

О возможности применения винной кислоты и её солей при утилизации отработанных электролитов меднения

© 2026. 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., К. А. Новожилов, аспирант,
Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34,
e-mail: shumilovama@udman.ru

Отработанные электролиты, представляя угрозу для окружающей среды при несанкционированном сливе, являются вторичным источником получения цветных металлов. Проведены исследования по определению оптимальных условий и физико-химических закономерностей образования тартратов меди(II), полученных в результате осаждения отработанного электролита меднения растворами винной кислоты и её солей. Установлено, что мольное соотношение реагент:медь(II) для винной кислоты и тартрата аммония равняется 2:1, а для тартрата калия-натрия – 1,5:1. Степень извлечения меди из электролита превышает 98 % при pH 3,5–4,0. Найдено, что реакцию ионов меди с раствором винной кислоты лучше осуществлять в режиме синхронного осаждения, а взаимодействие с солями винной кислоты лучше проводить в варианте прямого осаждения. Описана работа предлагаемого технологического модуля по выделению концентратов меди из отработанного электролита. Ежегодно в России в гальванические стоки попадает до 2500 т меди стоимостью 580–620 тыс. руб./т; таким образом, использование предлагаемого модуля позволяет осуществить возврат ценного металла, обеспечивая существенную компенсацию затрат.

Ключевые слова: отработанный раствор меднения, винная кислота, калий-натрий виннокислый, тартрат аммония, прямое осаждение, синхронное осаждение, технологический модуль.

On the possibility of tartaric acid and its salts application when disposing of waste copper plating electrolytes

© 2026. М. А. Shumilova ORCID: 0000-0001-5582-0258[†]
F. F. Chausov ORCID: 0000-0003-4950-2370[†]
D. K. Zhirov ORCID: 0000-0003-4475-8561[†]
K. A. Novozhilov ORCID: 0009-0005-2905-471X[†]
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

Spent electrolytes, which pose a threat to the environment if unauthorized, are a secondary source for obtaining non-ferrous metals. Research has been conducted to determine the optimal conditions and physicochemical patterns of formation of copper(II) tartrates obtained as a result of precipitation of waste copper plating electrolyte (WCPE) with solutions of tartaric acid and its salts. It was established that the molar ratio of reagent:copper(II) for tartaric acid and ammonium tartrate is 2:1, and for potassium sodium tartrate – 1.5:1. The extraction ratio of copper from the electrolyte exceeds 98 % in the pH range of 3.5–4.0. We studied the effect of the order of reagent mixing on the completeness of metal ions extraction from WCPE, as well as the structure and composition of the resulting precipitates. It was found that the reaction of copper ions with a tartaric acid solution is best carried out in the synchronous precipitation mode, and the interaction with tartaric acid salts is best carried out in the direct precipitation mode. Using synchronous thermal analysis, it was proven that in the direct precipitation mode, monohydrate is formed, and in the synchronous mode, copper tartrate dihydrate is formed. Consequently, the production process technology must provide for the possibility of using both direct and synchronous deposition of metals, based on the optimal conditions for their isolation. The operation of the proposed technological module for the extraction of copper concentrates from spent electrolyte is described.

Keywords: waste copper plating solution, tartaric acid, potassium-sodium tartrate, ammonium tartrate, direct precipitation, synchronous precipitation, process module.

В настоящее время в связи с постоянно увеличивающейся индустриализацией общества проблемы рационального использования природных ресурсов и защиты окружающей среды становятся всё более актуальными. Широко используемое нанесение гальванических покрытий является способом защиты металлов от коррозии и улучшением качества готового изделия. Однако накопление в электролитах загрязнений приводит к необходимости их слива, который на разных предприятиях осуществляется от нескольких раз в год до одного раза в пять лет [1]. Отработанные электролиты являются концентрированными токсикантами и представляют угрозу для окружающей среды при их несанкционированном сливе. С другой стороны, их можно рассматривать как вторичный источник получения цветных металлов, высокая стоимость которых делает задачу возвращения металлов в виде новых востребованных продуктов весьма значимой [2, 3]. Существует несколько доступных технологий выделения и утилизации цветных металлов из отработанных электролитов: химическое осаждение, ионный обмен, мембранная фильтрация, адсорбция, электроосаждение, цементация и др. [4–7]. Реагентный метод [8] нашёл самое широкое применение в промышленности благодаря своей универсальности, простоте в эксплуатации и дешевизне. К тому же данный метод больше всего подходит для утилизации производственных растворов с высокой концентрацией меди (до 30 г/дм³), базируясь на переводе катионов меди(II) в малорастворимые соединения. Однако наряду с достоинствами этот метод обладает рядом существенных недостатков: сложность в выборе оптимального значения pH при избирательном осаждении, получение трудно отделяемых мелких и аморфных осадков, хранение и утилизация накапливающихся осадков, требующих всё возрастающих объёмов площадей. Решение этой проблемы заключается в переориентации гальванических производств с утилизации отходов на их регенерацию, позволяющую выделять катионы меди, количество которых доходит до 2500 т/год в сбросах сточных вод, возвращая их в производство и обеспечивая при этом очистку и сокращение объёмов производственных стоков.

Согласно литературным данным [9, 10] тартраты меди плохо растворяются в воде и хорошо отделяются от жидкой фазы фильтрованием, поэтому тартрат-ионы были исследованы в качестве реагентов-осадителей для отработанных растворов меднения (ОРМ).

Тартраты меди востребованы в качестве катализаторов органических реакций, в качестве фунгицидов и микроудобрений в сельском хозяйстве, лекарственных средств в ветеринарии, как прекурсоры для получения высокотемпературных сверхпроводников [11].

Несмотря на то, что тартраты меди известны давно, их строение и структура изучены сравнительно недавно. Изучение строения тартратов меди усложняется тем, что винная кислота имеет три стереоизомера (*L*-, *D*- и *мезо*-винная кислоты), а продажный препарат представляет собой их рацемическую смесь. Соответственно этому, возможно образование различных структур солей, часть из которых описана в литературе [12, 13]. Кроме этого, тартраты меди могут отличаться степенью замещения водорода в молекуле кислоты [14] и содержанием кристаллизационной воды [15]. Всё это определяет структурное разнообразие тартратов меди и свойств материалов на их основе.

Разработка и внедрение в производство технологии регенерационной утилизации отработанных медьсодержащих электролитов требует исследования основных физико-химических закономерностей реакции осаждения ионов меди(II) в виде тартратов.

Целью представленной работы является поиск оптимальных условий и изучение физико-химических закономерностей образования тартратов меди(II) при осаждении отработанного кислого электролита меднения растворами винной кислоты и её солей с получением легко отделяемых осадков, используемых в дальнейшем для производства новых продуктов.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования был отработанный раствор кислого меднения АО «ИЭМЗ «Купол», исходный рабочий раствор которого состоит из медного купороса (120–240 г/дм³) и серной кислоты (50–100 г/дм³). Предметом исследования являются ресурсосберегающие технологии утилизации отработанного электролита кислого меднения.

Концентрацию ионов меди(II) в форме аммиакатов в надосадочной жидкости определяли спектрофотометрическим методом [16] на КФК-3 «ЗОМЗ» (АО «Загорский оптико-механический завод», Россия). Представленные концентрации являются средними величинами для трёх аналитических повторностей; значение относительного стандартного отклонения не превышает 4,5 %. Степень извлечения (СИ) ионов металла рассчитывали по формуле:

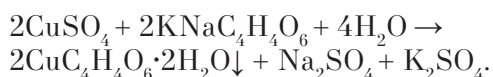
$$СИ = [(C_{нач} - C_{ост}) / C_{нач}] \cdot 100\%,$$

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

Величину pH в процессе осаждения контролировали с помощью лабораторного иономеров И-160МИ (ООО «Измерительная техника», г. Москва) со стеклянным (ЭС-10603) и хлорсеребряным (ЭСр-10103) электродами; погрешность измерения менее $\pm 0,03$. Рентгенофазовый анализ полученных осадков проводили на дифрактометре Miniflex-600 (Rigaku Inc.) в $Co-K_{\alpha}$ -излучении. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ (ТГА/ДТА) проводили на автоматизированном дериватографе Shimadzu-60Н в среде аргона в интервале от комнатной температуры до $500^{\circ}C$ при скорости нагрева образца $3^{\circ}C/мин$.

Результаты и обсуждение

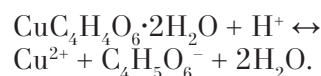
Синтез тартрата меди проходил в результате прибавления по каплям при непрерывном перемешивании 150 мл 0,7 моль/дм³ раствора калий-натрий виннокислого к 100 мл ОРМ, с концентрацией ионов меди 0,69 моль/дм³, при этом мольное соотношение реагентов составляло тартрат:медь(II) $\approx 1,5:1$. Протекающий процесс можно представить в виде следующего уравнения:



Как было установлено в ходе эксперимента, при мольном соотношении реагентов тартрат:медь(II) $\approx 1:1$ осадок меди виннокис-

лый не образуется, и лишь при 1,5-кратном избытке осадителя в течение 30–40 с после сливания реагентов в растворе выделяется голубовато-зелёный мелкодисперсный осадок соли меди. Осадок переносили на фильтр марки «синяя лента» и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы (проба с хлоридом бария), затем сушили при комнатной температуре в эксикаторе.

Известно, что в кислой среде растворимость солей меди с винной кислотой увеличивается в результате образования кислой соли:



При значениях pH выше 6,0 возможно одновременное образование с солями и гидроксида меди, поэтому для получения чистых солей без посторонних примесей и с высоким выходом необходимо придерживаться определённого интервала pH. Поскольку осадок тартрата меди(II), полученный в результате применения разных реагентов-осадителей, может отличаться условиями образования соли и растворимостью в воде в зависимости от pH раствора, значит, у каждого варианта будет свой оптимальный диапазон pH, в котором соль кристаллизуется с максимальным выходом и без сопутствующих примесей. Именно поэтому для каждого варианта осадителя было исследовано влияние pH на полноту извлечения меди из ОРМ в виде осадка тартрата меди(II), результаты которого представлены в таблице 1.

Согласно экспериментальным данным, зафиксированное при pH < 2,0 уменьшение

Таблица 1 / Table 1

Степень извлечения меди винной кислотой и её солями из ОРМ в зависимости от pH / Copper(II) ions extraction ratio by tartaric acid and its salts from the waste copper plating solution depending on pH

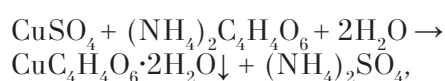
Реагент / Reagent	KNaC ₄ H ₄ O ₆					
pH	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
C _{ост} , г/дм ³ / C _{рес} , г·дм ⁻³	12,58	2,37	0,56	0,83	1,08	2,34
СИ, % / ER, %	71,29	94,60	98,72	98,11	97,53	94,66
Реагент / Reagent	(NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆					
pH	2,5	3,0	3,35	3,6	4,0	4,3
C _{ост} , г/дм ³ / C _{рес} , г·дм ⁻³	3,01	1,20	0,78	1,29	1,31	1,64
СИ, % / ER, %	93,13	97,25	98,21	97,05	97,01	96,26
Реагент / Reagent	C ₄ H ₆ O ₆					
pH	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
C _{ост} , г/дм ³ / C _{рес} , г·дм ⁻³	2,33	0,98	0,89	0,74	0,83	1,01
СИ, % / ER, %	94,69	97,76	97,97	98,32	98,11	97,69

Примечание: C_{ост} – остаточная концентрации меди(II) в пробе; СИ – степень извлечения ионов металла.

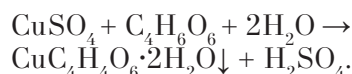
Note: C_{рес} – residual concentration of copper(II) in the sample; ER – extraction ratio of copper(II) ions.

выхода тартрата меди(II) связано с повышением его растворимости [6], а при $\text{pH} > 5$ – с началом выпадения в осадок гидроксосульфатов меди. Следовательно, оптимальной величиной pH извлечения тартрата меди, когда реагентом-осадителем являлась соль калий-натрий виннокислый, следует считать значения pH 3,7–4,1; в этих условиях содержание ионов меди в фильтрате понизилось примерно в 53 раза по сравнению с исходным 43,84 г/дм³ в ОРМ и степень извлечения меди превышала 98 %.

В соответствии с описанной выше методикой тартрат меди получали при добавлении к ОРМ 1,4М раствора тартрата аммония:



а также 1,4М раствора винной кислоты:



При варьировании соотношения между ОРМ и реагентами-осадителями было установлено, что в обоих случаях оптимальной величиной является молярное отношение 1:2. Полученные осадки обрабатывали по такой же процедуре, как было представлено в случае с виннокислым калием-натрием.

В соответствии с экспериментальными данными (табл. 1) для тартрата аммония оптимальная величина pH находится в диапазоне 3,2–3,5, а для винной кислоты – в области 3,5–4,0, степень извлечения меди превышает 98 %, а остаточная концентрация металла находится на уровне 0,78 и 0,74 г/дм³ соответственно.

Как было установлено, порядок смешения реагентов в оптимальных условиях не влияет на полноту осаждения и чистоту выделяемых осадков. Для моделирования процесса смешивания

отработанного электролита и осадителя, приближающего лабораторный эксперимент к промышленным условиям, использовали лабораторную установку (рис. 1, см. цветную вкладку IV), в которой оба реагента одновременно поступают в реактор (синхронное смешивание) в водный раствор с одинаковой скоростью с оптимальной величиной pH для каждого осадителя и при соответствующих молярных соотношениях.

В таблице 2 представлены остаточные концентрации ионов меди в растворе после синхронного и прямого осаждения винной кислотой и её солями. В случае с винной кислотой содержание ионов меди в растворе ниже и, соответственно, степень удаления металла выше при синхронном варианте осаждения. При использовании в качестве осадителей солей винной кислоты концентрация ионов меди меньше при прямом взаимодействии реагентов. В целом же, при синхронном осаждении меди винной кислотой наименьшая остаточная концентрация металла ниже его исходной концентрации примерно в 68 раз; в варианте с тартратом калия-натрия – примерно в 45 раз и с тартратом аммония – примерно в 36 раз. В варианте прямого осаждения зависимость носит обратный характер. Таким образом, в технологии производственного процесса необходимо предусмотреть возможность применения как прямого, так и синхронного осаждения металлов, исходя из оптимальных условий их выделения.

Дифрактограммы осадков тартрата меди, полученных в режимах прямого и синхронного осаждения, представлены на рисунке 2 (см. цв. вкладку IV). Можно сделать вывод, что получаемый в обоих изученных режимах осаждения продукт по своей структуре близок к ранее описанному в литературе дигидрату тартрата меди, наблюдаются лишь незначительные различия в ходе дифрактограмм.

Таблица 2 / Table 2

Влияние порядка смешивания реагентов на остаточную концентрацию ионов меди
The order of reagent mixing effect on the residual concentration of copper ions

Порядок смешивания реагентов The order of reagent mixing	Остаточная концентрация ионов меди при использовании реагента, г/дм ³ * Residual concentration of the copper ions while using the reagent, g·dm ⁻³		
	C ₄ H ₆ O ₆	KNaC ₄ H ₄ O ₆	(NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆
Прямое осаждение / Direct precipitation	0,74	0,56	0,78
Синхронное осаждение / Synchronous precipitation	0,646	1,205	0,966

Примечание: * величина относительного стандартного отклонения не превышает 4,5 %.
Note: the relative standard deviation does not exceed 4.5 %.

М. А. Шумилова, Ф. Ф. Чаусов, Д. К. Жиров, К. А. Новожилов
«О возможности применения винной кислоты и её солей
при утилизации отработанных электролитов меднения». С. 123.

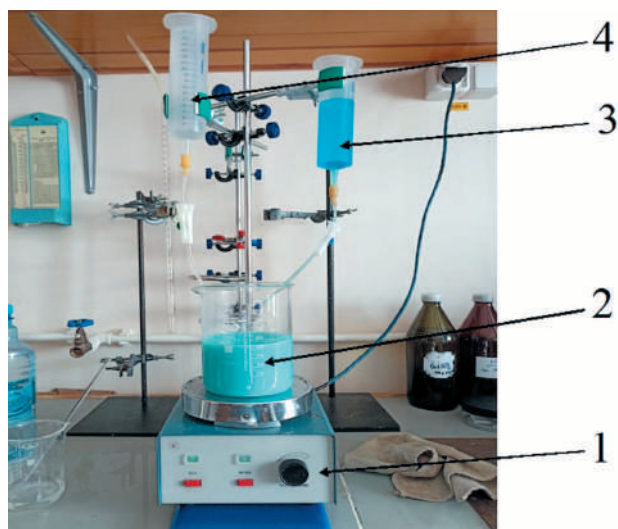


Рис. 1. Лабораторная установка для смешивания отработанного электролита и осадителя: 1 – магнитная мешалка; 2 – стакан; 3, 4 – расходные ёмкости для реагентов с регулятором расхода

Fig. 1. Laboratory installation for waste electrolyte and precipitant mixing: 1 – magnetic stirrer; 2 – glass; 3, 4 – reagent supply vessels with flow regulators

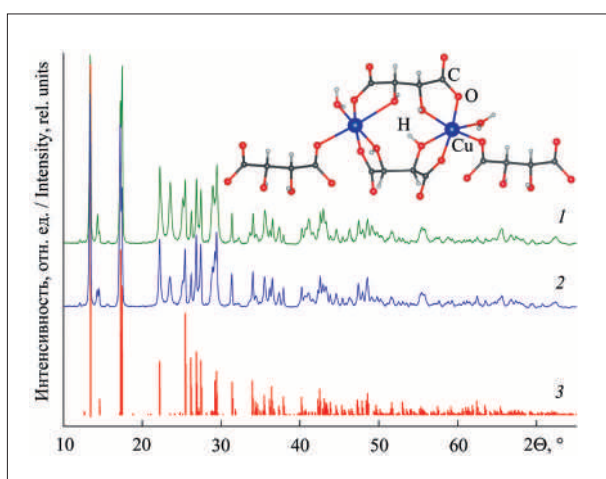


Рис. 2. Диффрактограммы осадков тартрата меди, полученных в режимах прямого (1) и синхронного (2) осаждения; расчётная диффрактограмма (3), построенная по данным [18] для структуры тартрата меди $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (на врезке) / **Fig. 2.** Diffraction patterns of copper tartrate precipitates obtained in direct (1) and synchronous (2) precipitation modes; the calculated diffraction pattern (3), according to data from [18] for the structure of copper tartrate $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (in the inset)

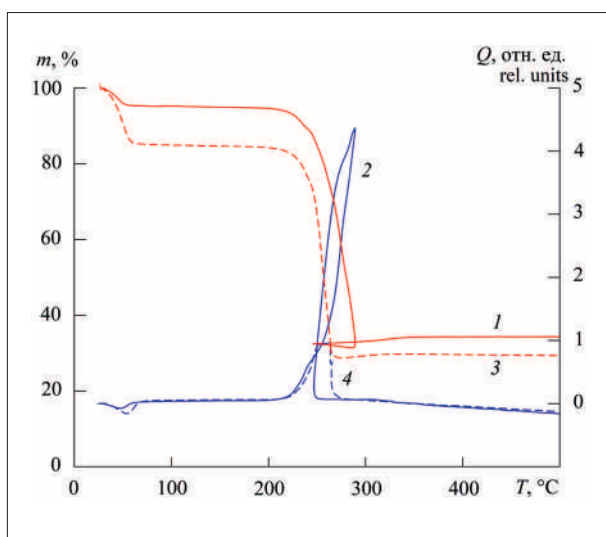


Рис. 3. Результаты ТГА/ДТА осадков тартрата меди, полученных в режимах прямого (1, 2) и синхронного (3, 4) осаждения. Зависимость массы образца m (кривые 1, 3) и теплового эффекта Q (2, 4) от температуры T / **Fig. 3.** Results of thermogravimetric and differential thermal analysis of copper tartrate precipitates obtained in direct (1, 2) and synchronous (3, 4) precipitation modes. Dependence of sample mass m (curves 1, 3) and thermal effect Q (2, 4) on the temperature T

Результаты ТГА/ДТА осадков тартрата меди, полученных в режимах прямого и синхронного осаждения, представлены на рисунке 3 (см. цв. вкладку IV). Можно отметить, что для образца, полученного прямым осаждением, потеря массы в интервале температур 50–80 °С составляет 6,9 %, что соответствует потере одной молекулы кристаллизационной воды и, соответственно, формуле $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для образца, полученного синхронным осаждением, потеря массы в интервале 50–80 °С составляет 14,5 %, что соответствует потере двух молекул кристаллизационной воды по формуле $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, при прямом режиме осаждения образуется моногидрат, а при синхронном – дигидрат тартрата меди. Моногидрат, полученный прямым осаждением, в интервале 200–290 °С бурно разлагается с выделением большого количества теплоты. Масса остатка составляет 34 %, что соответствует оксиду меди (II) CuO . Дигидрат, полученный синхронным осаждением, в указанном интервале температуры также разлагается с экзотермическим эффектом, но со значительно меньшим выделением теплоты. Масса осадка составляет 32 %, что также соответствует оксиду меди (II) CuO . Исследование различий в механизме термического разложения различных кристаллогидратов тартрата меди представляет отдельную интересную задачу.

С учётом условий протекания химических процессов, предлагается принципиальная схема технологической установки (универсального технологического модуля) для осаждения концентратов меди из отработанных технологических растворов, состоящей из оборудования периодического действия, которое после обезвреживания одного вида отходов перенастраивается на обезвреживание другого вида (рис. 4).

Резервуар 1 предназначен для сбора и усреднения отработанных гальванических растворов, а резервуар 2 – для приготовления и хранения раствора осадителя. Целесообразно в качестве резервуаров 1 и 2 использовать пластмассовые ёмкости, армированные металлическим каркасом («еврокубы») с нижним выпуском раствора, к которым присоединены дозирующие насосы 3 и 4, предназначенные для дозирования отработанного раствора и осадителя, соответственно. Насосы приводятся в действие приводами с управляемой частотой вращения. Наиболее целесообразно использовать импульсные двигатели, приводимые в действие регулятором 5, который поддерживает заданную программу изменения скорости подачи растворов при поддержании постоянного соотношения их объёмов. Насосы подают отработанный раствор и раствор осадителя в реактор 6, который снабжён быстроходной (500–1500 об./мин.) мешалкой пропеллерного

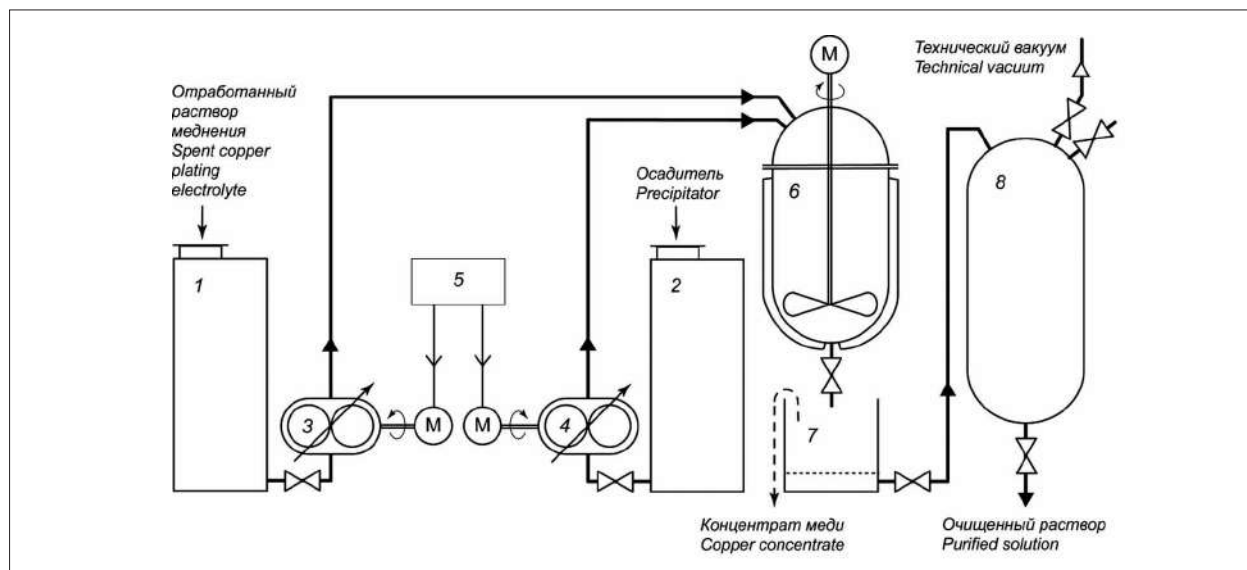


Рис. 4. Принципиальная схема модуля для выделения концентратов металлов из отработанных гальванических стоков: 1, 2 – резервуары для хранения отработанных растворов и осадителя;

3, 4 – насосы для дозирования отработанного раствора и осадителя;
5 – блок управления насосами; 6 – реактор; 7 – нутч-фильтр; 8 – вакуум-сборник

Fig. 4. Schematic diagram of the module for the separation of metal concentrates from galvanic wastewater: 1, 2 – tanks for storing spent solutions and precipitant;

3, 4 – pumps for dosing waste solution and precipitant;
5 – pump control unit; 6 – reactor; 7 – nutsche filter; 8 – vacuum collector

или фрезерного типа, приводимой в действие частотно-регулируемым приводом. Реактор должен иметь нижний выпуск для слива реакционной массы с осадком полученного концентрата металла. Для отделения осадка полученного концентрата металла от надосадочной жидкости предусмотрен нутч-фильтр 7, имеющий байковую фильтрующую перегородку. При наличии технической возможности он может быть заменён фильтрующей центрифугой. Для сбора очищенного раствора служит вакуум-сборник 8, соединённый с системой технического вакуума (остаточное давление 100–150 мм рт. ст.), создаваемый за счёт использования водокольцевых насосов или струйных водяных эжекторов.

Модуль работает следующим образом. Отработанные медьсодержащие растворы собирают в ёмкость 1. В ёмкость 2 загружают раствор осадителя, выбранный согласно результатам эксперимента, описанного выше. Открыв выпускные краны ёмкостей 1 и 2, включают блок управления 5 насосами 3 и 4 и устанавливают подачу раствора и осадителя в таком объёмном соотношении, которое отвечает оптимальному мольному соотношению ионов металла и осадителя. После заполнения реактора на 80 % прекращают подачу раствора насосом 3, подачу осадителя продолжают до накопления в реакторе избытка, необходимого для наиболее полного осаждения. Реакционную массу в реакторе продолжают перемешивать ещё 12–24 ч для протекания остальдовского созревания осадка. Затем, не выключая мешалку, реакционную массу выгружают в нутч-фильтр 7. Открыв кран вакуум-сборника, раствор из нутч-фильтра отсасывают в вакуум-сборник 8, а осадок на фильтре просасывают воздухом до наиболее полного удаления остатков раствора. Осадок с фильтра 7 может быть упакован в виде маловодной пасты или окончательно обезвожен и высушен до состояния порошкообразного реагента для дальнейшего перевода в новый продукт, в предлагаемом варианте – тартрат меди.

Заключение

Экспериментально установлено, что оптимальной величиной pH осаждения ионов меди из отработанного электролита меднения с применением растворов винной кислоты и её солей находится в диапазоне 3,5–4,0 единиц pH, при этом степень извлечения металла превышает 98 %. Определено, что мольное соотношение ОРМ : реагент для калия-натрия виннокис-

лого равняется 1:1,5, а для винной кислоты и тартрата аммония – 1:2. Исследовано влияние порядка смешивания реагентов на полноту извлечения ионов металла из ОРМ, структуру и состав получаемых осадков. Зафиксировано, что при использовании винной кислоты наименьшая остаточная концентрация меди характерна при синхронном осаждении реагентов, в то время как при использовании солей винной кислоты минимальная остаточная концентрация наблюдается в случае прямого осаждения. Предложена принципиальная схема универсального технологического модуля с выделением концентрата меди из отработанных гальванических стоков меднения, основанная на технологии утилизации электролита. Описана его работа по получению нового продукта – тартрата меди, находящего применение в разнообразных производственных сферах. Таким образом, внедрение современной технологии утилизации медьсодержащих отработанных электролитов позволяет вернуть в производственный процесс более 90 % ценного компонента, существенно сокращая объём отходов гальванического производства и уменьшая его негативное воздействие на окружающую среду.

Литература

1. Ашуйко В.А., Акулич Н.Е., Иванова Н.П., Кандидатова И.Н. Получение окрашенных соединений меди из отработанных электролитов меднения и изучение возможности их использования в качестве антикоррозионных пигментов // Свиридовские чтения: сб. статей. Вып. 12. Минск: БГУ, 2016. С. 40–46.
2. Мажуга А.Г., Колесников В.А., Сахаров Д.А., Корольков М.В. Техногенные отходы I–II классов опасности – ресурс для получения вторичных продуктов // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 34–42. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-061-067
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: 10.25750/1995-4301-2021-4-140-147
4. Миронов В.А., Шишкин А.Ю., Трейс Ю.К., Поляков А.В. Извлечение меди из водных растворов с использованием железных порошковых материалов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2018. № 1. С. 97–102.
5. Turaev D.Yu., Kolesnikov V.A., Popov A.N. Theoretical and practical basis of the regeneration and disposal of sulfuric copper etching solutions used in the production of printed circuit boards by membrane and membraneless electrolysis // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. No. 1. P. 80–90. doi: 10.1134/S0040579521010140

6. Dashti A., Amirkhani F., Jokar M., Mohammadi A.H., Chau K.W. Insights into the estimation of heavy metals ions sorption from aqueous environment onto natural zeolite // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 18. P. 1773–1784. doi: 10.1007/s13762-020-02912-9

7. Rahim A.R.A., Iswarya, Johari K., Shehzad N., Saman N., Mat H. Conversion of coconut waste into cost effective adsorbent for Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solutions // *Environ. Eng. Res.* 2021. V. 26. No. 4. Article No. 200250. doi: 10.4491/eer.2020.250

8. Акимов И.И., Хохлова Е.Ф. Очистка сточных вод от меди методом реагентного осаждения // *Сборник научных трудов XIII Национальной научно-технической конференции. М.: Союз машиностроителей России, 2024. С. 21–23. doi: 10.24412/CL-35807-2024-1-21-23*

9. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М.: Наука, 1990. 279 с.

10. Levanov A.V., Chukanova A.E., Isaikina, O.Ya. Solubility product of divalent copper salts with dicarboxylic acids // *Russ. J. Phys. Chem.* 2024. V. 98. P. 406–413. doi: 10.1134/S0036024424030117

11. Andriychenko E.O., Zelenov V.I., Bovyka V.E., Bukov N.N. Electrochemical synthesis of porous copper(II) oxide microparticles with rectangular hexagonal morphology // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. No. 4. P. 707–710. doi: 10.1134/S1070363221040204

12. Jian F., Zhao P., Wang Q. Synthesis and crystal structure of a novel tartrate copper(II) two-dimensional coordination polymer: $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ // *J. Coord. Chem.* 2005. V. 58. No. 13. P. 1133–1138. doi: 10.1080/00958970500148446

13. Albrecht S., Klüfers P. The structural chemistry of text-book species: the tartrato-cuprates in Fehling's solution // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013. V. 639. No. 2. P. 280–284. doi: 10.1002/zaac.201200458

14. Al-Dajani M.T.M., Abdallah H.H., Mohamed N., Hemamalini M., Fun H.K. Diaquabis(hydrogen tartrato) copper(II) dihydrate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online.* 2010. V. 66. Pt. 7. P. m774–m775. doi: 10.1107/s160053681002115x

15. Liu Y.H., Lee S.H., Chiang J.C., Chen P.C., Chien P.H., Yang C.I. Dehydration induced 2D-to-3D crystal-to-crystal network re-assembly and ferromagnetism tuning within two chiral copper(II)-tartrate coordination polymers // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. No. 48. P. 16857–16867. doi: 10.1039/c3dt52330f

16. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 2001. 496 с.

References

1. Ashujko V.A., Akulich N.E., Ivanova N.P., Kandidatova I.N. Obtaining colored copper compounds from spent copper electrolytes and studying the possibility of their use as anticorrosive pigments // *Sviridov readings:*

collection of articles. Iss. 12. Minsk: BGU, 2016. P. 40–46 (in Russian).

2. Mazhuga A.G., Kolesnikov V.A., Sakharov D.A., Korolkov M.V. Technogenic waste of I and II hazard classes – a resource for obtaining secondary products // *Theoretical and Applied Ecology.* 2020. No. 4. P. 34–42 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-061-067

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. Mironov V.A., Shishkin A.Yu., Trejs Yu.K., Polyakov A.A. Extraction of cooper from aqueous solutions using iron powder // *J. Belarus. State Univ. Ecol.* 2018. No. 1. P. 97–102 (in Russian).

5. Turaev D.Yu., Kolesnikov V.A., Popov A.N. Theoretical and practical basis of the regeneration and disposal of sulfuric copper etching solutions used in the production of printed circuit boards by membrane and membraneless electrolysis // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. No. 1. P. 80–90. doi: 10.1134/S0040579521010140

6. Dashti A., Amirkhani F., Jokar M., Mohammadi A.H., Chau K.W. Insights into the estimation of heavy metals ions sorption from aqueous environment onto natural zeolite // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 18. P. 1773–1784. doi: 10.1007/s13762-020-02912-9

7. Rahim A.R.A., Iswarya, Johari K., Shehzad N., Saman N., Mat H. Conversion of coconut waste into cost effective adsorbent for Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solutions // *Environ. Eng. Res.* 2021. V. 26. No. 4. Article No. 200250. doi: 10.4491/eer.2020.250

8. Akimov I.I., Khokhlova E.F. Wastewater treatment from copper by reagent deposition // *Collection of proceedings of the XIII National scientific and technical conference. Moskva: Soyuz mashinostroiteley Rossii, 2024. P. 21–23 (in Russian). doi: 10.24412/CL-35807-2024-1-21-23*

9. Podchaynova V.N., Simonova L.N. Copper. Moskva: Nauka Publ., 1990. 279 p.

10. Levanov A.V., Chukanova A.E., Isaikina O.Ya. Solubility product of divalent copper salts with dicarboxylic acids // *Russ. J. Phys. Chem.* 2024. V. 98. P. 406–413. doi: 10.1134/S0036024424030117

11. Andriychenko E.O., Zelenov V.I., Bovyka V.E., Bukov N.N. Electrochemical synthesis of porous copper(II) oxide microparticles with rectangular hexagonal morphology // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. No. 4. P. 707–710. doi: 10.1134/S1070363221040204

12. Jian F., Zhao P., Wang Q. Synthesis and crystal structure of a novel tartrate copper(II) two-dimensional coordination polymer: $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ // *J. Coord. Chem.* 2005. V. 58. P. 1133–1138. doi: 10.1080/00958970500148446

13. Albrecht S., Klüfers P. The structural chemistry of text-book species: the tartrato-cuprates in Fehling's solution // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013. V. 639. No. 2. P. 280–284. doi: 10.1002/zaac.201200458

14. Al-Dajani M.T.M., Abdallah H.H., Mohamed N., Hemamalini M., Fun H.-K. Diaquabis(hydrogen tartrato)copper(II) dehydrate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*. 2010. V. 66. Pt. 7. P. m774–m775. doi: 10.1107/s160053681002115x

15. Liu Y.H., Lee S.H., Chiang J.C., Chen P.C., Chien P.H., Yang C.I. Dehydration induced 2D-to-3D crystal-to-crystal network re-assembly and ferromagnetism tuning within two chiral copper(II)-tartrate coordination polymers // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. No. 48. P. 16857–16867. doi: 10.1039/c3dt52330f

16. Analytical chemistry. Physical and physicochemical methods of analysis / Ed. O.M. Petrukhin. Moskva: Khimiya Publ., 2001. 496 p. (in Russian).