



БЕССОНОВА ЕЛЕНА НИКОЛАЕВНА

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОЧИСТКИ КАРЬЕРНЫХ ВОД ГОРНОРУДНЫХ
ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ НИТРАТ-ИОНОВ И ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЛЬВАНОПАРЫ Fe-C**

1.5.15. Экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Научный руководитель

Глушанкова Ирина Самуиловна
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты

Николаева Лариса Андреевна
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Инженерная
экология и безопасность труда»
ФГБОУ ВО «Казанский государственный
энергетический университет»

Иванова Людмила Анатольевна
кандидат технических наук, доцент
кафедры «Техносферная безопасность»
ФГБОУ ВО «Кемеровский
государственный университет»

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева»

Защита состоится «18» декабря 2025 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.12 по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд.423.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (www.pstu.ru).
Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12,
кандидат технических наук



Г. В. Ильиных

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В горнорудной промышленности одной из актуальных экологических и технологических проблем является очистка карьерных вод, под которыми понимаются воды, накапливающиеся в горных выработках за счет поступления в них атмосферных осадков, поверхностного стока, притока грунтовых вод. Карьерные воды представляют собой многотоннажные сточные воды (СВ) многокомпонентного состава. Наиболее сложно проблема их очистки решается при открытом способе разработки полезных ископаемых с ведением буровзрывных работ. В этом случае в карьерных водах накапливаются продукты неполного расходования взрывчатых веществ на основе нитрата аммония – нитрат-ионы, нитрит-ионы и ионы аммония в концентрациях, многократно превышающих нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водных объектах рыбохозяйственного значения (ПДК_{рх}) (NO_3^- более 500 мг/дм³, NO_2^- более 0,8 мг/дм³, NH_4^+ более 12 мг/дм³).

Сброс карьерных вод горнорудных предприятий в поверхностные водные объекты значительно ухудшает состояние экосистем, изменяя химический состав воды, привнося токсичные вещества и физически изменяя среду обитания. При этом территории, находящиеся в зоне влияния горнорудных предприятий, включают, в том числе, природные заповедники, созданные для сохранения типичных природных ландшафтов.

Поступление загрязненных карьерных стоков в объекты гидросферы сопровождается снижением светопрозрачности воды, уменьшением концентрации растворенного кислорода, нарушением способности природных водоемов к самоочищению, повышением их минерализации. Изменение качественных характеристик водных объектов оказывает физиологическое воздействие на водные организмы, вызывая регуляторные нарушения, снижение роста, репродуктивной способности гидробионтов, задержку развития их икры и личинок. Долгосрочное влияние карьерного стока вызывает изменение состава сообщества водных организмов – стенобионтные виды заменяются эврибионтными, что приводит к снижению биологического разнообразия. В этой связи поиск эффективного способа очистки карьерных вод является актуальной задачей.

Анализ научно-технической информации показал, что для очистки природных и сточных вод от нитрат-ионов используются биологические методы, основанные на ассимиляции ионов NO_3^- высшей водной растительностью в сочетании с микробной денитрификацией, а также физико-химические методы (сорбция, ионный обмен, обратный осмос). Однако очистка карьерных вод с использованием фиторемедиации ограничена периодом вегетации, существенно зависит от климатических факторов, при низком содержании органических веществ в карьерных водах (ХПК – 15 мгО₂/дм³; БПК_{полн}/ХПК менее 0,07) использование микробиологических методов неэффективно.

Объем образования карьерных вод на горнорудном предприятии может превышать 2 млн м³/год. В связи с этим применение дорогостоящих методов, например, мембранных, а также ионообменных экономически нецелесообразно.

Анализ научно-технической информации (НТИ) показал, что для очистки подземных вод от нитрат-ионов применяется окислительно-восстановительный метод с использованием железа и продукта его окисления иона железа (II) в качестве донора электронов. Скорость процесса редукции нитрат-ионов при этом невысокая. Для интенсификации процесса

окисления железа очистку проводят как правило в кислой среде, что экономически нецелесообразно для многотоннажных нейтральных и слабощелочных карьерных вод.

Известен гальванохимический метод очистки СВ гальванических производств от ионов тяжелых металлов, в котором при контакте материалов, обладающих разным электрохимическим потенциалом (например, железа и кокса), образуется множество гальванопар, что вызывает интенсивное окисление железа, образование ряда сильных восстановителей (Fe , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H_2 , атомарного водорода), что позволяет полагать о возможности использования гальванохимического метода для восстановления нитрат-ионов.

Степень разработанности темы исследования. Теоретической основой выполненного исследования являются работы в области очистки сточных вод гальванохимическим и электрохимическими методами В. А. Чантурия, П. М. Соложенкина, И. В. Шадруновой, Н. Н. Ореховой, Л. А. Николаевой, Е. Н. Кузина, Н. Е. Кручининой, I. F. Cheng, а также исследования по изучению кинетики восстановления нитрат-ионов нульвалентным железом Zhang J., Hao Z., Liu Z, Suzuki T., Marcos-Hernández M. и др.

Цель диссертационной работы: разработка способа очистки карьерных вод горнорудных предприятий от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов с использованием гальванопары Fe-C.

Для достижения цели работы были поставлены и решены следующие задачи:

1. Анализ условий образования объема и химического состава карьерных вод горнодобывающего предприятия, ведущего добычу железной руды открытым способом, экологическая оценка их воздействия на объекты окружающей среды.
2. Термодинамический анализ электрохимических процессов, протекающих в редокс-системе, содержащей железо, уголь и нитрат-ионы.
3. Экспериментальное обоснование закономерностей процесса очистки карьерных вод от нитрат-ионов с использованием гальванопары Fe-C.
4. Проведение кинетического анализа процесса восстановления нитрат-ионов в системе, содержащей гальванопару Fe-C, при различных температурах.
5. Исследование закономерностей извлечения ионов тяжелых металлов из карьерных вод гальванопарой Fe-C.
6. Разработка технических решений очистки карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов и их технико-экономическая оценка.

Научная новизна.

1. Установлены закономерности процесса очистки карьерных вод системой, содержащей гальванопару Fe-C, и факторы, влияющие на его эффективность (pH, соотношение компонентов Fe-C, время контакта, температура). Обоснован химизм и определены оптимальные условия процесса очистки: массовое соотношение Fe-C 2:1, pH 6-8. Доказано, что процесс восстановления нитрат-ионов при pH 6-8 протекает с образованием газообразного азота как основного продукта (более 81%).

2. Определены кинетические характеристики процесса восстановления нитрат-ионов в системе, содержащей гальванопару Fe-C, в диапазоне температур 5-20 °C. Установлено, что процесс восстановления описывается кинетическим уравнением первого порядка и протекает в кинетической области. Определены константы скорости реакции k : при 5 °C $k = 0,0365 \text{ мин}^{-1}$, при 10 °C $k = 0,0416 \text{ мин}^{-1}$, при 15 °C $k = 0,0809 \text{ мин}^{-1}$, при 20 °C

$k = 0,0901 \text{ мин}^{-1}$ и значение энергии активации (E_A) электрохимической реакции восстановления нитрат-ионов – 53 кДж/моль.

3. Установлены закономерности процесса извлечения ионов тяжелых металлов из карьерных вод горнорудных предприятий системой, содержащей гальванопару Fe-C, обеспечивающие эффективное снижение концентрации ИТМ в карьерных водах до нормативных значений без вторичного загрязнения вод ионами железа. Осадок, формирующийся в процессе очистки карьерных вод от нитрат-ионов, представляет собой смесь магнетита и гетита – термодинамически устойчивых оксидов и оксигидроксидов железа, и является эффективным сорбентом ИТМ. Сорбция ИТМ протекает по механизму полимолекулярной адсорбции.

Теоретическая и практическая значимость.

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность использования гальванопары Fe-C, для очистки карьерных вод горнорудных предприятий, ведущих добычу железной руды открытым способом, от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов.

Разработаны два варианта технических решений по очистке карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов с использованием проницаемого реактивного барьера, содержащего гальванопару Fe-C или промышленных гальванокоагуляторов с доочисткой воды от ионов аммония и нитрит-ионов на природных сорбентах.

Разработанный способ апробирован в ходе проведения опытно-промышленных испытаний на АО «Карельский окатыш» (г. Костомукша).

Методология и методы исследования.

В работе использованы общепринятые методологические подходы, применяемые при очистке сточных вод физико-химическими методами. Инструментальный анализ выполнялся с использованием аттестованных методик измерений: фотометрическим, потенциометрическим методами, атомно-абсорбционной спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией, методом рентгенофазового анализа (РФА).

Статистическая обработка и визуализация результатов исследования выполнялась с использованием программ STATISTICA 7.0 и MS Excel.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные факторы негативного воздействия карьерных вод на объекты гидросферы, главным из которых является накопление в природных водоемах нитрат-ионов, нитрит-ионов, ионов аммония и ионов тяжелых металлов в концентрациях многократно превышающих ПДК_{рх}.

2. Установленные закономерности эффективной очистки карьерных вод от нитрат-ионов в среде, содержащей гальванопару Fe-C, до нормативов ПДК_{рх}. Основным продуктом восстановления NO_3^- -ионов гальванопарой Fe-C является газообразный азот.

3. Доказанное снижение концентрации нитрат-ионов при использовании гальванопары Fe-C для очистки нейтральных и слабощелочных карьерных вод предприятий, ведущих добычу железной руды открытым способом, до нормативов ПДК_{рх}, позволяющее снизить техногенную нагрузку на объекты гидросферы, находящиеся в зоне воздействия горнорудного предприятия.

4. Доказанное снижение концентрации ионов тяжелых металлов до нормативов ПДК_{рх} в карьерных водах горнорудного предприятия (на примере марганца (II) и никеля (II)) при

использовании системы, содержащей гальванопару Fe-C; отсутствие вторичного загрязнения очищенных карьерных вод ионами железа.

5. Разработанные технические решения очистки карьерных вод от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов, включающие их очистку в проницаемом реактивном барьере, содержащем гальванопару Fe-C или обработку в промышленных барабанных гальванокоагуляторах смесью Fe-C в массовом соотношении 2:1, доочистку на природном сорбенте и в фитоочистных сооружениях.

Степень достоверности и апробация работы.

Достоверность результатов исследования обеспечивается тщательным планированием эксперимента, использованием для аналитических исследований аттестованных методик выполнения измерений, согласованностью теоретического анализа данных и результатов экспериментальных исследований, статистической обработкой результатов исследований, положительными результатами опытно-промышленных испытаний разработанного способа очистки карьерных вод системой, содержащей гальванопару Fe-C.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Уральская горная школа – регионам» (г. Екатеринбург, 2022 г.), Всероссийской научно-образовательной конференции «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности» (г. Казань, 2023 г.), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (г. Пермь, 2023 г.), XX Международной научной конференции студентов и аспирантов «Проблемы Арктического региона» (г. Мурманск, 2023 г.), XXXIV Молодежной научной школе-конференции, посвященной памяти чл.-корр. АН СССР К. О. Кратца и академика РАН Ф. П. Митрофанова (г. Санкт-Петербург, 2023 г.).

Публикации. Результаты диссертационного исследования опубликованы в 4 научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных рецензируемой научной литературы Scopus и Web of Science.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения, включает список литературы из 160 источников и 6 приложений. Текст изложен на 133 страницах машинописного текста, включает 24 рисунка и 26 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности проблемы поиска эффективного и экономически целесообразного способа очистки многотоннажных карьерных вод от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе выполнен анализ условий формирования объема и химического состава карьерных вод, проведена оценка воздействия карьерных вод на объекты окружающей среды. На основе анализа многолетних мониторинговых исследований состава карьерных вод одного из крупных горнорудных предприятий РФ по добыче железистых кварцитов, установлено многократное превышение ПДК_{рх} по ионам NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , ИТМ (Mn^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$), что свидетельствует о необходимости разработки технологии очистки карьерных вод.

Избыточная концентрация нитрат-, нитрит-ионов и ионов аммония в поверхностных водоемах вызывает их эвтрофикацию, приводит к быстрому накоплению токсичных веществ в них и гибели гидробионтов. Никель и марганец являются токсичными загрязняющими

веществами, характерными для карьерных вод горнорудных предприятий. Их поступление в стоки связано с высвобождением из марганецсодержащих и никельсодержащих минералов, часто ассоциированных с железорудными месторождениями. Вследствие негативного воздействия карьерных вод источники водоснабжения в зонах воздействия горнорудных предприятий могут становиться непригодными для питьевых, бытовых и ирригационных целей.

Анализ научно-технической информации по биологическим и физико-химическим методам очистки СВ от нитрат-ионов и ИТМ позволил установить ограничения этих методов для очистки карьерных вод горнодобывающих предприятий. Рассмотрены особенности применения нульвалентного железа и технологий геохимических барьеров для очистки многотоннажных сточных вод от нитрат-ионов и ИТМ.

Во второй главе дана характеристика объекта исследований, описаны методы и методики проведения исследований, используемое аналитическое оборудование. Исследования проводились на реальной карьерной воде горнорудного предприятия, ведущего добычу железной руды открытым способом, и на модельных растворах. Химический состав карьерных вод по данным многолетних мониторинговых исследований предприятия представлен таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав карьерных вод предприятия, ведущего добычу железных руд открытым способом

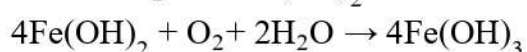
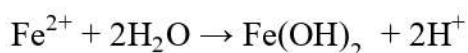
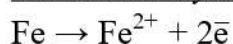
Характеристика	Концентрация компонента, мг/дм ³										
	pH	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Fe _{общ}	Mn ²⁺	Ni ²⁺	XПК	БПК ₅
Максимальное значение	7,8	21,2	295,2	2,70	780	99,6	0,72	1,8	0,36	21	2,6
Среднее значение	7,7	12,6	230	1,43	378	72,1	0,43	1,01	0,34	15	2,31

Для исследований по применению системы, содержащей гальванопару Fe-C для очистки карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов использовали фотометрический, потенциометрический, атомно-абсорбционный методы. Элементный анализ твердых фаз проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа с разрешением 3-10 нм «HITACHI», оснащенного энергодисперсионным спектрометром XFlash Desktop 4010 «Bruker», фазовый состав осадка анализировался с использованием дифрактометра XRD-7000 «Shimadzu». Статистическая обработка и визуализация результатов исследования выполнялась с использованием программных пакетов для анализа данных STATISTICA 7.0 и MS Excel.

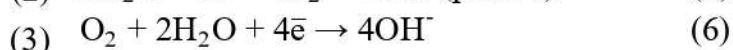
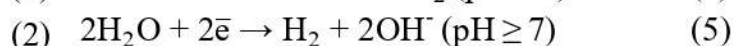
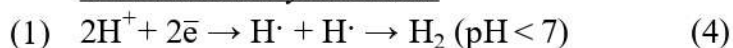
В третьей главе выполнено теоретическое и экспериментальное обоснование использования системы, содержащей гальванопару Fe-C, для очистки карьерных вод от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов, установлен химизм процесса восстановления нитрат-ионов.

В гальванопаре нульвалентное железо выполняет роль анодных участков, углерод – катодных. В системе протекают следующие химические реакции (1-6):

На анодных участках:



На катодных участках:



В результате реакций, протекающих в системе, содержащей гальванопару Fe-C, образуются восстановители (Fe, Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H_2 , атомарный водород), которые способны взаимодействовать с нитрат-ионами. Для обоснования наиболее вероятных процессов редукции нитрат-ионов выполнен их термодинамический анализ, определены величины стандартной свободной энергии Гиббса ΔG_{298} и константы равновесия K_p окислительно-восстановительных реакций. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Термодинамический анализ реакций восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C- NO_3^- (стандартные условия)

Уравнение реакции	ΔG_{298} , Дж	K_p
1. $\text{NO}_3^- + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	-81 832	10^{14}
2. $\text{NO}_3^- + \text{Fe}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-86 850	10^{15}
3. $\text{NO}_3^- + \text{Fe}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{тв})$	-90 845	10^{16}
4. $\text{NO}_3^- + 2\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{тв}) \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-91 038	10^{16}
5. $\text{NO}_3^- + 2\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв})$	-110 010	10^{19}
6. $\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{тв}) \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-118 058	10^{21}
7. $2\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-158 646	10^{28}
8. $\text{NO}_3^- + 2\text{Fe}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{тв})$	-171 191	10^{30}
9. $\text{NO}_3^- + 4\text{Fe}(\text{тв}) + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 4\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{тв}) + 2\text{OH}^-$	-263 020	10^{46}
10. $\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}(\text{г}) + 3\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв}) + 5\text{H}^+$	-331 217	10^{58}
11. $\text{NO}_3^- + 8\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{тв}) + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 8\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв}) + 2\text{OH}^-$	-339 680	10^{60}
12. $2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{Fe}^{3+}$	-458 375	10^{80}
13. $4\text{NO}_3^- + 5\text{C}(\text{тв}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2(\text{г}) + 5\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+$	-738 255	10^{130}
14. $2\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}(\text{тв}) + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO}(\text{г}) + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	-810 600	10^{142}
15. $2\text{NO}_3^- + 10\text{Fe}^{2+} + 24\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 10\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв}) + 18\text{H}^+$	-1 380 046	10^{242}
16. $2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2(\text{г}) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}$	-1 596 110	10^{280}
17. $2\text{NO}_3^- + 5\text{Fe}(\text{тв}) + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 5\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	-1 621 200	10^{285}
18. $2\text{NO}_3^- + 10\text{Fe}^{2+} + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 5\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + 18\text{H}^+$	-1 697 531	10^{298}
19. $2\text{NO}_3^- + 15\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{тв}) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 5\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв}) + 16\text{H}_2\text{O}$	-1 777 240	10^{312}
20. $2\text{NO}_3^- + 15\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 5\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв}) + 28\text{H}^+$	-1 853 572	10^{326}

Анализ полученных данных показал, что в редокс-системе, содержащей гальванопару Fe-C, восстановление нитрат-ионов возможно с образованием ряда продуктов, формирование которых зависит от pH среды и природы восстановителя (Fe , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H_2), при этом в широком диапазоне pH реакции, протекающие с образованием газообразного азота, термодинамически наиболее вероятны (уравнения реакций 15-20).

Исследования по очистке карьерных вод горнорудного предприятия проводились на реальной карьерной воде с исходной концентрацией (C_0) NO_3^- – 204,3 мг/дм³, NO_2^- – 3,03 мг/дм³, NH_4^+ – 9,7 мг/дм³. Для активации процесса гальванопара предварительно обрабатывалась 0,1 М HCl.

Эксперименты проводили в статических условиях в многоцикловом режиме. Один цикл включал обработку пробы карьерной воды токопроводящими материалами в течение 3 часов

в лабораторных сосудах при непрерывном встряхивании. По окончании цикла карьерная вода сливалась, в лабораторный сосуд добавлялась свежая порция. Исследовалось влияние pH, массового соотношения компонентов гальванопары на эффективность очистки от нитрат-ионов. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели очистки карьерной воды при разном соотношении компонентов гальванопары Fe-C

№ п/п	Соотношение масс реагентов		Концентрация загрязняющего вещества				pH
	C	Fe	NO ₃ ⁻ , мг/дм ³ (мгN/дм ³)*	Эффективность очистки, от нитрат-ионов, %	NH ₄ ⁺ , мг/дм ³ (мгN/дм ³)	NO ₃ ⁻ , мг/дм ³ (мгN/дм ³)	
До очистки							
1	0	0	204,3 (46,2)	0	9,7 (7,6)	3,03 (0,91)	7,14
Первый цикл							
2	1	1	42 (9,5)	79	11,2 (8,7)	3,60 (1,08)	7,2
3	1	2	38 (8,6)	81	12,4 (9,5)	3,22 (0,97)	7,3
4	1	3	20 (4,5)	90	13,8 (10,6)	2,91 (0,87)	7,4
Второй цикл							
5	1	1	25 (5,7)	87,5	12,8 (9,8)	3,93 (1,18)	7,2
6	1	2	22 (5,0)	89	13,1 (10,1)	3,10 (0,93)	7,3
7	1	3	14 (3,2)	93	13,4 (10,3)	2,84 (0,85)	7,4
Третий цикл							
8	1	1	4,2 (1,0)	98,0	14,1 (10,9)	3,45 (1,04)	7,3
9	1	2	н.п.о**	99,9	13,9 (10,4)	2,74 (0,82)	7,4
10	1	3	н.п.о	99,9	14,0 (10,9)	2,77 (0,83)	7,5

* в скобках приведены концентрации загрязняющих веществ в пересчете на азот; ** – ниже предела обнаружения

Установлена высокая эффективность применения системы, содержащей гальванопару Fe-C, для очистки карьерных вод от нитрат-ионов и определено массовое соотношение Fe:C, обеспечивающее снижение концентрации нитрат-ионов до норматива ПДК_{рх} (<40 мг/дм³), составляющее 2:1.

Как видно из представленных данных концентрация ионов аммония и нитрит-ионов возрастает незначительно, это позволило полагать, что основным продуктом восстановления нитрат-ионов является азот.

Термодинамический анализ показал, что продукты восстановления нитрат-ионов зависят от pH среды. В связи с этим проведены исследования влияния pH раствора на образование продуктов восстановления нитрат-ионов в редокс-системе.

Эксперименты проводили в диапазоне pH – 3,2-10,2 ед. Процесс очистки контролировали по содержанию нитрат-, нитрит-ионов и ионов аммония в очищенной воде. На основании полученных результатов рассчитаны материальные балансы процесса восстановления N-NO₃⁻ гальванопарой Fe-C, в зависимости от pH среды (рис. 1). Установлено, что в диапазоне pH 6,1-7,9

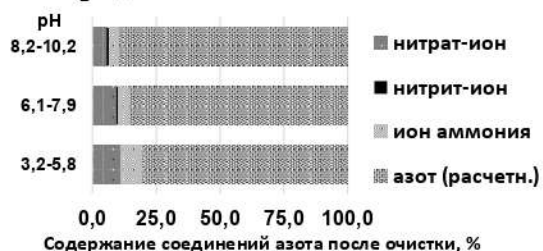


Рисунок 1 – Материальный баланс процесса восстановления N-NO₃⁻ в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻

остаточное содержание нитрат-ионов в растворе составило в среднем 8,7%, доля нитрат-ионов, восстановленных до нитрит-ионов, составила 0,6%, до ионов аммония – 5,6%. Основным продуктом восстановления является газообразный азот – 84,9%. В кислой среде увеличивается доля образования ионов аммония (до 9,4%), в щелочной среде увеличивается выход нитрит-ионов (1,13%).

Установлены оптимальные условия проведения процесса очистки карьерных вод гальванопарой Fe-C: массовое соотношение Fe-C 2:1; pH 6-8 ед.

При выбранных условиях обработка карьерных вод системой, содержащей гальванопару Fe-C, обеспечивает эффективность очистки от нитрат-ионов более чем на 81%.

Для разработки технических решений по очистке карьерных вод изучены кинетические закономерности процесса восстановления нитрат-ионов системой, содержащей гальванопару Fe-C. Исследования проводили на модельном растворе, содержащем $389,8 \pm 80,0$ мг/дм³ NO₃⁻ или N-NO₃⁻ – $88,1 \pm 18,0$ мг/дм³. Зависимость изменения концентрации нитрат-ионов от времени контакта определялась в диапазоне температур от 5 до 20 °С (рис. 2). Установлено, что с высокой степенью аппроксимации они могут быть описаны кинетическим уравнением первого порядка (рис. 3).

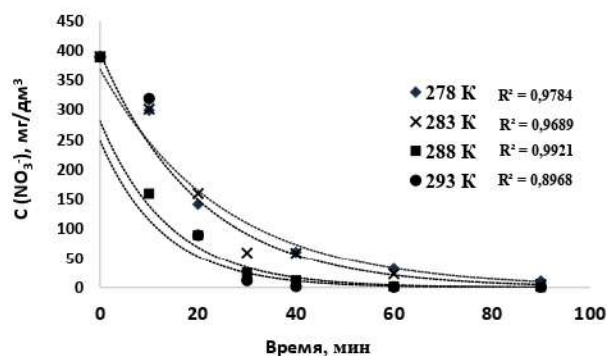


Рисунок 2 – Кривые зависимости концентрации NO₃⁻ от времени реакции

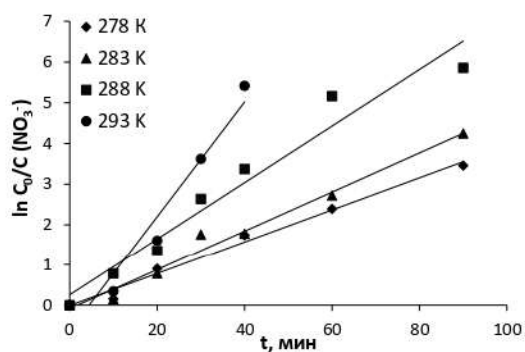


Рисунок 3 – Кривые зависимости $\ln C_0/C(\text{NO}_3^-)$ от времени реакции

Определены константы скорости k электрохимической реакции восстановления нитрат-ионов изучаемой системой: при 5 °С $k = 0,0365$ мин⁻¹, при 10 °С $k = 0,0416$ мин⁻¹, при 15 °С $k = 0,0809$ мин⁻¹, при 20 °С $k = 0,0901$ мин⁻¹. По уравнению Аррениуса с учетом полученных при разных температурах констант скорости рассчитана энергия активации E_A процесса восстановления нитрат-ионов, которая составила 53 кДж/моль. Достаточно высокое значение энергии активации свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является реакция восстановления нитрат-ионов.

На основании данных кинетического анализа по формуле (7) определено необходимое время контакта карьерной воды с системой, содержащей гальванопару Fe-C, при температуре 5 °С:

$$C(\text{NO}_3^-) = C_0(\text{NO}_3^-) \cdot e^{0,0365 t} \quad (7)$$

Установлено, что для очистки карьерной воды с исходной концентрацией нитрат-ионов 230 мг/дм³ до ПДК_{рх} время контакта составляет ~50 мин.

В практике очистки многотоннажных сточных вод наиболее целесообразно проводить процесс в динамическом режиме. Для экспериментального обоснования использования системы, содержащей гальванопару Fe-C, для очистки карьерных вод от нитрат-ионов в проницаемом реактивном барьере проведены исследования на модельной установке с

использованием карьерной воды с исходной концентрацией N-NO_3^- от $81,8 \pm 16,0$ до $137,2 \pm 27,0$ мг/дм³, что соответствует диапазону концентраций NO_3^- от 362 ± 70 до 607 ± 120 мг/дм³.

Карьерная вода подавалась на лабораторную установку, моделирующую процессы, протекающие в проницаемом реактивном барьере, представляющую собой цилиндрический сосуд, заполненный парой Fe-C в соотношении 2:1, с постоянной скоростью, определенной в результате исследований кинетики восстановления нитрат-ионов в редокс-системе. Объем загрузки Fe-C составлял 0,43 дм³ (один колоночный объем); pH 7,0-7,6, T 20 °C. Для установления зависимости эффективности проницаемого барьера от скорости поступления раствора выполнялась подача в форсированном режиме. Обобщенные результаты исследований представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Обобщенные результаты исследований редукции нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C- NO_3^- в динамическом режиме (T 20 °C)

Объем пропущенного раствора в серии, колоночных объемов	Суммарный объем пропущенного раствора, колоночных объемов	Концентрация нитрат-ионов до очистки, мгN/дм ³	Концентрация загрязняющих веществ после редокс-системы в пересчете на азот			Степень очистки от нитрат-ионов, %
			NO_3^- мгN/дм ³	NO_2^- мгN/дм ³	NH_4^+ мгN/дм ³	
77	77	$81,8 \pm 16,0$	$0,4 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,02$	$8,9 \pm 1,9$	99,5
25	102	$125,9 \pm 25,0$	$2,7 \pm 0,5$	$0,19 \pm 0,03$	$13,2 \pm 2,8$	97,9
127	229	$105,4 \pm 21,0$	$1,2 \pm 0,2$	н.п.о*	$8,4 \pm 1,8$	98,9
95	324	$95,4 \pm 19,0$	$2,6 \pm 0,5$	$0,24 \pm 0,03$	$2,8 \pm 0,6$	97,3
53	377	$137,2 \pm 27,0$	$2,9 \pm 0,6$	$0,50 \pm 0,07$	$1,8 \pm 0,4$	97,9

* – ниже предела обнаружения

Установлено, что при прохождении через систему более 377 колоночных объемов, что соответствует более 160 дм³, с общей массой нитрат-ионов 77,2 г. эффективность очистки по нитрат-иону составляла не менее 97 %, содержание нитрат-ионов в фильтрате было значительно ниже норматива ПДК_{рх} (40 мг/дм³ или 9 мгN/дм³). Полученные данные показывают, что система очистки работает без проскока, включая работу в форсированном режиме. Установлено, что эффективность проницаемого реактивного барьера определяется массой загрузки, что дополнительно подтверждает протекание процесса восстановления нитрат-ионов в кинетической области.

На основании проведенных исследований в статических и динамических условиях установлен химизм процесса восстановления нитрат-ионов.

Химизм процесса восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C- NO_3^-

Восстановление нитрат-ионов гальванопарой протекает в результате взаимодействия с Fe, Fe^{2+} и H_2 . Взаимодействие с Fe и Fe^{2+} описывается уравнениями реакций (8-10):



Суммарно:



Взаимодействие нитрат-ионов с водородом (уравнение реакции 11):



Нитрат-ион, являясь деполяризатором, может окислять углерод согласно уравнению реакции (12):



Суммарно гальванопарой, содержащей 1 моль Fe, может быть восстановлено 1,8 моля нитрат-ионов.

В результате восстановления нитрат-ионов системой, содержащей гальванопару Fe-C, происходит некоторое повышение концентрации ионов аммония и нитрит-ионов, также являющихся нормируемыми загрязняющими веществами.

Изучено применение природных и синтетических сорбентов для доочистки карьерных вод от ионов аммония при C_0 (NH_4^+) $9,7 \pm 1,9$ мг/дм³. Установлено, что наиболее эффективными сорбентами для извлечения ионов аммония является низинный торф, обработанный CaO (сорбционная емкость равна 28 гм/ г) и клиноптилолит (сорбционная емкость равна 26 мг/г).

Проведенные исследования позволили определить условия процесса очистки карьерных вод от нитрат-ионов и ионов аммония.

В четвертой главе представлены результаты исследований по очистке карьерных вод от ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} с использованием системы, содержащей гальванопару Fe-C.

Никель и марганец являются распространенными элементами в рудных месторождениях сидерофильных элементов, в частности железа, и встречаются как в рудах, так и в околорудном пространстве.

Извлечение ИТМ из карьерных вод изучалось в динамическом режиме на лабораторной установке, содержащей токопроводящие материалы. Объем загрузки составлял 150 см³ (один колоночный объем). В очищенных пробах определялась остаточная концентрация ИТМ. Результаты исследований представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты исследований по очистке карьерной воды от ионов марганца, никеля и железа с использованием гальванопары Fe-C в динамическом режиме

Объем очищенной карьерной воды, колоночных объемов	Концентрация загрязняющих веществ после очистки			Эффективность очистки от ИТМ	
	Mn^{2+} , мг/дм ³	Ni^{2+} , мг/дм ³	$Fe_{общ}$, мг/дм ³	Mn^{2+} , %	Ni^{2+} , %
0	$0,51 \pm 0,13$	$0,18 \pm 0,05$	$<0,03$	-	-
40	$0,04 \pm 0,01$	$0,018 \pm 0,005$	$<0,03$	92,2	89,9
80	$0,03 \pm 0,01$	$0,013 \pm 0,003$	$<0,03$	94,3	92,7
140	$0,02 \pm 0,01$	$0,015 \pm 0,004$	$<0,03$	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 ИТМ эффективность возрастает с накоплением продуктов окисления и гидролиза ионов железа, достигая более 97% по иону никеля (II) и 98% по иону марганца (II). При этом остаточная концентрация общего железа не увеличивается, оставаясь ниже ПДК_{рх} (менее 0,1 мг/дм³). Полученные данные указывают на то, что сорбция ИТМ протекает на свежееобразующемся осадке. Для определения опасности осадка (отхода), формирующегося в результате очистки, установлен его состав методом рентгенофазового анализа (РФА) и класс опасности методом биотестирования.

В образце идентифицированы гётит $\alpha\text{-FeOOH}$ и магнетит Fe_3O_4 , (рис. 4), образование которых протекает согласно уравнениям реакций (13-15):



Анализ состава твердой железооксидной фазы подтверждает установленный химизм процесса редукции нитрат-ионов.

Методом биотестирования установлено, что осадок, формирующийся при восстановлении нитрат-ионов гальванопарой Fe-C (отход), может быть отнесен к V классу опасности (практически неопасные отходы).

Для исследования механизма извлечения ИТМ осадком, формирующимся при восстановлении нитрат-ионов гальванопарой Fe-C, и определения сорбционной емкости осадка изучены его сорбционные свойства. Исследования проводились на модельных растворах с концентрацией ионов Ni^{2+} $9,87 \pm 2,50$ мг/дм³ и Mn^{2+} $10,71 \pm 2,70$ мг/дм³, при 20 °С.

Установлено, что сорбционная емкость осадка по ионам Ni^{2+} и Mn^{2+} в исследованных условиях составляет 28,9 и 21,1 мг/г соответственно, что превышает сорбционную емкость природных сорбентов (цеолитов).

На основании полученных данных построены изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} на формирующемся осадке (рис. 5). Установлено, что изотермы адсорбции

описывают процесс полимолекулярной адсорбции. Результаты РФА показали, что ионы марганца осаждаются преимущественно в форме $\text{Mn}(\text{OH})_2$, ионы никеля – в форме NiO .

В пятой главе представлены результаты опытно-промышленных испытаний (ОПИ)¹, выполненные на АО «Карельский окатыш» (г. Костомукша), и разработанная технологическая схема очистки карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов с использованием системы, содержащей гальванопару Fe-C.

ОПИ проводились с использованием блочно-модульной установки, имитирующей проницаемый реактивный барьер (ПРБ). Схема установки для ОПИ представлена на рис. 6.

Карьерная вода из резервуара карьерных вод подавалась самотеком на установку со средней скоростью до 20 м³/сут. Установка состояла из трех емкостей (модулей) объемом 1 м³ каждая, заполненных смесью песка, железной стружки,

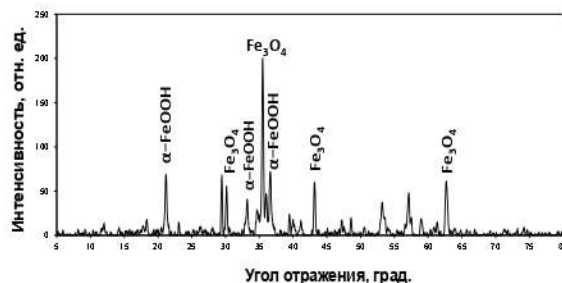


Рисунок 4 – Дифрактограмма осадка

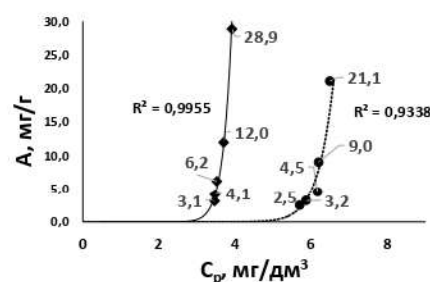


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции ИТМ:
♦ – Ni^{2+} , ● – Mn^{2+}

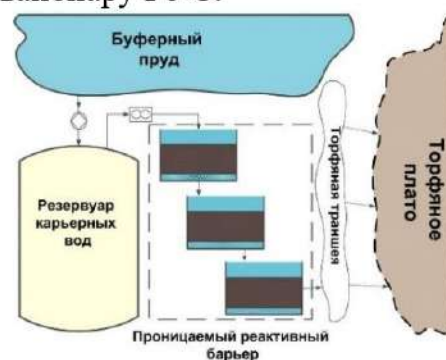


Рисунок 6 – Схема установки для проведения ОПИ

¹ ОПИ проводились совместно с научно-исследовательской лабораторией инженерно-экологических исследований ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

отсева угля в массовом соотношении 20:2:1, соединенных последовательно. Очищенная вода направлялась на торфяную траншею для доочистки от ионов аммония и нитрит-ионов, далее – на торфяное плато, входящее в состав фитоочистных сооружений предприятия.

Общий объем очищенной карьерной воды в ходе ОПИ составил более 1000 м³. Максимальные концентрации целевых загрязняющих веществ в карьерных водах и эффективность очистки в ходе ОПИ представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Эффективность очистки карьерных вод в ходе ОПИ

Показатели	Загрязняющие вещества				
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺
Максимальная исходная концентрация, мг/дм ³	320,8	1,60	29,9	0,89	0,42
Максимальная эффективность очистки, %	98	98,4	98,4	94	94
Средняя эффективность очистки, %	75	53,6	65,4	72	89
Модуль очистки, обеспечивающий снижение концентрации загрязняющих веществ	ПРБ	Торфяная траншея	Торфяная траншея	ПРБ	ПРБ

Полученные данные подтвердили высокую эффективность применения гальванопары Fe-C в полупромышленном масштабе и возможность разработки технических решений по очистке карьерных вод горнорудного предприятия от соединений азота и ИТМ.

На основании проведенных исследований и результатов ОПИ разработаны два варианта технологической схемы очистки карьерных вод, включающие аккумуляцию карьерных вод в пруду-накопителе, их усреднение по химическому составу, очистку от нитрат-ионов, ионов тяжелых металлов в гидроизолированном проницаемом реактивном железо-углеродном барьере (Вариант 1) или в промышленных барабанных гальванокоагуляторах (Вариант 2), фильтрацию карьерных вод на природном сорбенте, доочистку в фитоочистных сооружениях (ФОС) с использованием водной растительности (рис. 7). Контроль эффективности очистки осуществляется на каждом этапе очистки.

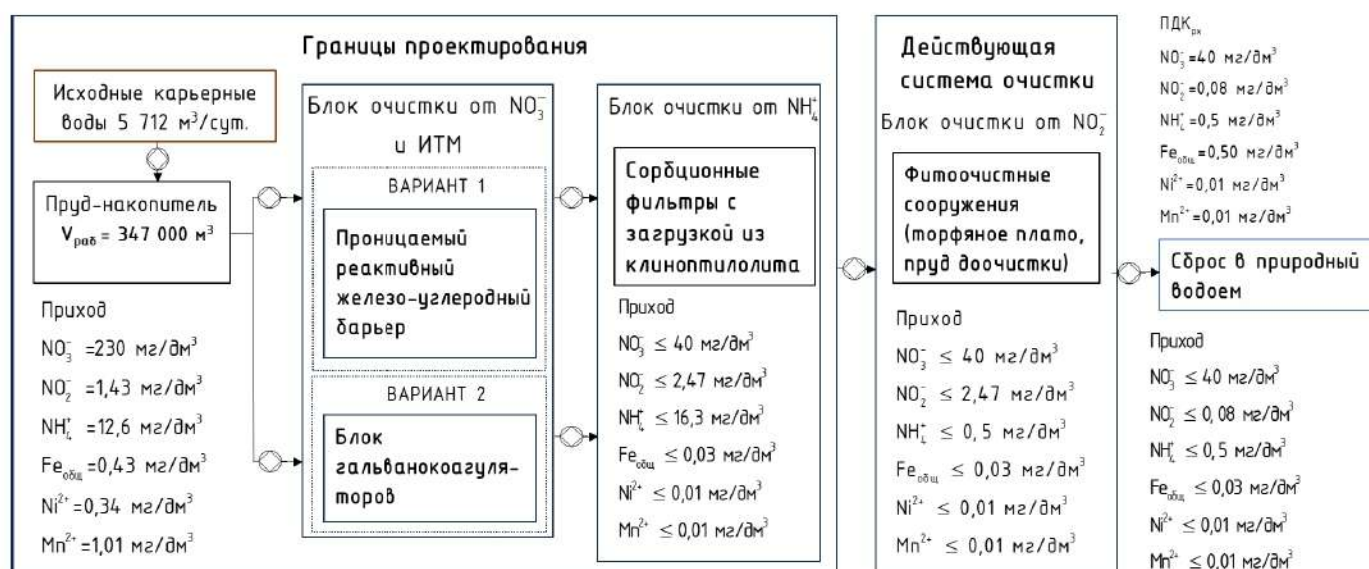


Рисунок 7 – Технологическая схема очистки карьерных вод

Укрупненный расчет эксплуатационных затрат позволил установить себестоимость очистки 1 м³ карьерных вод, которая составляет 27,00 руб. при очистке карьерных вод с использованием проницаемого реактивного барьера и 43,49 руб. при использовании промышленных барабанных гальванокоагуляторов.

Выполненная оценка планируемой величины предотвращенного экологического ущерба водным ресурсам, позволила установить, что при очистке 2083,7 тыс. м³/год карьерных вод от соединений азота и ИТМ величина предотвращенного экологического ущерба составляет 283,5 млн руб./год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполненный анализ условий формирования химического состава и объема карьерных вод предприятия, ведущего добычу железной руды открытым способом, данные производственного экологического контроля предприятия, выполненная экологическая оценка воздействия многотоннажных карьерных вод на объекты окружающей среды, показали необходимость разработки эффективного и экономически целесообразного способа очистки карьерных вод от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов.

2. Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены закономерности процесса восстановления нитрат-ионов в среде, содержащей гальванопару Fe-C, установлено, что основным продуктом восстановления NO₃⁻ является газообразный азот (более 81%).

3. Установлены факторы, влияющие на эффективность процесса очистки карьерных вод от нитрат-ионов и образование продуктов восстановления (азота, ионов NO₂⁻ и NH₄⁺): pH, соотношение компонентов гальванопары. Оптимальными условиями для протекания процесса восстановления NO₃⁻ являются pH 6-8, массовое соотношение Fe-C 2:1.

4. Выполненный кинетический анализ реакций восстановления нитрат-ионов системой, содержащей гальванопару Fe-C, позволил определить, что процесс описывается кинетическим уравнением первого порядка. Константы скорости электрохимической реакции k равны: при 5 °C $k = 0,0365 \text{ мин}^{-1}$; при 10 °C $k = 0,0416 \text{ мин}^{-1}$; при 15 °C $k = 0,0809 \text{ мин}^{-1}$; при 20 °C $k = 0,0901 \text{ мин}^{-1}$. Определена энергия активации электрохимического восстановления нитрат-ионов гальванопарой Fe-C, которая равна 53 кДж/моль и находится в кинетической области.

5. Установлена высокая эффективность системы, содержащей гальванопару Fe-C, в динамическом режиме для очистки карьерных вод от ИТМ, обеспечивающая снижение концентрации ИТМ до нормативов ПДК_{рх} без вторичного загрязнения ионами железа.

6. На основании экспериментальных данных и положительных результатов ОПИ разработаны технические решения по очистке карьерных вод горнорудного предприятия от соединений азота (нитрат-, нитрит-ионов, ионов аммония) и ИТМ, позволяющие снизить техногенное воздействие горнодобывающего предприятия на окружающую среду до нормативов ПДК_{рх}. Техничко-экономическая оценка предложенных технических решений позволила установить величину планируемого предотвращенного экологического ущерба водным ресурсам, которая составляет 283,5 млн руб./год при себестоимости очистки 1 м³ карьерных вод в проницаемом реактивном барьере 27,00 руб., и 43,49 руб. при использовании промышленных барабанных гальванокоагуляторов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в ведущих рецензируемых изданиях и изданиях, приравненных к ним:

1. Очистка карьерных вод горнорудных предприятий от азотсодержащих соединений с использованием редокс-барьеров / И. С. Глушанкова, Е. Н. Бессонова, С. М. Блинов, Л. В. Рудакова, П. А. Белкин. - DOI 10.25018/0236_1493_2021_10_0_58. – Текст :

непосредственный // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2021. – № 10. – С. 58-68. (Scopus)

2. Denitrification of Quarry Wastewater from Mining Enterprises by Galvanocoagulation / I. S. Glushankova, **E. N. Bessonova**, S. M. Blinov, E. N. Kudryashova, P. A. Belkin, L. V. Rudakova. – DOI 10.1007/978-3-030-89477-1_34. – Текст : электронный // Lecture Notes in Networks and Systems. – 2022. – Vol. 342. – P. 343-351. – URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-89477-1_34#citeas (дата обращения: 19.09.2025). – Режим доступа: по подписке. (Scopus)

3. **Бессонова, Е. Н.** Теоретическое и экспериментальное обоснование использования редокс-системы Fe^0 -С для очистки карьерных вод от нитрат-ионов / Е. Н. Бессонова, И. С. Глушанкова. – EDN GPENQG. – Текст : электронный // Записки горного института. – 2025. – Т. 276, вып. 1. – С. 41-50. – URL: <https://pmi.spmi.ru/pmi/article/view/16477/16509> (дата обращения 19.09.2025). (Web of Science, Scopus)

4. **Бессонова, Е. Н.** Очистка карьерных вод от ионов марганца и никеля на проницаемом реактивном железо-углеродном барьере / Е. Н. Бессонова, И. С. Глушанкова. – DOI 10.25018/2036_1493_2025_10_0_48. – Текст : электронный // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2025. – № 10. – С. 48-60. – URL: https://giab-online.ru/files/Data/2025/10/10_2025_48-60.pdf (дата обращения: 19.09.2025). (Scopus)

Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю д-ру техн. наук, профессору Глушанковой Ирине Самуиловне за ценные замечания и поддержку в процессе выполнения исследования, доценту кафедры динамической геологии и гидрогеологии ФГАОУ ВО «ПГНИУ», к.г.-м.н. Белкину Павлу Андреевичу, а также сотрудникам НИИ инженерно-экологических исследований ФГАОУ ВО «ПГНИУ» и АО «Карельский окатыш» (г. Костомукша) за неоценимый вклад в реализацию диссертационного исследования.