

## Исследование возможности регенерационной утилизации отработанных электролитов меднения

© 2024. М. А. Шумилова, к. х. н., в. н. с., Ф. Ф. Чаусов, д. х. н., в. н. с.,  
Д. К. Жиров, к. т. н., с. н. с., И. С. Казанцева, н. с.,  
Н. Н. Пастухова, аспирант, И. К. Аверкиев, м. н. с.,  
Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,  
426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34,  
e-mail: shumilovama@udman.ru

Проведено исследование возможности регенерационной утилизации отработанного раствора меднения промышленного предприятия г. Ижевска. В основу процесса был положен реагентный метод с применением в качестве веществ-осадителей растворов гидроксида натрия и карбоната натрия. Методами ИК-спектроскопии и синхронного термического анализа установлено, что при взаимодействии ионов меди с гидроксидом натрия образуется гидроксид меди(II), а с карбонатом натрия – дигидроксидкарбонат меди(II) – аналог природного материала азурита. Необходимое количество осадителя определяли методом потенциометрического титрования; установлено молярное соотношение для реагентов. Проведено моделирование технологической схемы регенерационной утилизации отработанных растворов меднения с получением новых рабочих электролитов, которые были подвергнуты испытаниям на качество наносимого медного покрытия. Оценка качества производимого медного покрытия показала, что раствор щёлочи является оптимальным вариантом для регенерации растворов меднения.

**Ключевые слова:** отработанный раствор меднения, регенерационная утилизация, ИК-спектроскопия, синхронный термический анализ, гидроксид меди(II), дигидроксидкарбонат меди(II).

## Study of the possibility of regenerative recycling of waste copper plating electrolytes

© 2024. М. А. Shumilova ORCID: 0000-0001-5582-0258<sup>?</sup>  
F. F. Chausov ORCID: 0000-0003-4950-2370<sup>?</sup> D. K. Zhirov ORCID: 0000-0003-4475-8561<sup>?</sup>  
I. S. Kazantseva ORCID: 0000-0002-3091-1513<sup>?</sup> N. N. Pastukhova ORCID: 0009-0007-6031-9821<sup>?</sup>  
I. K. Averkiev ORCID: 0000-0001-9952-8363<sup>?</sup>  
Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch  
of the Russian Academy of Sciences,  
34, T. Baramzinoy St., Izhevsk, Russia, 426067,  
e-mail: shumilovama@udman.ru

The possibility of regenerative recycling of waste copper plating solution was studied. The process was based on the reagent method using 10% solutions of sodium hydroxide and sodium carbonate as precipitants. The required amount of precipitant was determined by potentiometric titration. We found that the molar ratio between the precipitant and copper ions is 2.2 to 1. The optimal pH value for solutions during precipitation with alkali was 11, and for soda solution – 10. The degree of metal ions extraction from the waste copper plating electrolyte in these conditions exceeds 99%. By methods of IR spectroscopy and simultaneous thermal analysis, it was established that the interaction of copper ions with alkali produces copper(II) hydroxide, and with sodium carbonate – copper(II) dihydroxycarbonate (an analog of the natural material azurite). A simulation of the technological scheme for the regenerative recycling of waste copper plating solutions with the obtaining of new working electrolytes was carried out. Copper coatings applied to steel products using the resulting alkali working solutions satisfy the production requirements. Based on the experimental data obtained the disposal of 1 m<sup>3</sup> of waste copper plating solutions required about 62 kg of sodium hydroxide or 26 kg of sodium carbonate. Economic calculations have shown that the cost of copper sulfate returned to production is almost 2 times higher than the cost of alkali and acid and 2.1 times higher than the cost of sodium carbonate and sulfuric acid. Taking into account the quality of the applied copper coating the most appropriate option is the regenerative recycling of waste copper plating solutions using alkali.

**Keywords:** waste copper plating solution, regenerative recycling, IR spectroscopy, simultaneous thermal analysis, copper(II) hydroxide, copper(II) dihydroxycarbonate.

Процессы электрохимического нанесения медного покрытия на поверхность изделия сопровождаются достаточно высокими потерями солей металла из отработанных растворов меднения за счёт их сброса на очистные сооружения. Отработанные электролиты, образующиеся в больших количествах на гальваническом производстве, являются высококонцентрированными растворами (содержание основных компонентов доходит до 200–250 г/дм<sup>3</sup>) и поэтому представляют значительную угрозу для окружающей среды при их несанкционированном сливе [1, 2]. С другой стороны, они являются вторичными источниками получения многих цветных металлов, высокая стоимость и дефицитность которых делают задачу утилизации отработанных электролитов из отходов производства чрезвычайно актуальной [3, 4]. Общими недостатками существующих технологий извлечения ионов меди являются применение дорогостоящих реагентов и оборудования, сложность эксплуатации [5–8].

Суть предлагаемой электрохимической регенерации раствора химического осаждения меди [5] заключалась в растворении медного анода в отработанном электролите и поступлении вновь приготовленного раствора в рабочую ванну. Редуцирование меди из промывных вод и элюатов сернокислого меднения, предложенное в работе [6], включает процессы фильтрации, сорбции, химической обработки, ионного обмена и электролиза. Предлагаемый авторами работы [7] метод позволяет вернуть в производство медь из отработанного медно-аммиачного раствора за счёт выделения в виде осадка гидроксида меди (II) и получить азотосодержащее удобрение в результате введения в фильтрат раствора, содержащего гидроксид натрия, гидрофосфат натрия и хлорид или сульфат магния, для образования магнийаммонийфосфата. Недостатками ионообменного метода очистки сточных вод от тяжёлых металлов (ТМ) являются требования предварительного отделения органики, значительных капиталовложений и затрат, при этом метод эффективен только для низких концентраций ТМ [8]. При использовании установки электродиализа и обратного осмоса для удаления ТМ из промышленных стоков также возникают проблемы, связанные с большими материальными затратами, квалификацией специалистов и сложностью использования оборудования. В этих методах не удаляются примесные ионы, поступающие в электролит во время работы, что ухудшает качество наносимых покрытий.

В настоящее время наиболее простым и широко применяемым является реагентный метод очистки отходов гальванического производства, основанный на образовании нерастворимых соединений, выпадающих в осадок. Однако, несмотря на лёгкость и кажущуюся простоту, у метода имеются существенные недостатки: необходимо утилизировать осадок, который с течением времени требует всё больших площадей. В связи с этим внедрение технологии регенерационной утилизации отработанного раствора меднения, приводящей к образованию его малорастворимых соединений за счёт взаимодействия с реагентом-осадителем, из которых можно получить новые востребованные в различных производствах продукты, является весьма перспективным. Кроме того, важно добиться минимального захвата примесных ионов осаждаемыми формами соединений меди, что позволяет впоследствии получить регенерированный рабочий раствор более высокого качества.

Целью работы является поиск наиболее рациональных подходов к разработке метода и установлению оптимальных условий регенерационной утилизации отработанного кислого электролита меднения щелочными реагентами с получением новых рабочих растворов без образования трудно утилизируемых гальваношламов.

### Объекты и методы исследования

Объектом исследования при разработке схемы утилизации был отработанный раствор меднения кислый (ОРМ) АО «ИЭМЗ «Купол», рабочий раствор которого содержит медный купорос 120–240 г/дм<sup>3</sup> и серную кислоту 50–100 г/дм<sup>3</sup>.

При выборе реагента-осадителя руководствовались следующими положениями: образующийся осадок должен легко растворяться в соответствующем реагенте для дальнейшего перевода в востребованный продукт: новый рабочий электролит или ингибитор коррозии, либо фунгицид и т. д., при этом остаточное содержание ионов меди в растворе после осаждения должно приближаться к нормируемым показателям для промышленных стоков. В представленной работе реагентами-осадителями были выбраны 10% растворы гидроксида и карбоната натрия, способные переводить  $\text{Cu}^{2+}$  в малорастворимые гидроксо-соединения, которые затем легко растворяются в растворе серной кислоты при комнатной температуре с образованием сульфата. Выбор

концентрации обусловлен лёгкостью приготовления такого раствора как в лабораторных, так и в заводских условиях; при этом мольное соотношение  $\text{Cu(II)}:\text{реагент} \approx 1:2$ . Для определения расхода реагентов снимались кривые потенциометрического титрования, выполненные на лабораторном иономере И-160МИ со стеклянным (ЭС-10603) и хлорсеребряным (ЭСр-10103) электродами.

Концентрацию ионов меди в виде аммиакатов в надосадочной жидкости определяли спектрофотометрическим методом на КФК-З-«ЗОМЗ» (ЗОМЗ, Россия) [9]. Представленные концентрации являются средними величинами для трёх аналитических повторностей; значение относительного стандартного отклонения находится в пределах 4,5%. Степень извлечения (СИ) ионов металла рассчитывали по формуле:

$$\text{СИ} = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\%,$$

где  $C_{\text{нач}}$  и  $C_{\text{ост}}$  – начальная и остаточная концентрации меди(II) в пробе.

При осаждении ионов меди щёлочью в осадке гидроксида меди(II) могут содержаться примеси оксида меди(II); а при воздействии кальцинированной содой возможно осаждение смеси гидрокарбонатов меди  $\text{Cu}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z$  переменного состава  $x:y:z$ , в которой присутствуют примеси гидросульфатов меди и двойных карбонатов меди и натрия. Наличие примесей в осадке может ухудшать чистоту регенерируемого на основе полученных осадков сульфата меди и получаемых из него электролитов, поэтому необходимо изучить состав образующихся осадков для создания качественных рабочих электролитов меднения.

Микроскопические исследования и элементный анализ осадков проводили, используя сканирующий электронный микроскоп Thermo Fisher Scientific Quattro S, оснащённый системой энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX «Octane Elect Plus EDS System» (США).

Идентификацию полученных осадков осуществляли по их инфракрасным спектрам, снятым на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ 1202 (ООО «Инфраспек», Россия) в виде кривых пропускания  $T, \% - \nu$  в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  относительно воздуха. Разрешение спектров составляло  $1 \text{ см}^{-1}$ , суммирование осуществлялось по 16 сканам. Подготовка исследуемых образцов осадков для спектроскопических исследований за-

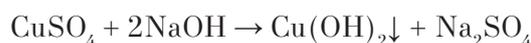
ключалась в прессовании таблеток, содержащих по 1 мг осадка и 250 мг КВг квалификации «осч».

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ проводили на приборе «Shimadzu-DTG-60H» (Shimadzu, Япония) в температурном интервале  $25-500 \text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона со скоростью нагрева  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

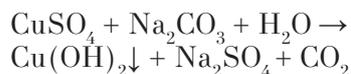
Для определения толщины нанесённого медного покрытия готовили шлифы, зажимая изделия в струбцину и обрабатывая на шлифовальной бумаге с возрастанием зернистости от 1000 до 2000, которые затем анализировали на металлографическом агрегатном микроскопе МЕТАМ-Р1 (ЛМО, Россия). Представленные результаты являются средними для трёх измерений; величина относительного стандартного отклонения не превышает 5%.

## Результаты и обсуждение

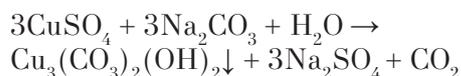
При использовании в качестве осадителя ионов меди щёлочи (гидроксида натрия) основная реакция имеет вид:



Если осадителем является раствор карбоната натрия, то согласно теории гидролиза, в результате совместного взаимодействия должно происходить образование гидроксида меди:

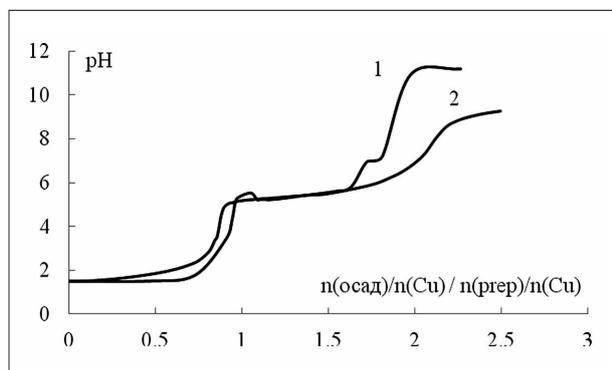


Однако в действительности основная реакция протекает по схеме с образованием преимущественно дигидроксидкарбоната меди:



и в качестве примесей – двойных солей  $\text{CuNa}_2(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ .

Для определения расхода каждого осадителя на нейтрализацию ОРМ и установления оптимальной величины pH реакции осаждения были сняты кривые потенциометрического титрования (рис.); точки эквивалентности устанавливали дифференциальным методом. Необходимость проведения потенциометрии обусловлена тем, что расход реагентов не поддается теоретическому расчёту, поскольку реагентная нейтрализация ОРМ осложнена наличием в его составе серной кислоты,



**Рис.** Кривые потенциометрического титрования ОРМ: 1 – 10% NaOH, 2 – 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
**Fig.** Potentiometric titration curves of waste copper plating solution: 1 – 10% NaOH, 2 – 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

а также протеканием побочных процессов образования гидрокомплексов меди с ростом рН, что увеличивает количество осадителя.

Согласно экспериментальным данным, при осаждении ионов меди (II) раствором щёлочи мольное соотношение компонентов  $n(\text{OH}^-):n(\text{Cu}^{2+})=2,2:1$ . Согласно литературным данным [10], величина рН начала осаждения гидроксида меди (II) равна 5,5, поэтому для определения оптимальной величины рН исследуемого процесса в интервале от 5,5 до 11 было произведено осаждение  $\text{Cu}^{2+}$  при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Полученный щелочным осаждением  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  оставляли для старения на 0,5 ч, поскольку при более длительном выдерживании под маточным раствором он чернеет вследствие дегидратации до  $\text{CuO}$ . Выделенный осадок отделяли от раствора фильтрованием на фильтре «синяя лента», который промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы и затем сушили при комнатной температуре. Морфологически

продукт представляет собой кристаллический осадок, имеющий элементный состав, масс. %: найдено –  $\text{Cu} - 65,3, \text{O} - 33,1$ ; вычислено для  $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{Cu} - 64,95, \text{O} - 33,00$ . Отклонения свидетельствуют о частичной потере конституционной воды. Согласно экспериментальным данным по остаточному содержанию металла в фильтрате и степени его извлечения, представленным в таблице 1, практически полное осаждение ионов меди происходит при рН 11, данная величина была положена в основу технологической схемы регенерационной утилизации ОРМ.

Полученный осадок гидроксида меди был исследован методом ИК-спектроскопии: отнесение полос поглощения с характерными для определённых групп атомов волновыми числами (табл. 2) осуществляли согласно данным [11–13], которые подтверждают, что в его составе преобладает гидроксид меди. Появление в ИК-спектре полос поглощения, характерных для валентных колебаний  $\text{CO}_3$ -группы, обусловлено карбонизацией осадков гидроксида меди при контакте с атмосферой и наличием карбоната натрия в качестве примеси в составе гидроксида натрия [13]. Данные синхронного термического анализа фиксируют значительный эндотермический эффект в диапазоне температур 120–200 °С, соответствующий удалению воды в 26,2% по массе; что подтверждает протекание процесса разложения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  до  $\text{CuO}$  и согласуется с имеющимися литературными данными [14]. ИК-спектр вещества (табл. 2), оставшегося после термического разложения осадка, находится в соответствии с вышеизложенными выводами, поскольку наиболее значительной полосой поглощения являются валентные колебания  $\nu(\text{Cu}-\text{O})$  в виде плеча с частотами 489

Таблица 1 / Table 1

Извлечение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из ОРМ в зависимости от рН  
 Extraction of  $\text{Cu}^{2+}$  from waste copper plating solution depending on рН

Осадитель / Precipitator	10% NaOH						
	5,5	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
$C_{\text{ост}} \cdot 10^3, \text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$	0,3673	0,0652	0,0145	0,0055	0,0083	0,0071	0,0018
$C_{\text{residual}} \cdot 10^3, \text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$							
Степень извлечения, % Extent of extraction, %	16,22	85,13	96,69	97,93	98,10	98,38	99,60
Осадитель / Precipitator	10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>						
	5,5	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	
$C_{\text{ост}}, \text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$	0,4051	0,0289	0,0274	0,0266	0,0259	0,0259	
$C_{\text{residual}}, \text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$							
Степень извлечения, % Extent of extraction, %	90,75	99,34	99,37	99,39	99,41	99,41	

Таблица 2 / Table 2

Характеристика ИК-спектров осадков / Characteristics of IR spectra of sediments

Вид колебания Type of oscillation	Волновое число осадков $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ / Wave number of sediments $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ ,	
	Реагент NaOH / Reagent NaOH	Реагент $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / Reagent $\text{Na}_2\text{CO}_3$
$\nu(\text{O-H})$	3598	3400
$\delta \text{OH}$	–	851
$\nu_{\text{antysymmetry}}(\text{SO}_4)$	1090	–
$\nu(\text{CO}_3)$	1458, 1367	1622, 1458, 1378, 755, 736, 834
$\delta(\text{O-Cu-O})$	756	–
$\delta(\text{Cu-O-H})$	701	–
$\nu(\text{Cu-O})$	460	460, 498

Примечание: прочерк обозначает отсутствие данного вида колебаний.  
Note: the dash indicates the absence of this type of oscillation.

и  $575 \text{ cm}^{-1}$  на полосе колебаний  $\text{Cu-O}$ . Таким образом, вычисленное на основе полученных экспериментальных данных количество NaOH, необходимое для осаждения меди в виде  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при pH 11, составляет около 62 кг на  $1 \text{ m}^3$  ОРМ.

При использовании в качестве реагента-осадителя карбоната натрия мольное соотношение компонентов равняется  $n(\text{CO}_3^2):n(\text{Cu}^{2+}) = 2,2:1$  (рис.). Для оценки эффективности удаления ионов меди из ОРМ за счёт образования гидрокарбоната меди было исследовано влияние величины pH (табл. 1). Как следует из экспериментальных данных, практически полное извлечение ионов металла карбонат-ионом происходит уже при pH 6, что обусловлено величиной константы растворимости  $K_s(\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2) = 4,1 \cdot 10^{-55}$ , которая фактически на 30 порядков меньше  $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$  [15]. Осадок, полученный в результате медленного по каплям сливания реагентов при постоянном перемешивании, оставляли на сутки для старения, затем переносили на фильтр и промывали до полного удаления сульфат-ионов и сушили при комнатной температуре в эксикаторе. Выделенное вещество имело зеленовато-голубой цвет, мелкокристаллическую структуру и следующий элементный состав, масс. %: найдено – Cu – 36,5; C – 8,2; O – 33,6; Na – 10,2; S – 5,5; вычислено для  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  – Cu – 55,10; C – 7,00; O – 37,32. Отклонения свидетельствуют о захвате ионов натрия и сульфат-ионов при осаждении.

ИК-спектр полученного дигидроксидкарбоната меди (табл. 2) находится в полном соответствии с имеющимися литературными данными. Полосу поглощения  $3432 \text{ cm}^{-1}$  относят к валентным колебаниям O–H в молекулах воды и в гидроксогруппах [12]. Асимметричным валентным колебаниям карбонат-ионов

( $\nu_3$ ), их деформационным колебаниям в плоскости симметрии ( $\nu_4$ ) и перпендикулярно ей ( $\nu_2$ ) соответствуют наборы полос поглощения с максимумами 1622, 1458, 1378  $\text{cm}^{-1}$ ; 755, 736  $\text{cm}^{-1}$ ; 834  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно [16]. Полосы поглощения (498, 460  $\text{cm}^{-1}$ ) характеризуют валентные колебания связи  $\text{Cu-O}$  [16].

По данным термического анализа в интервале от 90 до 150 °C зафиксирован эндозэффект, соответствующий потере 6% по массе воды; при дальнейшем увеличении температуры до 335 °C происходит удаление 11,2% (масс.) углекислого газа без теплового эффекта. В диапазоне 335–350 °C наблюдается эндотермический эффект, отвечающий удалению из образца дигидроксидкарбоната меди (II) 14,4% (масс.)  $\text{CO}_2$ . Остаток вещества был подвергнут ИК-спектральному анализу (табл. 2): наличие полос поглощения при 520 и 1120  $\text{cm}^{-1}$  указывают на различные виды колебаний связи  $\text{Cu-O}$ . Полоса поглощения при 1420  $\text{cm}^{-1}$  соответствует  $\delta(\text{OH})$ . Широкая высокочастотная полоса поглощения при 3422  $\text{cm}^{-1}$  принадлежит антисимметричным валентным колебаниям связи O–H [12, 13]. Таким образом, полученный в результате реакции осаждения дигидроксидкарбонат меди (II) при нагревании отщепляет сперва конституционную воду, а затем – углекислый газ, переходя в оксид меди. Расчёты, произведённые на основе экспериментальных данных, показали, что для утилизации  $1 \text{ m}^3$  ОРМ требуется порядка 26 кг карбоната натрия.

Предлагаемая схема утилизации ОРМ с учётом проведённого эксперимента такова: накопление ОРМ с усреднением состава → нейтрализация смеси ОРМ, приливая по каплям 10% раствор NaOH или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при постоянном перемешивании → старение осадка в течение часа с последующей его фильтрацией → 5-кратная отмывка осадка

водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы → высушивание осадка при комнатной температуре в течение суток → растворение осадка в слабом растворе серной кислоты для последующего приготовления новых растворов меднения в соответствии с ГОСТ 9.305-84. Эти рабочие растворы были испытаны на качество наносимого медного покрытия на стальные изделия. Установлено, что покрытие, полученное при использовании в качестве реагента щёлочи, имело вид медного зеркала с толщиной 25 мкм, характеризующегося хорошей адгезией, что указывает на его прочное сцепление с базовой поверхностью и отвечает по качеству требованиям производства. В рабочих растворах меднения, приготовленных с использованием карбоната натрия, на изделия получено матовое покрытие с толщиной 10 мкм, что не соответствует требуемым показателям качества. Как мы полагаем, ухудшение качества покрытия обусловлено наличием примесей гидросульфатов и двойных солей меди в сульфате меди, используемом для приготовления электролита.

Наиболее целесообразным является процесс регенерационной утилизации ОРМ с использованием в качестве осадителя гидроксида натрия: он обеспечивает большее содержание меди в концентрате (65 масс. % против 55 масс. % при осаждении карбонатом натрия), большую чистоту получаемого концентрата (отсутствие примесей серы и натрия) и, как следствие, более высокое качество получаемого электролита и наносимого медного покрытия.

### Заключение

Определены оптимальные условия осаждения ионов меди из отработанного кислого электролита меднения с применением растворов гидроксида натрия и карбоната натрия: для раствора щёлочи величина рН равна 11 и степень извлечения ионов меди превышает 99%; при использовании раствора соды степень извлечения превышает 99% уже при значении рН 6,0. Методами ИК-спектроскопии и синхронного термического анализа установлен состав образующихся осадков: осаждение ионов меди гидроксидом натрия приводит к образованию гидроксида меди(II); при реакции с раствором карбоната натрия в осадок выпадает дигидроксидкарбонат меди(II) с примесями гидросульфатов и двойных солей меди(II).

На основании опытов с реальными растворами ОРМ определён необходимый расход

щёлочи и карбоната натрия для осаждения ионов меди из отработанного электролита. Предложена технологическая схема утилизации ионов меди из ОРМ в виде её сульфата как основы для приготовления нового рабочего электролита кислого меднения, в котором получены качественные медные покрытия. Рассмотренный вариант переработки гальванических отходов без шламообразования позволяет производить востребованные товарные продукты, одновременно снижая негативное воздействие гальванического производства на окружающую среду.

### Литература

1. Трейман М.Г. Современное гальваническое производство и его экологизация // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2009. № 9. С. 15–17.
2. Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Гусева Т.В. Гальваническое производство в России: оценочный подход, задачи повышения ресурсной и экологической эффективности // Технология металлов. 2020. № 7. С. 2–6. doi: 10.31044/1684-2499-2020-0-7-2-6
3. Лемешев Д.О., Протасов А.С., Колесников В.А. Перспективы повторного использования и безопасной утилизации металлосодержащих отходов (обзор) // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 4. С. 140–147. doi: 10.25750/1995-4304-2021-4-140-147
4. Сырчина Н.В., Ашихмина Т.Я., Кантор Г.Я. Получение неорганических пигментов из отходов гальванических производств // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 1. С. 22–29. doi: 10.25750/1995-4304-2021-1-022-029
5. Turaev D.Yu., Kruglikov S.S. Regeneration of a solution for electroless copper plating // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. No. 4. P. 579–583. doi: 10.1007/s11167-005-0345-5
6. Плохов С.В., Михаленко М.Г. Рекуперация ионов металла промывных вод кислого меднения методами ионного обмена и электролиза // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2002. Т. 45. № 5. С. 161–163.
7. Перельгин Ю.П., Зуева Т.В., Зорькина О.В. Реагентная технология утилизации медно-аммиачного раствора травления печатных плат // Водоочистка. 2017. № 10. С. 72–76.
8. Измайлова А.Р., Рустамова А.И. Технологии обезвреживания сточных вод гальванического производства // E-Scio. 2020. № 4 (43). С. 516–519.
9. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М.: Наука, 1990. 279 с.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
11. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.

12. Raul P.K., Senapati S., Sahoo A.K., Umlong I.M., Devi R.R., Thakur A.J., Veer V. CuO nanorods: a potential and efficient adsorbent in water purification // RSC Adv. 2014. V. 4. No. 76. P. 40580–40587. doi: 10.1039/c4ra04619f

13. Шуйский А.В., Зорина М.Л. Инфракрасные спектры природного и выращенного малахитов // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. Т. 80. № 4. С. 591–595.

14. Fukuda M., Koga N. Kinetics and mechanisms of the thermal decomposition of copper(II) hydroxide: a consecutive process comprising induction period, surface reaction, and phase boundary-controlled reaction // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. No. 24. P. 12869–12879. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03260

15. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2008. 685 с.

16. Schmidt M., Lutz H.D. Hydrogen bonding in basic copper salts: a spectroscopic study of malachite,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , and brochantite,  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$  // Phys. Chem. Minerals. 1993. V. 20. No. 1. P. 27–32. doi: 10.1007/bf00202247

## References

1. Treiman M.G. Modern galvanic production and its greening // Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk. 2009. No. 9. P. 15–17 (in Russian).

2. Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Guseva T.V. Galvanic industry in Russia: assessment approach, improvement tasks of resource and environmental effectiveness // Tekhnologiya metallov. 2020. No. 7. P. 2–6 (in Russian). doi: 10.31044/1684-2499-2020-0-7-2-6

3. Lemeshev D.O., Protasov A.S., Kolesnikov V.A. Modern methods of recovery, reuse and safe disposal of hazardous metal-containing waste // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 4. P. 140–147 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-140-147

4. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya. Obtaining inorganic pigments from galvanic waste // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 1. P. 22–29 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-022-029

5. Turaev D.Yu., Kruglikov S.S. Regeneration of a solution for electroless copper plating // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. No. 4. P. 579–583. doi: 10.1007/s11167-005-0345-5

6. Plokhov S.V., Mikhaleiko M.G. Recovery of metal ions from acid copper plating wash waters by ion exchange and electrolysis methods // Izvestija Vuzov. Khimiya i Khimicheskaya tekhnologiya. 2002. V. 45. No. 5. P. 161–163 (in Russian).

7. Pereygin Yu.P., Zueva T.V., Zor'kina O.V. Reagent technology for utilization of copper-ammonia solution from printed circuit board etching // Vodoochistka. 2017. No. 10. P. 72–76 (in Russian).

8. Izmaylova A.R., Rustamova A.I. Technologies for neutralization of wastewater from galvanic production // E-Scio. 2020. No. 4 (43) P. 516–519 (in Russian).

9. Podchainova V.N., Simonova L.N. Copper. Moskva: Nauka, 1990. 279 p. (in Russian).

10. Lurie Yu.Yu. Handbook of analytical chemistry. Moskva: Khimiya, 1979. 480 p. (in Russian).

11. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Moskva: Mir, 1991. 536 p. (in Russian).

12. Raul P.K., Senapati S., Sahoo A.K., Umlong I.M., Devi R.R., Thakur A.J., Veer V. CuO nanorods: a potential and efficient adsorbent in water purification // RSC Adv. 2014. V. 4. No. 76. P. 40580–40587. doi: 10.1039/c4ra04619f

13. Shuysky A.V., Zorina M.L. Infrared spectra of natural and synthetic malachites // Zhurnal prikladnoy spektroskopii. 2013. V. 80. No. 4. P. 591–595 (in Russian).

14. Fukuda M., Koga N. Kinetics and mechanisms of the thermal decomposition of copper(II) hydroxide: a consecutive process comprising induction period, surface reaction, and phase boundary-controlled reaction // The Journal of Physical Chemistry C. 2018. V. 122. No. 24. P. 12869–12879. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03260

15. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. Constants of inorganic substances: handbook. Moskva: Drofa Publ., 2008. 685 p. (in Russian).

16. Schmidt M., Lutz H.D. Hydrogen bonding in basic copper salts: a spectroscopic study of malachite,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , and brochantite,  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$  // Phys. Chem. Minerals. 1993. V. 20. No. 1. P. 27–32. doi: 10.1007/bf00202247