

## ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ КОМПЛЕКСОНАМИ

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

*Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск, Россия*

Очистка и утилизация сточных вод гальванических производств представляет собой сложную задачу. Одним из приоритетных направлений является применение комплексонов для фиксации ионов тяжелых металлов из загрязненных растворов и гальванических шламов. Последние представляют собой гидроксиды металлов, образующиеся в результате обработки сточных вод щелочами. Состав шламов непостоянен. Использовали сухой гальванический шлам с валовым содержанием тяжелых металлов: медь – 5,62; никель – 4,83; цинк – 3,64; хром – 7,65 г/кг. В качестве комплексонов использовали пирокатехин и динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ЭДТА-Na. Исследованы процессы выщелачивания ионов тяжелых металлов – меди, никеля, хрома, цинка – из осадков сточных вод гальванических производств комплексонами. При обработке суспензии гальванического шлама комплексонами часть ионов металлов из шламов фиксируется комплексонами. Комплексонаты металлов в растворах диссоциируют с образованием ионов металлов. Для определения оптимальных концентраций комплексонов исследованы зависимости концентрации ионов металлов в растворе (фильтрате) от концентрации комплексонов. Измерения концентраций ионов металлов проводили при варьировании концентраций комплексонов 0,1–1,2 г/л. В этом диапазоне при применении пирокатехина с увеличением концентрации до 1,0 г/л концентрация ионов тяжелых металлов в растворе увеличивается: никель – 6,5–37; медь – 4,6–31,0; хром – 0,5–3,5; цинк – 0,4–2,3 мг/л. Концентрации ионов никеля и меди превышают концентрации хрома и цинка в среднем в 6 раз. Этот факт может быть объяснен с позиции дентатности лиганда. Пирокатехин с ионами никеля и меди образует более прочные моноядерные комплексы, чем с хромом и цинком. Кроме того, комплексы с никелем и медью более диссоциированы в растворах. При применении ЭДТА-Na в качестве комплексона в приведенном диапазоне концентраций различие в концентрациях ионов металлов в растворе менее значительны, чем в случае пирокатехина. С увеличением концентрации ЭДТА-Na с 0,1 до 1,2 г/л концентрации ионов тяжелых металлов в растворе увеличиваются, затем проходят через максимумы при концентрации комплексона 0,5 г/л и уменьшаются: никель – 1,0–5,0–0,6; медь – 1,5–8,0–0,5; хром – 1,0–3,2–1,5; цинк – 0,6–2,0–1,4 мг/л. 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. Действие комплексонов избирательно. При оптимизации условий выщелачивания степень извлечения меди и никеля комплексонами составила более 90 %, цинка и хрома более 60 %.

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

### Введение

Сточные воды гальванических производств, таких как хромирование, никелирование, цинкование, меднение и другие, представляют серьезную угрозу окружающей и природной среде. Развитие машиностроительной индустрии приводит к большему применению этих процессов, в связи с чем происходит увеличение содержания тяжелых металлов (меди, никеля, цинка, хрома, свинца, кадмия, железа) и других химических загрязнителей в сточных водах, сбрасываемых на очистные сооружения и в природные водоемы [1–5].

Очистка и утилизация сточных вод гальванических производств представляет собой сложную задачу, что связано со многими факторами [6–9]. Одним из основных является непостоянный состав шламов, что осложняет технологии их очистки как физическими, так и химическими методами. Многостадийные способы очистки с применением химических реагентов приводят к образованию значительного количества новых химических опасных отходов, которые необходимо обезвреживать [10–13].

Для уменьшения объемов сточных вод их подвергают обработке щелочами, из которых наиболее распространен дешевый гидроксид кальция. Обработка проводится на станции нейтрализации сточных вод предприятия. При таком способе растворимые соли тяжелых, находящиеся в сточных водах, переходят в нерастворимые гидроксиды и оксиды металлов. Отделенные осадки представляют собой гальванические шламы и относятся к III классу опасности. Для их размещения требуются специальные сложные по устройству полигоны, которых в настоящее время нет, что негативно сказывается на работе предприятий, особенно средних и малых [14].

Применение гальванических шламов в виде добавок в керамику, кирпич, бетон, асфальт, строительные материалы были признаны экологически неприемлемыми в связи с вымыванием соединений тяжелых металлов из этих материалов.

Универсальных технологий обезвреживания гальванических шламов нет. Имеются отдельные технологии, в той или иной мере уменьшающие опасность гальванических шламов для окружающей среды. Одной из таких технологий является ферритизация гальванических шламов – химический процесс, заключающийся в обработке шламов сульфатом железа с образованием нерастворимых соединений – ферритов. Ферритизированные шламы относятся к V классу опасности и могут быть захоронены на полигонах твердых бытовых отходов [15]. Однако при этом ценные тяжелые металлы безвозвратно теряются. Кроме того, технология доступна не всем предприятиям.

Существуют и другие технологии, снижающие экологическую опасность гальванических шламов. Одним из перспективных направлений является извлечение тяжелых металлов комплексонами [16–20]. В технологических процессах очистки котлов от накипи, в водоподготовке используются комплексоны, выпускаемые промышленностью: этилендиаминтетрауксусная кислота и ее натриевые соли, пирокатехин, фенантролин, триметиленфосфоновая кислота (НТФ) и другие [21, 22]. Традиционным применением комплексонов металлов является их использование в сельском хозяйстве [23–25].

Применение комплексонов для связывания тяжелых металлов достаточно эффективно, однако применение их в процессах очистки гальванических шламов практически не разработано. Одной из отличительных способностей комплексонов является избирательность связывания тяжелых металлов. При таком разделении тяжелых металлов из их смеси появляется возможность более эффективного выделения из смесей других металлов и их соединений [26].

Целью настоящей работы явилось изучение процессов селективного извлечения металлов из гальванических шламов с помощью комплексонов, в качестве которых использовали пирокатехин и динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА-Na).

### Экспериментальная часть

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

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 в статистических условиях при соотношении шлама и раствора комплексона, Т:Ж = 1:5. Степень извлечения ионов металлов ( $\alpha$ , %) комплексонами определяли по разнице валового содержания металлов в исходном гальваническом шламе ( $C_{исх}$ ) и после обработки шлама комплексоном (С):

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

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

В качестве комплексонов использовали: пирокатехин (1,2-дигидроксибензол), ТУ 6-09-4025-83; динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА-Na). Пирокатехин представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 105 °С. На свету окисляется кислородом воздуха с темным окрашиванием. ЭДТА-Na (трилон Б) представляет собой белое вещество. Комплексоны хорошо растворимы в воде.

### Результаты и обсуждение

Валовое содержание тяжелых металлов в сухом гальваническом шламе составило: медь – 5,62; никель – 4,83; цинк – 3,64; хром – 7,65 г/кг.

Исследованы процессы избирательного извлечения тяжелых металлов из гальванических шламов комплексоном, в качестве которых были взяты пирокатехин и ЭДТА-На. Пирокатехин избирателен по отношению к тяжелым металлам. ЭДТА-На применяли в качестве полидентатного лиганда с повышенной универсальностью по отношению к тяжелым металлам.

Степень извлечения ионов металлов из суспензий гальванических шламов и растворов зависит от многих факторов – соотношения твердой (шлам) и жидкой фазы, соотношение комплексона и валового содержания металла в шламе, кислотности среды pH, температуры, дентатности лиганда. Пирокатехин представляет собой бидентатный лиганд. Он образует моноядерные хелатные комплексы с центрально-координированным атомом металла. Максимальная дентатность ЭДТА-На (4 кислотных и 2 основных центра) равна 6. Этот комплексон образует разного типа комплексы, что расширяет возможности его применения к широкому ряду металлов. При взаимодействии комплексонов с ионами металлов образуются комплексонаты металлов с центрально-координированным атомом металла, образованные координационными (донорно-акцепторными) и ковалентными связями.

При обработке суспензии гальванического шлама комплексоном часть ионов металлов из шламов фиксируется комплексоном. Комплексонаты металлов в растворах диссоциируют с образованием ионов металлов. Степень диссоциации зависит от разных факторов, в том числе от константы устойчивости комплексоната в растворе, его растворимости. Отражением этих факторов является концентрация ионов металлов в растворе. Для определения оптимальных концентраций комплексонов нами исследованы зависимости концентрации ионов металлов ( $C_M$ ) в растворе (фильтрате) от концентрации комплексонов ( $C_K$ ). Измерения концентраций ионов металлов проводили при варьировании концентраций комплексонов 0,1–1,2 г/л.

В этом диапазоне при применении пирокатехина с увеличением концентрации до 1,0 г/л концентрация ионов тяжелых металлов в растворе увеличивается: никель – 6,5–37; медь – 4,6–31,0; хром – 0,5–3,5; цинк – 0,4–2,3 мг/л (табл. 1).

Таблица 1

Концентрации ионов металлов ( $C_M$ ) в растворе при различных концентрациях пирокатехина ( $C_P$ )

$C_P$ , г/л	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
$C_M$ , мг/л	Ni	6,5	12,0	16,0	20,0	24,0	27,0	30,0	32,0	35,0	37,0	37,0
	Cu	4,6	7,0	11,0	14,0	18,0	22,0	24,0	27,0	29,0	31,0	31,0
	Cr	0,5	1,0	1,3	1,7	2,0	2,3	2,6	2,9	3,2	3,4	3,5
	Zn	0,4	0,8	1,0	1,3	1,5	1,8	2,0	2,1	2,2	2,3	2,3

Обращает на себя внимание тот факт, что концентрации ионов никеля и меди значительно превышают концентрации хрома и цинка – в среднем в 6 раз. Этот факт может быть объяснен с позиции дентатности лиганда. Пирокатехин с ионами никеля и меди образует более прочные моноядерные комплексы, чем с хромом и цинком. Кроме того, комплексы с никелем и медью более диссоциированы в растворах.

При применении ЭДТА-На в качестве комплексона в приведенном диапазоне концентраций различия в концентрациях ионов металлов в растворе менее значительны, чем в случае пирокатехина (табл. 2). С увеличением концентрации ЭДТА-На с 0,1 до 1,2 г/л концентрация ионов тяжелых металлов в растворе увеличиваются, затем проходят через максимумы при концентрации комплексона 0,5 г/л и уменьшаются: никель – 1,0–5,0–0,6; медь – 1,5–8,0–0,5; хром – 1,0–3,2–1,5; цинк – 0,6–2,0–1,4 мг/л.

Таблица 2

Концентрации ионов металлов ( $C_M$ ) в растворе при различных концентрациях ЭДТА-На

$C_{ЭДТА}$ , г/л	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
$C_M$ , мг/л	Cu	1,5	3,6	5,6	7,3	8,0	6,0	3,8	2,0	0,8	0,5	0,5
	Ni	1,0	2,2	3,2	5,0	5,0	4,5	2,3	1,2	0,8	0,7	0,6
	Cr	1,0	2,2	2,8	3,0	3,2	2,9	2,7	2,3	2,0	1,8	1,6
	Zn	0,6	1,2	1,7	1,9	2,0	2,0	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4

Вследствие полидентатности ЭДТА-На образует комплексы с различной структурой. Универсальность комплексона приводит к менее выраженной селективности по отношению к тяжелым металлам, чем в случае с пирокатехином.

Процессы извлечения ионов металлов из гальванических шламов являются сложными. Сами гальванические шламы являются сорбентами. При комплексообразовании на границе раздела фаз «шлам – комплексон» образуются комплексонаты металлов с выходом ионов металлов в раствор.

Концентрации ионов металлов в растворе являются отображением этих сложных процессов.

Динамика процессов извлечения ионов тяжелых металлов из гальванического шлама комплексонами хорошо отображается на графиках зависимости концентрации ионов металлов в растворе от концентрации комплексона (рис. 1–3). Для комплексов пирокатехина в интервале концентраций до  $C_{\text{П}} = 1,0$  г/л всеми ионами металлов характерна линейная зависимость (рис. 1, 2).

В случае ЭДТА-На зависимости  $C_{\text{М}}$  от  $C_{\text{К}}$  имеют максимумы с дальнейшим снижением концентрации ионов металлов в растворе при увеличении концентрации комплексона (рис. 3).

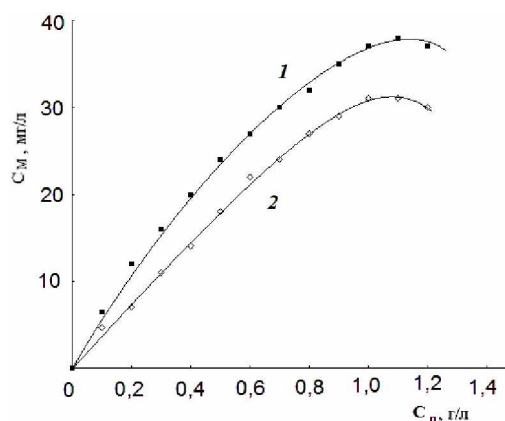


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов металлов в растворе от концентрации пирокатехина: 1 – никель; 2 – медь

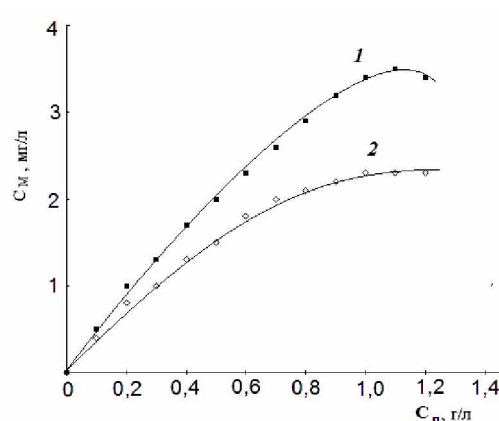


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов металлов в растворе от концентрации пирокатехина: 1 – хром; 2 – цинк

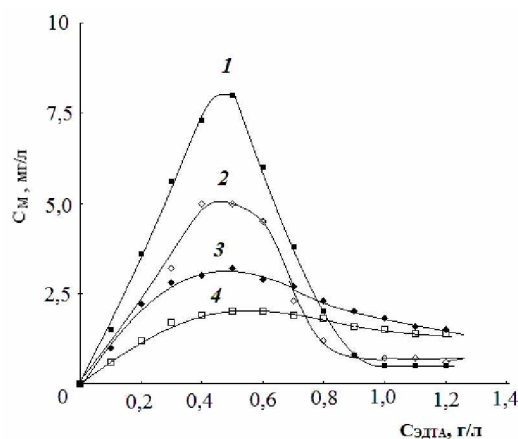


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов металлов в растворе от концентрации ЭДТА-На: 1 – медь; 2 – никель; 3 – хром; 4 – цинк

Для извлечения металлов проводили кислотную обработку гальванических шламов. Оптимальная степень выщелачивания достигается при следующих условиях: продолжительность процесса 1 ч; концентрация серной кислоты 10–15 % при соотношении Т:Ж = 1:4; температура 30–40 °С. Эти условия являются оптимальными для выщелачивания металлов из гальваношламов. В присутствии комплексонов наблюдается максимальная степень извлечения металлов (табл. 3).

Таблица 3

Степень извлечения тяжелых металлов из гальванических шламов комплексонами:  
концентрация пирокатехина 1,0; ЭДТА-На – 0,5 г/л

Комплексон	Степень извлечения, $\alpha$ (%)			
	Медь	Никель	Цинк	Хром
Пирокатехин	95,2	98,4	62,6	66,2
ЭДТА-На	92,4	92,5	66,3	67,5

### Выводы

1. Комплексоны пирокатехин и ЭДТА-На при извлечении ионов тяжелых металлов из гальванических шламов проявляют избирательное действие по отношению к меди и никелю, хрому и цинку. Большая степень извлечения наблюдается для меди и никеля.

2. Экспериментально определены оптимальные значения факторов, оказывающих влияние на степень извлечения металлов из осадков сточных вод гальванических производств комплексонами. Кислотное выщелачивание в присутствии комплексонов проводится при подкислении 10–15 % серной кислотой, температуре 30–40 °С в течение 1 ч. Оптимальная концентрация пирокатехина составила 1,0 г/л; ЭДТА-На – 0,5 г/л, степень извлечения меди и никеля комплексонами составила более 90 %, цинка и хрома более 60 %.

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

### Литература

- Петрова, Т.П. Химические покрытия / Т.П. Петрова // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 11. – С. 57–62.
- Кинетика электроосаждения никеля из растворов различного анионного состава / Ви Тхи Зуен, О.В. Долгих, Н.В. Соцкая, Е.А. Котлярова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 37–46.
- Ильин, В.А. Нанотехнологии нанесения кластерных гальванических покрытий / В.А. Ильин // Авиационные материалы и технологии. – 2009. – № 2 (11). – С. 3–7.
- Галлямов, А.Р. Малогабаритное устройство для вневаннового нанесения хром-алмазных покрытий на режущие кромки металлообрабатывающего инструмента / А.Р. Галлямов, И.Д. Ибатуллин, С.Г. Емельянов // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т. 16, № 1(2). – С. 378–381.
- Терешкин, В.А. Гальваническое меднение при производстве печатных плат / В.А. Терешкин, Ж.Н. Фантгоф, Л.Н. Григорьева // Технологии в электронной промышленности. – 2005. – № 1. – С. 16–18.
- Белкин, А.А. Методика исследования гальванических шламов / А.А. Белкин, А.Г. Колесников // Международный академический вестник. – 2018. – № 2 (22). – С. 2–6.
- Зубарева, Г.И. Глубокая очистка сточных вод гальванического производства / Г.И. Зубарева, А.В. Гуринович // Экология и промышленность России. – 2008. – № 12. – С. 16.
- 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.
- 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.
- Ксенофонтов, Б.С. Водопользование и очистка промстоков / Б.С. Ксенофонтов // Безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 9. – С. 1–16.
- Рубанов, Ю.К. Переработка шламов и сточных вод гальванических производств с извлечением ионов тяжелых металлов / Ю.К. Рубанов, Ю.Е. Токач, М.Н. Огнев // Современные наукоемкие технологии. – 2009. – № 3. – С. 82–83.
- Рубанов, Ю.К. Утилизация отходов гальванического производства / Ю.К. Рубанов, Ю.Е. Токач // Экология и промышленность России. – 2010. – № 11. – С. 44–45.

13. Токач, Ю.Е. Технология переработки отходов гальванического производства / Ю.Е. Токач, Ю.К. Рубанов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – № 2. – С. 125–128.

14. О возможности использования отходов гальванического производства для заполнения карьерных выработок / В.С. Демьянова, В.А. Щепетова, В.С. Янин, О.А. Чумакова // Современные наукоемкие технологии. – 2011. – № 6. – С. 39–40.

15. 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.

16. Применение фосфорсодержащих комплексонов и комплексонатов в качестве ингибиторов коррозии металлов / С.Н. Степин, О.П. Кузнецова, А.В. Вахин, Б.И. Хабибрахманов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 13. – С. 88–98.

17. Синтез и применение комплексонов, производных янтарной кислоты, в промышленности и сельском хозяйстве / В.М. Никольский, П.Е. Пчелкин, С.В. Шаров и др. // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 2. – С. 71.

18. Применение комплексонатов 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.

19. 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.

20. Ковалева, Н.Е. Теория и практика применения комплексонов для обработки воды / Н.Е. Ковалева // Новости теплоснабжения. – 2001. – № 8(24). – С. 43–45.

21. Корнев, В.И. Координационные соединения оксованадия (IV) с фосфорорганическими комплексонами в водных растворах / В.И. Корнев, Т.Н. Кропачева, У.В. Сорокина // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 3. – С. 458–464.

22. 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.

23. Завальцева, О.А. Влияние комплексонатов 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.

24. Петриченко, В.Н. Применение регуляторов роста растений нового поколения на овощных культурах / В.Н. Петриченко, С.В. Логинов // Агрехимический вестник. – 2010. – № 2. – С. 24–26.

25. Гайсин, И.А. Микроудобрения в современном земледелии / И.А. Гайсин, Р.Н. Сагитова, Р.Р. Хабибуллин // Агрехимический вестник. – 2010. – № 2. – С. 13–14.

26. 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

**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 Семенович** – 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 3 июня 2019 г.*

## SELECTIVE EXTRACTION OF HEAVY METALS FROM GALVANIC SLUDGE BY CHELATORS

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

Treatment and disposal of waste water of electroplating industries is a difficult task. The use of complexons for fixation of heavy metal ions from contaminated solutions and galvanic slurries is one of the priority directions. Galvanic slurries are metal hydroxides formed as a result of treatment of wastewater with alkalis. The composition of the sludge is unstable. It's used dry galvanic sludge with a gross content of heavy metals: copper – 5.62; nickel – 4.83; zinc – 3.64; chromium – 7.65 g/kg. Pyrocatechin and disodium salt of EDTA-Na ethylenediaminetetraacetic acid were used as complexons. The processes of leaching of ions of heavy metals (copper, nickel, chromium, zinc) from waste water of galvanic production by complexons are investigated. In the processing of slurries of galvanic sludge part chelators of metal ions from the sludge is fixed with a chelating agent. Complexonate metals in solution dissociate with the formation of metal ions. To determine the optimal concentrations of complexons, the dependences of the concentration of metal ions in the solution (filtrate) on the concentration of complexons were studied. Measurements of metal ion concentrations were carried out at varying concentrations of complexons in 0.1–1.2 g/l. In this range, the using of increase pyrocatechin concentration upto 1.0 g/l follow increases the concentration of heavy metal ions in the solution: nickel – 6.5–37; copper – 4.6–31.0; chromium – 0.5–3.5; zinc – 0.4–2.3 mg/l. The concentrations of nickel and copper ions exceed the concentrations of chromium and zinc on average 6 times. This fact can be explained from the perspective of mentalnosti ligand. Pyrocatechin with nickel and copper ions forms stronger mononuclear complexes than with chromium and zinc. In addition, complexes with nickel and copper are more dissociated in solutions. When using EDTA-Na as a complexon in the given concentration range, the difference in the concentrations of metal ions in the solution is less significant than in the case of pyrocatechin. With an increase in the concentration of EDTA-Na from 0.1 to 1.2 g/l, the concentration of heavy metal ions in the solution increases, then passes through the maxima at a concentration of complexon 0.5 g/l and decreases: nickel – 1.0–5.0–0.6; copper – 1.5–8.0–0.5; chrome – 1.0–3.2–1.5; zinc – 0.6–2.0–1.4 mg/l. Action of complexons selectively. Greater activity is manifested in the case of copper and zinc ions, which is associated with a higher stability of the complexes of these metals in comparison with zinc and chromium. The effect of chelators selectively. The optimizing the leaching conditions occur the degree copper and nickel extraction by complexons more than 90 %, zinc and chromium – more than 60 %.

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

### References

1. Petrova T.P. [Chemical Coatings]. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal* [Soros Educational Journal], 2000, vol. 6, no. 11, pp. 57–62. (in Russ.)
2. Zuen V. T., Dolgikh O.V., Sotskaya N.V., Kotlyarova E.A. [Kinetics of Nickel Electrodeposition from Solutions of Different Anion Composition]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interfacial Boundaries], 2009, vol. 11, no. 1, pp. 37–46. (in Russ.)
3. Il'in V.A. [Nanotechnologies of Cluster Galvanic Coatings Application]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii* [Aviation Materials and Technologies], 2009, no. 2 (11), pp. 3–7. (in Russ.)

4. Gallyamov A.R., Ibatullin I.D., Emel'yanov S.G. [Small-Sized Device for Unscheduled Application of Chromium-Diamond Coatings on the Cutting Edges of Metalworking Tools]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN* [Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2014, vol. 16, no. 1(2), pp. 378–381. (in Russ.)
5. Tereshkin V.A., Fantgof Zh.N., Grigor'eva L.N. [Copper Plating in the Manufacture of PCB]. *Tekhnologii v ehlektronnoy promyshlennosti* [Technologies in the Electronics Industry], 2005, no. 1, pp. 16–18. (in Russ.)
6. Belkin A.A., Kolesnikov A.G. [Methods of Research of Galvanic Slimes]. *Mezhdunarodnyy akademicheskii vestnik* [International Academic Bulletin], 2018, no. 2 (22), pp. 2–6. (in Russ.)
7. Zubareva V.I., Gurinovich A.V. [Deep Treatment of Wastewater Galvanic Production]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2008, no. 12, 16 p. (in Russ.)
8. Elinek T.V. [The Advances in Electroplating. Review of World Literature in 1990–1991]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating and Surface Treatment], 1992, vol. 1, no. 3–4, pp. 7–15. (in Russ.)
9. 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* [Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2012, vol. 14, no. 5(3), pp. 849–851. (in Russ.)
10. Ksenofontov B.S. A [Water Use and Cleaning of Industrial Waste]. *Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti* [Life Safety], 2003, no. 9, pp. 1–16. (in Russ.)
11. Rubanov Yu.K., Tokach Yu.E., Ognev M.N. [Processing of Slurries and Waste Water of Galvanic Production with Extraction of Heavy Metal Ions]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii* [Modern Science-Intensive Technologies], 2009, no. 3, pp. 82–83. (in Russ.)
12. Rubanov Yu.K., Tokach Yu.E. [Utilization of Galvanic Production Waste]. *Ehkologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2010, no. 11, pp. 44–45. (in Russ.)
13. Tokach Yu.E., Rubanov Yu.K. [Technology of Waste Processing of Galvanic Production]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology], 2011, vol. 54, no. 2, pp. 125–128. (in Russ.)
14. Dem'yanova V.S., Shchepetova V.A., Yanin V.S., Chumakova O.A. [On the Possibility of Using Galvanic Waste to Fill Quarry Workings]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii* [Modern Science-Intensive Technologies], 2011, no. 6, pp. 39–40. (in Russ.)
15. Semenov V.V., Varlamova S.I., Klimov E.S. [The Neutralization of Organic Production Slurries by Ferritization]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2005, no. 1, pp. 34–36. (in Russ.)
16. Stepin S.N., Kuznetsova O.P., Vakhin A.V., Khabibrakhmanov B.I. [The Use of Phosphate Chelating Agents and Kompleksonatov as Inhibitors of Corrosion of Metals]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, vol. 15, no. 13, pp. 88–98. (in Russ.)
17. Nikol'skiy V.M., Pchelkin P.E., Sharov S.V., Knyazeva N.E., Gorelov I.P. [Synthesis and Application of Complexons, Derivatives of Succinic Acid, in Industry and Agriculture]. *Uspekhi sovremennoy estestvoznaniya* [Advances in Current Natural Sciences], 2004, vol. 2, 71 p. (in Russ.)
18. 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.* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, vol. 17, no. 14, pp. 48–52. (in Russ.)
19. Kropacheva T.N., Antonova A.S., Rabinovich Yu.V., Kornev V.I. Complexons as Reagents for Demetallization of Contaminated Sediments. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, iss. 10, pp. 1422–1429. DOI: 10.1134/s107042721410005x.
20. Kovaleva N.E., Rudakova G.Ya. [Theory and Practice of Complexons Application for Water Treatment]. *Novosti teplosnabzheniya* [News of Heat Supply], 2002, no. 8(24), pp. 43–45. (in Russ.)
21. Kornev V.I., Kropacheva T.N., Sorokina U.V. [Coordination Compounds of Oxovanadium (IV) with Organophosphorus Complexons in Aqueous Solutions]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 3, pp. 458–464. (in Russ.)



22. 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.* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, vol. 17, no. 7, pp. 47–49. (in Russ.)
23. 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* [Ecology and Industry of Russia], 2010, no. 10, pp. 18–20. (in Russ.)
24. Petrichenko V.N., Loginov S.V. [Application of New Generation Plant Growth Regulators on Vegetable Crops]. *Agrokhimicheskiy vestnik* [Agrochemical Bulletin], 2010, no. 2, pp. 24–26. (in Russ.)
25. Gaysin I.A., Sagitova R.N., Khabibullin R.R. [Micronutrient Fertilizers in Modern Agriculture]. *Agrokhimicheskiy vestnik* [Agrochemical Bulletin], 2010, no. 2, pp. 13–14. (in Russ.)
26. Yarynkina E.A., Buzaeva M.V., Gusarova V.S., Klimov E.S. Wage [Sludge Electroplating with the Use of Chelating Agents]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2019, vol. 11, no. 2, pp. 28–38. (in Russ.) DOI:10.14529/chem190203.

Received 3 June 2019

---

**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

Избирательное извлечение тяжелых металлов из гальванических шламов комплексонами / Е.А. Ярынкина, М.В. Бузаева, В.С. Гусарова, Е.С. Климов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 57–65. DOI: 10.14529/chem190407

**FOR CITATION**

Yarynkina E.A., Buzaeva M.V., Gusarova V.S., Klimov E.S. Selective Extraction of Heavy Metals from Galvanic Sludge by Chelators. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 4, pp. 57–65. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190407

---