

СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОНАТОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ КОМПЛЕКСОНАМИ

*Е.А. Ярынкина, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова, Е.С. Ваганова, И.А. Макарова
Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск, Россия*

Утилизация гальванических шламов представляет собой приоритетную задачу в плане охраны окружающей среды от загрязнений тяжелыми металлами. Исследованы процессы избирательного действия комплексонов пирокатехина и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА-Na) по отношению к ионам металлов, содержащихся в гальваническом шламе. На степень извлечения ионов тяжелых металлов из гальванических шламов оказывает влияние строение комплексона: пирокатехин и ЭДТА-Na проявляют селективность по отношению к меди, никелю, хрому, цинку. Степень извлечения ионов металлов повышается при подкислении среды серной кислотой. Подкисление способствует также максимальному отделению осадка от раствора комплексоната. Структура комплексонатов различна: хелатные комплексы с координированным ионом металла в циклах, протонированные комплексы. Структура комплексонатов меди, образованных пирокатехином и ЭДТА-Na, подтверждена методом ЭПР. При обработке суспензии гальванического шлама пирокатехином в спектрах ЭПР фиксируются парамагнитные комплексы меди (II) с параметрами: $a_{Cu} = 7,8$ мТл; $g = 2,045$. Практически одновременно в спектрах ЭПР пирокатехинолятного комплекса зафиксирован еще один сигнал, принадлежащий комплексу меди с меньшей константой расщепления на ядрах меди ($a_{Cu} = 7,1$ мТл) и со значительным сдвигом g -фактора в область низкого поля, $g = 2,078$. В процессах извлечения ионов металлов их гальваношлама комплексон ЭДТА-Na зафиксирована суперпозиция сигналов ЭПР. Спектр ЭПР состоит из 5 уширенных компонент СТС: $a_{Cu}(1) \approx 6,6$; $a_{Cu}(2) \approx 5,4$ мТл. Значение $g_1 = 2,078$, $g_2 = 2,043$. Предложены структуры комплексонатов металлов с ионом меди. Комплексонаты металлов содержат медь, никель, хром, цинк. В качестве примеси обнаруживаются кальций, железо, следы свинца. Примеси не оказывают влияния на применение комплексонатов в сельском хозяйстве. Оптимизированы параметры процессов утилизации гальванических шламов с применением комплексонов пирокатехина и ЭДТА-Na. Разработана технологическая схема утилизации. Созданы экспериментальные образцы комплексонатов металлов для использования в сельском хозяйстве. При использовании пирокатехина концентрация ионов металлов в полученном растворе составила: медь – 8,0; никель – 5,0; хром – 3,2; цинк – 2,0 мг/л. В случае ЭДТА-Na: медь – 7,8; никель – 4,8; хром – 3,4; цинк – 2,2 мг/л.

Ключевые слова: гальванический шлам, тяжелые металлы, комплексоны, комплексонаты, утилизация.

Введение

Химические технологии машиностроительных производств во многом основаны на гальванических и аналогичных процессах с использованием широкого круга соединений тяжелых металлов [1–6]. Опасные для окружающей среды производственные отходы требуют обезвреживания и утилизации [7–9].

Среди множества различных технологий переработки особое место занимает выщелачивание ионов металлов из различных шламов с использованием комплексонов. Разработаны теоретические основы и практические аспекты применения комплексонов в различных областях науки и техники [10–14]. Применение комплексонов многогранно: очистка загрязненных растворов от ионов тяжелых металлов, водоподготовка и водоснабжение, медицина и сельское хозяйство [15–18]. Микро- и макроудобрения на основе комплексонов (ЭДТА, пирокатехин и другие) способны повышать урожайность сельскохозяйственных культур и улучшать качество продукции на основных типах почв страны более интенсивно, чем традиционные формы микроудобрений. Как показывают исследования, наиболее эффективно применение комплексонатов металлов в пол-

ной расчетной дозе (цинк – до 9 кг/га, медь – до 0,9 кг/га), что позволяет увеличить урожайность овощных культур на 9,5–24,4 % относительно фона и улучшить качество продукции по всем биохимическим показателям [15].

Комплексоны металлов в природных средах быстро дезактивируются и не смещают установившегося равновесия. Использование комплексонов в макро- и микроудобрениях способствует переводу малодоступных растениям микроэлементов в более подвижные и биологически активные формы. Синтез новых комплексонов и изучение их свойств ведется постоянно, поскольку можно варьировать как лигандами, так и соединениями металлов, что приводит к разнообразным свойствам образующихся комплексонов металлов [19–23]. Значительный интерес представляют комплексоны тяжелых металлов, содержащие медь, никель, цинк, хром и другие [24, 25].

Целью настоящей работы явилось изучение свойств комплексонов металлов, полученных при выщелачивании ионов тяжелых металлов из гальванических шламов комплексоном.

Экспериментальная часть

Объекты исследований – производственные гальванические шламы со станции нейтрализации гальванических сточных вод предприятий г. Ульяновска.

Валовое содержание металлов в гальванических шламах и концентрации металлов в растворах определяли атомно-абсорбционным методом (спектрометр «КВАНТ Z»). Содержание тяжелых металлов в сухом гальваническом шламе составило: медь – 5,62; никель – 4,83; цинк – 3,64; хром – 7,65 г/кг. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на радиоспектрометре фирмы «Bruker BioSpin GmbH».

Извлечение металлов комплексоном проводили в статистических условиях. В суспензию гальваношлама (влажность – 95 %, плотность – 1,05 г/см³) вводили различные количества комплексонов по отношению к объему шлама, перемешивали до достижения максимальной степени извлечения, отфильтровывали, в фильтрате определяли содержание ионов металлов для оценки содержания компонентов. Из полученного фильтрата получали комплексоны металлов, высушивая их при 105 °С. Оптимальное соотношение объема шлама и раствора комплексонов составило Т:Ж = 1:5. Степень извлечения ионов металлов (α , %) комплексоном определяли по разнице валового содержания металлов в исходном гальваническом шламе ($C_{исх}$) и после обработки шлама комплексоном (С):

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

В качестве комплексонов использовали: пирокатехин (1,2-дигидроксibenзол), 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

Комплексоны представляют собой соединения, содержащие атомы кислорода, азота, серы, фосфора, карбонильные, карбоксильные, гидроксильные группы, способные к фиксации ионов металлов с образованием ковалентных и координационных связей. Круг комплексонов очень широк, что связано с множеством сочетаний различных групп в органических молекулах. Распространенными комплексоном являются, в частности, пирокатехин, этилендиаминтетрауксусная кислота и их производные. Эти комплексоны были использованы в данной работе.

Фиксация ионов металлов комплексоном определяется во многом их строением. Пирокатехин является бидентатным лигандом и образует с металлом хелатные циклы за счет ковалентных и координационных связей. ЭДТА-Na является полиидентатным лигандом с кислотными и основными центрами, что приводит к образованию различных структур комплексонов металлов.

В литературе практически отсутствуют сведения о парамагнитных комплексоном металлов. Это связано с тем, что фиксируемый ион металла должен иметь на внутренней d- или f-оболочке неспаренный электрон. Содержание магнитных изотопов никеля, железа очень мало для фиксации методом ЭПР. В случае хрома с большим содержанием изотопа ⁵³Cr (9,55 %; I = 3/2) наблюдение парамагнетизма затрудняется сильным уширением линии спектра, что характерно и для

других переходных металлов. В отличие от других переходных металлов, ион меди (II) достаточно надежно наблюдается методом ЭПР.

При обработке суспензии гальванического шлама пирокатехином в спектрах ЭПР фиксируются парамагнитные комплексы меди (II) с параметрами: $a_{Cu} = 7,8$ мТл; $g = 2,045$ (рис. 1).

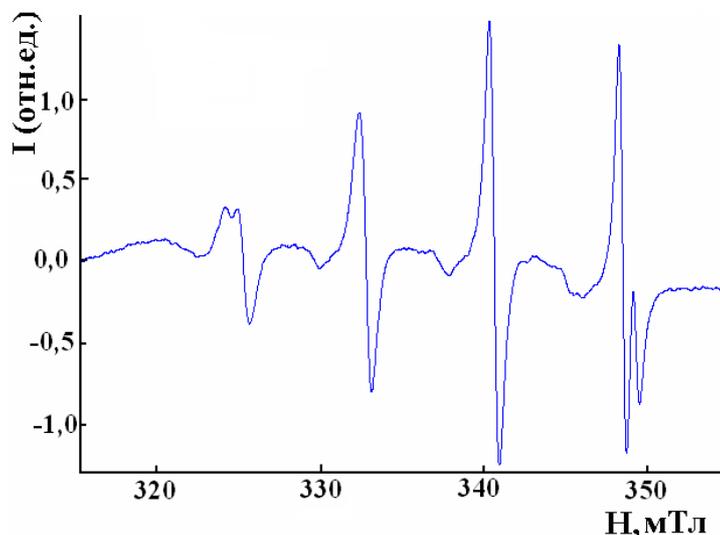


Рис. 1. Спектр ЭПР комплекса пирокатехина с медью.
Растворитель – ТГФ, 20 °С

В процессах извлечения ионов металлов из гальванических шламов с вышеприведенными комплексами нами зафиксированы парамагнитные комплексы меди (II), что является прямым доказательством образования комплексов меди. Реакции проводили в среде ТГФ.

Практически одновременно в спектрах ЭПР пирокатехинолятного комплекса наблюдается появление другого сигнала, принадлежащего комплексу меди с меньшей константой расщепления на ядрах меди ($a_{Cu} = 7,1$ мТл) и со значительным сдвигом g-фактора в область низкого поля, $g = 2,078$. Суперпозиция сигналов ЭПР представлена на рис. 2.

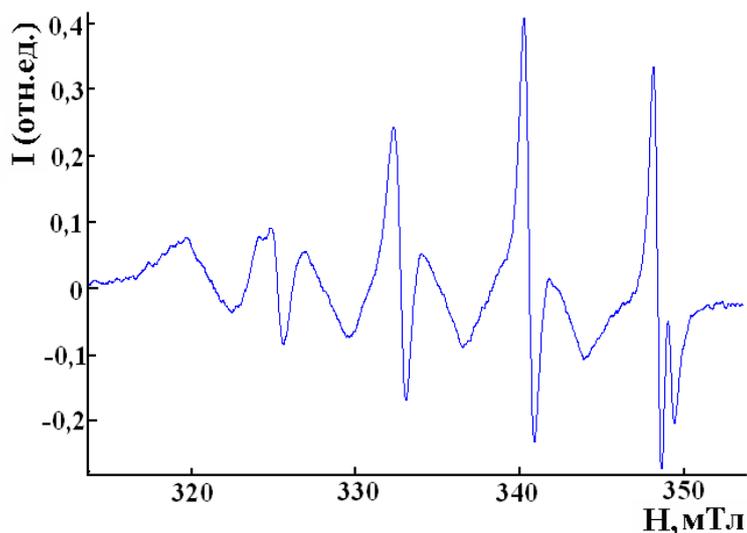


Рис. 2. Суперпозиция спектров ЭПР комплексов пирокатехина с медью. Растворитель – ТГФ, 20 °С

Фиксация разных сигналов ЭПР связана, на наш взгляд, с образованием различных форм комплексов. Можно предположить что первоначальный спектр ЭПР принадлежит бис-

пирокатехинолятному комплексу меди (II) с заряженной координационной сферой – $(\text{Cat}_2\text{Cu})^{2-}$ (схема 1). Пирокатехин является слабой кислотой, поэтому второй сигнал может относиться к протонированной форме комплекса меди (II) – $(\text{Cat}_2\text{CuH}_2)^{2-}$ (схема 2). В этой форме проявляется достаточно сильное влияние внутримолекулярных водородных связей на координацию атома меди, приводящее к уширению линий в спектрах ЭПР, что и наблюдается в экспериментально полученном сигнале. В этом случае неспаренный электрон становится частично делокализованным и константа расщепления на меди уменьшается.

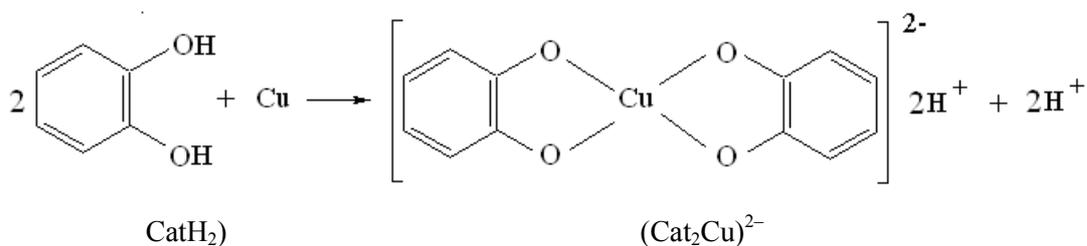


Схема 1

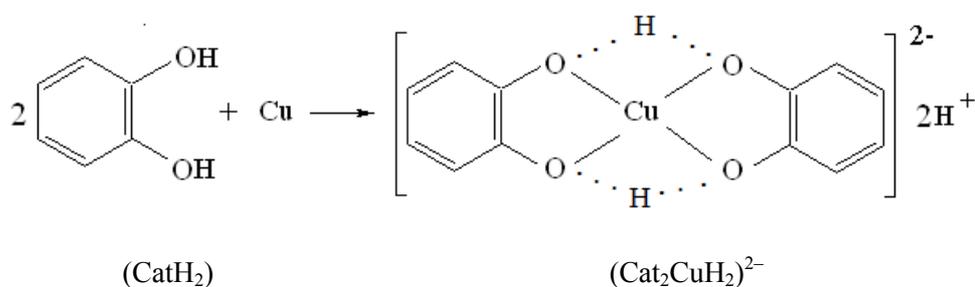


Схема 2

Отличительными особенностями ЭДТА-На являются полидентатность и способность к комплексообразованию с металлами как в кислой, так и в щелочной среде. Разнообразие образующихся комплексонов металлов определяется наличием в их молекулах групп различной природы – донорных и акцепторных, что приводит к биполярному (цвиттер-ионному) строению комплексонов.

Для комплексов ЭДТА-На с металлами характерно образование различных протонированных комплексов. В молекуле комплексона в зависимости от характера функциональных групп наблюдается образование различных 4, 5, 6-членных Н-циклов. Водородные связи придают лиганду конфигурацию, схожую с той, которая возникает при координации этого лиганда катионом металла. При этом Н-циклы можно рассматривать как металлоциклы с определенными конформационными изменениями структуры лиганда.

В процессах извлечения ионов металлов их гальваношлама комплексоном ЭДТА-На нами зафиксирован сигнал ЭПР из 5 уширенных компонент СТС. При условии различных значений g-факторов ($g_1 = 2,078$; $g_2 = 2,043$) пятикомпонентный спектр может быть обусловлен суперпозицией двух четырехкомпонентных с наложением компонент в центральной части сигнала. Отнесение структуры к тому или иному типу комплексов затруднительно. Возможно, что одна из форм имеет строение нормального комплекса, другая форма – протонированного. Можно предположить также, что наблюдается суперпозиция двух протонированных форм. В сравнении с пирокатехинолятными комплексами $(\text{Cat}_2\text{Cu})^{2-}$ константа расщепления на меди уменьшается, что свидетельствует о сильном взаимодействии иона меди с окружением. Из-за наложения широких линий можно оценить лишь приближенное значение расщепления на ядрах меди: $a_{\text{Cu}}(1) \approx 6,6$; $a_{\text{Cu}}(2) \approx 5,4$ мТл.

Фиксация методом ЭПР парамагнитных комплексонов меди подтверждает известные положения о сложности процессов комплексообразования в системе «комплексон – ион металла», а также возможность образования в одной и той же системе различных типов комплексов. Таким

образом, структура комплексонов различна: хелатные комплексы с координированным ионом металла в циклах, протонированные комплексы.

На образование комплексонов металлов оказывает влияние избирательность комплексонов по отношению к тяжелым металлам. Комплексоны пирокатехин и ЭДТА- Na в большей степени извлекают медь и никель, чем цинк и хром. Большое влияние на процессы комплексообразования оказывает кислотность среды. Выщелачивание при подкислении серной кислотой повышает степень извлечения меди и никеля до 90 %, цинка и хрома – 60 % и более. При подкислении образуются сульфаты металлов, часть из которых нерастворима в воде. К ним относятся сульфат свинца, малорастворимый сульфат кальция. Образование этих соединений способствует более полному отделению осадка от раствора комплексонов. Растворы комплексонов содержат медь, никель, хром и цинк, необходимые для использования в сельском хозяйстве. В качестве примесей в растворах обнаруживаются кальций в количестве 0,8 мг/л, железо – 1,0 мг/л, следовые количества свинца. Примеси не оказывают влияния на применение комплексонов в сельском хозяйстве.

Были изучены свойства растворов комплексонов металлов для их практического применения. Регенерация металлов из комплексонов может быть проведена различными методами. Термическое разложение комплексонов металлов происходит при температурах выше 200 °С. Комплексы ЭДТА- Na и меди подвергаются термолизу (в вакууме или в присутствии кислорода) при температуре 240 °С. Соединения металлов и пирокатехина разлагаются при 290–305 °С. При термическом разложении образуются комплексоны и металлы, либо их оксиды.

На основе экспериментального определения оптимальных значений факторов, оказывающих влияние на степень извлечения металлов из осадков сточных вод гальванических производств комплексоны, были определены условия получения целевого продукта – смеси комплексонов металлов для использования в качестве микроудобрения и утилизации соединений металлов. Выщелачивание в присутствии комплексонов проводили при подкислении 10–15 % серной кислотой, температуре 30–40 °С в течение 1 ч. Оптимальная концентрация пирокатехина составила 1,0 г/л; ЭДТА- Na – 0,5 г/л. Степень извлечения меди и никеля комплексоны составила более 90 %, цинка и хрома более 60 %.

Утилизацию комплексонов и соединений металлов проводили путем обработки щелочью с отделением гидроксидов металлов при различных рН среды. Интервалы рН осаждения следующие: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – 5,5–10,0; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 7,7–10,0; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – 4,9–6,8; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – 6,4–8,8. Гидроксиды металлов могут использоваться в качестве химических реактивов.

Нами разработана технологическая схема утилизации гальванических шламов с применением комплексонов (рис. 3). Схема включает стадии приготовления реакционной смеси, выщелачивание ионов металлов из смеси комплексоны, использование растворов комплексонов.

На основе предлагаемой технологии получены образцы комплексонов металлов для использования в сельском хозяйстве. При использовании пирокатехина (концентрация 1,0 г/л) концентрация ионов металлов в полученном растворе составила: медь – 8,0; никель – 5,0; хром – 3,2; цинк – 2,0 мг/л. При использовании ЭДТА- Na (0,5 г/л): медь – 7,8; никель – 4,8; хром – 3,4; цинк – 2,2 мг/л. Перед внесением полученного жидкого удобрения его необходимо концентрировать или перевести в кристаллическую форму.

Выводы

1. На степень извлечения ионов тяжелых металлов из гальванических шламов оказывает влияние строение комплексона: пирокатехин и ЭДТА- Na проявляют селективность по отношению к меди, никелю, хрому, цинку. Степень извлечения ионов металлов повышается при подкислении среды серной кислотой. Подкисление способствует также максимальному отделению осадка от раствора комплексонов.

2. Структура комплексонов различна: хелатные комплексы с координированным ионом металла в циклах, протонированные комплексы. Методом ЭПР зафиксированы комплексоны меди, образованные пирокатехином и ЭДТА- Na . Предложены структуры комплексонов.



Рис. 3. Технологическая схема утилизации гальванических шламов с применением комплексонов

3. Комплексоны металлов содержат медь, никель, хром, цинк. В качестве примеси обнаруживаются кальций, железо, следы свинца. Примеси не оказывают влияния на применение комплексонов в сельском хозяйстве.

4. Оптимизированы параметры процессов утилизации гальванических шламов с применением комплексонов пирокатехина и ЭДТА-На. Разработана технологическая схема утилизации. Созданы экспериментальные образцы комплексонов металлов для использования в сельском хозяйстве. При использовании пирокатехина концентрация ионов металлов в полученном растворе составила: медь – 8,0; никель – 5,0; хром – 3,2; цинк – 2,0 мг/л. В случае ЭДТА-На: медь – 7,8; никель – 4,8; хром – 3,4; цинк – 2,2 мг/л.

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. 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.
2. Петрова, Т.П. Химические покрытия / Т.П. Петрова // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 11. – С. 57–62.
3. Ильин, В.А. Нанотехнологии нанесения кластерных гальванических покрытий / В.А. Ильин // Авиационные материалы и технологии. – 2009. – № 2 (11). – С. 3–7.
4. 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.
5. Терешкин, В.А. Гальваническое меднение при производстве печатных плат / В.А. Терешкин, Ж.Н. Фантоф, Л.Н. Григорьева // Технологии в электронной промышленности. – 2005. – № 1. – С. 16–18.
6. 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.
7. 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. 850–852.
8. Рубанов, Ю.К. Утилизация отходов гальванического производства / Ю.К. Рубанов, Ю.Е. Токач // Экология и промышленность России. – 2010. – № 11. – С. 44–45.
9. 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.
10. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексоны металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
11. 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.
12. Васильев, В.П. Комплексоны и комплексоны металлов / В.П. Васильев // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 4. – С. 39–44.
13. Климов, Е.С. / Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С. Климов, М.В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.
14. Chiari, G. On Metal-Oxygen Coordination. A Statistical Method to Determine Coordination Number / G. Chiari // Acta Cryst. B. – 1990. – Vol. 46, № 6. – P. 717–723.
15. Туркина, О.С. Применение комплексонов в овощеводстве / О.С. Туркина // Агрехимический вестник. – 2011. – №1. – С. 24–26.
16. 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.
17. 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.
18. Гайсин, И.А. Микроудобрения в современной земледелии // И.А. Гайсин, Р.Н. Сагитова, Р.Р. Хабибуллин // Агрехимический вестник. – 2010. – № 2. – С. 13–14.
19. Pierpont, C.G. Unique properties of transition metal quinine complexes of the MQ3 series / C.G. Pierpont // Coord. Chem. Rev. – 2001. – Vol. 219–221. – P. 415–433.
20. О-хиноновые комплексы алюминия. Синтез и строение / А.В. Пискунов, А.В. Малеева, Г.К. Фукин, Е.В. Баранов // Координационная химия. – 2010. – Т. 36, № 3. – С. 163–171.
21. Мартыненко, Л.И. Направленный синтез координационных соединений с заданными свойствами / Л.И. Мартыненко // Координационная химия. – 1996. – Т. 22, № 5. – С. 341–342.

22. Полякова, И.Н. Синтез и кристаллическая структура трех смешаннолигандных комплексов меди (II) с нитрилотриуксусной кислотой / И.Н. Полякова, В.С. Сергиенко, А.Л. Позняк // Кристаллография. – 2006. – Т. 51, № 3. – С. 491–495.

23. Кутелей, Д.А. Штеменко А.В. Взаимодействие комплексонов меди на основе ОЭДФ с некоторыми алифатическими аминами / Д.А. Кутелей, 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. DOI: 10.1134/S1070427211050260.

25. 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.

Ярынкина Елена Анатольевна – магистрант, 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 «Химия и технологии композиционных материалов», Ульяновский государственный технический университет, 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: m.buzaeva@mail.ru

Давыдова Ольга Александровна – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и технологии композиционных материалов», Ульяновский государственный технический университет, 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: olga1103@inbox.ru

Ваганова Екатерина Сергеевна – доцент кафедры «Химия и технологии композиционных материалов», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: katrin_sv@bk.ru

Макарова Ирина Алексеевна – доцент кафедры «Химия и технологии композиционных материалов», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: gorlovskaya.irin@bk.ru

Поступила в редакцию 5 февраля 2020 г.

DOI: 10.14529/chem200210

PROPERTIES OF METAL COMPLEXES OBTAINED BY THE DISPOSAL OF GALVANIC SLUDGE BY COMPLEXONS

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

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

I.A. Makarova, gorlovskaya.irin@bk.ru

E.S. Vaganova, katrin_sv@bk.ru

O.A. Davydova, olga1103@inbox.ru

Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation

Disposal of galvanic sludge has priority in terms of protecting the environment from pollution by heavy metals. The processes of the selective action of pyrocatechol complexons and disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA-Na) in relation to metal ions contained in a galvanic sludge have been studied. The complexon structure affects the extraction degree of heavy metal ions from galvanic sludge: pyrocatechol and EDTA-Na are selective for copper, nickel, chromium, and zinc. The extraction degree of metal ions increases with acidification of the medium with sulfuric acid. Acidification also contributes to the maximum separation of the precipitate from the complexonate solution. The structures of complexonates are different: chelate complexes with a coordinated metal ion in cycles, and protonated complexes. The structure of copper complexonates formed by pyrocatechol and EDTA-Na was confirmed by EPR spectroscopy. When a suspension of galvanic sludge is treated by pyrocatechol, in the EPR spectra

the paramagnetic copper(II) complexes are noted with the following parameters: $a_{Cu} = 7.8$ mT; $g = 2.045$. Almost simultaneously, another signal has been detected in the EPR spectra of the pyrocatecholate complex, which belongs to a copper complex with a lower splitting constant on copper nuclei ($a_{Cu} = 7.1$ mT) and with a significant shift of the g factor to the low field region, $g = 2.078$. In the extraction processes of metal ions from their galvanic sludge by the EDTA-Na complexon, a superposition of EPR signals has been recorded. The EPR spectrum consists of 5 broadened HFS components: $a_{Cu}(1) \approx 6.6$; $a_{Cu}(2) \approx 5.4$ mT. The values equal: $g_1 = 2.078$, $g_2 = 2.043$. Structures of metal complexonates with the copper ion are proposed. Metal complexonates contain copper, nickel, chromium, and zinc. Calcium, iron, and traces of lead have been found as impurities, which do not affect the use of complexonates in agriculture. Optimized parameters of the utilization processes of galvanic sludge using pyrocatechol and EDTA-Na complexons. The technological scheme of disposal has been developed. Experimental samples of metal complexonates for agricultural use have been devised. When catechol is used, the concentrations of metal ions in the resulting solution are (mg/L): copper 8.0; nickel 5.0; chromium 3.2; zinc 2.0. In the case of EDTA-Na they are (mg/L): copper 7.8; nickel 4.8; chromium 3.4; zinc 2.2.

Keywords: galvanic sludge, heavy metals, complexons, complexonates, utilization.

References

1. 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.)
2. Petrova T.P. [Chemical Coatings]. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal* [Soros educational journal], 2000, vol. 6, no. 11, pp. 57–62. (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* [Bulletin of the 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 elektronnoy promyshlennosti* [Technology in the electronics industry], 2005, no. 1, pp. 16–18. (in Russ.)
6. Zuen V.T., Dolgikh O.V., Sotskaya N.V., Kotlyarova E.A. [Kinetics of Nickel Electrodeposition from Solutions of Different Anion Composition]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed media and interfaces], 2009, vol. 11, no. 1, pp. 37–46. (in Russ.)
7. 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* [Bulletin of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2012, vol. 14, no. 5(3), pp. 849–851. (in Russ.)
8. Rubanov Yu.K., Tokach Yu.E. [Utilization of Galvanic Production Waste]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2010, no. 11, pp. 44–45. (in Russ.)
9. Tokach YU.E., Rubanov YU.K. [Technology of Waste Processing of Galvanic Production]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [University News. Chemistry and chemical technology], 2011, vol. 54, no. 2, pp. 125–128. (in Russ.)
10. Dyatlova N.M., Temkina V.YA., Popov K.I. [Complexons And Complexonates Of Metals]. *Khimiya* [Chemistry], 1988, 544 p. (in Russ.)
11. Dyatlova N.M. [Theoretical foundations of the action of complexones and their application in the national economy and medicine]. *Zhurnal VHO im. D.I. Mendeleeva* [Journal of the Russian Chemical Society D.I. Mendeleev], 1984, vol. 29, no. 3, pp. 247–262. (in Russ.)
12. Vasil'ev V.P. [Complexones and complexonates]. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal* [Soros educational journal], 1996, no. 4, pp. 39–44. (in Russ.)
13. Klimov E.S. [Natural Sorbents And Complexones In Wastewater Treatment]. *Ul'yanovskiy gosudarstvennyy tekhnicheskij universitet* [Ulyanovsk State Technical University], 2011, 201 p. (in Russ.)
14. Chiari, G. On Metal-Oxygen Coordination. A Statistical Method to Determine Coordination Number. *Acta Cryst. B.*, 1990, vol. 46, no. 6, pp. 717–723. DOI: 10.1107/S0108768190007340

15. Turkina O.S. [The Use of Complexonates in Vegetable Growing]. *Agrokhimicheskij vestnik* [Agrochemical Bulletin], 2011, no. 1, pp. 24–26. (in Russ.).
16. 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.).
17. Petrichenko V.N., Loginov S.V. [Application of New Generation Plant Growth Regulators on Vegetable Crops]. *Agrokhimicheskij vestnik* [Agrochemical Bulletin], 2010, no. 2, pp. 24–26. (in Russ.).
18. Gaysin I.A., Sagitova R.N., Khabibullin R.R. [Micronutrient Fertilizers in Modern Agriculture]. *Agrokhimicheskij vestnik* [Agrochemical Bulletin], 2010, no. 2, pp. 13–14. (in Russ.).
19. Pierpont, C.G. Unique Properties of Transition Metal Quinine Complexes of the MQ3 Series. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, vol. 219–221, pp. 415–433. DOI: 10.1016/S0010-8545(01)00342-3.
20. Piskunov A.V., Maleeva A.V., Fukin G.K., Baranov E.V., Kuznetsova O.V. quinone complexes of aluminum: synthesis and structures. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2010, vol. 36, no. 3, pp. 161–169. DOI: 10.1134/S1070328410030012
21. Martynenko L.I. . [Directed Synthesis Of Coordination Compounds With Desired Properties]. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination Chemistry]. 1996, vol. 22, no. 5, pp. 341–342. (in Russ.)
22. Polyakova I.N., Sergienko V.S., Poznyak A.L. Synthesis and Crystal Structure of Three Mixed-ligand Copper(II) Complexes with Nitritotriacetic Acid. *Crystallogr. Rep.* 2006, vol. 51, no. 3, pp. 459–464. DOI: 10.1134/S106377450603014X.
23. Kutolej D.A. SHtemenko A.V. [The Interaction Of Copper Complexonate Based On OEDP With Some Aliphatic Amines]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Questions of chemistry and chemical technology]. 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. *Russ. J. Appl. Chem.* 2011, vol. 84, no. 5, pp. 892–894. DOI: 10.1134/S1070427211050260.
25. Yarynkinina 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.

Received 5 February 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Свойства комплексонов металлов, полученных при утилизации гальванических шламов комплексонами / Е.А. Ярынкина, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 94–103. DOI: 10.14529/chem200210

FOR CITATION

Yarynkinina E.A., Buzaeva M.V., Makarova I.A., Vaganova E.S., Davydova O.A. Properties of Metal Complexes Obtained by the Disposal of Galvanic Sludge by Complexons. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 2, pp. 94–103. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200210