

## ОЧИСТКА КАРЬЕРНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ НА ПРОНИЦАЕМОМ РЕАКТИВНОМ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОДНОМ БАРЬЕРЕ

Е.Н. Бессонова<sup>1</sup>, И.С. Глушанкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
Пермь, Россия, e-mail: el-81@yandex.ru

**Аннотация:** Очистка многотоннажных карьерных вод от ионов тяжелых металлов является сложной экологической и технологической проблемой. Предшествующие исследования авторов по применению редокс-системы Fe<sup>0</sup>-C для очистки карьерных вод, образующихся при добыче железной руды открытым способом, от другого распространенного загрязнителя – нитрат-ионов – продемонстрировали высокую эффективность их очистки и от ионов тяжелых металлов. Известно эффективное применение редокс-систем на основе гальванопар Fe<sup>0</sup>-C, Fe<sup>0</sup>-Cu для очистки кислых сточных вод гальванических производств, а также кислых подотвалных вод. Представлены результаты исследований процессов глубокой очистки нейтральных и слабощелочных карьерных вод горнорудного предприятия по добыче железной руды от ионов тяжелых металлов с использованием редокс-системы Fe<sup>0</sup>-C. Показано, что при исходной концентрации ионов Mn<sup>2+</sup> 0,51 ± ±0,13 мг/дм<sup>3</sup> и Ni<sup>2+</sup> 0,18 ± 0,05 мг/дм<sup>3</sup> использование реактивного материала, содержащего гальванопару Fe<sup>0</sup>-C в массовом соотношении 2:1, обеспечивает снижение содержания ионов тяжелых металлов до требуемых нормативных показателей. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа установлен химический и фазовый состав осадка, формирующегося при протекании окислительно-восстановительных процессов. Установлено, что осадок представляет смесь магнетита и гетита и может быть использован в качестве сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов. Полученные изотермы адсорбции ионов никеля и марганца показали, что адсорбция протекает по полимолекулярному механизму, а емкость сорбента при исходной концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> 9,87 ± 2,50 мг/дм<sup>3</sup> и Mn<sup>2+</sup> 10,71 ± 2,70 мг/дм<sup>3</sup> равна 28,9 и 22,1 мг/г соответственно.

**Ключевые слова:** карьерные воды, ионы тяжелых металлов, гальванопара, редокс-система, никель, марганец.

**Для цитирования:** Бессонова Е. Н., Глушанкова И. С. Очистка карьерных вод от ионов марганца и никеля на проницаемом реактивном железо-углеродном барьере // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2025. – № 10. – С. 48–60. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2025\_10\_0\_48.

### Removal of manganese and nickel ions from open pit mine waste water using reactive iron-carbon barrier

E.N. Bessonova<sup>1</sup>, I.S. Glushankova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia, e-mail: el-81@yandex.ru

---

**Abstract:** Removal of heavy metal ions from many tons of waste water in open pit mines is a complex ecological and technological challenge. The previous research implemented by the authors on using the redox-system  $\text{Fe}^0\text{-C}$  for treatment of waste water in open pit iron ore mines with a view to removing another wide-spread contaminant—nitrate ions—demonstrated also high efficiency in removal of heavy metal ions. It is known that redox-systems on the basis of the galvanic coupling  $\text{Fe}^0\text{-C}$ ,  $\text{Fe}^0\text{-Cu}$  are efficient in treatment of acidic effluents of the electroplating industry and acidic underspoil water. This study describes the results of integrated treatment of neutral and mildly alkaline waste water of an open pit iron ore mine, with removal of heavy metal ions using redox-system  $\text{Fe}^0\text{-C}$ . It is shown that at the initial concentration of ions  $\text{Mn}^{2+}$   $0.51\pm 0.13$  mg/dm<sup>3</sup> and  $\text{Ni}^{2+}$   $0.18\pm 0.05$  mg/dm<sup>3</sup>, the use of a reactive material containing the galvanic coupling  $\text{Fe}^0\text{-C}$  at a mass ratio of 2:1 ensures a decrease in the content of heavy metal ions down to the required standards. The scanning electron microscopy and the X-ray phase analysis determined the chemical and phase compositions of a residue of redox processes. The residue is a mix of magnetite and goethite, and it is usable as a sorbent in removal of heavy metal ions. The obtained isotherms of adsorption of nickel and manganese ions show that adsorption follows a polymolecular reaction, and the sorbent capacity at the initial concentrations of ions  $\text{Ni}^{2+}$   $9.87\pm 2.50$  mg/dm<sup>3</sup> and  $\text{Mn}^{2+}$   $10.71\pm 2.70$  mg/dm<sup>3</sup> is 28.9 and 22.1 mg/g, respectively.

**Key words:** open pit mine waste water, heavy metal ions, galvanic coupling, redox-system, nickel, manganese.

**For citation:** Bessonova E. N., Glushankova I. S. Removal of manganese and nickel ions from open pit mine waste water using reactive iron-carbon barrier. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2025;(10):48-60. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2025\_10\_0\_48.

---

## Введение

Горнорудные производства оказывают негативное воздействие на объекты гидросферы, включая поверхностные и грунтовые воды — под влиянием технологических операций по извлечению руды существенно ухудшается качество воды в них [1]. Сточные воды горнорудных предприятий содержат широкий спектр загрязняющих веществ, среди которых ионы тяжелых металлов (ИТМ) [2, 3].

Характерными загрязняющими веществами в составе карьерных вод являются никель и марганец. Никель относится к сквозному элементу-индикатору и встречается как непосредственно в рудных месторождениях лито- и халькофильной групп металлов, так и в околорудных пространствах. Кроме того,

никель образует постоянные устойчивые ассоциации с ведущим металлом в рудах сидерофильных элементов, в частности с железом [4].

В качестве элемента-спутника железа выступает также и типичный рассеянный ярко выраженный сидерофильный марганец (II) [5].

Являясь естественным компонентом извлекаемых минералов, тяжелые металлы попадают в окружающую среду на всех этапах добычи руды [6]. В некоторых районах предприятия горнодобывающей промышленности становятся основной причиной загрязнения природных сред тяжелыми металлами [7], а рудники продолжают служить источниками поллютантов даже после того, как добыча полезных ископаемых на них прекращена [8, 9].

По мере разработки месторождений вынос ионов  $Mn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  в объекты гидросферы и их концентрирование усиливается за счет увеличения интенсивности механической и водной миграции, повышения содержания тяжелых металлов в подвижной форме [10]. При этом карьерные воды предприятий, ведущих добычу металлических руд, характеризуются содержанием ионов тяжелых металлов в концентрациях, многократно превышающих нормативы, установленные для сброса в водоемы рыбохозяйственного значения (ПДК<sub>рх</sub>).

Попадая в окружающую среду, ионы тяжелых металлов накапливаются в объектах водной среды, таких, как грунт, донные отложения, растительность, а также поступают по пищевым цепям в живые организмы [11, 12]. Так, обладая токсическим действием, ионы никеля выше допустимой концентрации ингибируют активность окислительных ферментов, нарушают работу органов пищеварения, вызывают дерматиты, а также обладают канцерогенным действием [13]. Марганец, в свою очередь, является нейротоксином и вызывает неврологические нарушения, схожие с болезнью Паркинсона [14]. Кроме того, воздействие марганца, связанное с нарушением метаболизма железа, приводит к окислительному стрессовому повреждению клеток и ферроптозу [15].

Выбор способа очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов обусловлен как характеристикой стоков (концентрацией загрязняющих веществ, величиной рН, объемом образующихся стоков и пр.), так и технико-экономическими показателями метода. При этом извлечение ИТМ из многотоннажных низкоконцентрированных растворов представляет особенно сложную задачу.

Для очистки загрязненных вод от ионов марганца и никеля известен ряд биологических и физико-химических ме-

тодов. Так, в работе [16] изучена очистка грунтовых вод, загрязненных железом, марганцем и аммонием, в мембранном биосорбционном реакторе, содержащем активированные угли. Показано, что значительную роль в снижении концентрации ионов  $Mn^{2+}$  играет микробное сообщество, депонированное в частицах активированного угля, в частности марганец-окисляющие бактерии. При этом концентрация ионов марганца (II) после очистки в биореакторе находилась в диапазоне от 0,05 до 0,12 мг/дм<sup>3</sup>. В исследовании по удалению ИТМ с использованием сконструированных водно-болотных угодий [17] показано, что эффективность извлечения иона никеля (II) при использовании многоступенчатой системы очистки, включающей органический и минеральный наполнители, а также поглощение ИТМ водной растительностью из растворов, содержащих 0,6 мг/дм<sup>3</sup>  $Ni^{2+}$ , колеблется в интервале от 55 до 73%.

Эффективность природных сорбционных материалов также ограничена. Так, немодифицированный клиноптилолит имеет сорбционную емкость по иону  $Mn^{2+}$  7,6 мг/г, а по иону  $Ni^{2+}$  сорбционная емкость достигает 10,7 мг/г только после кислотного модифицирования [18].

Указанные подходы к очистке многотоннажных карьерных стоков имеют ограничения, такие как недостаточная эффективность удаления ИТМ, зависимость от климатических факторов при применении биологических методов, низкая сорбционная активность природных сорбентов.

Известным методом извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод является гальванохимический метод, в основе которого лежат окислительно-восстановительные реакции, протекающие на контакте гальванопары, представляющей материалы с различными окисли-

тельно-восстановительными потенциалами. В качестве гальванопары может быть использована смесь железа и угля, железа и меди. Гальванохимическая обработка широко применяется для очистки от ИТМ кислых сточных вод гальванических производств (рН-2-3) [19], но она также показала эффективность в исследованиях по извлечению ионов марганца и меди из кислых подотвальных вод медно-колчеданных месторождений [20]. При разработке месторождений, основным рудным минералом которых являются железистые кварциты, карьерные воды обычно характеризуются величиной рН, изменяющейся в пределах 7 – 8 ед.

Ранее авторами была исследована возможность применения гальванопары Fe<sup>0</sup>-С для очистки нейтральных и слабощелочных карьерных вод от нитрат-ионов. В ходе экспериментов было установлено, что процесс очистки карьерных вод редокс-системой от нитрат-ионов протекает с высокой эффективностью и сопровождается также снижением концентрации ионов марганца [21, 22].

Таблица 1

**Диапазон концентраций загрязняющих веществ в карьерных водах предприятия, ведущего добычу железной руды открытым способом**

**Range of pollutant concentrations in quarry waters of an open-pit iron ore mining enterprise**

Компонент	Диапазон концентраций компонента, мг/дм <sup>3</sup>	ПДКрх, мг/дм <sup>3</sup>
рН	7,2 – 7,8	фоновые значения
Хлорид-ион	14,5 – 99,6	300
Ион аммония	1,47 – 21,2	0,5
Нитрит-ион	0,05 – 2,7	0,08
Нитрат-ион	55 – 295	40
Сульфат-ион	177 – 780	100
Натрий	12,6 – 123,0	120
Марганец	0,08 – 1,80	0,01
Кальций	67,7 – 180,1	180
Железо общее	0,03 – 0,72	0,1
Магний	18,5 – 49,6	40
Никель	0,05 – 0,36	0,01

Процесс очистки карьерной воды от нитрат-ионов, в зависимости от объема образования, может проводиться в промышленных гальванокоагуляторах или с использованием геохимических барьеров, содержащих гальванопару Fe<sup>0</sup>-С. Для разработки технических решений по очистке карьерных вод было целесообразно провести дополнительные исследования с использованием гальванопары Fe<sup>0</sup>-С, а также осадка, формирующегося в процессе очистки карьерных вод от целевых загрязнителей редокс-системой.

Цель представленной работы – исследование процессов извлечения ионов тяжелых металлов при очистке нейтральных и слабощелочных карьерных вод горнорудного предприятия по добыче железной руды электрохимическим методом – редокс-системой Fe<sup>0</sup>-С.

**Методы**

Диапазон концентраций загрязняющих веществ в карьерных водах горнодобывающего предприятия, ведущего добычу руды открытым способом, пред-

ставлен в табл. 1 (по данным мониторинговых исследований предприятия).

Для изучения очистки карьерной воды от ИТМ гальванопарой железо-уголь в динамическом режиме в представленном исследовании использовалась карьерная вода следующего состава:

$C(\text{NO}_3^-)$  —  $260,0 \pm 52,0$  мг/дм<sup>3</sup>;

$C(\text{SO}_4^{2-})$  —  $513 \pm 78$  мг/дм<sup>3</sup>;

$C(\text{NO}_2^-)$  —  $2,00 \pm 0,28$  мг/дм<sup>3</sup>;

$C(\text{NH}_4^+)$  —  $5,0 \pm 1,1$  мг/дм<sup>3</sup>;

$C(\text{Cl}^-)$  —  $36,0 \pm 7,0$  мг/дм<sup>3</sup>;

$C(\text{Ni}^{2+})$  —  $0,18 \pm 0,05$  мг/дм<sup>3</sup>;

$C(\text{Mn}^{2+})$  —  $0,51 \pm 0,13$  мг/дм<sup>3</sup>.

Для моделирования процессов, протекающих в промышленных гальванокоагуляторах, процессы извлечения ионов тяжелых металлов на примере ионов марганца и никеля проводили в динамическом режиме на лабораторной установке, представляющей собой емкость, заполненную реактивным материалом — гальванопарой Fe<sup>0</sup>-С. В качестве материалов гальванопары использовались отходы механической обработки стали (железной стружки) с размером частиц до 4 мм и отходы дробления березового активного угля в массовом соотношении 2:1. В качестве дренажа использован обломочный материал, представляющий собой отсев дробления горной породы в карьере с размером частиц 2–5 мм. Объем загрузки (колоночный объем) составлял 150 см<sup>3</sup>.

Пробы карьерной воды подавались из накопительной емкости на лабораторную установку самотеком сверху вниз. Фильтрат отбирался порциями по 750–1500 см<sup>3</sup> (5–10 колоночных объемов), в которых определялась остаточная концентрация ионов никеля и марганца.

Помимо этого в пробах контролировалась остаточная концентрация общего железа.

В работе также исследована адсорбция ионов никеля (II) и марганца (II) на осадке, сформировавшемся в результате окисления железной стружки в редокс-системе Fe<sup>0</sup>-С при очистке карьерной воды от нитрат-ионов.

Сорбция ионов марганца и никеля на образовавшемся осадке изучалась в статическом режиме по методикам, принятым в сорбционной технике. Растворы объемом 0,5 дм<sup>3</sup> с заданной концентрацией ионов Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> при T = 293 К обрабатывались навесками осадка массой от 0,1 до 1 г в течение 3 ч при постоянном перемешивании (скорость перемешивания 250 об/мин). После обработки была определена остаточная концентрация ионов Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> в растворах и рассчитана сорбционная емкость осадка.

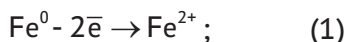
Массовая концентрация железа и марганца в очищенной карьерной воде определялась методом пламенной спектрометрии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра «Квант» (по методике М-02 Вд/2001).

Никель определялся атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием атомно-абсорбционного спектрометра МГА-1000 (ПНД Ф 14.1.:2.253-09 (М 01-46-2013)). Элементный анализ осадка, формирующегося при окислении железного скрапа, проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа с разрешением 3–10 нм HITACHI, оснащенный энергодисперсионным спектрометром XFlash Desktop 4010 Bruker, фазовый состав осадка анализировался с использованием дифрактометра XRD-7000 Shimadzu.

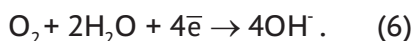
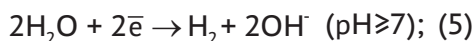
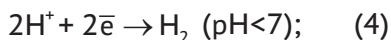
## Результаты и обсуждение

Процессы, протекающие на контакте Fe<sup>0</sup>-С, освещены подробно в исследованиях по использованию гальванохимического метода для очистки техногенных вод [23].

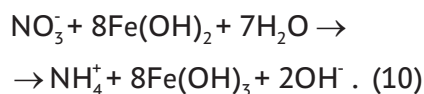
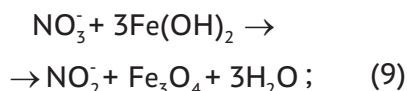
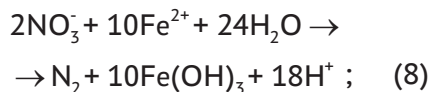
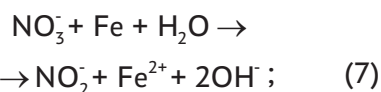
Частицы железа, обладающие электродным потенциалом  $-0,440$  В, выступают в гальванопаре  $Fe^0-C$  в качестве анодных участков. На них протекают реакции окисления металлического железа и гидролиза ионов согласно уравнениям следующих реакций:



Углерод в гальванопаре  $Fe^0-C$  является катодом с электродным потенциалом  $+0,475$  В. На катодных участках происходят процессы кислородной и водородной деполяризации согласно уравнениям следующих реакций:



Фазы, формирующиеся в результате окисления железа, включают ионы  $Fe^{2+}$ ,  $Fe(OH)^{2+}$ , а также гидроксиды железа (II) и (III) и обеспечивают эффективную очистку карьерных вод от нитрат-ионов [21] согласно уравнениям реакций:



Более подробный анализ процессов восстановления нитрат-ионов редокс-системой  $Fe^0-C$  представлен в прочих публикациях авторов [21, 22]. В данной работе показаны результаты исследований по применению гальванопары железо-уголь для глубокой очистки низкоконцентрированных карьерных вод от ИТМ ( $Mn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ ). Для изучения возможности использования гальванопары  $Fe^0-C$  для глубокой очистки низкоконцентрированных карьерных вод от ИТМ были проведены исследования в динамическом режиме. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты исследований по очистке карьерной воды от ионов марганца, никеля и железа с использованием редокс-системы  $Fe^0-C$  (динамический режим)**  
**Results of studies on quarry water from manganese, nickel and iron ions using redox system  $Fe^0-C$  (dynamic mode)**

Количество колоночных объемов очищенной карьерной воды	Концентрация загрязняющих веществ после очистки, мг/дм <sup>3</sup>			Степень очистки от ИТМ, %	
	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sub>общ</sub>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
0	0,51±0,13	0,18±0,05	<0,03	—	—
40	0,04±0,01	0,018±0,005	<0,03	92,2	89,9
80	0,03±0,01	0,013±0,003	<0,03	94,3	92,7
140	0,02±0,01	0,015±0,004	<0,03	95,7	91,6
180	<0,010	<0,005	<0,03	более 98	более 97
270	<0,010	<0,005	<0,03		
310	<0,010	<0,005	<0,03		

Установлено, что в процессе очистки карьерной воды от ионов марганца и никеля по мере накопления продуктов окисления железа эффективность гальванопары Fe<sup>0</sup>-С увеличивается, достигая более 98% по иону Mn<sup>2+</sup> и более 97% по иону Ni<sup>2+</sup>. При этом остаточная концентрация ионов Fe<sub>общ</sub> не увеличивает-

ся, оставаясь ниже предельно допустимых концентраций, установленных для водных объектов рыбохозяйственного назначения (ПДК<sub>рх</sub>) (менее 0,1 мг/дм<sup>3</sup>).

Полученные результаты позволяют полагать, что в процессе очистки низкоконцентрированных сточных вод от ИТМ важное значение имеют фазы, фор-

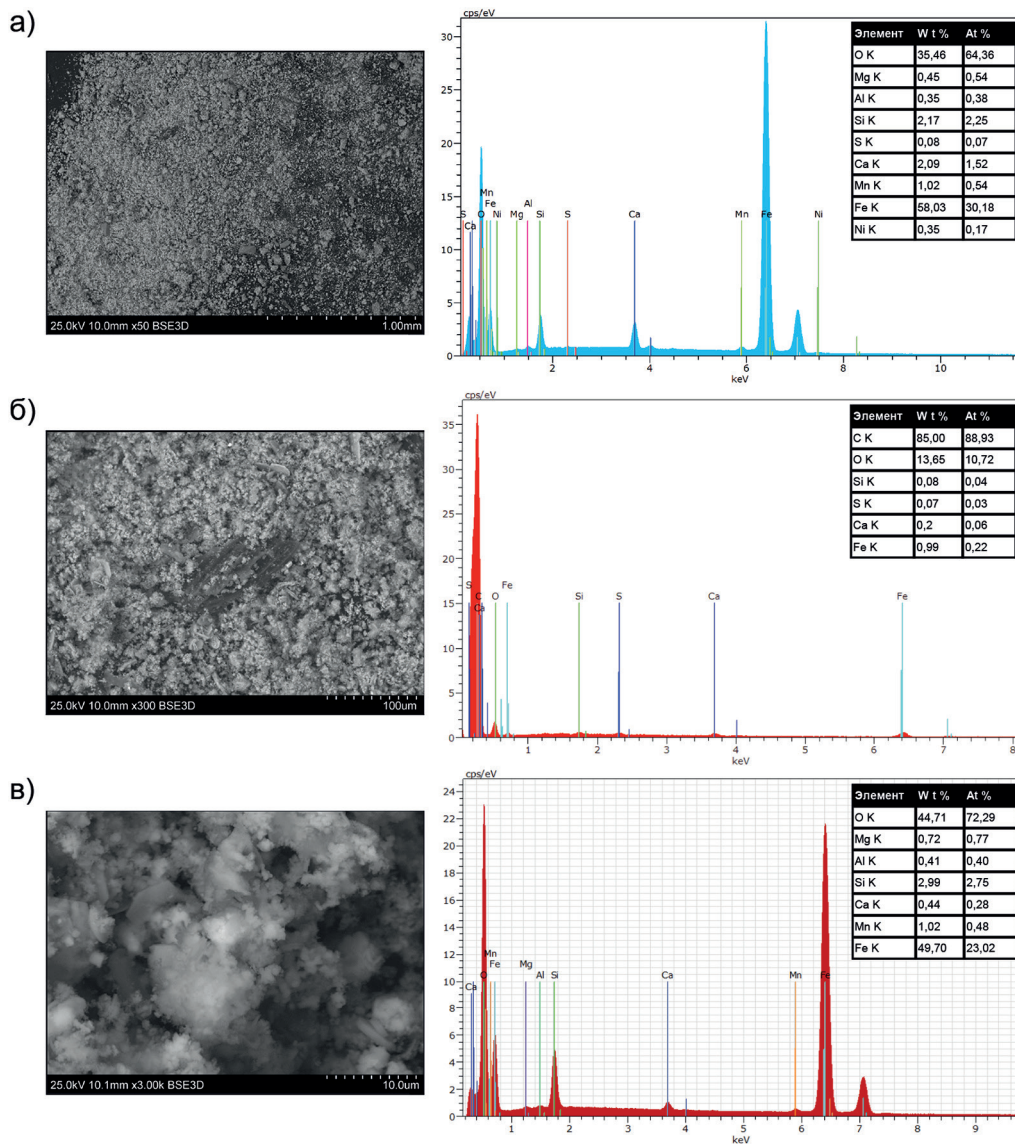


Рис. 1. Микроструктуры и спектрограммы осадка при увеличении: в 50 раз (а), 300 раз (б), 3000 раз (в), полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Fig. 1. SEM images and spectrograms of sediment at 50x (a), 300x (b), 3000x (v)

мирующиеся в процессе окисления и гидролиза ионов железа гальванопары железо-уголь, накопление которых увеличивает эффективность используемого реактивного материала.

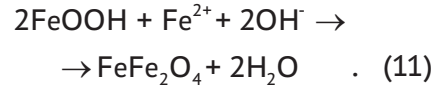
Состав осадка был проанализирован методом сканирующей электронной микроскопии. Результаты представлены на рис. 1. Установлено, что изучаемый материал представляет собой рыхлый слабокристаллический осадок с хорошо развитой поверхностью (рис. 1, в) и более чем на 94% состоит из кислородсодержащих соединений железа (рис. 1, а). В осадке, кроме того, присутствуют марганец (1,02%) и никель (0,35%), сорбированные из модельного раствора.

Методом рентгенофазового анализа был установлен фазовый состав осадка (рис. 2).

Установлено, что основными компонентами осадка являются гетит  $\alpha$ -FeOOH и магнетит  $Fe_3O_4$ . Соотношение фаз — 46,3% и 53,7% соответственно. Магнетит ( $Fe_3O_4$ ) (межплоскостные расстоя-

ния, Å: 2,95759 (30,2°); 2,5239 (35,5°); 2,09152, (43,2°); 1,47991 (62,7°)) характеризуется кубической сингонией; пространственная структура Fd3m; относится к группе шпинели.

Магнетит обладает высокой электронной проводимостью и склонен к изоморфным замещениям, в природе встречается с примесями марганца, цинка, никеля, титана и пр. Формирование магнетита в общем виде может быть описано следующими уравнением реакции:



Гетит ( $\alpha$ -FeOOH) (межплоскостные расстояния, Å: 4,18095 (21,2°); 2,69207 (33,23°); 2,44935 (36,7°)) характеризуется орторомбической сингонией, пространственная структура Pbnm.

Гетит является одним из продуктов фазообразования в дисперсной среде, содержащей продукты гидролиза  $Fe^{2+}$ , основным из которых является:

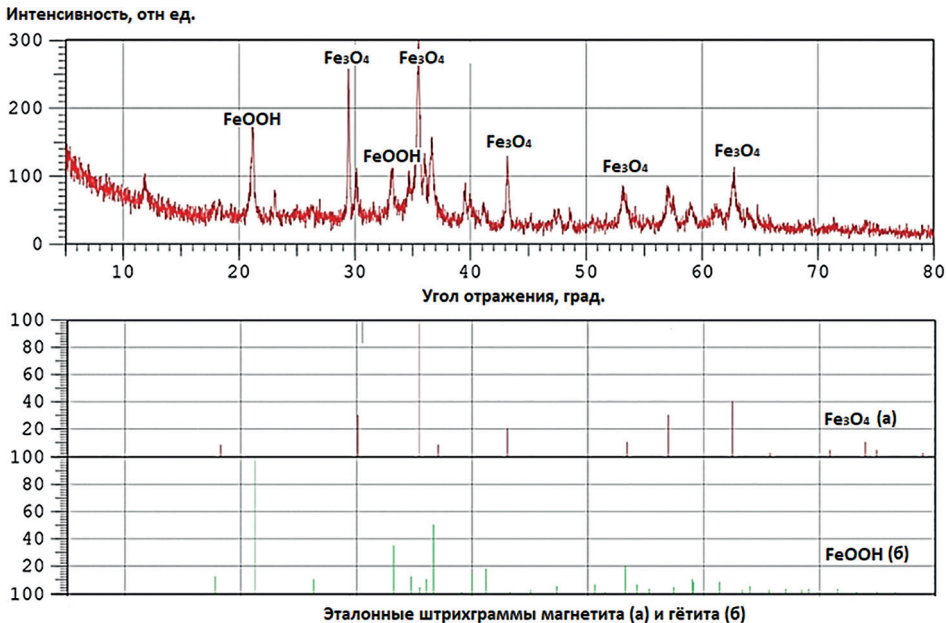


Рис. 2. Рентгendifракционный спектр осадка

Fig. 2. XRD pattern of sediment

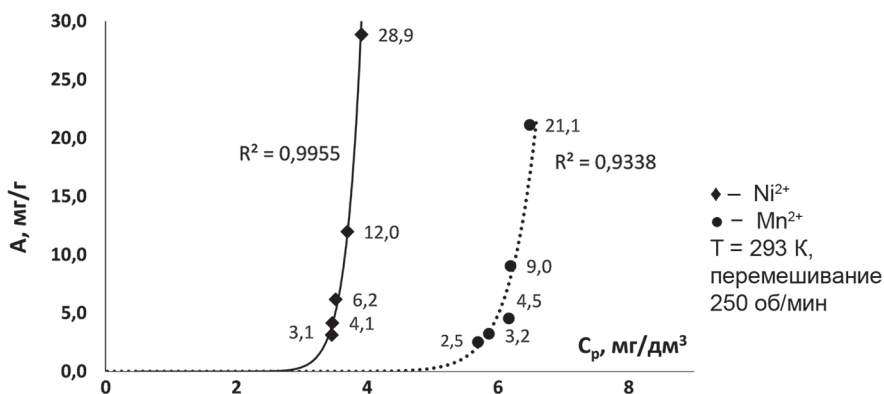
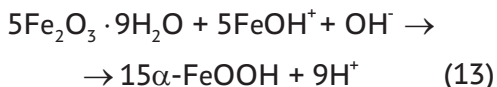
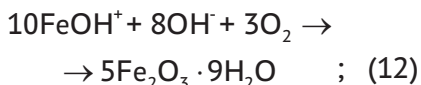


Рис. 3. Изотерма адсорбции ИТМ осадком, формирующимся при окислении железного скрапа  
 Fig. 3. Adsorption isotherm of heavy metal ions by solid formed during the oxidation of iron scrap



Данные рентгенофазового анализа, полученные в представленном исследовании, согласуются с исследованиями процессов фазообразования кислородсодержащих соединений железа в минерализованных растворах [23, 24].

Для определения механизма процессов извлечения ИТМ на формирующемся осадке были исследованы его сорбционные свойства в статическом режиме.

Исследования проводились на модельных растворах с концентрацией ионов  $Ni^{2+}$   $9,87 \pm 2,50$  мг/дм<sup>3</sup> и  $Mn^{2+}$   $10,71 \pm 2,70$  мг/дм<sup>3</sup>, при  $T = 293$  К.

Сорбционную емкость осадка по ИТМ определяли по формуле

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V, \quad (14)$$

где  $A$  — сорбционная емкость осадка, мг/г;  $C_0$  — исходная концентрация ИТМ, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_p$  — равновесная концентрация ИТМ, мг/дм<sup>3</sup>;  $m$  — масса сорбента, г;  $V$  — объем пробы, дм<sup>3</sup>.

На основании полученных данных были построены изотермы адсорбции

ионов  $Ni^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  на формирующемся осадке (рис. 3). Анализ полученных изотерм сорбции ионов  $Ni^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  на формирующемся осадке показал, что они могут быть отнесены к изотермам третьего типа, которые описывают процесс полимолекулярной адсорбции.

Установлено, что сорбционная емкость осадка по ионам никеля (II) и марганца в исследованных условиях составляет 28,9 и 21,1 мг/г соответственно, что значительно превышает сорбционную емкость природных сорбентов (цеолиты), и сопоставима с сорбционной емкостью высокоэффективных сорбционных материалов на основе оксидов и гидроксидов железа (GEN, CFH 0818, CFH 12 и Bayoxide) [25].

Анализ научно-технической информации о фазообразовании и применении метода гальванокоагуляции для снижения содержания ионов тяжелых металлов в сточных водах показал, что в среде, содержащей гальванопару  $Fe^0-C$ , могут протекать как процессы образования соответствующих ферритов состава  $MeFe_2O_4$  [23], так и осаждение ИТМ на свежесформованном гидроксиде железа (III) в средах, близких к нейтральным [26].

Фазы, формирующиеся в процессе ферритизации, относятся к термодина-

мически устойчивым, что обеспечивает высокую эффективность извлечения ионов тяжелых металлов из обрабатываемых растворов.

Хорошо развитая поверхность и высокая сорбционная емкость формирующейся железооксидной фазы обеспечивает глубокую очистку карьерных вод от ионов тяжелых металлов.

Полученные экспериментальные результаты по извлечению ионов тяжелых металлов из карьерных вод при протекании электрохимических процессов в динамическом режиме, а также при их адсорбции на формирующемся осадке продуктов окисления железа могут быть использованы при разработке технических решений и проектировании очистных сооружений по комплексной очистке карьерных вод как с использованием промышленных гальванокоагуляторов, так и в форме проницаемого реактивного барьера.

### Заключение

Промышленная разработка месторождений железных руд приводит к накоплению тяжелых металлов в сточных водах, способствуя химическому загрязнению поверхностных водоемов. Поиск эффективного и экономически обоснованного способа глубокой очистки карьерных сточных вод от ИТМ, включая марганец и никель, для снижения негативного воздействия горнодобывающей

отрасли на окружающую среду является в настоящее время важной задачей.

В представленном исследовании показана высокая эффективность редокс-системы, состоящей из железного скрапа и углеродсодержащего материала, для очистки низкоконцентрированных карьерных вод от ионов  $Mn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  при значениях pH, близких к нейтральным, в динамическом режиме на установке, имитирующей проницаемый реактивный барьер. Установлено, что в динамическом режиме при исходной концентрации ионов  $Mn^{2+}$   $0,51 \pm 0,13$  мг/дм<sup>3</sup> и  $Ni^{2+}$   $0,18 \pm 0,05$  мг/дм<sup>3</sup> использование проницаемого реактивного барьера  $Fe^0-C$  в массовом соотношении 2:1 обеспечивает снижение содержания данных загрязняющих ионов до значений ниже ПДК<sub>рх</sub> (менее 0,01 мг/дм<sup>3</sup>), не повышая при этом содержание  $Fe_{общ}$ , и позволяет провести очистку карьерных вод от ионов  $Mn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  до нормативов, установленных для сброса сточных вод в водоемы рыбохозяйственного назначения.

Осадок, образующийся в результате окисления железа в гальванопаре  $Fe^0-C$ , представляет собой смесь кислородсодержащих соединений железа — гетита и магнетита и проявляет сорбционные свойства в отношении ионов тяжелых металлов, в частности ионов никеля (II). Сорбционная емкость осадка по ионам никеля (II) составляет 28,9 мг/г, а по ионам марганца (II) — 21,1 мг/г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ewool J., Blankson E. R., Quartey J. K., Kyerematen R., Gbogbo F. Heavy metal concentrations in drinking water sources in two mining districts in Ghana // *Heliyon*. 2024, vol. 10, no. 13, article e33296. DOI: 10.1016/J.HELIYON.2024.E33296.
2. Опекунов А. Ю., Опекунова М. Г., Сомов В. В., Митрофанова Е. С., Кукушкин С. Ю. Влияние разработки Сибайского месторождения (Южный Урал) на трансформацию потока металлов в подчиненных ландшафтах // *Вестник Московского университета. Серия 5: География*. — 2018. — № 1. — С. 14–24.
3. Chen Z., Zhao Y., Liang N., Yao Y., Zhao Y., Liu T. Pollution, cumulative ecological risk and source apportionment of heavy metals in water bodies and river sediments near the Luanchuan molybdenum mining area in the Xiaoqinling Mountains, China // *Marine Pollution Bulletin*. 2024, vol. 205, article 116621. DOI: 10.1016/J.MARPOLBUL.2024.116621.

4. Овчинников Л. Н. Прикладная геохимия. — М.: Недра, 1990. — 247 с.
5. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Магматическая геохимия марганца. Обзор // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. — 2012. — № 12 (216). — С. 9—13.
6. Ugya A. Y., Ajibade F. O., Ajibade T. F. Water pollution resulting from mining activity: an overview / Proceedings of the 2018 Annual Conference of the School of Engineering & Engineering Technology (SEET), The Federal University of Technology, Akure, Nigeria, 2018, vol. 3, pp. 703—718.
7. Sun Z., Xie X., Wang P., Hu Y., Cheng H. Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China // Science of the Total Environment. 2018, vol. 639, pp. 217—227. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.05.176.
8. Kalisz S., Kibort K., Mioduska J., Lieder M., Małachowska A. Waste management in the mining industry of metals ores, coal, oil and natural gas — A review // Journal of Environmental Management. 2022, vol. 304, article 114239. DOI: 10.1016/J.JENVMAN.2021.114239.
9. Bondu R., Casiot C., Pistre S., Batiot-Guilhe C. Impact of past mining activities on water quality in a karst area in the Cévennes region, Southern France // Science of the Total Environment. 2023, vol. 873, article 162274. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2023.162274.
10. Янин Е. П. Экологические последствия разработки месторождений цветных и редких металлов. Аналитический обзор // Экологическая экспертиза. — 2020. — № 1. — С. 2—82. DOI: 10.36535/0869-1010-2020-01-1.
11. Xu H., Li C., Wen C., Zhu S., Li N., Li R., Luo X. Heavy metal fraction, pollution, and source-oriented risk assessment in biofilms on a river system polluted by mining activities // Chemosphere. 2023, vol. 322, article 138137. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138137.
12. Erasmus J. H., Malherbe W., Zimmermann S., Lorenz A. W., Nachev M., Wepener V., Sures B., Smit N. J. Metal accumulation in riverine macroinvertebrates from a platinum mining region // Science of the Total Environment. 2020, vol. 703, article 134738. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.134738.
13. Kumar A., Jigyasu D. K., Kumar A., Subrahmanyam G., Mondal R., Shabnam A. A., Cabral-Pinto M. M. S., Malyan S. K., Chaturvedi A. K., Gupta D. K., Fagodiya R. K., Khan S. A., Bhatia A. Nickel in terrestrial biota: Comprehensive review on contamination, toxicity, tolerance and its remediation approaches // Chemosphere. 2021, vol. 275, article 129996. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129996.
14. Zheng W., Ren S., Graziano J. H. Manganese inhibits mitochondrial aconitase: a mechanism of manganese neurotoxicity // Brain Research. 1998, vol. 799, no. 2, pp. 334—342. DOI: 10.1016/S0006-8993(98)00481-8.
15. Wang C., Zhao H., Liu Y., Qu M., Lv S., He G., Liang H., Chen K., Yang L., He Y., Ou C. Neurotoxicity of manganese via ferroptosis induced by redox imbalance and iron overload // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2024, vol. 278, article 116404. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2024.116404.
16. Du X., Liu G., Qu F., Li K., Shao S., Li G., Liang H. Removal of iron, manganese and ammonia from groundwater using a PAC-MBR system: The anti-pollution ability, microbial population and membrane fouling // Desalination. 2017, vol. 403, pp. 97—106. DOI: 10.1016/J.DESAL.2016.03.002.
17. Saeed T., Alam M. K., Miah M. J., Majed N. Removal of heavy metals in subsurface flow constructed wetlands: Application of effluent recirculation // Environmental and Sustainability Indicators. 2021, vol. 12, article 100146. DOI: 10.1016/J.INDIC.2021.100146.
18. Senthil Rathi B., Senthil Kumar P., Natanya Ida Susana J., Francia Virgin J., Dharani R., Sanjay S., Gayathri R. Recent research progress on the removal of heavy metals from wastewater using modified zeolites: A critical review // Desalination and Water Treatment. 2024, vol. 319, article 100573. DOI: 10.1016/J.DWT.2024.100573.
19. Халтурина Т. И., Курилина Т. А., Хакимов Д. Ф., Чурбакова О. В. Очистка сточных вод гальванического производства от ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  // Известия высших учебных заведений. Строительство. — 2012. — № 1(637). — С. 77—83.
20. Шадрунова И. В., Орехова Н. Н., Медяник Н. Л. Ресурсосберегающие технологии переработки техногенных вод горных предприятий // Чистая вода: проблемы и решения. — 2011. — № 1-2. — С. 71—77.
21. Глушанкова И. С., Бессонова Е. Н., Блинов С. М., Рудакова Л. В., Белкин П. А. Очистка карьерных вод горнорудных предприятий от азотсодержащих соединений с использованием редокс-барьеров // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2021. — № 10. — С. 58—68. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2021\_10\_0\_58.
22. Glushankova I. S., Bessonova E. N., Kudryashova E. N., Rudakova L. V., Blinov S. M., Belkin P. A. Denitrification of quarry wastewater from mining enterprises by galvanocoagulation //

Lecture Notes in Networks and Systems. 2022, vol. 342, pp. 343–351. DOI: 10.1007/978-3-030-89477-1\_34.

23. Чантурия В. А., Соложенкин П. М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: Теория и практика. — М.: Академкнига, 2005. — 204 с.

24. Попов В. В., Горбунов А. И., Левина Е. Ф. Закономерности образования нанокристаллических частиц оксигидроксидов железа (III) при окислении соединений железа (II) в нейтральной среде // Журнал неорганической химии. — 2010. — Т. 55. — № 7. — С. 1063–1069.

25. Biela R., Kučera T. Efficacy of sorption materials for nickel, iron and manganese removal from water // Procedia Engineering. 2016, vol. 162, pp. 56–63. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.11.012.

26. Линников О. Д., Родина И. В. Сорбционные свойства свежесозданного гидроксида железа (III) в отношении ионов никеля. Часть 1. Механизм и эффективность сорбционного процесса // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2022. — Т. 58. — № 6. — С. 574–582. DOI: 10.31857/S0044185622060109. **ИДБ**

## REFERENCES

1. Ewool J., Blankson E. R., Quartey J. K., Kyerematen R., Gbogbo F. Heavy metal concentrations in drinking water sources in two mining districts in Ghana. *Heliyon*. 2024, vol. 10, no. 13, article e33296. DOI: 10.1016/J.HELIYON.2024.E33296.

2. Opekunov A. Y., Opekunova M. G., Somov V. V., Mitrofanova E. S., Kukushkin S. Y. Influence of the exploitation of sibay deposit (the Southern Urals) on the transformation of metal migration in subordinate landscapes. *Moscow University Bulletin. Series 5, Geography*. 2018, no. 1, pp. 14–24. [In Russ].

3. Chen Z., Zhao Y., Liang N., Yao Y., Zhao Y., Liu T. Pollution, cumulative ecological risk and source apportionment of heavy metals in water bodies and river sediments near the Luanchuan molybdenum mining area in the Xiaoqinling Mountains, China. *Marine Pollution Bulletin*. 2024, vol. 205, article 116621. DOI: 10.1016/J.MARPOLBUL.2024.116621.

4. Ovchinnikov L. N. *Prikladnaya geokhimiya* [Applied geochemistry], Moscow, Nedra, 1990, 247 p.

5. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Magmatic Geochemistry of Manganese: A Review. *Vestnik Institute of geology of Komi science center of Ural Branch RAS*. 2012, no. 12 (216), pp. 9–13. [In Russ].

6. Ugya A. Y., Ajibade F. O., Ajibade T. F. Water pollution resulting from mining activity: an overview. *Proceedings of the 2018 Annual Conference of the School of Engineering & Engineering Technology (SEET)*, The Federal University of Technology, Akure, Nigeria, 2018, vol. 3, pp. 703–718.

7. Sun Z., Xie X., Wang P., Hu Y., Cheng H. Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China. *Science of the Total Environment*. 2018, vol. 639, pp. 217–227. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.05.176.

8. Kalisz S., Kibort K., Mioduska J., Lieder M., Małachowska A. Waste management in the mining industry of metals ores, coal, oil and natural gas — A review. *Journal of Environmental Management*. 2022, vol. 304, article 114239. DOI: 10.1016/J.JENVMAN.2021.114239.

9. Bondu R., Casiot C., Pistre S., Batiot-Guilhe C. Impact of past mining activities on water quality in a karst area in the Cévennes region, Southern France. *Science of the Total Environment*. 2023, vol. 873, article 162274. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2023.162274.

10. Yanin E. P. Environmental consequences of non-ferrous and rare metals deposit development. Analytical review. *Ekologicheskaya ekspertiza*. 2020, no. 1, pp. 2–82. [In Russ]. DOI: 10.36535/0869-1010-2020-01-1.

11. Xu H., Li C., Wen C., Zhu S., Zhu S., Li N., Li R., Luo X. Heavy metal fraction, pollution, and source-oriented risk assessment in biofilms on a river system polluted by mining activities. *Chemosphere*. 2023, vol. 322, article 138137. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138137.

12. Erasmus J. H., Malherbe W., Zimmermann S., Lorenz A. W., Nachev M., Wepener V., Sures B., Smit N. J. Metal accumulation in riverine macroinvertebrates from a platinum mining region. *Science of the Total Environment*. 2020, vol. 703, article 134738. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.134738.

13. Kumar A., Jigyasu D. K., Kumar A., Subrahmanyam G., Mondal R., Shabnam A. A., Cabral-Pinto M. M. S., Malyan S. K., Chaturvedi A. K., Gupta D. K., Fagodiya R. K., Khan S. A., Bhatia A. Nickel in terrestrial biota: Comprehensive review on contamination, toxicity, tolerance and its remediation approaches. *Chemosphere*. 2021, vol. 275, article 129996. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129996.

14. Zheng W., Ren S., Graziano J. H. Manganese inhibits mitochondrial aconitase: a mechanism of manganese neurotoxicity. *Brain Research*. 1998, vol. 799, no. 2, pp. 334–342. DOI: 10.1016/S0006-8993(98)00481-8.

15. Wang C., Zhao H., Liu Y., Qu M., Lv S., He G., Liang H., Chen K., Yang L., He Y., Ou C. Neurotoxicity of manganese via ferroptosis induced by redox imbalance and iron overload. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2024, vol. 278, article 116404. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2024.116404.

16. Du X., Liu G., Qu F., Li K., Shao S., Li G., Liang H. Removal of iron, manganese and ammonia from groundwater using a PAC-MBR system: The anti-pollution ability, microbial population and membrane fouling. *Desalination*. 2017, vol. 403, pp. 97–106. DOI: 10.1016/J.DESAL.2016.03.002.

17. Saeed T., Alam M. K., Miah M. J., Majed N. Removal of heavy metals in subsurface flow constructed wetlands: Application of effluent recirculation. *Environmental and Sustainability Indicators*. 2021, vol. 12, article 100146. DOI: 10.1016/J.INDIC.2021.100146.

18. Senthil Rathi B., Senthil Kumar P., Natanya Ida Susana J., Francia Virgin J., Dharani R., Sanjay S., Gayathri R. Recent research progress on the removal of heavy metals from wastewater using modified zeolites: A critical review. *Desalination and Water Treatment*. 2024, vol. 319, article 100573. DOI: 10.1016/J.DWT.2024.100573.

19. Halturina T. I., Kurilina T. A., Hakimov D. F., Churbakova O. V. Purification of wastewater from galvanic production from ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ . *News of higher educational institutions. Construction*. 2012, no. 1(637), pp. 77–83. [In Russ].

20. Shadrinova I. V., Orekhova N. N., Medjanik N. L. Resource-saving technologies of processing of anthropogenic waters of delfts. *Pure water: problems & decisions*. 2011, no. 1-2, pp. 71–77. [In Russ].

21. Glushankova I. S., Bessonova E. N., Blinov S. M., Rudakova L. V., Belkin P. A. Removal of nitrogen compounds from mine process water using redox barriers. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2021, no. 10, pp. 58–68. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2021\_10\_0\_58.

22. Glushankova I. S., Bessonova E. N., Kudryashova E. N., Rudakova L. V., Blinov S. M., Belkin P. A. Denitrification of quarry wastewater from mining enterprises by galvanocoagulation. *Lecture Notes in Networks and Systems*. 2022, vol. 342, pp. 343–351. DOI: 10.1007/978-3-030-89477-1\_34.

23. Chanturiya V. A., Solozhenkin P. M. *Gal'vanokhimicheskie metody ochistki tekhnogennykh vod: Teoriya i praktika* [Galvanochemical methods of purification of industrial waters: Theory and practice], Moscow, Akademkniga, 2005, 204 p.

24. Popov V. V., Gorbunov A. I., Levina E. F. Regularities of the formation of iron (III) nanocrystalline particles during the oxidation of iron (II) compounds in a neutral medium. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010, vol. 55, no. 7, pp. 1063–1069. [In Russ].

25. Biela R., Kučera T. Efficacy of sorption materials for nickel, iron and manganese removal from water. *Procedia Engineering*. 2016, vol. 162, pp. 56–63. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.11.012.

26. Linnikov O. D., Rodina I. V. Sorption properties of freshly precipitated iron (III) hydroxide toward nickel ions. Part 1. Mechanism and efficiency of the sorption process. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022, vol. 58, no. 6, pp. 574–582. [In Russ]. DOI: 10.31857/S0044185622060109.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бессонова Елена Николаевна<sup>1</sup> – аспирант,  
e-mail: el-81@yandex.ru, ORCID ID: 0000-0001-7909-2013,

Глушанкова Ирина Самуиловна<sup>1</sup> – д-р техн. наук,  
профессор, e-mail: irina\_chem@mail.ru, ORCID ID: 0000-0003-3376-8000,

<sup>1</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет.

Для контактов: Бессонова Е.Н., e-mail: el-81@yandex.ru.

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

E.N. Bessonova<sup>1</sup>, Graduate Student, e-mail: el-81@yandex.ru,  
ORCID ID: 0000-0001-7909-2013,

I.S. Glushankova<sup>1</sup>, Dr. Sci. (Eng.), Professor,  
e-mail: irina\_chem@mail.ru, ORCID ID: 0000-0003-3376-8000,

<sup>1</sup> Perm National Research Polytechnic University, 614990, Perm, Russia.

Corresponding author: E.N. Bessonova, e-mail: el-81@yandex.ru.

Получена редакцией 01.04.2025; получена после рецензии 29.05.2025; принята к печати 10.09.2025.

Received by the editors 01.04.2025; received after the review 29.05.2025; accepted for printing 10.09.2025.