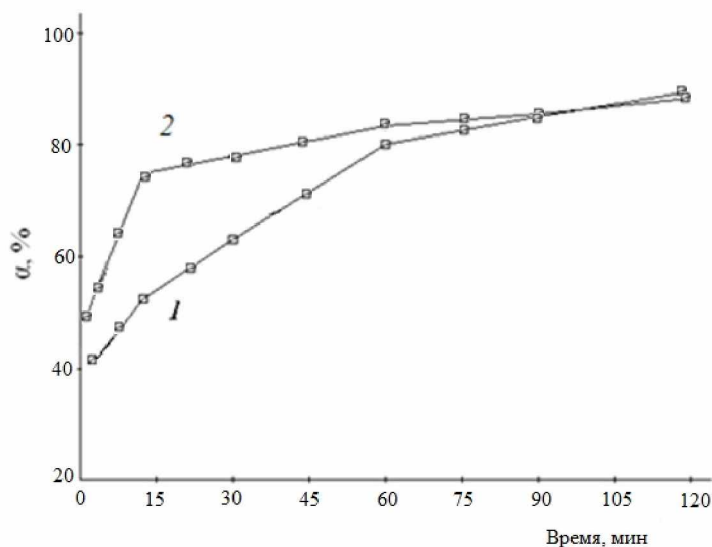


Рис. 2. Зависимость степени извлечения меди от времени обработки гальванических шламов комплексонами: 1 – EDTA-Na; 2 – пирокатехин

Для комплексов пирокатехина со всеми металлами зависимости C_M от C_K линейны во всем интервале концентраций комплексона. При $C_K = 1$ г/л значения C_M в растворе максимальны и составляют для меди и цинка 31,0 и 37,0 мг/л, для хрома и цинка 3,4 и 2,3 мг/л соответственно. Более низкие концентрации ионов хрома и цинка объясняются невысокими скоростями образования комплексов и их низкой устойчивостью по сравнению с комплексонами других металлов.

В случае EDTA-Na зависимости C_M от C_K имеют максимумы с дальнейшим снижением концентрации ионов металлов в растворе при увеличении концентрации комплексона. Этот факт объясняется склонностью EDTA-Na к образованию разнолигандных комплексов с различной растворимостью. Максимальные ионов металлов составляют для меди и никеля 8,0 и 6,0 мг/л, для хрома и цинка – 3,2 и 2,0 мг/л при концентрации комплексона 0,5 г/л.

Таблица 2
Концентрация ионов металлов в растворе (C_M) при различных концентрациях комплексона

Комплексон	Концентрация комплексона C_K , г/л	Концентрация ионов металлов в растворе C_M , мг/л			
		Медь	Никель	Хром	Цинк
Пирокатехин	0,05	2,8	3,4	0,4	0,3
	0,2	7,2	12,0	1,0	0,8
	0,5	18,4	24,0	2,0	1,5
	1,0	31,0	37,0	3,4	2,3
EDTA-Na	0,05	0,6	0,3	0,3	0,2
	0,2	3,6	2,0	2,2	1,2
	0,5	8,0	6,0	3,2	2,0
	1,0	0,5	0,7	1,8	1,5

Степени извлечения ионов металлов из гальваношламов при концентрации пирокатехина $C_K = 1$ г/л, и EDTA-Na, $C_K = 0,5$ г/л представлены в табл. 3.

Таблица 3
Степени извлечения тяжелых металлов из гальванических шламов комплексонами

Комплексон	Степень извлечения α , %			
	Медь	Никель	Цинк	Хром
Пирокатехин	85,2	88,4	51,6	54,2
EDTA-Na	86,6	78,7	58,5	61,4

Степень извлечения металлов из гальванических шламов комплексонами сильно зависит от рН среды. Результаты выщелачивания ионов меди при различных рН представлены на рис. 3.

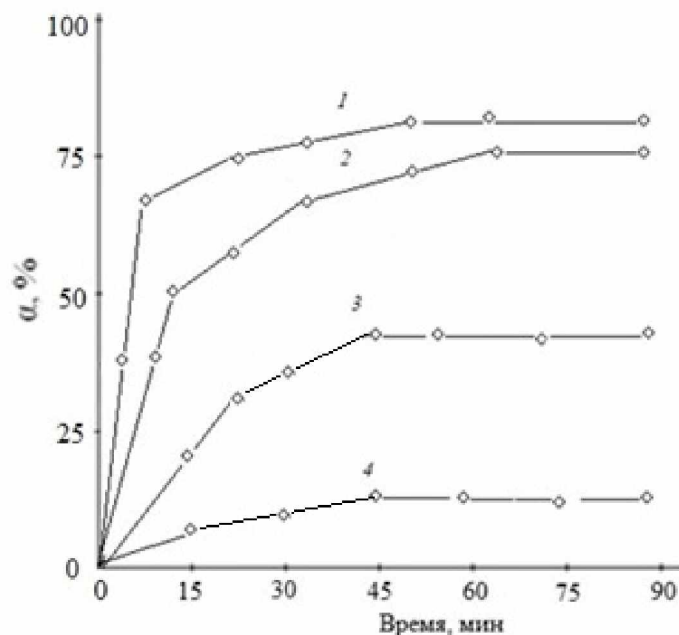


Рис. 3. Степень извлечения ионов меди пирокатехином при различных рН: 1 – 4,0; 2 – 6,0; 3 – 8,0; 4 – 10,0

Степень извлечение меди более 80 % достигается при рН = 4,0. За первые 10 мин в раствор переходит 70 % ионов меди. При рН = 6,0 максимальная степень извлечения составила 75 % за 60 мин. В тех же условиях при рН = 8,0 и 10,0 степень извлечения составила 40 и 12 % соответственно. Таким образом, повышение рН среды с 4,0 до 10,0 уменьшает степень извлечения меди пирокатехином почти в 7 раз. Оптимальная продолжительность выщелачивания составляет 60 мин.

Было изучено выщелачивание 15%-ным раствором серной кислоты в присутствии пирокатехина. Оптимальное соотношение гальваношлама и раствора кислоты Т:Ж = 1:4. Концентрация комплексона $C_k = 1,0$ г/л. На степень извлечения существенное влияние оказывает температура (табл. 4). Обработку проводили в течение 60 мин. При увеличении времени обработки до 120 мин и более увеличения степени извлечения не наблюдается.

Таблица 4

Степень извлечения (α, %) меди из гальваношлама при различных температурах

Температура, °С	25	40	50	60
α, %	89	93	94	94

Регенерация металлов из комплексонов может быть проведена различными методами. Термическое разложение комплексонов металлов происходит при температурах выше 200 °С. Комплексы ЭДТА и меди подвергаются термическому разложению при температуре 240 °С. Соединения металлов и пирокатехина разлагаются при 290–305 °С. Регенерация может быть проведена химическим разложением комплексонов с использованием различных веществ. Одним из распространенных методов является обработка щелочью с последующим осаждением гидроксидов металлов.

Для изучения процессов извлечения металлов из комплексонов (EDTA-Na и пирокатехин) использовали гидролитическое осаждение меди при рН > 11 в присутствии ионов кальция. К раствору, содержащему комплексонат меди, приливали раствор $CaCl_2$. Количество вводимого кальция стехиометрически соответствовало количеству комплексона. К полученному раствору добавляли раствор гидроксида натрия до достижения рН = 12. Время контакта – 1 ч при комнатной температуре и механическом перемешивании. В результате процесса осаждения наблюдали обра-

зование осадка гидроксида меди, остаточная концентрация ионов меди в растворе не превышала 2 мг/л. При разложении комплексоната меди и EDTA-Na масса образующегося осадка гидроксида металла больше, чем при разложении комплексоната меди с пирокатехином. Осадок отфильтровывали, а содержащийся в фильтрате комплексонат кальция подвергали регенерации с целью получения EDTA-Na и пирокатехина. Полученный осадок гидроксида меди может быть подвергнут обработке серной кислотой с получением раствора сульфата меди, пригодного для дальнейшей переработки.

Кроме основных факторов (тип комплексона, метод обработки комплексонатов) на степень извлечения оказывают влияние дополнительные факторы (рН, температура). При повышении температуры до 80 °С скорость образования гидроксида меди значительно увеличивается.

Содержащийся в фильтрате после осаждения гидроксида меди комплексонат кальция обрабатывается раствором Na_2CO_3 с получением натриевой соли комплексона. На степень выделения комплексона из соединения с металлом влияет величина рН при проведении осаждения карбоната кальция из раствора комплексона. Процесс проводили при добавлении 1 М раствора Na_2CO_3 в количестве, превышающем стехиометрически необходимое в 1,5 раза. Начальное значение рН = 8,7. Полное осаждение карбоната кальция происходит при рН = 10,0 и после осаждения, вне зависимости от объема добавляемого раствора соды, рН практически не меняется.

Выводы

1. Исследован состав гальванического шлама, содержащего тяжелые металлы: медь, никель, цинк, хром. Суммарное содержание металлов составило более 20 г/кг сухого шлама. Содержание ионов тяжелых металлов в кислотных вытяжках в сотни раз превышает ПДК и для хрома (содержание в шламе 7,65 г/кг) достигает 1136 мг/л.

2. Комплексоны пирокатехин и динатриевая соль диэтилентетрауксусной кислоты (EDTA-Na) выщелачивают ионы тяжелых металлов из гальванических шламов. Определены концентрации ионов металлов в растворе и степени извлечения. Степень извлечения меди и никеля составила 85–88 %, цинка и хрома – 51–61 %. Исследовано влияние различных факторов на степень извлечения – рН среды, время, температура. В кислой среде при рН = 4,0 степень извлечения ионов меди составляет более 80 % при обработке пирокатехином в течение 10 мин. При рН = 10,0 степень извлечения меди уменьшается в 7 раз. Степень извлечения меди при 25 °С увеличивается до 90 % при кислотном выщелачивании в присутствии пирокатехина.

3. Проведена оценка факторов, влияющих на степень извлечения металлов из комплексонов, – рН среды, температура. Химическое разложение комплексонатов в присутствии ионов кальция и последующая обработка гидроксидом натрия приводят к регенерации комплексона и выделению меди в виде гидроксида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы УМНИК (договор № 12933 ГУ/2018).

Литература

1. Виноградов, С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов; под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 1998. – 302 с.
2. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод / С.В. Яковлев, Л.С. Волков, Ю.В. Воронов, В.Л. Волков. – М.: Химия, 1999. – 448 с.
3. Экологические аспекты гальванического производства: техническое руководство. – СПб.: Экополис и культура, 1997. – 89 с.
4. Елинек, Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 1990–1991 гг. / Т.В. Елинек // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – Т. 1, № 3–4. – С. 7–15.
5. Елинек, Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 2014–2015 гг. / Т.В. Елинек // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2016. – Т. 24, № 2. – С. 14–21.
6. Елинек, Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 2015–2016 гг. / Т.В. Елинек // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2017. – Т. 25, № 2. – С. 20–28.

7. Ксенофонтов, Б.С. Водопользование и очистка промстоков / Б.С. Ксенофонтов // Безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 9. – С. 1–16.
8. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств / Х.Н. Зайнуллин, В.В. Бабков, Д.М. Закиров и др. – М.: Руда и металлы, 2003. – 272 с.
9. Варламова, С.И. Локальная очистка кадмий содержащих сточных вод и отработанных растворов / С.И. Варламова, Е.С. Климов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – Вып. 10. – С. 150–151.
10. Семенов, В.В. Обезвреживание шламов органических производств методом ферритизации / В.В. Семенов, С.И. Варламова, Е.С. Климов // Экология и промышленность России. – 2005. – № 1. – С. 34–36.
11. Зубарева, Г.И. Глубокая очистка сточных вод гальванического производства / Г.И. Зубарева, А.В. Гуринович // Экология и промышленность России. – 2008. – № 12. – С. 16.
12. Утилизация гальваношламов сложного состава / Т.А. Трифонова, Н.В. Селиванова, О.Г. Селиванов и др. // Известия Самарского научного центра РАН. – 2012. – Т. 14, № 5(3). – С. 849–851.
13. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексоны металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
14. Инцеди, Я. Применение комплексонов в аналитической химии / Я. Инцеди. – М.: Мир, 1979. – 376 с.
15. Дятлова, Н.М. Теоретические основы действия комплексонов и их применение в народном хозяйстве и медицине / Н.М. Дятлова // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1984. – Т. 29, вып. 3. – С. 247–260.
16. Васильев, В.П. Комплексоны и комплексоны металлов / В.П. Васильев // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 4. – С. 39–44.
17. Климов, Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С. Климов, М.В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.
18. Rational approach to a conglomerate-forming propranolol derivative: pointed modifications of the crystal structure / A.A. Bredikhin, Z.A. Bredikhina, A.T. Gubaidullin, D.B. Krivolapov // Mendeleev Commun. – 2004. – V. 14, № 6. – P. 268–270. DOI: 10.1070/mc2004v014n06abeh002037
19. Chiari, G. On metal – oxygen coordination. A statistical method to determine coordination number / G. Chiari // Acta Cryst. B. – 1990. – V. 46, № 6. – P. 717–723.
20. Мартыненко, Л.И. Направленный синтез координационных соединений с заданными свойствами / Л.И. Мартыненко // Координационная химия. – 1996. – Т. 22, № 5. – С. 341–342.
21. Разработка безотходной технологии получения тринатриевой соли НТФ-кислоты / П.А. Гуревич, В.П. Эндюшкин, П.М. Лукин и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 7. – С. 47–49.
22. Ковалева, Н.Е. Теория и практика применения комплексонов для обработки воды / Н.Е. Ковалева, Г.Я. Рудакова // Новости теплоснабжения. – 2002. – № 8(24). – С. 43–45.
23. Кутолей, Д.А. Взаимодействие комплексонов меди на основе ОЭДФ с некоторыми алифатическими аминами / Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 2. – С. 125–129.
24. Окислительное растворение меди в присутствии о-хинонов с электроноакцепторными заместителями / М.В. Бузаева, В.В. Дубровина, О.А. Давыдова, Е.С. Климов // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, вып. 5. – С. 863–865.
25. Извлечение тяжелых металлов из гальванических шламов комплексонами / М.В. Бузаева, О.А. Завальцева, О.А. Давыдова и др. // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, вып. 4. – С. 696–698.
26. Завальцева, О.А. Влияние комплексонов металлов, селективно извлеченных из гальваношламов, на развитие проростков злаковых культур / О.А. Завальцева, М.В. Бузаева, Е.С. Климов // Экология и промышленность России. – 2010. – № 10. – С. 18–20.
27. Применение комплексонов для регулирования сорбционных процессов с участием катионов тяжелых металлов / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, М.В. Дидик, В.И. Корнев // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 14. – С. 48–52.

28. Комплексоны как реагенты для деметаллизации загрязненных седиментов / Т.Н. Кропачева, А.С. Антонова, Ю.В. Рабинович, В.И. Корнев // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, вып. 10. – С. 1421–1428.

Ярынкина Елена Анатольевна – магистрант кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: LeHa1234.97@mail.ru

Бузаева Мария Владимировна – доктор химических наук, профессор кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: m.buzaeva@mail.ru

Гусарова Вера Сергеевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: dybo4ek@mail.ru

Климов Евгений Семёнович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: eugen1947@mail.ru

Поступила в редакцию 25 февраля 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190203

UTILIZATION OF WASTEWATER DRAINAGE OF GALVANIC PRODUCTION WITH THE USE OF COMPLEXONS

E.A. Yarynkina, LeHa1234.97@mail.ru

M.V. Buzaeva, m.buzaeva@mail.ru

V.S. Gusarova, dybo4ek@mail.ru

E.S. Klimov, eugen1947@mail.ru

Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation

The processes of leaching heavy metals ions – copper, nickel, chromium, zinc – by complexes from the wastewater drainage of galvanic production have been studied. Pyrocatechol and disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA-Na) were used as complexons. Chelators in a specific concentration were treated with a suspension of galvanic sludge in the ratio S:L=1:5. The filtrate was used to determine the content of heavy metals transferred into a solution from galvanic sludge. The recovery rate of heavy metals reaches 87 % for copper and nickel, and about 70 % for zinc and chromium. The chelator influence is selective. The greater activity is demonstrated by copper and zinc ions, which is related to higher stability of these complexes as compared to zinc and chromium complexes. The dependence of the metal ions concentration (C_M) in the solution on the concentration of complexons (C_K) has been studied. The dependences C_M from C_K are linear for pyrocatechol complexes with all metals in the entire interval of concentrations of the chelating agent. At $C_K = 1$ g/L, the C_M values are maximal in the solution and equal 31.0 and 37.0 mg/L for copper and zinc, 3.4 and 2.3 mg/L for chromium and zinc, respectively. Lower concentrations of chromium and zinc ions are explained by low rates of complex formation, as well as their low stability in comparison with complexonates of other metals. In the case of EDTA-Na, C_M - C_K dependences have maxima with a further decrease in concentration of metal ions in the solution with an increase in concentration of the complex. This fact is explained by the tendency of EDTA-Na to form multi-ligand complexes with different solubility. The maximum concentration of metal ions amount to 8.0 and 6.0 mg/L for copper and nickel, respectively, 3.2 and 2.0 mg/L for chromium and zinc at the chelating agent concentration of 0.5 g/L. Complexation with metal ions significantly depends on the medium acidity. The degree of extraction of copper ions by pyrocatechol at different pH has been studied. At pH = 4.0 the degree of extraction is more than 80 %. Increasing the pH value from 4.0 to 10.0 leads to a decrease in the degree of extraction by almost 3 times. Acid leaching of metal ions from galvanic

sludge by the sulfuric acid treatment in the presence of pyrocatechol complex has been carried out. In an acidic environment, the complexing processes are accelerated while maintaining a high degree of extraction. The metal complexonate stability values are different. The factors affecting the extraction of metals from the complexonates have been considered.

Keywords: galvanic sludge, heavy metals, complexons, extraction degree.

References

1. Vinogradov S.S. *Ekologicheskii bezopasnoe gal'vanicheskoe proizvodstvo* [An Environmentally Safe Galvanic Production]. Moscow, Globus Publ., 1998. 302 p.
2. Yakovlev S.V., Volkov L.S., Voronov Yu.V., Volkov V.L. *Obrabotka i utilizatsiya osadkov proizvodstvennykh stochnykh vod* [A Processing and Disposal of Sludge of Industrial Sewage]. Moscow, Khimiya Publ., 1999. 448 p.
3. *Ekologicheskie aspekty gal'vanicheskogo proizvodstva: tekhnicheskoe rukovodstvo* [The Environmental Aspects of Galvanic Production: Technical Guidance]. Saint-Petersburg, Ekopolis i kul'tura Publ., 1997. 89 p.
4. Elinek T.V. [The Advances in Electroplating. Review of World Literature in 1990–1991]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 1992, vol. 1, no. 3-4, pp. 7–15. (in Russ.)
5. Elinek T.V. [The Advances in Electroplating. Review of World Literature in 2014–2015]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 2016, vol. 24, no. 2, pp. 14–21. (in Russ.)
6. Elinek T.V. [The Advances in Electroplating. Review of World Literature in 2015–2016]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 2017, vol. 25, no. 2, pp. 20–28. (in Russ.)
7. Ksenofontov B.S. [A Water Use and Cleaning of Industrial Waste]. *Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti*, 2003, no. 9, pp. 1–16. (in Russ.)
8. Zaynullin Kh.N., Babkov V.V., Zakirov D.M., Chulkov A.N., Iksanova E.M. *Utilizatsiya osadkov stochnykh vod gal'vanicheskikh proizvodstv* [The Utilization of Drainage of Wastewater Galvanic Production]. Moscow, Ruda i Metally Publ., 2003. 272 p.
9. Varlamova S.I., Klimov E.S. [Local Treatment of Cadmium-containing Wastewater and Waste Solutions]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2004, iss. 47, no. 10, pp. 150–151. (in Russ.)
10. Semenov V.V., Varlamova S.I., Klimov E.S. [The Neutralization of Organic Production Slurries by Ferritization]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2005, no. 1, pp. 34–36.
11. Zubareva V.I., Gurinovich A.V. [Deep Treatment of Wastewater Galvanic Production]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2008, no. 12, 16 p. (in Russ.)
12. Trifonova T.A., Selivanova N.V., Selivanov O.G., SHirkin L.A., Mikhaylov V.A. [Composite Structure Galvanic Sludge Utilization]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2012, vol. 14, no. 5(3), pp. 849–851. (in Russ.)
13. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. *Kompleksy i kompleksony metallov* [The Chelators and Complexonate Metals]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 544 p.
14. Intsedi Ya. *Primenenie kompleksonov v analiticheskoy khimii* [The Use of Chelating Agents in Analytical Chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1979. 376 p.
15. Dyatlova N.M. [Theoretical Basis of the Chelating Agents Action and Their Use in National Economy and Medicine]. *Zhurnal VKHO im. D.I. Mendeleeva*, 1984, iss. 29, no. 3, pp. 247–260. (in Russ.)
16. Vasil'ev V.P. [The Chelators and Complexonate]. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*, 1996, no. 4, pp. 39–44.
17. Klimov E.S., Buzaeva M.V. *Prirodnye sorbenty i kompleksy v oshistke stochnykh vod* [Natural Sorbents and Complexones in Wastewater Treatment]. Ulyanovsk, UISTU Publ., 2011. 201 p.
18. Bredikhin A.A., Bredikhina Z.A., Gubaidullin A.T., Krivolapov D.B. [The Rational Approach to a Conglomerate-Forming Propranolol Derivative: Pointed Modifications of the Crystal Structure]. *Mendeleev Commun*, 2004, vol. 14, no. 6, pp. 268–270.
19. Chiari G. [On Metal–Oxygen Coordination. A Statistical Method to Determine Coordination Number]. *Acta Cryst. B*, 1990, vol. 46, no. 6, pp. 717–723.
20. Martynenko L.I. [The Directed Synthesis of Coordination Compounds with Desired Properties]. *Koordinatsionnaya khimiya*, 1996, vol. 22, no. 5, pp. 341–342. (in Russ.)

21. Gurevich P.A., Endyus'kin V.P., Lukin P.M., Vasil'ev G.H., Vinokurov YU.V., Lipin K.V. [The Development of Non-Waste Technology of NTF-Acid Obtaining Disodium Salt]. *Bulletin of the Kazan Tech. Univ.*, 2014, vol. 17, no. 7, pp. 47–49. (in Russ.)
22. Kovaleva N.E., Rudakova G.Ya. [Theory and Practice of Complexons Application for Water Treatment]. *Novosti teplosnabzheniya*, 2002, no. 8(24), pp. 43–45. (in Russ.)
23. Kutoley D.A., Shtemenko A.V. [The Interaction of a Complex of Copper on the Basis of the OEDF with Some Aliphatic Amines]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2008, no. 2, pp. 125–129. (in Russ.)
24. Buzaeva M.V., Dubrovina V.V., Davydova O.A., Klimov E.S. Dissolution of Copper in the Presence of Ortho-Quinones with Electron-Acceptor Substituents. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, iss. 5, pp. 892–894.
25. Buzaeva M.V., Zaval'tseva O.A., Davydova O.A., Dubrovina V.V., Klimov E.S. Extraction of Heavy Metals From Galvanic Sludges. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, iss. 4, pp. 727–729.
26. Zaval'tseva O.A., Buzaeva M.V., Klimov E.S. Influence of Complexonates of Metals Selectively Extracted from Galvanic Sludges on Development of Cereal Cultures. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2010, no. 10, pp. 18–20. (in Russ.)
27. Antonova A.S., Kropacheva T.N., Didik M.V., Kornev V.I. [Application of Complexonates for Regulation of Sorption Processes Involving Heavy Metal Cations]. *Bulletin of the Kazan Tech. Univ.*, 2014, vol. 17, no. 14, pp. 48–52. (in Russ.)
28. Kropacheva T.N., Antonova A.S., Rabinovich Yu.V., Kornev V.I. Complexons as Reagents for Demetallization of Contaminated Sediments. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, iss. 10, pp. 1422–1429. DOI: 10.1134/s107042721410005x

Received 25 February 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Утилизация осадков сточных вод гальванических производств с применением комплексонов / Е.А. Ярынкина, М.В. Бузаева, В.С. Гусарова, Е.С. Климов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 2. – С. 28–38. DOI: 10.14529/chem190203

FOR CITATION

Yarynkina E.A., Buzaeva M.V., Gusarova V.S., Klimov E.S. Utilization of Wastewater Drainage of Galvanic Production with the Use of Complexons. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 2, pp. 28–38. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190203
