УДК 622.268:504.06 DOI: 10.21440/0536-1028-2023-2-32-42

Удаление ионов меди из промышленных сточных вод с использованием отходов железо-магниевого производства

Собенин А. В.[1], Антонинова Н. Ю.[1]*, Усманов А. И.[1], Шепель К. В.[1]
[1] Институт горного дела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
e-mail: natal78@list.ru

Реферат
Цель работы *– оценка возможности удаления ионов меди из промышленных сточных вод с использованием отходов железо-магниевого производства.*
Методика. *Проведен эксперимент по удалению ионов меди из раствора промышленных сточных вод с использованием отходов железо-магниевого производства. Получены данные, показывающие изменение содержания ионов исследуемых металлов в растворах сточных вод. Для исследования и обобщения результатов проведены теоретические исследования по анализу эффективности существующих методов очистки сточных вод. Исходные концентрации ионов металлов в растворах измеряли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Varian AA 240 FS с дейтериевой лампой для коррекции фона и с распылением пламенем. Температуру и pH определяли с помощью портативного pH-метра Hanna HI 99121. Минерализацию твердых образцов проводили с помощью микроволновой лабораторной системы MARS 5 Digestion Microwave System в сосудах типа Easy Prep с добавлением азотной и плавиковой кислот.*
Результаты. *Результаты исследования удаления ионов меди из сточных промышленных вод с использованием отходов железо-магниевого производства показывают, что изучаемые образцы были эффективны в поглощении меди из водных растворов. Установлено, что количество ионов меди в фильтратах изменяется в зависимости от массы навески испытуемых сорбентов, при увеличении дозировки образцов с 0,2 до 0,5 г наблюдается резкое повышение показателя степени извлечения загрязнителя из растворов с 52,02 до 99,04 % для 1 группы и с 43,42 до 98,91 % для 2 группы соответственно. Показатель статической объемной емкости также зависит от массы добавляемого в раствор образца и уменьшается с увеличением дозировки сорбента. Отходы железо-магниевого производства содержат в своем составе магний и железо в высоких концентрациях и после взаимодействия со сточными промышленными водами активно отдают магний в раствор, но продолжают извлекать из него железо. Показатели степени извлечения загрязнителя из растворов и статической объемной емкости для железа имеют высокие значения независимо от навески образцов для обеих групп и варьируют от 99,85 до 99,98 % и от 3,9 до 10,82 мг/г.*
Применение результатов. *Полученные в ходе эксперимента данные в дальнейшем будут использоваться для разработки эффективных материалов и методов для ликвидации загрязнения в водных объектах.*

Ключевые слова: *медь; адсорбция; сточные воды; защита окружающей среды; сорбция металлов; отходы; аккумуляция меди; магний; железо.*

Статья подготовлена *в рамках гранта РФФИ № 20-45-660014 «Исследование закономерностей миграции и накопления тяжелых металлов в природных системах, испытывающих локальную техногенную нагрузку предприятий горно-металлургического комплекса с целью разработки эффективных методов их экологической реабилитации», при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и в рамках Госзадания № 075-00412-22 ПР. Тема 2 (2022–2024). Разработка геоинформационных технологий оценки защищенности горнопромышленных территорий и прогноза развития негативных процессов в недропользовании (FUWE-2022-0002), рег. № 1021062010532-7-1.5.1.*

Введение. Загрязнение водных ресурсов стало одной из важнейших экологических и социальных проблем в современном мире. В основном это связано с промышленным развитием, а также повышенным спросом на природные ресурсы.

Промышленные сточные воды могут содержать различные загрязняющие вещества, представляющие опасность как для окружающей природной среды, так и для человека [1, 2].

Тяжелые металлы не поддаются биологическому разложению и могут накапливаться в живых организмах [3], что негативно сказывается на их функционировании. Кроме того, когда эти металлы превышают предельно допустимые концентрации, они становятся токсичными. У подвергшихся воздействию людей происходят поведенческие, физиологические и когнитивные изменения в зависимости от типа токсина и степени воздействия на человека [4]. Поэтому крайне необходимы экономически эффективные методы снижения их концентрации в сточных водах.

Медь является важным микроэлементом, который необходим живым организмам для обменных процессов, однако высокие концентрации меди токсичны и приводят к неблагоприятным последствиям для здоровья человека [4].

Существующие методы очистки сточных вод, например осаждение известью, ионный обмен, адсорбция на активированном угле, мембранные процессы и электролитические методы, используются для удаления тяжелых металлов [5–10].

Таблица 1. Элементный состав исследуемых материалов
Table 1. The elemental composition of the materials under study

Материал	Cu^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}
Отходы железо-магниевого производства, мг/кг	41,25	175 000	52 000
Подотвальные воды с промплощадки отработанного медноколчеданного месторождения, мг/л	78,1	322,5	147,71

Авторами [5] был проведен эксперимент в лабораторных условиях по одновременному удалению ионов меди Cu (II) и цинка Zn (II) из промышленных сточных вод с добавлением извести $Ca(OH)_2$, гидроксида натрия NaOH и кальцинированной соды Na_2CO_3. Результаты этого исследования показали, что известь $Ca(OH)_2$, гидроксид натрия NaOH и кальцинированная сода Na_2CO_3 обладают хорошей эффективностью для поглощения Cu (II) и Zn (II) из промышленных сточных вод. Удаление этих металлов может быть эффективно достигнуто за счет увеличения значения pH в системе очистки.

В качестве адсорбента для удаления ионов меди, никеля и свинца из синтезированных промышленных сточных вод исследователи [6] использовали гранулированный активированный уголь, полученный из скорлупы плодов пальмы. Результаты показали, что наиболее подходящий pH = 5, максимальная адсорбционная емкость – при дозировке 1 г/л. Процентное удаление металла составило для свинца 100 %, меди 97 % и никеля 55 %.

Целью работы авторов [7] являлась оценка эффективности органосиланового связующего агента для модификации водного оксида марганца и применения функционализированного наноадсорбента для удаления ионов никеля и меди из синтетических проб сточных вод.

В процессе адсорбции Ni (II) и Cu (II) авторы исследовали эффективные параметры, такие как начальная концентрация металлов (20–150 мг/л), рабочая температура (298–318 К), значения pH и время контакта. Поглощение ионов Ni (II) и Cu (II) сорбентом в соответствии с моделью изотермы Фрейндлиха составило 24,96 и 31,2 мг/г для модифицированного сорбента и 23,92 и 29,6 мг/г для исходного сорбента соответственно. Результаты исследований также показали, что экспери-

ментальные данные хорошо предсказываются моделью псевдовторого порядка и равновесие достигается после 10 мин контакта. Эффективность удаления никеля и меди мембранами, содержащими 1,5 % (по массе) модифицированного сорбента, составила 80 и 89 % соответственно, что означает, что модифицированный сорбент можно использовать более эффективно в других технологиях очистки для удаления металлических загрязнителей.

Таблица 2. Результаты химического анализа исследуемых образцов, мг/л
Table 2. Results of chemical analysis of the studied samples, mg/l

Шифр	Навеска, г	Время контакта А – мин; П – ч (в шифре)	Cu^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	pH
1 группа						
П22-А-1	0,2	5	37,473	850,00	0,219	4,15
П22-А-2	0,2	10	34,791	840,50	0,134	4,15
П22-А-3	0,2	15	33,284	861,10	0,121	4,21
П22-А-4	0,5	5	0,748	1007,00	0,025	5,89
П22-А-5	0,5	10	0,116	990,00	0,076	4,15
П22-А-6	0,5	15	0,034	1034,01	0,028	6,40
П22-А-7	1,0	5	0,003	1356,81	0,024	6,73
П22-А-8	1,0	10	0,002	1374,21	0,033	6,60
П22-А-9	1,0	15	0,002	1410,22	0,020	6,74
2 группа						
П22-П-10	0,2	24	44,189	829,14	0,096	4,11
П22-П-11	0,2	72	38,048	855,31	0,065	4,15
П22-П-12	0,2	168	38,001	843,11	0,089	4,14
П22-П-13	0,5	24	0,848	1014,32	0,020	6,24
П22-П-14	0,5	72	0,158	1034,00	0,026	6,50
П22-П-15	0,5	168	0,071	983,23	0,038	5,20
П22-П-16	1,0	24	0,003	1364,09	0,027	7,02
П22-П-17	1,0	72	0,002	1374,01	0,033	6,94
П22-П-18	1,0	168	0,001	1384,11	0,023	6,99
Дистиллированная вода						
Дист. 5	1,0	5	–0,0019	1151,10	0,027	–
Дист. 10	1,0	10	–0,0023	1109,33	0,025	–
Дист. 15	1,0	15	–0,01	999,09	0,020	–
Дист. 72	1,0	72	–0,01	771,00	0,029	–
Дист. вода	–	–	–0,0019	–0,01	0	5,50
Кабан	–	–	78,1	322,57	147,71	2,33

Однако эти методы имеют различные ограничения, связанные с высокими строительными и эксплуатационными затратами.

Материалы и методы исследования. В этом исследовании изучена возможность удаления ионов меди Cu^{2+} из промышленных сточных вод с использованием отходов железо-магниевого производства (табл. 1).

На выбор материалов повлияла их доступность, так как они представляют собой группу производственных отходов, которые образуются в больших количествах и являются потенциально дешевыми сорбентами.

Представленные в исследовании сточные промышленные воды – это подотвальные воды с промплощадки отработанного медноколчеданного месторождения Кабан 1, имеют pH = 2,33, содержание меди составляет 78,1 мг/л (табл. 1). Пробы сточных вод отобраны в рамках летних полевых исследований 2021 г.

Рисунок 1. Отходы железо-магниевого производства
Figure 1. Waste of iron-magnesium production

Рассматриваемое месторождение Кабан 1 отрабатывалось открытым способом, после завершения работ остались нерекультивированные отвалы вскрышных пород и карьерная выемка, заполненная кислыми подотвальными водами.

Эксперименты по удалению ионов металлов из сточных вод. В лаборатории экологии горного производства ИГД УрО РАН были проведены эксперименты по удалению меди из промышленных сточных вод. Исходные концентрации ионов металлов в растворах измеряли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Varian AA 240 FS (Varian Australia Pty Ltd, Australia) с дейтериевой лампой для коррекции фона и с распылением пламенем (Marck 7, Varian). Использовали длины волн 324,8, 202,6 и 248,3 нм для анализа Cu, Mg и Fe соответственно. Температуру и pH определяли с помощью портативного pH-метра Hanna HI 99121 (Hanna Instruments, Germany). Минерализацию твердых образцов проводили с помощью микроволновой лабораторной системы MARS 5 Digestion Microwave System (CEM Corporation, US) в сосудах типа Easy Prep с добавлением азотной (HNO_3) и плавиковой (HF) кислот согласно методике [11].

Суть эксперимента по удалению ионов металлов из раствора заключалась во взаимодействии твердых субстратов (отходов) с раствором (промышленные сточные воды) [12]. Все образцы были поделены на три группы: 1 группа – образцы

активно перемешивались в течение заданного времени (5–15 мин); 2 группа – образцы были оставлены на определенный промежуток времени без активного перемешивания (24–168 ч). Функцию переворачивающегося шейкера (60 об/мин) выполнял экстрактор почв и грунтов ЭГ для лабораторного анализатора АН-2 (ООО «Нефтехимавтоматика», РФ). Возможность выноса ионов металлов вместе с фильтрационными водами проверяли путем взаимодействия отходов с дистиллированной водой (табл. 2).

Таблица 3. Показатели степени извлечения загрязнителя из раствора (Е) и статическая объемная емкость (СОЕ)
Table 3. Degree indicators of pollutant extraction from solution and the static volumetric capacity (SVC)

Шифр	Навеска, г	Время контакта А – мин; П – ч (в шифре)	Е, %		СОЕ, мг/г	
			Cu^{2+}	Fe	Cu^{2+}	Fe
1 группа						
П22-А-1	0,2	5	52,02	99,852	10,16	36,873
П22-А-2	0,2	10	55,45	99,909	10,83	36,894
П22-А-3	0,2	15	57,38	99,918	11,20	36,897
П22-А-4	0,5	5	99,04	99,983	7,74	14,769
П22-А-5	0,5	10	99,85	99,949	7,80	14,763
П22-А-6	0,5	15	99,96	99,981	7,81	14,768
П22-А-7	1,0	5	100,00	99,984	3,90	7,384
П22-А-8	1,0	10	100,00	99,978	3,90	7,384
П22-А-9	1,0	15	100,00	99,986	3,90	7,385
2 группа						
П22-П-10	0,2	24	43,42	99,935	8,48	36,904
П22-П-11	0,2	72	51,28	99,956	10,01	36,911
П22-П-12	0,2	168	51,34	99,940	10,02	36,905
П22-П-13	0,5	24	98,91	99,986	7,73	14,769
П22-П-14	0,5	72	99,80	99,982	7,79	14,768
П22-П-15	0,5	168	91,71	99,974	7,16	14,767
П22-П-16	1,0	24	99,99	99,982	3,90	7,384
П22-П-17	1,0	72	99,99	99,978	3,90	7,384
П22-П-18	1,0	168	99,99	99,984	3,90	7,384

Пробы отходов были высушены в сушильном шкафу при температуре 95 °С в течение 12 ч и измельчены до фракции 1 мм (рис. 1), далее навески исследуемых образцов (0,2; 0,5; 1 г) поместили в конические пробирки и к ним было добавлено по 50 мл исследуемого раствора сточных промышленных вод. Образцы 1 группы перемешивались 5, 10 и 15 мин с помощью экстрактора почв и грунтов ЭГ для лабораторного анализатора АН-2. Образцы 2 группы были оставлены на 24, 72 и 168 часов соответственно. Полученные в результате взаимодействия растворы были отфильтрованы с помощью фильтра «синяя лента» и отправлены на химический анализ. Результаты химического анализа представлены в табл. 2.

Статическую объемную емкость (СОЕ, мг/г) и эффективность удаления ионов металлов из растворов (Е, %) рассчитывали по следующим формулам:

$$\text{СОЕ} = \frac{\left(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}\right)V}{g}, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация ионов меди в растворе, мг/л; $C_{\text{равн}}$ – равновесная (остаточная) концентрация ионов меди в фильтрате, устанавливающаяся в воде после перемешивания воды и субстрата, мг/л; V – объем приливаемого к сорбенту модельного раствора, л; g – масса сухой навески субстрата, г;

$$\text{Е} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100. \quad (2)$$

Результаты расчета показателей степени извлечения загрязнителей из раствора приведены в табл. 3.

Результаты и обсуждение. Результаты химического анализа, представленные в табл. 2, показывают исходную концентрацию меди – 78,1 мг/л, магния – 322,57 мг/л и железа – 147,71 мг/л в исследуемых промышленных сточных водах (шифр «Кабан»). Также промышленные стоки с отработанного медноколчеданного месторождения имеют достаточно низкий pH = 3,1. Из табл. 2 видно, что pH полученных фильтратов зависит от массы добавляемого в раствор сорбента и возрастает вместе с увеличением навески образцов. Значения pH варьируют от 4,15 до 7,02.

На рис. 2 показано соотношение между массой навески образцов в группе и соответствующим процентом удаления ионов из раствора для каждого из металлов. При сорбции ионов меди Cu^{2+} резко возрастает показатель удаления ионов из раствора (Е): с 52,02 до 99,04 % для 1 группы и с 43,42 до 98,91 % для 2 группы (табл. 3), при увеличении дозировки испытуемого сорбента с 0,2 до 0,5 г и далее достигает максимально возможно значения 100 % в 1 группе и 99,99 % во 2 группе. В фильтратах 1 группы с шифром «П22-А-7», «П22-А-8» и «П22-А-9», полученных в результате взаимодействия сорбента (навеска 1 г) с раствором сточных вод, ионы меди Cu^{2+} обнаружены в минимальных значениях (0,002 и 0,003 мг/л). Для фильтратов 2 группы с навеской 1 г также наблюдаются минимальные концентрации ионов меди Cu^{2+} с шифрами «П22-П-16», «П22-П-17» и «П22-П-18», составляют 0,005; 0,006 и 0,004 мг/л соответственно.

Также из данных табл. 3 видно, что показатель статической объемной емкости, который определяет количество адсорбированных ионов на поверхности сорбента, уменьшается с увеличением навески образцов как для 1 группы, так и для 2 группы. По всей видимости, это связано с увеличением площади поверхности сорбента и, как следствие, увеличением числа доступных адсорбционных центров, конкурирующих за то же количество исходных концентраций ионов [13–15].

В это же время для ионов железа Fe^{3+} показатели Е (рис. 2) и СОЕ (рис. 3) имеют высокие значения независимо от навески образцов для обеих групп и варьируют от 99,85 до 99,98 % и от 3,9 до 10,82 мг/г соответственно. Максимальная концентрация ионов железа Fe^{3+} зафиксирована в фильтратах «П22-А-1» с навеской сорбента 0,2 г – 0,219 мг/л, а минимальная 0,02 мг/л – шифр «П22-А-9» с навеской 1 г и «П22-П-13» с навеской 0,5 г.

Отходы железо-магниевого производства изначально содержат большое количество магния – 175 000 мг/кг (табл. 2). В сточных водах, отобранных на промплощадке отработанного месторождения Кабан, магний присутствует в количестве 322,7 мг/л. Из-за перенасыщения активных центров сорбентом [14, 15] после взаимодействия со сточными водами в фильтратах магний обнаруживается в больших концентрациях, чем был до эксперимента, и варьирует от 829,14 до 1410,22 мг/л.

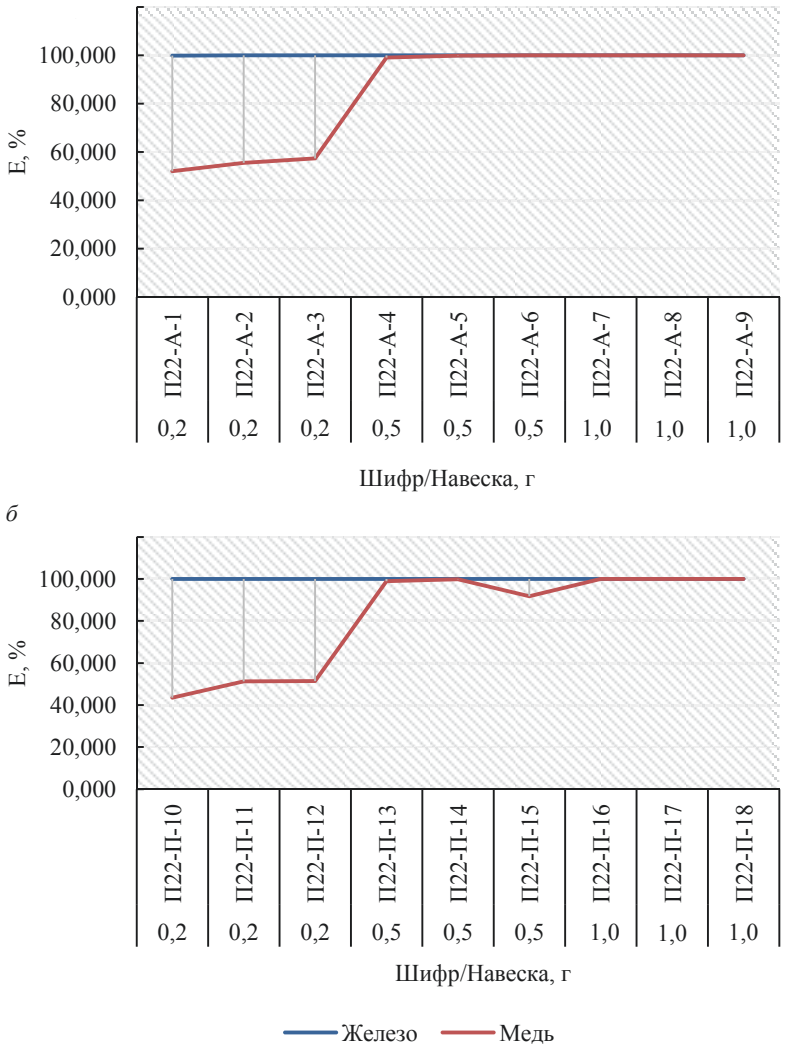

Рисунок 2. Эффективность удаления меди и железа из раствора (E, %): *а* – 1 группа; *б* – 2 группа

Figure 2. The efficiency of removing copper and iron from the solution (E, %): *а* – 1 group; *б* – 2 group

В группе образцов, в которой происходил процесс взаимодействия отходов железо-магниевого производства с дистиллированной водой, вынос ионов магния Mg^{2+} наблюдался в больших концентрациях – от 771 мг/л до 1151,1 мг/л, ионы меди Cu^{2+} обнаружены не были, а ионы Fe^{3+} зафиксированы в значениях от 0,02 до 0,029 мг/л (табл. 2).

Выводы. Результаты исследования удаления ионов меди Cu^{2+} из сточных промышленных вод с использованием отходов железо-магниевого производства показывают, что изучаемые образцы были эффективны в поглощении меди из водных растворов.

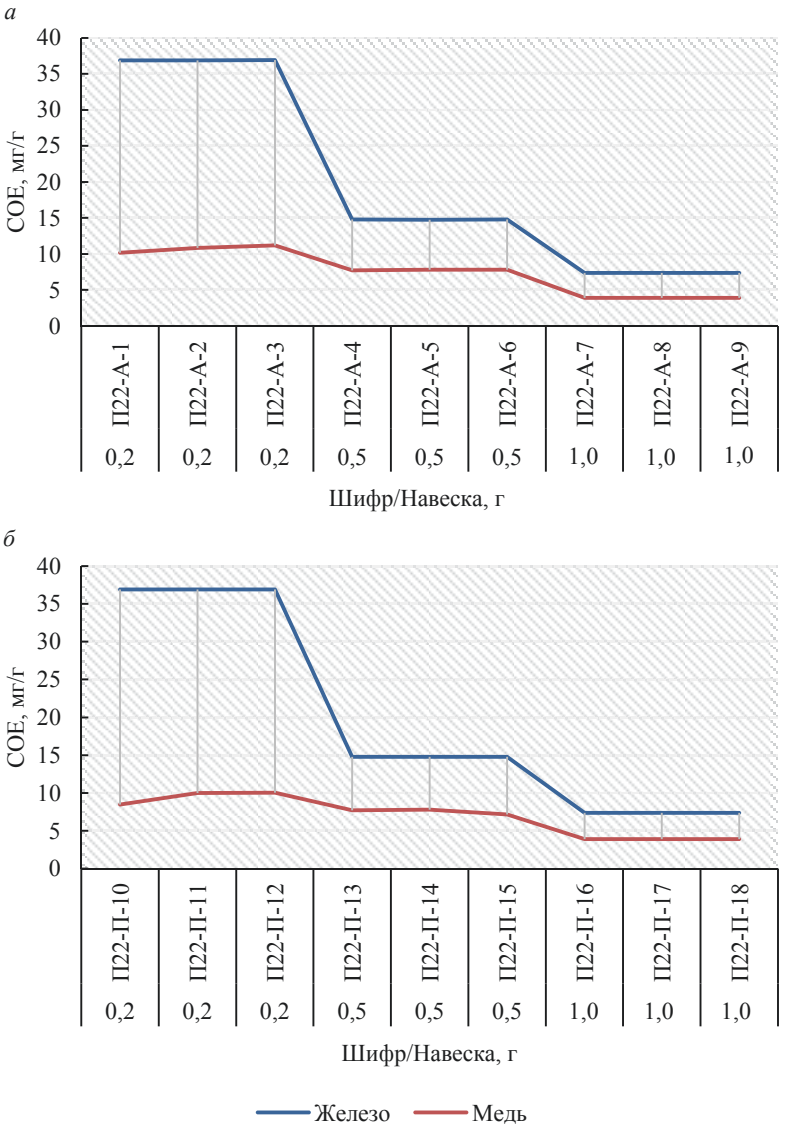

Рисунок 3. Количество адсорбированных ионов на поверхности сорбента (СОЕ, мг/г): *а* – 1 группа; *б* – 2 группа
Figure 3. The number of adsorbed ions on the surface of the sorbent (SVC, mg/g): *а* – 1 group; *б* – 2 group

Установлено, что количество ионов меди Cu^{2+} в фильтратах изменяется в зависимости от массы навески испытуемых сорбентов, при увеличении дозировки образцов с 0,2 до 0,5 г наблюдается резкое повышение показателя Е с 52,02 до 99,04 % для 1 группы и с 43,42 до 98,91 % для 2 группы соответственно. Показатель СОЕ также зависит от массы добавляемого в раствор образца и уменьшается с увеличением дозировки сорбента.

Отходы железо-магниевого производства содержат в своем составе магний и железо в высоких концентрациях и после взаимодействия со сточными промышленными водами активно отдают магний в раствор, но продолжают извлекать из него железо. Показатели Е и СОЕ для железа имеют высокие значения независимо от навески образцов для обеих групп и варьируют от 99,85 до 99,98 % и от 3,9 до 10,82 мг/г.

Полученные в ходе эксперимента данные в дальнейшем будут использоваться для разработки эффективных материалов и методов для ликвидации загрязнения водных объектов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антонинова Н. Ю., Шубина Л. А. Экологическая реабилитация экосистем в районах функционирования горно-металлургических комплексов // Известия вузов. Горный журнал. 2013. № 8. С. 64–68.

2. Макаров А. Б., Талалай А. Г., Гуман О. М., Хасанова Г. Г. Техногенные месторождения и особенности их воздействия на природную окружающую среду // Известия вузов. Горный журнал. 2022. № 3. С. 120–129. DOI: 10.21440/0536-1028-2022-3-120-129

3. Lakherwal D. Adsorption of heavy metals: a review // International Journal of Environmental Research and Development. 2014. Vol. 4. P. 41–48.

4. Мудрый И. В., Короленко Т. К. Тяжелые металлы в окружающей среде и их влияние на организм // Врачебное дело. 2002. № 5/6. С. 6–9.

5. Benalia M. C., Youcef L., Bouaziz M. G., Achour S., Menasra H. Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: mechanisms and sludge characterization // Arabian Journal for Science and Engineering. 2021. URL: https://doi.org/10.1007/s13369-021-05525-7

6. Onundi Y. B., Mamun A. A., Khatib M. F. A., Ahmed Y. M. Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon // International Journal of Environmental Science & Technology. 2010. No. 7. P. 751–758. URL: https://doi.org/10.1007/BF03326184

7. Hezarjaribi M., Bakeri G., Sillanpää M., Chaichi M. J., Akbari S., Rahimpour A. New strategy to enhance heavy metal ions removal from synthetic wastewater by mercapto-functionalized hydrous manganese oxide via adsorption and membrane separation // Environmental Science and Pollution Research. 2021. No. 28. P. 51808–51825. URL: https://doi.org/10.1007/s11356-021-14326-2

8. Sahu O., Dhanasekaran P. Electrochemical removal of contaminates from sugarcane processing industry wastewater using copper electrode // Journal of the Iranian Chemical Society. 2021. No. 18. P. 2101–2113. URL: https://doi.org/10.1007/s13738-021-02173-4

9. Shamkhi H. A., Albdiri A. D. Z., Jabir F. A. Removal of Pb^{2+}, Cu^{2+}, and Cd^{2+} ions from a saline wastewater using emulsion liquid membrane: applying response surface methodology for optimization and data analysis // Arabian Journal for Science and Engineering. 2021. URL: https://doi.org/10.1007/s13369-021-05624-5

10. Xiong B., Zhang T., Zhao Y., Wen T. Removal of Cu (II) from wastewater by using mechanochemically activated carbonate-based tailings through chemical precipitation // Environmental Science and Pollution Research. 2019. No. 26. P. 35198–35207. URL: https://doi.org/10.1007/s11356-019-06636-3

11. MARS 6. Microwave acid digestion. Method note compendiumod. URL: http://cem.com/media/contenttype/media/literature/MetNote_MARS6_Compendium.pdf (дата обращения: 01.02.2022).

12. Собенин А. В., Антонинова Н. Ю., Усманов А. И., Шепель К. В. Оценка влияния вещественного состава ложа биологических прудков на очистку сточных вод предприятий горно-металлургического комплекса // ГИАБ. 2021. № 5-2. С. 273–282. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_52_0_273

13. Li Y. H., Xia B., Zhao Q. S., Lui F. Q., Zhang P., Du Q., Wang D., Li D., Wang Z., Xia Y. Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin // Journal of Environmental Sciences. 2011. No. 23. P. 404–411.

14. Badmaeva S. V., Khankhasaeva S. T., Dashinamzhilova E. T. Experimental simulation of sorption processes of heavy metals on natural clay minerals // Earth and Environmental Science: IOP Conference Serie. 2019. DOI: 10.1088/1755-1315/272/3/032081

15. Hamadache F., Chergui A., Halet F., Yeddou A. R., Nadjemi B. Copper, zinc and nickel's removal by bentonite clay: case study in mono and multicomponent systems // Algerian Journal of Environmental Science and Technology. 2019. Vol. 5. No. 1. P. 858–867.

Поступила в редакцию 19 августа 2022 года

Сведения об авторах:

Собенин Артем Вячеславович – научный сотрудник лаборатории экологии горного производства Института горного дела УрО РАН. E-mail: arsob@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0001-5513-5680

Антонинова Наталья Юрьевна – кандидат технических наук, заведующая лабораторией экологии горного производства Института горного дела УрО РАН. E-mail: natal78@list.ru; https://orcid.org/0000-0002-8503-639X
Усманов Альберт Исмагилович – младший научный сотрудник лаборатории экологии горного производства Института горного дела УрО РАН. E-mail: albert3179@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-3650-0467
Шепель Ксения Викторовна – младший научный сотрудник лаборатории экологии горного производства Института горного дела УрО РАН. E-mail: ksena20@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0002-2827-8421

DOI: 10.21440/0536-1028-2023-2-32-42

Removal of copper ions from industrial wastewater using waste from iron and magnesium production

Artem V. Sobenin [1], Natalia Iu. Antoninova [1], Albert I. Usmanov [1], Kseniia V. Shepel [1]
[1] Institute of Mining UB RAS, Ekaterinburg, Russia.

Abstract
Research objective *is to assess the possibility of removing copper ions from industrial wastewater using waste from iron and magnesium production.*
Methods of research. *An experiment was conducted to remove copper ions from a solution of industrial wastewater using waste from iron and magnesium production. Data were obtained showing changes in the ion content of the studied metals in wastewater solutions. Theoretical research was carried out to analyze the effectiveness of existing wastewater treatment methods in order to study and generalize the results. The initial concentration of metal ions in solutions was measured with a Varian AA 240 FS atomic absorption spectrophotometer with a deuterium lamp for background correction and flame spraying. Temperature and pH were measured with a Hanna HI 99121 portable pH meter. Mineralization of solid samples was carried out with a MARS 5 Digestion Microwave System in Easy Prep vessels with the addition of nitric and hydrofluoric acids.*
Results. *The results of the research on the removal of copper ions from industrial waste water using iron-magnesium production waste show that the samples under investigation were effective in absorbing copper from aqueous solutions. It was found that the amount of copper in the filtrates varies depending on the tested sorbent sample weight. There is an increase in the indicator of the degree of pollutant extraction from solutions from 52.02 to 99.04% for group 1 and from 43.2 to 98.91 % for group to respectively with an increase in the sample dosing rate from 0.2 to 0.5 g. The indicator of static volume capacity also depends on the mass of the sample added to the solution and decreases with the dosing rate growth. Wastes of iron-magnesium production contain magnesium and iron in high concentrations. After interaction with industrial waste water, they actively release magnesium into the solution, but continue to extract iron from it. The indicators of the degree of pollutant extraction from solutions and of static volume capacity for iron have high values regardless of the sample weight for both groups and vary from 99.85 to 99.98% and from 3.9 to 10.82 mg/g.*
Scope of results. *The data obtained will used to develop effective materials and methods for water bodies pollution elimination.*

Keywords: *copper; adsorption; wastewater; environment protection; metal sorption; waste; copper accumulation; magnesium; iron.*

The article was prepared *within the framework of the RFBR grant no. 20-45-660014 "Study of patterns of migration and accumulation of heavy metals in natural systems experiencing local technogenic load of mining and metallurgical enterprises in order to develop effective methods for their environmental rehabilitation", with the financial support of the Government of the Sverdlovsk Region and within the framework of State Order no. 075-00412-22 PR. Theme 2 (2022–2024). Development of geoinformation technologies for assessing the protection of mining areas and predicting the development of negative processes in subsoil use (FUWE-2022-0002), reg. no. 1021062010532-7-1.5.1.*

REFERENCES

1. Antoninova N. Iu., Shubina L. A. Ecological rehabilitation of ecosystems in areas of operation of mining and metallurgical complex. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal = News of the Higher Institutions. Mining Journal.* 2013; 8: 64–68. (In Russ.)

2. Makarov A. B., Talalai A. G., Guman O. M., Khasanova G. G. Anthropogenic deposits and their impact on the natural environment. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal = Minerals and Mining Engineering.* 2022; 3: 120–129. (In Russ.) Available from: doi: 10.21440/0536-1028-2022-3-120-129.

3. тLakherwal D. Adsorption of heavy metals: a review. *International Journal of Environmental Research and Development.* 2014; 4: 41–48.

4. Mudryi I. V., Korolenko T. K. Heavy metals in the environment and their impact on the body. *Medical Business.* 2002; 5/6: 6–9. (In Russ.)

5. Benalia M. C., Youcef L., Bouaziz M. G., Achour S., Menasra H. Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: mechanisms and sludge characterization. *Arabian Journal for Science and Engineering.* 2021. Available from: https://doi.org/10.1007/s13369-021-05525-7

6. Onundi Y. B., Mamun A. A., Khatib M. F. A., Ahmed Y. M. Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. *International Journal of Environmental Science and Technology.* 2010; 7: 751–758. Available from: https://doi.org/10.1007/BF03326184

7. Hezarjaribi M., Bakeri G., Sillanpää M., Chaichi M. J., Akbari S., Rahimpour A. New strategy to enhance heavy metal ions removal from synthetic wastewater by mercapto-functionalized hydrous manganese oxide via adsorption and membrane separation. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021; 28: 51808–51825. Available from: https://doi.org/10.1007/s11356-021-14326-2

8. Sahu O., Dhanasekaran P. Electrochemical removal of contaminates from sugarcane processing industry wastewater using copper electrode. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2021; 18: 2101–2113. Available from: https://doi.org/10.1007/s13738-021-02173-4

9. Shamkhi H. A., Albdiri A. D. Z., Jabir F. A. Removal of Pb^{2+}, Cu^{2+}, and Cd^{2+} ions from a saline wastewater using emulsion liquid membrane: applying response surface methodology for optimization and data analysis. *Arabian Journal for Science and Engineering.* 2021. Available from: https://doi.org/10.1007/s13369-021-05624-5

10. Xiong B., Zhang T., Zhao Y., Wen T. Removal of Cu (II) from wastewater by using mechanochemically activated carbonate-based tailings through chemical precipitation. *Environmental Science and Pollution Research.* 2019; 26: 35198–35207. Available from: https://doi.org/10.1007/s11356-019-06636-3

11. MARS 6. *Microwave acid digestion. Method note compendiumod.* Available from: http://cem.com/media/contenttype/media/literature/MetNote_MARS6_Compendium.pdf [Accessed 01 February 2022].

12. Sobenin A. V., Antoninova N. Yu., Usmanov A. I., Shepel K. V. Influence of material composition of biological pond bed on waste water treatment in mining and metallurgy industries. *Gornyi informatsionno-analiticheskii biulleten (nauchno-tekhnicheskii zhurnal) = Mining Informational and Analytical Bulletin (scientific and technical journal).* 2021; 5-2: 273–282. (In Russ.) Available from: doi: 10.25018/0236_1493_2021_52_0_273

13. Li Y. H., Xia B., Zhao Q. S., Lui F. Q., Zhang P., Du Q., Wang D., Li D., Wang Z., Xia Y. Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin. *Journal of Environmental Sciences.* 2011; 23: 404–411.

14. Badmaeva S. V., Khankhasaeva S. T., Dashinamzhilova E. T. Experimental simulation of sorption processes of heavy metals on natural clay minerals. *Earth and Environmental Science: IOP Conference Serie.* 2019. Available from: doi: 10.1088/1755-1315/272/3/032081

15. Hamadache F., Chergui A., Halet F., Yeddou A. R., Nadjemi B. Copper, zinc and nickel's removal by bentonite clay: case study in mono and multicomponent systems. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology.* 2019; 5(1): 858–867.

Received 19 August 2022

Information about the authors:

Artem V. Sobenin – researcher, Mining Ecology Laboratory, Institute of Mining UB RAS. E-mail: arsob@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0001-5513-5680

Natalia Iu. Antoninova – PhD (Engineering), Head of Mining Ecology Laboratory, Institute of Mining UB RAS. E-mail: natal78@list.ru; https://orcid.org/0000-0002-8503-639X

Albert I. Usmanov – junior researcher, Mining Ecology Laboratory, Institute of Mining UB RAS. E-mail: albert3179@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-3650-0467

Kseniia V. Shepel – junior researcher, Mining Ecology Laboratory, Institute of Mining UB RAS. E-mail: ksena20@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0002-2827-8421

Для цитирования: Собенин А. В., Антонинова Н. Ю., Усманов А. И., Шепель К. В. Удаление ионов меди из промышленных сточных вод с использованием отходов железо-магниевого производства // Известия вузов. Горный журнал. 2023. № 2. С. 32–42. DOI: 10.21440/0536-1028-2023-2-32-42

For citation: Sobenin A. V., Antoninova N. Iu., Usmanov A. I., Shepel K. V. Removal of copper ions from industrial wastewater using waste from iron and magnesium production. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal = Minerals and Mining Engineering.* 2023; 2: 32–42 (In Russ.). DOI: 10.21440/0536-1028-2023-2-32-42