

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи



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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, профессор
Глушанкова Ирина Самуиловна

Пермь – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ КАРЬЕРНЫХ ВОД ГОРНОРУДНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ	11
1.1 Анализ условий формирования объема и состава карьерных вод на месторождении железистых кварцитов (на примере Костомукшского рудного района).....	11
1.2 Поступление загрязняющих веществ в карьерные воды в результате выщелачивания	14
1.3 Основные загрязняющие вещества карьерных вод	15
1.4 Экологическая оценка воздействия карьерных вод горнорудных предприятий на объекты окружающей среды.....	17
1.4.1 Экологическая оценка воздействия карьерных вод горнорудных предприятий на объекты гидросферы	17
1.4.2 Экологическая оценка воздействия сточных вод рассматриваемого горнорудного предприятия на объекты биосферы.....	21
1.4.3 Экологическая оценка воздействия сточных вод горнорудных предприятий на субаквальные почвы (илы)	23
1.5 Анализ научно-технической информации по способам и методам очистки карьерных вод предприятий горной промышленности от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов.....	24
1.5.1 Применение биологических методов для очистки карьерных вод от соединений азота	24
1.5.2 Применение физико-химических методов в практике очистки сточных вод от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов	26
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Характеристика объекта исследований	34
2.2 Фоновый химический состав природных вод территории рассматриваемого рудного района	37
2.3 Методики определения химического состава карьерных вод горнорудного предприятия	38
2.4 Методы определения состава осадка, образующегося в результате анодного окисления железа в редокс-системе Fe-C-NO_3^-	39
2.5 Моделирование химического состава карьерных вод горнорудного предприятия	39

2.6	Методика проведения термодинамического анализа реакций восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO_3^-	40
2.7	Методика исследования редукции нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO_3^- в статическом режиме	40
2.8	Методика исследования редукции нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO_3^- в динамическом режиме	40
2.9	Методика проведения исследования по применению природных и синтетических сорбентов для доочистки карьерных вод от ионов аммония.....	41
2.10	Методика исследования очистки карьерных вод от ионов тяжелых металлов гальванопарой Fe-C в динамическом режиме.....	41
2.11	Методика исследования сорбционных свойств осадка, формирующегося в результате окисления железной стружки в редокс-системе Fe-C-NO_3^-	41
2.12	Методика определения класса опасности отхода, образующегося в результате использования гальванопары Fe-C , для очистки карьерных вод от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов.....	42
2.13	Статистическая обработка результатов исследования	42
2.14	Методика оценки планируемой величины предотвращенного экологического ущерба	42
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ КАРЬЕРНЫХ ВОД ГОРНОРУДНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ НИТРАТ-ИОНОВ И ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЛЬВАНОПАРЫ Fe-C		43
3.1	Теоретическое обоснование возможности использования системы, содержащей гальванопару Fe-C , для очистки карьерных вод горнорудного предприятия от нитрат-ионов	43
3.1.1	Анализ реакций, протекающих в поле гальваноконтакта Fe-C	43
3.1.2	Анализ возможных реакций восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO_3^-	45
3.1.3	Анализ условий формирования устойчивых форм соединений железа и азота.....	48
3.2	Определение оптимальных условий проведения процесса очистки карьерных вод системой, содержащей гальванопару Fe-C	51
3.2.1	Определение оптимального соотношения компонентов гальванопары Fe-C для очистки карьерных вод от нитрат-ионов	52
3.2.2	Изучение влияния pH на образование продуктов восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO_3^-	54

3.3	Исследование кинетики редукции нитрат-ионов системой, содержащей гальванопару Fe-C	58
3.4	Исследование редукции нитрат-ионов при очистке карьерных вод системой, содержащей гальванопару Fe-C, в динамическом режиме	60
3.5	Химизм процесса восстановления нитрат-ионов гальванопарой Fe-C	63
3.6	Исследование возможности применения природных и синтетических сорбентов для доочистки карьерных вод от ионов аммония	63
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ КАРЬЕРНЫХ ВОД ГОРНОРУДНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЛЬВАНОПАРЫ Fe-C		68
4.1	Исследование процессов очистки карьерных вод от ионов тяжелых металлов на примере ионов никеля (II) и марганца (II) системой, содержащей гальванопару Fe-C, в динамическом режиме	68
4.2	Анализ состава осадка, формирующегося в процессе очистки карьерных вод гальванопарой Fe-C	69
4.3	Определение класса опасности отхода, образующегося при использовании гальванопары Fe-C, для очистки карьерных вод	72
4.4	Исследование механизма извлечения ионов тяжелых металлов гальванопарой Fe-C (на примере никеля (II) и марганца (II))	73
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ОЧИСТКЕ КАРЬЕРНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ АО «КАРЕЛЬСКИЙ ОКАТЫШ»		75
5.1	Состояние проблемы очистки карьерных вод на горнорудном предприятии, ведущем добычу железистых кварцитов	75
5.2	Результаты опытно-промышленных испытаний на горнодобывающем предприятии	76
5.3	Технические решения по очистке карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов	78
5.3.1	Расчет пруда-накопителя	81
5.3.2	Технологическая схема очистки карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов с использованием проницаемого реактивного барьера	84
5.3.3	Технологическая схема очистки карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов с использованием промышленных барабанных гальванокоагуляторов	87

5.3.4	Укрупненный расчет эксплуатационных затрат при реализации технологических схем очистки карьерных вод	90
5.4	Производственный экологический контроль при реализации технических решений по очистке карьерных вод горнорудных предприятий от соединений азота и ионов тяжелых металлов	95
5.5	Оценка планируемой величины предотвращенного экологического ущерба	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		100
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ		101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		102
Приложение А.....		125
Приложение Б.....		127
Приложение В.....		129
Приложение Г		131
Приложение Д.....		132
Приложение Е.....		133

ВВЕДЕНИЕ

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 ($\text{ХПК} = 15 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$; $\text{БПК}_{\text{полн}}/\text{ХПК}$ менее 0,07) использование микробиологических методов неэффективно.

Объем образования карьерных вод на горнорудном предприятии может превышать 2 млн $\text{м}^3/\text{год}$. 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 (рН, соотношение компонентов Fe-C, время контакта, температура). Обоснован химизм и определены оптимальные условия процесса очистки: массовое соотношение Fe-C 2:1, рН 6-8. Доказано, что процесс восстановления нитрат-ионов при рН 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 °С. Установлено, что процесс восстановления описывается кинетическим уравнением первого порядка и протекает в кинетической области. Определены константы скорости реакции k : при 5 °С $k = 0,0365 \text{ мин}^{-1}$, при 10 °С $k = 0,0416 \text{ мин}^{-1}$, при 15 °С $k = 0,0809 \text{ мин}^{-1}$, при 20 °С $k = 0,0901 \text{ мин}^{-1}$ 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 спектрометрией, 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 NO₃⁻ -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.

Благодарности. 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 НИЛ инженерно-экологических исследований ФГАОУ ВО «ПГНИУ» и АО «Карельский окатыш» (г. Костомукша) за неоценимый вклад в реализацию диссертационного исследования.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ КАРЬЕРНЫХ ВОД ГОРНОРУДНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

1.1 Анализ условий формирования объема и состава карьерных вод на месторождении железистых кварцитов (на примере Костомукшского рудного района)

Карьерные воды являются одним из видов техногенно измененных сточных вод, формирующихся при добыче полезных ископаемых, в том числе при ведении работ по добыче железных руд открытым способом. В результате поступления из различных источников (атмосферных осадков, поверхностного стока, притока грунтовых вод) в горных выработках накапливаются значительные объемы сточных вод, требующие постоянного удаления для обеспечения безопасности горных работ (рис. 1.1). Интенсивный забор грунтовых вод может приводить к истощению запасов в источниках водоснабжения, включая источники питьевого водоснабжения [107]. Кроме того, исследователи отмечают ухудшение качества воды в регионах добычи полезных ископаемых, нарастающее во времени и представляющее риски для здоровья потребителей [122].



Рис. 1.1 – Спутниковый снимок карьера, заполненного карьерными водами

Климатические характеристики местности, такие как режим атмосферных осадков, включающих дождевую воду и талый снег, а также величина испарения, являются важным фактором формирования объема карьерных вод – в засушливых районах испарение воды и использование части стоков на технологические нужды может превышать приток.

Согласно [4, 41, 45] климатические условия территории рассматриваемого месторождения следующие: климат района умеренный, переходный от морского к континентальному с преобладанием атлантических и арктических воздушных масс, с прохладным и влажным летом, относительно мягкой зимой, частыми сменами погоды, вызванными прохождением циклонов в течение года. Зима продолжительная, многоснежная, относительно мягкая со значительным количеством оттепелей. Устойчивый снежный покров образуется в конце октября – начале ноября. Разрушение снежного покрова наблюдается во 2-3 декадах апреля. Максимальные запасы воды в снежном покрове формируются в марте. Снеготаяние начинается в третьей декаде марта, продолжается 25-30 дней.

Средние значения месячных и годовых температур в 2023-2024 гг. по данным метеонаблюдений на станции Юшкозеро, расположенной вблизи рассматриваемого горнорудного предприятия, приведены в таблице 1.1 [60].

Таблица 1.1 – Средние месячные и годовые температуры воздуха в Юшкозере в 2023-2024 гг., °С

Год	Месяц												За год
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
2023	-5,0	-7,9	-7,6	0,0	9,9	14,0	14,7	16,3	12,8	0,7	-6,3	-10,2	2,6
2024	-14,6	-9,7	-2,0	-1,1	8,4	16,6	17,6	15,9	13,6	4,2	-0,9	-6,4	3,5

Амплитуда между средней температурой самого теплого месяца (июль) и самого холодного месяца (январь) согласно многолетним наблюдениям, составляет 28,0 °С. Абсолютный минимум температуры воздуха минус 42 °С, абсолютный максимум плюс 34 °С. Отрицательные среднемесячные температуры воздуха удерживаются с ноября по март включительно.

Происходящие изменения наземных и водных экосистем в регионе связаны с заметным потеплением климата, наблюдаемым в течение последних 30 лет. Общее число дней с осадками более 0,1 мм составляет 193-212 дней в год с наибольшим числом в холодный период – с октября по февраль (до 22-25 дней в месяц) [44]. В таблице 1.2 представлены максимальные суточные суммы выпавших осадков в Юшкозере в 2023-2024 гг., в таблице 1.3 представлены средние месячные и годовые суммы осадков за 2023-2024 гг.

Таблица 1.2 – Максимальные суточные суммы осадков в Юшкозере в 2019, 2023-2024 гг., мм

Год	Месяц												За год
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
2023	12	4	15	22	37	5	24	14	24	14	19	7	37
2024	7	14	7	16	13	10	17	15	5	4	9	11	17

Таблица 1.3 – Средние месячные и годовые суммы осадков в Юшкозере в 2023-2024 гг., мм

Год	Месяц												За год
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
2023	58	19	67	44	47	16	144	67	64	69	54	45	692
2024	39	35	20	75	33	45	93	60	14	25	45	43	525

Согласно исследованиям [45] анализ многолетних данных показал рост годовых сумм значений атмосферных осадков, рост сумм осадков во все сезоны года, а также увеличение интенсивности выпадения атмосферных осадков. По данным многолетних наблюдений среднегодовое количество осадков для изучаемого района составляет 588 мм.

Расчетная средняя многолетняя величина испарения с водной поверхности за теплый период составляет 429 мм, испарение с суши равно 251 мм. Таким образом около 57 % осадков идет на формирование стока.

Фоновый сток с прилегающей территории составляет 10,7 л/с·км²/год (377 мм/год).

Скорость и объем притока карьерных вод в выработку определяются также гидрогеологическими характеристиками участка. В результате выемки происходит нарушение естественных путей движения подземных вод – пересечение уровня грунтовых вод приводит к значительному росту объема стоков, требующих откачки.

Поверхностные воды, находящиеся в зоне воздействия рудников, также могут влиять на объем водоотлива как посредством прямого потока во время паводков, так и просачиваясь через проницаемые геологические слои.

Физические свойства геологических формаций, в частности проницаемость и трещиноватость, влияют на скорость притока грунтовых вод в карьер, что в свою очередь обуславливает степень взаимодействия подземных вод со слагающими породами, влияет на растворение минералов и определяет химический состав карьерной воды. В связи с этим важным является вопрос оценки водопритоков при разработке месторождений полезных ископаемых [9, 22].

По данным ряда авторов [11, 41] гидрологический режим территории изучаемого рудного района характеризуется смешанным питанием – в весенний период преобладает снеговое, а в летний период – дождевое питание. Прослеживаются три основные фазы годового гидрографа: весеннее половодье 35-40% годового стока, летне-осенний период (40-45% годового стока), зимняя межень (менее 20% годового стока). Подземные воды района представлены водами четвертичных отложений (воды торфяно-болотных, флювиогляциальных и ледниковых отложений) и водами архейских пород. Торфяники мощностью до 7 м занимают около 22-25%

территории района. Воды флювиогляциальных отложений содержатся в галечно-гравийно-песчаных отложениях мощностью до 10 м и занимают около 5% площади территории.

1.2 Поступление загрязняющих веществ в карьерные воды в результате выщелачивания

Согласно авторам [33] породы, слагающие территорию, представлены, в основном, магнетитовыми кварцитами с ритмично слоистыми кварц-биотитовыми, биотит-кварцевыми и углеродосодержащими филлитовыми сланцами. Повсеместно развиты апогипербазитовые сланцы. Среди магматических пород повсеместно распространены плагиориодациты, гипербазиты, лампроиты, лампрофиры, граниты, габброиды. Руды и вмещающие породы в той или иной степени изменены в результате метаморфических и гидротермально-метасоматических преобразований.

Химический состав минералов Костомукшского и Корпангского месторождений представлен в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Химический состав минералов Костомукшского и Корпангского месторождений

Название минерала	Формула	Примеси
Магнетит	$(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$	Mg, Zn, Mn , Ni , Cr, Ti, V, Al
Рибекит	$\text{Na}_2(\text{Fe}_3\text{Fe}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Ca, Ti, Mn , K, Li
Актинолит	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$	Mn , Al, Na, K, Ti
Эгирин	$\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Al, Ti, V, Mn , Mg, Ca, K, Zr, Ce
Биотит	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_3[\text{OH}, \text{F}_2](\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\times\text{Si}_3\text{O}_{10}]$	Na, Mg, Ti, Li, Sr, Y, Ce
Грюнерит	$\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Mn , Al, Na
Роговая обманка	$(\text{Na}, \text{K})_{0-1}[(\text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Mg})_{2-1.34}\text{Na}_{0-0.66}]$ $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti})_5[\text{Si}_{7.5-5\times 3}\text{Al}_{0.5-2.7}]$ $(\text{O}, \text{OH})_{22}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{O})_2$	Ba, Rb, Ca, Tr, Y, Sr, U, W, Mo, Ga, Li, Zn, Sc
Пирротин	Fe_7S_8	Ni , Co, Cu
Апатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$	Sr, Mg, Na, K

Породы вскрыши представлены геллефлинтами – плотными мелкозернистыми горными породами, состоящими главным образом из кварца и полевого шпата, иногда с примесью роговой обманки, хлорита, магнетита и проч., – и плагиопорфирами.

Авторами исследований [35, 36, 37] на основании экспериментальных данных были выделены характерные ионы, способные к выщелачиванию из горных пород рассматриваемого месторождения. Расчетные массы поступления химических веществ в воду из карьеров изучаемого месторождения представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Расчет поступления химических веществ в природные воды (по Н. Е. Кулаковой, П. А. Лозовику)

Компонент	Поступление в воду, г/тонну руды		
	Костомукшское месторождение, участок Центральный	Костомукшское месторождение, Участок Северный	Корпангское месторождение, участок Западный
HCO_3^-	273	278	205
SO_4^{2-}	74	25	47
K^+	89	50	98
$\text{N}_{\text{общ}}$	199	8	3
Si	7	17	13
$\text{Fe}_{\text{общ}}$	1,1	9	13
$\text{P}_{\text{общ}}$	0,05	0,1	0,4

Наиболее активно поступающими в воду ионами являются ион калия и гидрокарбонат-ион, для которых характерна высокая скорость поступления в раствор, а также азот.

1.3 Основные загрязняющие вещества карьерных вод

Карьерные воды месторождений железных руд характеризуются сложным химическим составом, который зависит от множества факторов: минерального состава руды, химических реакций, протекающих в горной среде, а также собственного химического состава водных источников, поступающих в выработку. Железорудные месторождения характеризуются наличием сопутствующих минералов не только непосредственно в месторождении, но также и во вмещающих породах, что играет значительную роль в формировании химического состава карьерных вод. Часто с железными рудами ассоциированы такие элементы как марганец, никель, алюминий, фосфор, сера, мышьяк и т.д., выщелачивание которых способствует загрязнению карьерных вод [123].

Взрывные работы, используемые для вскрышных работ и дробления негабаритных кусков руды, также увеличивают площадь поверхности горных пород, ускоряя выветривание и растворение минералов. Сток и выщелачивание из отходов пустой породы (вскрышных пород) также влияют на химический состав карьерных вод, принося в них сульфаты, растворенные металлы и прочие загрязняющие вещества.

Катионный и анионный состав карьерных вод специфичен для каждого месторождения, однако, сульфаты, хлориды, гидрокарбонаты, кальций, магний, натрий, калий являются типичными компонентами карьерных вод.

Взвешенные вещества представляют собой твердые частицы, находящиеся в подвижном состоянии в водной среде. Они включают минералы (песок, глину и пр.), органические примеси (растительные остатки, водоросли и пр.) и химические соединения. Значительные количества оксидов железа и марганца поступают в карьерные воды в результате вымывания из мелкоизмельченных фракций породы. Эти соединения являются источником ионов тяжелых металлов в карьерных водах и влияют на их качество, значительно ухудшая его.

Основные ионы, такие как сульфаты, хлориды, карбонаты, кальций, магний, натрий, калий и пр. поступают в карьерные воды в результате выветривания и выщелачивания из горных пород, слагающих месторождение – вмещающих силикатных и карбонатных минералов.

Сульфат-ион (SO_4^{2-})

Окисленные железосодержащие минералы, такие как магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3) имеют более устойчивую кристаллическую структуру, менее подвержены выветриванию, имеют меньшее химическое воздействие на окружающую среду, однако в месторождениях окисленных руд могут встречаться и сульфидные минералы, например, пирит FeS_2 и халькопирит CuFeS_2 , а также арсенопирит, лёллингит, пирротин. Их окисление приводит к накоплению в карьерных водах большого количества сульфат-ионов и образованию серной кислоты [87]:



Карбонат- и гидрокарбонат-ионы (CO_3^{2-} , HCO_3^-)

Карбонатные минералы, такие как кальцит CaCO_3 и доломит CaMgCO_3 могут способствовать повышению щелочности карьерных вод, т.к. карбонат- и гидрокарбонат ионы являются важными компонентами буферной емкости карьерных вод и способствуют снижению их кислотности.

Соединения азота – нитрат-, нитрит-ионы, ионы аммония (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+)

Основным источником поступления минерального азота в карьерные воды являются взрывчатые вещества, используемые при разработке месторождения полезных ископаемых. Для

ведения добычи применяют эмульсии на основе смеси нитрата аммония и горючего (например, дизельного топлива) [82].

Ионы тяжелых металлов (ИТМ)

Ионы тяжелых металлов являются естественными компонентами минералов, слагающих железорудные месторождения [49, 94, 109].

Обычно металлы встречаются в форме сульфидных минералов, окисленных минералов и в самородной форме. pH карьерных вод значительно влияет на подвижность металлов – в кислой среде многие катионы металлов находятся в растворимой форме.

Источником тяжелых металлов являются легкорастворимые силикатные минералы, такие как амфиболит, пироксенит, в кристаллической структуре которых могут присутствовать медь, никель, хром и пр.

Выводы о возможном воздействии и формах присутствия ионов тяжелых металлов в карьерных водах можно сделать на основании минералогического состава месторождения.

Органические соединения и технологические реагенты

Загрязняющие вещества органической природы поступают в карьерные воды из антропогенных источников, связанных с технологическими операциями: это разливы топлива и смазочных материалов от техники, горючее, входящее в состав взрывчатых эмульсий [82].

Таким образом, ключевыми характеристиками карьерных вод, изменяющимися в широком диапазоне, являются величина pH, которая может быть от кислой до щелочной, общая минерализация, включающая сульфат-, хлорид-ионы, концентрация ионов тяжелых металлов и соединений азота, являющихся продуктами неполного расходования взрывчатых веществ, применяемым при ведении горных работ открытым способом. Часто с железными рудами ассоциированы фосфор, алюминий, тяжелые металлы и другие элементы, выщелачивание которых также оказывает влияние на анионный и катионный состав карьерных вод.

1.4 Экологическая оценка воздействия карьерных вод горнорудных предприятий на объекты окружающей среды

1.4.1 Экологическая оценка воздействия карьерных вод горнорудных предприятий на объекты гидросферы

Гидрохимическая характеристика поверхностных водоемов является важным индикатором антропогенного воздействия горнодобывающих предприятий на окружающую среду. Объекты гидросферы являются важным компонентом экосистем, поддерживают биоразнообразие и являются источниками питьевого водоснабжения. Интенсивная добыча

железной руды влияет как на окружающую среду в целом, так и на водные объекты, находящиеся в зоне воздействия горнорудных предприятий [7, 49, 146].

Многолетняя крупномасштабная разработка месторождений железных руд сопровождается значительными изменениями качественных характеристик объектов гидросферы. Влияние загрязненного притока является важной проблемой и требует разработки мер по снижению негативного воздействия сточных вод горнодобывающих предприятий на объекты водной среды.

В процессе добычи железной руды генерируется большой объем карьерных вод, сброс которых ухудшает состояние водных объектов, привнося в них токсичные вещества и изменяя физические характеристики природных вод. Загрязнение может затронуть источники питьевого водоснабжения. Особенно важное значение качество карьерных вод имеет для районов с ограниченными водными ресурсами.

Воздействие взвешенных веществ

Операции по добыче железных руд, такие как буровзрывные работы, дробление негабаритных кусков руды в карьере, приводят к увеличению осадконакопления в карьерных водах. Высокие концентрации взвешенных веществ в карьерных водах повышают мутность. Снижение прозрачности уменьшает проникновение света в водоем, препятствуя фотосинтезу, что приводит к снижению уровня растворенного кислорода в воде. Взвешенные вещества повреждают жабры рыб, задерживают развитие икры и личинок, наносят вред водным беспозвоночным [113, 135, 142].

Взвешенные вещества адсорбируют загрязнители, включая тяжелые металлы, бактерии, вирусы, способствуя их переносу вниз по течению.

Влияние общей минерализации

Общая минерализация определяется как суммарная концентрация растворенных веществ. Совокупность основных ионов способствует повышению солености воды, что оказывает влияние на биоразнообразие водоемов в зоне воздействия рудников [12, 63, 88, 112]. Повышенное содержание солей нарушает водно-солевой баланс организмов, приводит к перераспределению воды, может нарушать нормальное функционирование клеток и тканей. Компоненты, оказывающие токсическое действие, могут вызвать функциональные изменения в организмах гидробионтов. Минерализация оказывает значительное влияние на биологический состав сообществ, приводит в конечном итоге к упрощению их структуры, уменьшению числа видов. Уровень общей минерализации источников водоснабжения, прилегающих к районам добычи железных руд, может сделать их непригодными для питьевых, бытовых и ирригационных целей.

Воздействие неорганических соединений азота (нитрат-, нитрит-ионов, ионов аммония)

Неорганические соединения азота (нитрат-, нитрит-ионы, ионы аммония) относятся к биогенным веществам. Это означает, что избыток этих веществ в водоемах вызывает эвтрофикацию – чрезмерное повышение продуктивности, сопровождающиеся интенсивным развитием фитопланктона («цветением воды»). Цианобактерии, способные фиксировать азот при низком соотношении азота к фосфору, становятся доминирующими. Их быстрое развитие становится причиной накопления токсичных веществ, вызывающих гибель гидробионтов [76]. Низкий уровень кислорода, вызванный развитием цианобактерий, приводит к сокращению популяции рыб, что влечет за собой потерю важных источников пищи для млекопитающих и околоводных птиц. Усиливаются анаэробные процессы в донном грунте, интенсивно накапливаются продукты распада органических соединений – сероводород, аммиак. Эвтрофикация водоемов приводит к утрате их рекреационной функции, также они становятся непригодными для питьевого водоснабжения.

Содержание нитрат- и нитрит-ионов выше санитарных норм в питьевой воде (45 и 3,0 мг/дм³ соответственно) является серьезной проблемой для здоровья человека. Наиболее известным заболеванием, связанным с поступлением в организм человека избыточного количества нитрат- и нитрит-ионов, является метгемоглобинемия. Это опасное для жизни состояние, при котором железо эритроцитов окисляется до Fe^{3+} , гемоглобин переходит в метгемоглобин. При этом нарушается транспорт кислорода эритроцитами к клеткам организма, возникает гипоксическое повреждение тканей, цианоз [84].

Состояние может быть от бессимптомного до смертельно опасного в зависимости от уровня метгемоглобина: при уровне метгемоглобина в крови 20-40% возникает головная боль, одышка, боль в груди. При уровне метгемоглобина выше 40% возникают тяжелые неврологические симптомы – спутанность сознания, судороги, летаргия, сердечные нарушения. При уровне метгемоглобина более 70% наиболее вероятен летальный исход.

Нитрат-ионы, попадающие в организм взрослого человека, всасываются в желудочно-кишечном тракте, попадают в кровоток, выводятся в результате работы экскреторной системы. Исследования показывают, что часть нитрат-ионов может метаболизироваться в пищеварительном тракте нитрат-редуцирующими комменсальными микроорганизмами, в результате чего образуются нитрит-ионы [132]. Особенно подвержены опасному негативному воздействию нитрат-ионов дети и младенцы [119, 148].

Воздействие тяжелых металлов

Негативное воздействие карьерных вод усиливается за счет присутствия в них тяжелых металлов. Являясь естественным компонентом железных руд ионы тяжелых металлов поступают в сточные воды горнорудных предприятий, включая карьерные воды, на всех этапах добычи руды

[118]. Их вынос в объекты гидросферы усиливается в результате повышения содержания металлов в подвижной форме [73]. В некоторых районах промышленная разработка месторождений полезных ископаемых становится основным источником поступления ИТМ в объекты окружающей среды [86].

Тяжелые металлы являются токсичными загрязняющими веществами, их наличие в природных водах даже в низких концентрациях представляет серьезную опасность. Тяжелые металлы действуют как метаболические яды, вызывают окислительный стресс, приводят к повреждению органов и тканей, вызывают нарушение развития, снижают репродуктивную способность. Доказано, что воздействие на водных беспозвоночных и рыб включает повреждение органов дыхания, обоняния, кожи, снижение способности поглощать кислород, регулировать поглощение солей и воды, повышенную восприимчивость к грибковым инфекциям и пр. [127, 135, 147]. Осажденные гидроксиды и оксиды (например железа и алюминия) могут покрывать жабры и поверхность тела рыб, а также препятствовать поступлению кислорода в икру. Покрывая дно водоемов, осадки, содержащие ИТМ, делают их непригодными для обитания донных организмов.

Ионы Mn^{2+} являются часто встречающимся компонентом карьерных вод. Их поступление в стоки связано с высвобождением из марганецсодержащих минералов, часто ассоциированных с железорудными месторождениями. Концентрации Mn^{2+} , превышающие санитарные нормы, представляют опасность для здоровья. Марганец является нейротоксином, при употреблении питьевой воды, содержащей его избыток, возникают поражения нервной системы, схожие с болезнью Паркинсона [157]. Воздействие марганца также связано с нарушением метаболизма железа и приводит к окислительному стрессовому повреждению клеток и ферроптозу [126].

Никель относится к сквозному элементу-индикатору в железных рудах и зачастую концентрации ионов никеля в карьерных водах также превышают установленные нормативы. Избыток никеля в питьевой воде приводит к ингибированию окислительных ферментов, нарушает работу органов пищеварения, вызывает дерматиты, имеет канцерогенное действие [94, 127].

По данным НТИ гидрографическая сеть территории изысканий хорошо развита [4]. В естественных условиях она представлена большей частью небольшими реками, которые соединяют многочисленные русловые озера, образуя озерно-речные системы. На площади развито большое количество мелких озер, питающихся болотными водами.

Формирование ионного состава поверхностных вод изучаемого месторождения происходит в условиях труднорастворимых коренных пород Фенноскандинавского щита, четвертичных отложений и высокой заболоченности [20]. В естественных условиях химический состав природных систем р. Кенти, относящихся к рассматриваемому рудному району, до начала

промышленной разработки месторождений характеризовался рН близкой к нейтральной (6,5-6,8) и низкой минерализацией (20-30 мг/м³), воды относились к гидрокарбонатно-кальциевому типу.

Бассейн реки Кенти, находящейся в зоне воздействия рассматриваемого горнорудного предприятия, имеет протяженность 75 км, площадь 949 км². Поверхностный сток озерно-речной системы Кенти-Кенто имеет северо-восточное направление. Озера р. Кенти в основном небольшие, проточные за исключением двух нижних озер Койвас и Кенто, которые имеют небольшие размеры и замедленный водообмен [29]. Верхний водоем системы – озеро Костомукшское, превращен в хвостохранилище для размещения отходов производства (хвостов мокрой магнитной сепарации) и оборотного водоснабжения предприятия.

По данным предшествующих исследований, проведенных в 1975 и 1976 гг. отделом водных проблем Карельского филиала Академии наук СССР, в исходном состоянии общая площадь озера составляла 5,44 км², его водной поверхности – 5,18 км². Средняя глубина составляла 3,2 м, максимальная – 10 м. Объем водной массы составлял 17,6 млн м³, отметка уреза воды находилась на уровне 165,5 м БС (Балтийской системы высот). В настоящее время уровень воды поднялся до 180,3 м, площадь зеркала увеличилась до 34,2 км², период условного водообмена с учетом пропусков воды из хвостохранилища сократился с 0,23 года до 30 лет [35, 42, 43].

Техногенные воды горно-обогатительного комбината являются основным фактором антропогенного воздействия на речную систему (р. Кенти), находящуюся в зоне воздействия рудника.

Анализ многолетней динамики химического состава вод в речной системе, находящейся в зоне воздействия горнодобывающего предприятия, указывает на увеличение концентрации неорганических соединений азота в воде всей речной системы, уменьшение содержания HCO_3^- по сравнению с природным состоянием, снижение насыщения кислородом воды водных объектов в донных слоях водоемов до 30% [42, 43]. Также антропогенная нагрузка связана с поступлением таких неорганических веществ как калий, сульфат-ион, литий, никель. Исследователи относят воды речной системы р. Кенти в настоящее время к водам сульфатно-кальциевого типа.

1.4.2 Экологическая оценка воздействия сточных вод рассматриваемого горнорудного предприятия на объекты биосферы

Изучением водных экосистем рассматриваемого рудного района подробно занимается Институт биологии Карельского научного центра РАН. Многолетние комплексные исследования научного учреждения показывают последствия антропогенной трансформации водоемов. В частности, исследователями [38] установлено, что нарушение химического состава среды

привело к снижению общей численности биомассы зоопланктона в водных объектах системы р. Кенти более чем на порядок, вымиранию типичных обитателей водоемов зоны тайги и тундры. Видовой состав зоопланктона стал шире представлен толерантными к минеральному загрязнению эврибионтными видами, в частности *Daphnia longispina*, являющимися типичными для загрязненных вод. Минеральное загрязнение водоемов приводит к упрощению структуры зоопланктона, исчезновению стенобионтных видов.

Возрастание концентрации соединений азота привело к повышению видового разнообразия фитопланктона: выросла доля динофитовых, зеленых, синезеленых и эвгленовых водорослей [29, 50].

По данным Н. В. Ильмаста и О. П. Стерлиговой вблизи изучаемого предприятия видовое разнообразие рыб минимально, а из 12 видов рыб, обитающих в водоемах по направлению стока предприятия только 4 обитают во всех исследованных водоемах (щука *Esox lucius*, налим *Lota lota*, уклейка *Alburnus Alburnus* и плотва *Rutilus rutilus*) [27]. Обеднение ихтиофауны связано с изменением рН водной среды в щелочную сторону, утратой условий для нереста и развития молодых особей рыб. В исследуемых водоемах преобладали 4-6 летние особи плотвы (80%). Авторами выполнен сравнительный анализ линейно-весового роста плотвы из озер речной системы Кенти и показано снижение темпов роста, связанное с ограниченностью кормовых ресурсов.

Под влиянием многотоннажных сточных вод горнорудных предприятий, включая карьерные воды, вод могут возникать изменения величины рН природных водоемов. Устойчивые значения рН за пределами оптимального диапазона (6-8,5) физиологически неблагоприятны для многих видов гидробионтов. Колебания рН приводят к замедлению роста, снижению репродукции. Даже небольшие изменения рН оказывают влияние на видовое разнообразие водных сообществ, которое выражается в замене одних видов другими, при этом снижается биологическое разнообразие.

Авторы [27] указывают, что окунь, способный выживать в водоемах с широким диапазоном рН, минерализации, концентрации растворенного кислорода отсутствовал в оз. Костомукшском, что связано со слабым развитием в нем растительности, являющейся субстратом для размножения.

Присутствие сульфидных минералов, особенно пирита (FeS_2), является основной причиной кислотности карьерных вод и их загрязнения ионами тяжелых металлов. Низкие значения рН увеличивают биодоступность и токсичность тяжелых металлов.

Авторами изучены метаболические изменения в организмах рыб и установлено понижение активности аэробного фермента цитохромоксидазы на 38% и аэробного изофермента лактатдегидрогеназы на 19%, что указывает на ингибирование и угнетение аэробного

метаболизма и аэробного синтеза аденозинтрифосфата и связано с нарушением поступления кислорода в организм рыб в результате нарушения функционирования жаберного аппарата мелкодисперсными взвешенными веществами [40, 47].

К аномалиям, вызванным антропогенной трансформацией водоемов, прилегающих к местам разработки и обусловленным изменением физико-химических параметров природных вод, исследователи [51] относят также сокращение числа паразитов со сложным жизненным циклом развития, широкое распространение паразитофауны с прямым циклом развития и видов, личинки которых активно нападают на рыбу.

1.4.3 Экологическая оценка воздействия сточных вод горнорудных предприятий на субаквальные почвы (илы)

Специфика сточных вод горнорудной промышленности, заключающаяся в их многотоннажности, повышенной минерализации, сверхнормативных концентрациях ИТМ приводит к негативному воздействию на субаквальные почвы (илы).

В отличие от формирования аллювия в природных условиях, где важную роль играют процессы размыва горных пород и почв, процесс седиментогенеза в техногенных ландшафтах горнопромышленных районов определяется хозяйственной деятельностью человека и обуславливает накопление и аккумуляцию осадочных образований, до недавнего времени не существовавших в природе [72, 73].

Исследования [3, 71] показывают, что донные отложения играют существенную роль при формировании качества поверхностных вод, выступая в роли природных сорбентов, накапливая органические и неорганические соединения. Осаждение взвешенных и адсорбированных частиц в донных отложениях, в частности, ИТМ, временно улучшает качество воды, но создает долгосрочную устойчивую угрозу, усиливающуюся со временем. Донные отложения становятся вторичным источником загрязнения, способным к ремобилизации.

Таким образом, оценка воздействия карьерных вод на объекты окружающей среды, выполненная на основе анализа научно-технической информации, показала, что техногенно измененные стоки горнорудных предприятий, в частности, карьерные воды, являются одним из значительных источников антропогенного воздействия на водные системы. Поиск эффективного способа очистки карьерных вод является актуальной задачей в настоящее время.

Изменчивость химического состава карьерных вод означает, что каждое горнорудное предприятие требует детальной характеристики для поиска эффективных методов снижения негативного воздействия карьерных вод на объекты гидросферы. Наиболее приоритетными

загрязняющими веществами, концентрации которых в десятки раз могут превышать ПДК_{рх}, вызывая глубокие изменения в качественных характеристиках природных поверхностных водоемов рассматриваемого рудного района, можно считать неорганические соединения азота, а также ионы тяжелых металлов.

1.5 Анализ научно-технической информации по способам и методам очистки карьерных вод предприятий горной промышленности от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов

Существующий широкий спектр методов очистки промышленных сточных вод включает химические физические, биологические методы, а также их комбинацию. Выбор оптимального метода очистки карьерных вод должен основываться на детальном анализе специфических условий каждого месторождения железных руд, технологического цикла горнодобывающего предприятия и требует индивидуального подхода к каждому объекту.

1.5.1 Применение биологических методов для очистки карьерных вод от соединений азота

Биологический метод очистки карьерных вод горнорудных предприятий от соединений азота основан на метаболических процессах, протекающих в клетках водных растений и микроорганизмов, использующих нитратный, нитритный и аммонийный азот [90]. Указанный метод реализуется в форме сконструированных водно-болотных угодий, биоплато, фитоматов – биоинженерных сооружений, предназначенных для очистки сточных вод от широкого спектра загрязняющих веществ, сочетающих физические механизмы удаления загрязняющих веществ, а также ассимиляцию загрязняющих веществ высшей водной растительностью и процессы нитрификации-денитрификации микроорганизмами [55-59, 103]. В настоящее время сконструированные водно-болотные угодья применяются для очистки ливневых вод, обработки стоков с полигонов твердых бытовых отходов, сложных промышленных стоков, в практике очистки карьерных вод [10, 78, 92, 128, 129]. Физические механизмы удаления загрязняющих веществ в сконструированных водно-болотных угодьях включают фильтрацию и седиментацию.

Растительность сконструированных водно-болотных угодий использует соединения азота в циклах метаболизма, а также создает благоприятную среду для развития микроорганизмов в донных слоях. Исследования направлены на отбор и акклиматизацию видов растений, наиболее эффективно ассимилирующих соединения азота в конкретных климатических условиях [59].

Сконструированные водно-болотные угодья позиционируются как часть устойчивой инфраструктуры, практичного и эффективного дополнения традиционных методов очистки

сточных вод с использованием природных механизмов ассимиляции нутриентов. Они демонстрируют высокую эффективность очистки сточных вод от взвешенных веществ и ХПК, [46, 106,], могут применяться при высоких значениях pH (>11) [130].

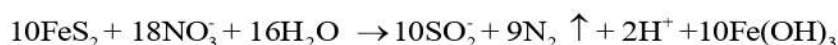
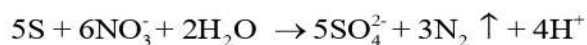
Микробная денитрификация является одним из биологических методов очистки сточных вод, включая карьерные воды, от соединений азота. Она представляет собой многоступенчатый биохимический процесс, в котором восстановление нитрат-иона происходит через ряд промежуточных соединений – нитрит-ионов, оксидов азота (II) и (I) [85, 137]. Процесс денитрификации осуществляется факультативными анаэробными микроорганизмами, которые используют нитрат-ионы в качестве акцептора электронов в отсутствие кислорода.

Общая упрощенная реакция денитрификации может быть представлена уравнением:



В основном денитрификация осуществляется гетеротрофными бактериями рода *Pseudomonas*, *Paracoccus*, *Bacillus* [89, 100, 114], использующими органический углерод в качестве источника электронов для восстановления нитрат-ионов.

Ряд автотрофных бактерий способен использовать иные источники электронов – серу, водород, железо [104, 105]. При использовании серы в качестве донора электронов процесс может быть описан следующими уравнениями реакций [111]:



В исследованиях по очистке сточных вод аквакультурных хозяйств [100] авторы указывают на роль *Achromobacter*, *Arthobacter* и *Pedobacter* в автотрофной денитрификации. Показано, что использование системы водно-болотных угодий, включающих подземный поток и размещение растительности на свободной водной поверхности демонстрирует эффективное снижение аммиачного азота (86-98%).

Использование биологических методов очистки карьерных вод может быть ограничено рядом условий. Лимитирующими факторами при использовании биосистем могут быть климатические условия, доступность органического углерода и питательных веществ, обеспечивающих рост микробного сообщества (например, фосфора), а также присутствие в карьерных водах загрязняющих веществ, ингибирующих денитрификацию [108, 110]. Повышенная минерализация карьерных вод может препятствовать протеканию процессов биологического удаления соединений азота. Исследования, кроме того, показывают, что нитрат-ион более стабилен, чем ион аммония и нитрит-ион [140].

В регионах с холодным климатом при использовании сконструированных водно-болотных угодий возникает ряд трудностей, среди которых формирование ледового и снежного покрова,

влияющего на доступность кислорода в водно-болотной среде в результате блокирования переноса кислорода из атмосферы [117], образование мерзлого грунта, изменяющего направление движения воды внутри водно-болотных угодий и сокращающего время ее контакта с болотной средой, отрицательно влияя на эффективность удаления соединений азота. Интенсивное таяние снега в сконструированных водно-болотных угодьях может быть причиной вымывания загрязняющих веществ [91, 125, 153, 159].

Таким образом, биологические методы очистки карьерных вод требуют тщательного контроля условий эксплуатации, а в некоторых случаях дополнительных мер по сохранению производительности очистных сооружений.

1.5.2 Применение физико-химических методов в практике очистки сточных вод от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов

Ионный обмен

Метод ионного обмена основан на применении твердых материалов (синтетических ионообменных смол, природных цеолитов и пр.), в составе которых присутствуют заряженные функциональные группы, способные к селективному обмену катионов (натрия, калия, хлорид-ионов) на ионы аммония, нитрат-ионы, а также ионы тяжелых металлов сточных вод [96, 124, 136, 138, 149].

Механизм ионного обмена предполагает стехиометрическое и обратимое замещение ионов из жидкой фазы на ионы, изначально закрепленные на активных центрах твердой матрицы [17, 30, 32, 39, 47, 131, 158].

Процесс очистки с использованием ионообменных материалов может обеспечивать удаление целевых загрязняющих веществ до 93-97%. В работе [74] показано, что емкость анионообменных смол Purolite A520E при очистке нейтральных шахтных вод с концентрацией нитрат-ионов 36–38 мгN/мг³ достигает 10,2 мг/г. Очистка на ионообменных материалах менее чувствительна к колебаниям температур [99, 101].

Эксплуатационные затраты при использовании систем ионного обмена связаны с регенерацией ионообменных материалов, при которой применяются концентрированные растворы солей или кислот и ограниченным сроком службы ионообменных материалов.

При регенерации ионообменных материалов образуются высококонцентрированные сточные воды, содержащие загрязняющие и регенерирующие вещества, и требующие дополнительных мер по обращению с ними.

Фундаментальная сложность использования ионообменных материалов для очистки сточных вод сложного состава, содержащих нитрат-ионы и ионы тяжелых металлов, заключается

в том, что эти ионы являются электростатически противоположными и требуют принципиально разных подходов к выбору ионообменных материалов, а также условий проведения процесса ионного обмена.

Так, для минимизации конкуренции отрицательно заряженных целевых ионов с гидроксид-ионами, обладающими высоким сродством к ионообменным центрам, очистку стоков, содержащих нитрат-ионы, требуется проводить в относительно низком интервале pH. В то же время, удаление ИТМ наиболее эффективно при умеренно высоком значении pH, соответствующем pH начала осаждения того или иного металла [26, 68].

В многотоннажных карьерных водах целевые загрязнители (нитрат-ионы и ионы тяжелых металлов) присутствуют совместно с макрокомпонентами (сульфат-ионы, хлорид-ионы, ионы жесткости и т.д.), в гораздо более высоких концентрациях [8, 19]. Так, ИТМ конкурируют на катионообменных смолах и центрах сорбции с ионами жесткости (Ca^{2+} и Mg^{2+}) и ионами натрия или водорода [21, 61]. Конкурентная сорбция является основным фактором, снижающим рабочую емкость ионообменного материала и сокращающим время проскока.

Химическое осаждение

Известно химическое осаждение ионов аммония в виде струвита ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [75] согласно реакции:



Данный метод решает одновременно проблему очистки сточных вод от избыточных питательных веществ (аммония и фосфора) и извлечение их в форме ценного сельскохозяйственного продукта. Струвит не вымывается осадками и является медленнодействующим удобрением.

Осаждение струвита является одним из примеров устойчивого подхода к очистке сточных вод, однако исследования показывают наличие риска загрязнения струвита микрозагрязнителями, включая ИТМ [155], в связи с чем применение данного метода для очистки сточных вод, содержащих ИТМ требует строгого контроля их содержания. Также необходим контроль проведения процесса очистки во избежание неконтролируемого образования осадка, нарушения функционирования технологического оборудования, снижения пропускной способности трубопроводов, гидравлических потерь, повышения энергетических затрат на перекачку сточных вод, расходов на дополнительное техническое обслуживание очистных сооружений. Кроме того, для эффективного осаждения струвита требуется внешний источник магния в виде MgO , MgCl_2 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а также контроль pH на уровне 7,5-9 [150].

Одним из способов снижения концентрации ионов тяжелых металлов в карьерных водах является химическое осаждение в форме соответствующих гидроксидов путем известкования.

Химическое осаждение применяется для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод горнодобывающих предприятий [80, 81].

Основное ограничение применения метода – образование значительного объема осадка, требующего дополнительных мер по утилизации, а также необходимость контролировать pH раствора, от величины которого зависит эффективность процесса удаления ИТМ. Процессу осаждения ионов тяжелых металлов также может препятствовать присутствие в воде комплексообразующих ионов.

Мембранные методы: прямой и обратный осмос, нанофильтрация

Прямой осмосом называется технология очистки воды, при которой вода естественным образом переносится через полупроницаемую мембрану (например, целлюлозную мембрану) из раствора с низкой соленостью в раствор с высокой соленостью [77]. Прямой осмос используется, как правило, как этап опреснения с целью сокращения энергетических затрат при очистке высококонцентрированных растворов.

Обратный осмос и ультрафильтрация – это процесс переноса растворителя через полупроницаемую мембрану из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Осмотический поток линейно зависит от концентрации раствора, температуры, материала мембраны [152] и обеспечивает глубокое обессоливание воды, эффективное снижение концентрации ионов тяжелых металлов, однако быстрое загрязнение поверхности мембраны сокращает срок ее службы, делая метод экономически нецелесообразным для очистки карьерных вод [156]. Авторами [143] обратный осмос рекомендован для доочистки сточных вод горнодобывающих предприятий. Степень удаления загрязняющих веществ при использовании ультрафильтрации и обратного осмоса может превышать 90% [108], однако серьезной проблемой, возникающей при использовании технологии обратного осмоса является образование концентрированных растворов (содержание растворенных веществ может превышать 68 г/дм^3), из которых должны быть удалены антискаланты – реагенты, применяемые для предотвращения образования накипи при опреснении, такие как полиакриловая кислота, карбоновые кислоты, полифосфаты и т.д. [144].

Нанофильтрация представляет собой мембранный метод, промежуточный между ультрафильтрацией и обратным осмосом и позволяет разделять ионы и органические мономеры [98]. Преимуществом метода нанофильтрации в сравнении с обратным осмосом являются меньшие энергозатраты.

Электрохимическая и гальванохимическая очистка

Для очистки стоков сложного состава применяются методы, основанные на протекании в реакционной среде электрохимических процессов – электрохимическая очистка и гальванохимическая очистка.

К методам электрохимической очистки относятся электрокоагуляция, электрофлотация, электроокисление [25, 31, 64, 67, 120, 145]. В результате электрохимического воздействия на воду постоянным электрическим полем протекают окислительно-восстановительные реакции, приводящие к разрушению загрязняющих веществ, коагуляции коллоидов, флокуляции грубодисперсных примесей.

Электрохимическая очистка применяется для обезвреживания сложных стоков, содержащих трудноокисляемые органические вещества – нефтепродукты, антибиотики, ионы тяжелых металлов, эмульгированные и коллоидно-деспергированные загрязнения, цианиды и т.д. [1, 2, 52, 54].

Гальванохимический метод (гальванокоагуляция) – это способ очистки, в основе которого лежит самопроизвольная электрохимическая реакция в поле короткозамкнутого гальванического элемента [65, 69]. В системе используются разнородные токопроводящие материалы, обладающие разным стандартным электродным потенциалом. Более электроотрицательный элемент (например, железо) выступает анодом, менее электроотрицательный (например, углерод) – катодом. На контакте материалов гальванопары происходит интенсивное окисление металла, генерация ионов железа, восстановление ионов загрязнителей. Гальванохимическая очистка применяется для очистки цианидсодержащих хромсодержащих, никельсодержащих стоков гальванических производств, но также способ нашел применение для очистки кислых подотвалных вод медноколчеданных месторождений [48, 53, 66, 70, 160].

Принципиальным отличием электрохимической и гальванохимической очистки является источник тока. Электрохимическая очистка является процессом, управляемым извне: для протекания требуемой реакции на очищаемую воду воздействуют постоянным электрическим током с помощью электродов [23, 34], в связи с чем эксплуатация систем электрохимической очистки требует высоких энергозатрат. Кроме того, важной инженерной проблемой является пассивация электродов, на поверхности анодов формируются оксидные пленки, что снижает скорость и эффективность электрохимической очистки.

Процесс гальванокоагуляции протекает за счет химического потенциала, а не внешнего тока и является более энергоэффективным. Однако, в результате гальванохимической очистки образуется значительный объем шлама, требующий мер по обезвреживанию и утилизации.

Технология проницаемого реактивного барьера

Метод очистки грунтовых вод с использованием проницаемых реактивных барьеров (ПРБ) представляет собой инновационное решение для пассивной очистки подземных вод *in situ* от широкого спектра загрязнителей [83, 102, 116, 133].

Концепция технологии ПРБ заключается в подповерхностном размещении проницаемого материала поперек потока загрязненных грунтовых вод. Снижение концентрации растворенных

веществ происходит в результате взаимодействия загрязненного потока с материалом барьера, который физически улавливает, либо химически или биологически трансформирует загрязняющие вещества в менее токсичные или неподвижные формы.

Проницаемый реактивный барьер – заглубленное сооружение, заполненное реактивными материалами, через которое под действием естественного гидравлического градиента протекает загрязненный шлейф. Основная функция реактивной зоны заключается в предотвращении распространения загрязняющих веществ в результате ее взаимодействия с загрязненным потоком посредством осаждения, сорбции, биологической деградации, химических реакций.

Физические и химические процессы, протекающие в ПРБ

Ключевыми физическими процессами, протекающими в проницаемых реактивных барьерах, являются сорбция и осаждение загрязняющих веществ из грунтовых вод по мере их прохождения через материал барьера [134, 139, 141].

При осаждении ионы из раствора переходят в нерастворимые формы, образуя твердые фазы, которые физически задерживаются материалом барьера. Так, микробно-опосредованное восстановление сульфатов приводит к осаждению растворенных тяжелых металлов в виде сульфидов.

Основными химическими процессами, протекающими в ПРБ, являются окислительно-восстановительные реакции. Нульвалентное железо является донором электронов и действует как сильный восстановитель, эффективно восстанавливая токсичные загрязняющие вещества в менее токсичные или нетоксичные продукты. Например, в исследованиях по использованию ПРБ, содержащего нульвалентное железо, показано, что хлорированные углеводороды (трихлорэтилен, тетрахлорэтилен) восстанавливаются до этана через промежуточные соединения – ацетилен и этен [79], шестивалентный хром восстанавливается до менее токсичного и менее подвижного трехвалентного хрома [93].

Основным фактором, который может существенно влиять на скорость восстановления загрязнителей окислительного характера, является образование на поверхности реактивного материала пассивирующего слоя, ухудшающего эффективность барьера. Важным, в связи с этим, является моделирование производительности и долговечности ПРБ [121].

Биологические процессы

Биодеградация является одним из важных механизмов очистки грунтовых вод в проницаемых реактивных барьерах. Микроорганизмы метаболизируют многие загрязняющие вещества. Органический материал, например, мульча, пищевые масла, натуральные волокна, компост и пр. стимулируют биологические процессы в реактивной среде ПРБ.

Так, в работе [115] показано, что при применении нульвалентного железа как материала ПРБ сульфатредуцирующие и железоредуцирующие анаэробные микроорганизмы, например,

Paracoccus denitrificans, могут использовать железо в качестве донора электронов, а также продуцировать водород в процессе метаболизма лактата. При этом происходит восстановление галогенорганических соединений.

Автотрофная денитрификация с участием железа в качестве донора электронов при очистке нитрат- и нитрит-содержащих сточных вод также показывает высокую эффективность. Однако, окисление двухвалентного железа с одновременным восстановлением нитрат-ионов микроорганизмами требует наличия дополнительных органических косубстратов [104].

В отличие от традиционных технологий физико-химической и биологической очистки при использовании проницаемых реактивных барьеров не требуется откачка подземных вод. Такие преимущества проницаемых реактивных барьеров как снижение эксплуатационных затрат, минимизация расходов на техническое обслуживание, эффективность применения для очистки вод как от органических, так и от неорганических загрязнителей, возможность интегрирования с другими технологиями позволили перейти технологии проницаемого реактивного барьера из статуса экспериментального метода в разряд эффективной устойчивой альтернативы традиционным подходам к очистке грунтовых вод [141].

Ключевыми процессами, протекающими в реактивной зоне проницаемого реактивного барьера, являются химические реакции. Реактивные материалы, входящие в состав барьера, задерживают загрязняющие вещества или трансформируют их в менее токсичные формы [90, 102, 121, 129, 131]. Использование проницаемого реактивного барьера способствует снижению миграционной способности тяжелых металлов.

Состояние реактивного материала в зоне воздействия атмосферы может ухудшаться за счет более высокой скорости коррозии и интенсивного накопления продуктов коррозии. В связи с чем проницаемый реактивный барьер должен иметь подземное исполнение во избежание контакта материала барьера с воздухом.

Таким образом, выполненный анализ научно-технической документации по способам очистки карьерных вод позволил выделить ряд биологических и физико-химических методов, используемых в настоящее время в практике очистки сточных вод от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов, а также определить их ограничения.

В таблице 1.6 представлена сравнительная характеристика методов очистки карьерных сточных вод с указанием экологического воздействия и ограничений.

Таблица 1.6 – Сравнительная характеристика методов очистки карьерных сточных вод

Технология очистки	Целевые загрязнители	Эффективность	Относительная стоимость	Экологическое воздействие	Ограничения
Ионный обмен	Тяжелые металлы, нитраты, аммоний, сульфаты	Высокая	Высокая	Образование регенерационных растворов	Ограниченная емкость ионообменных смол; разные механизмы связывания положительно- и отрицательно заряженных ионов
Химическое осаждение	Тяжелые металлы, аммоний, фосфаты	Высокая	Средняя	Образование осадка	Процесс протекает в щелочной среде
Мембранная фильтрация	Тяжелые металлы, нитраты, общая минерализация	Высокая	Высокая	Образование концентрированного раствора	Энергозатратность
Микробиологическая очистка	Нитраты, тяжелые металлы, сульфаты	Средняя	Средняя	Образование сероводорода	Требуется источник углерода
Электрокоагуляция, гальванокоагуляция	Тяжелые металлы, взвешенные вещества, сульфаты	Высокая	Высокая	Образование осадка	Высокие капитальные затраты
Водно-болотные угодья	Нитраты, аммоний, тяжелые металлы, сульфаты	Средняя	Низкая	Природоподобная технология	Эффективность зависит от климатических факторов

Как видно, ряд физико-химических методов, включая электрохимические методы, может требовать высоких капитальных и эксплуатационных затрат, однако, показывает высокую эффективность при очистке сточных вод сложного химического состава.

Выводы по разделу

Открытая разработка месторождений железных руд сопровождается серьезной техногенной нагрузкой на объекты гидросферы: усиление механической и водной миграции тяжелых металлов, повышенная минерализация, изменение pH, избыточные взвешенные вещества, органические загрязнители, поступающие с многотоннажными карьерными водами в поверхностные водные объекты, а также загрязнение продуктами неполного расходования взрывчатых веществ (нитрат-ионы, нитрит-ионы, ионы аммония), наносят ущерб водной флоре, фауне, а также здоровью людей.

Несмотря на эффективность многих методов и технологий задача очистки карьерных вод горнорудных предприятий является актуальной в настоящее время. Выбор оптимальной технологии очистки карьерных вод от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов осложнен многотоннажностью стоков, дефицитом органического вещества в их составе, а также широкой вариабельностью химического состава.

Преимуществом применения физико-химических методов очистки карьерных вод является более высокая скорость процесса очистки, а также эффективность удаления токсичных загрязняющих веществ и соединений, трудно поддающихся биологической очистке.

Выполненный анализ научно-технической информации по методам очистки карьерных вод горнорудных предприятий, ведущих добычу открытым буровзрывным способом позволил сформулировать основные **задачи** исследования:

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.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика объекта исследований



Рисунок 2.1 – Спутниковый снимок района добычи железной руды открытым способом

Изучаемый рудный район (рис. 2.1) представлен крупным железорудным месторождением, а также серией месторождений и рудопроявлений железных руд. Запасы железных руд в изучаемом районе составляют 1,04% мировых запасов, содержание железа в рудах месторождения достигает 57-60%, среднее содержание железа в рудах составляет 32,2 %. Общая протяженность обрабатываемых участков в настоящее время составляет 25 км. Проектная глубина основной рудной залежи составляет 700 м.

Согласно данным инженерно-геологического районирования [14] коренными породами территории расположения изучаемого месторождения железных руд, являются граниты, гнейсо-граниты, гранодиориты, гранулиты, относящиеся к скальным породам.

Главные промышленные железорудные запасы представлены метаморфизированными железистыми кварцитами. Анализ научно-технической информации [14, 24, 33] показал, что ведущую роль в составе руд изучаемого месторождения играют оксиды кремния и железа. Средний химический состав руд изучаемого месторождения представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Средний химический состав руд изучаемого месторождения

Залежь	Содержание компонента, %							
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O
Основная залежь	48,01	0,09	2,71	25,96	15,7	1,93	1,11	0,52
Залежь переслаивания	50,88	0,11	3,34	21,37	16,60	2,09	1,24	0,48

Руды представлены биотит-магнетитовыми и амфибол-магнетитовыми разновидностями. Содержание основного рудного минерала железистых кварцитов (магнетита) составляет от 20 до 65%, доля гематита до 2%. В качестве основного сульфидного минерала выступает пирротин ($Fe_n S_{n+1}$), также присутствует незначительное количество халькопирита ($CuFeS_2$), арсенопирита ($FeAsS$), сфалерита (ZnS), а также марказит и галенит.

Вскрышные породы – геллефлинты, пригодны для производства щебня.

Территория разработки относится к бассейну Белого моря, характеризуется хорошо развитой гидрографической сетью, представленной небольшими реками и короткими протоками, соединяющими многочисленные озера.

Объем карьерных вод формируется за счет атмосферных осадков, таяния снежного покрова, дренирования подземных вод водоносных горизонтов и вод поверхностного стока. Осушение выработки производится посредством карьерного водоотлива: для сбора карьерных вод в нижней точке карьерного поля устроены зумпфы, в которых происходит накопление стоков, впоследствии при помощи системы гидротранспорта карьерные воды перекачиваются в отстойники карьерных вод, где происходит снижение концентрации взвешенных веществ и нефтепродуктов. Далее карьерные воды сбрасываются в природные водоемы.

Объектом исследований является карьерная вода горнорудного предприятия по добыче железистых кварцитов, ведущего разработку месторождения открытым способом с ведением буровзрывных работ.

Химический состав карьерных вод формируется за счет поступления загрязняющих веществ в результате проведения технологических операций по извлечению руды в карьерах, а

также в результате выщелачивания компонентов из руды и вскрыши. По обобщенным данным многолетних мониторинговых исследований предприятия по химический состав сточных вод горнорудного предприятия в контрольном створе следующий (таблица 2.2):

Таблица 2.2 – Химический состав карьерной воды горнорудного предприятия

Компонент	Единица измерения	Максимальные значения	Средние значения	ПДК _{рх}
Водородный показатель	ед. pH	7,8	7,7	фоновое значение
Калий	мг/дм ³	48,0	43,4	50,0
Натрий	мг/дм ³	123,0	82,0	120,0
Кальций	мг/дм ³	180,1	162,3	180,0
Магний	мг/дм ³	49,6	43,2	40,0
Марганец	мг/дм ³	1,8	1,01	0,01
Хлорид-ион	мг/дм ³	99,6	72,1	300,0
Железо общее	мг/дм ³	0,72	0,43	0,1
Взвешенные вещества	мг/дм ³	13,01	5,85	Фон+0,75
Сульфат-ион	мг/дм ³	780	378	300*
БПК ₅	мгО ₂ / дм ³	2,6	2,31	2,1
ХПК	мгО ₂ / дм ³	21	15	-
Ион аммония	мг/дм ³	21,2	12,6	0,5 (0,4 в пересчете на азот)
Нитрит-ион	мг/дм ³	2,70	1,43	0,08 (0,02 в пересчете на азот)
Нитрат-ион	мг/дм ³	295,2	230	40 (9 в пересчете на азот)
Никель	мг/дм ³	0,36	0,34	0,01
Сухой остаток	мг/дм ³	1483	948	1000
АПВ	мг/дм ³	0,040	0,031	0,1
Цинк	мг/дм ³	0,095	0,034	0,01
Температура	°С	17,7	11,6	T _{водоема} +5 °С

*Региональная ПДК_{рх} для региона расположения рассматриваемого предприятия

Как видно из представленных данных изучаемые карьерные воды характеризуются нейтральным значением pH, повышенной минерализацией, высоким содержанием ионов тяжелых металлов и взвешенных веществ, загрязнены реагентами, применяемыми при бурении взрывных скважин и химическими соединениями, используемыми при ведении разработки месторождения – нитратным, нитритным и аммонийным азотом.

Данные многолетних мониторинговых исследований предприятия позволили выполнить корреляционный анализ химического состава карьерных вод и определить приоритетные загрязнители. Результаты корреляционного анализа химического состава карьерных вод предприятия, ведущего добычу железистых кварцитов открытым способом представлены в Приложении А.

Установлено, что приоритетными загрязняющими веществами, по которым наблюдается многократное превышение ПДК_{рх} являются неорганические соединения азота (нитрат-, нитрит-ионы, ионы аммония) и ионы тяжелых металлов (ионы железа, никеля, марганца).

2.2 Фоновый химический состав природных вод территории рассматриваемого рудного района

Условные фоновые концентрации растворенных химических веществ в водах объекта-водоприемника сточных вод разработаны специалистами Лаборатории мониторинга загрязнения окружающей среды Карельского ЦГМС – филиала ФГБУ «Северо-западное УГМС». По результатам ежеквартальных наблюдений за трехлетний период (2017-2019 гг.), проведенных в фоновом створе в 500 м выше от устья объекта-водоприемника в реке Корпанги-йоки, установлены условные фоновые концентрации. Данные представлены в таблице 2.3. Полужирным шрифтом выделены фоновые концентрации ЗВ, превышающие ПДК_{рх}.

Таблица 2.3 – Условные фоновые концентрации для створа р. Корпанги-йоки в 500 м выше от устья руч. Безымянный, 2017-2019 гг.

Контролируемый компонент/показатель	Фоновая концентрация, мг/дм ³	ПДК, мг/дм ³
Взвешенные вещества	5,0	фон + 0,75
Нефтепродукты	0,03	0,05
Сульфат-анион	37	300
Хлорид-анион	33	300
Железо общее	0,2	0,1
Аммоний-ион	0,07	0,5

Продолжение таблицы 2.3

Контролируемый компонент/показатель	Фоновая концентрация, мг/дм ³	ПДК, мг/дм ³
Нитрат-анион	46,11	40
Нитрит-анион	0,03	0,08
Калий	19,6	50
Натрий	3,0	120
Кальций	30,66	180
Магний	3,34	40
БПК полн.	3,28	3,0
Никель	0,037	0,01
Сухой остаток	572	1000
АПВ	0,05	0,1
Марганец	0,077	0,01
Фосфат-ион	0,01	0,05

Анализ значений условных фоновых концентраций загрязняющих веществ в фоновом створе показал превышение ПДК концентрации железа в 2 раза, никеля в 3,7 раза, марганца в 7,7 раза, а также показателя БПК_{полн} и нитрат-ионов.

2.3 Методики определения химического состава карьерных вод горнорудного предприятия

В работе использованы распространенные инструментальные методы физико-химического анализа, а также современное оборудование. Для определения нитрат-, нитрит-ионов и ионов аммония применялся фотометрический метод; для определения ионов марганца (II), никеля (II) и общего железа использовался метод атомно-абсорбционной спектроскопии; контроль pH исследуемых растворов выполнялся с применением потенциометрического метода. Определение растворенного кислорода выполнено йодометрическим методом. Состав формирующихся твердых фаз определялся методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Определение класса опасности отхода, образующегося в результате использования гальванопары Fe-C для очистки карьерных вод, выполнялось методом биотестирования.

Химический состав исследуемых растворов контролировали согласно стандартным методикам количественного химического анализа (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Методики количественного химического анализа карьерных вод

Наименование показателя	Методика испытаний по НД	Метод анализа
рН	ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97	потенциометрический
Нитрат-ион	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95	фотометрический
Нитрит-ион	ПНД Ф 14.1:2:3:4.3-95	фотометрический
Ион аммония	ПНД Ф 14.1:2:3.1-95	фотометрический
Железо общее	М-02Вд/2001	атомно-абсорбционный
Марганец	М-02Вд/2001	атомно-абсорбционный
Никель	ПНД Ф 14.1.:2.253-09 (М 01-46-2013)	атомно-абсорбционный
Растворенный кислород	ПНД Ф 14.1:2:3.101-97	йодометрический

2.4 Методы определения состава осадка, образующегося в результате анодного окисления железа в редокс-системе Fe-C-NO_3^-

Элементный анализ твердых фаз, формирующихся в результате анодного окисления железа в редокс-системе Fe-C-NO_3^- , 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».

2.5 Моделирование химического состава карьерных вод горнорудного предприятия

Химический состав карьерных вод моделировался с использованием реактивов квалификации «ХЧ» и «ЧДА»: KNO_3 , K_2SO_4 , NaNO_2 , NH_4NO_3 , KCl , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Диапазон концентраций нитрат-ионов в модельных растворах в исследованиях очистки карьерных вод от нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO_3^- в динамическом режиме растворах составлял от $81,8 \pm 16,0$ до $137,2 \pm 27,0$ мгN/дм³; диапазон pH 7,0-7,6.

Изучение кинетических закономерностей восстановления нитрат-ионов гальванопарой Fe-C проводилось с использованием растворов с концентрацией нитрат-ионов $88,1 \pm 18,0$ мгN/дм³.

Сорбцию ИТМ на примере ионов марганца (II) и никеля (II) в карьерных водах с использованием осадка, формирующегося в результате окисления железа в гальванопаре,

проводили 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.

2.6 Методика проведения термодинамического анализа реакций восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻

Для теоретического обоснования реакций восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻ был выполнен термодинамический анализ процессов и определены величины стандартной свободной энергии Гиббса ΔG_{298} и константы равновесия K_p окислительно-восстановительных реакций, являющиеся критериями направленности и глубины протекания самопроизвольных процессов.

2.7 Методика исследования редукции нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻ в статическом режиме

В статическом режиме в реакционных сосудах исследовались кинетические закономерности процесса редукции нитрат-ионов. Модельные растворы карьерных вод объемом 1 дм³ с pH 7,0 при постоянном перемешивании обрабатывались гальванопарой Fe-C при температурах 278, 283, 288 и 293 К. Масса гальванопары составляла 5 г, массовое соотношение Fe⁰-C 2:1. Для построения кинетической кривой определяли содержание нитрат-ионов в пробах через заданные промежутки времени – от 10 до 90 мин.

2.8 Методика исследования редукции нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻ в динамическом режиме

Эффективность очистки карьерных вод от нитрат-ионов исследовалась в динамическом режиме на лабораторной установке, имитирующей проницаемый реактивный барьер. Установка состояла из модельного фильтра объемом 0,5 дм³, содержащего смесь железного скрапа с размером частиц 3,5–4 мм и отходов производства активных углей марки БАУ (фракция 3–4 мм). В качестве дренажа использовался речной песок. Массовое соотношение Fe-C составляло 2:1.

Железная стружка очищалась от загрязнений и промывалась дистиллированной водой. Для активации процессов коррозии железа гальванопара предварительно обрабатывалась 0,1 н раствором соляной кислоты.

Карьерная или модельная вода при $T = 293$ К пропусклась через фильтр с постоянной скоростью. В составных пробах объемом 1,5–2 дм³ определяли концентрацию нитрат-, нитрит-ионов и ионов аммония.

Результаты исследования сопоставляли с нормативами предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (ПДК_{рх}) согласно Приказу Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 года №552.

2.9 Методика проведения исследования по применению природных и синтетических сорбентов для доочистки карьерных вод от ионов аммония

В работе использовали образцы синтетических и природных сорбентов: сорбент АС (активный силикагель), цеолит (клиноптилолит), диатомит, бентонит, низинный торф, низинного торфа, обработанный СаО (10:1).

Пробы карьерной воды объемом 200 мл обрабатывали навесками сорбентов от 0,2 до 0,4 г при постоянном перемешивании в течение 8 часов. Содержание ионов аммония определяли согласно ПНД Ф 14.1:2:3.1-95.

2.10 Методика исследования очистки карьерных вод от ионов тяжелых металлов гальванопарой Fe-C в динамическом режиме

Изучение возможности использования гальванопары, состоящей из нульвалентного железа и углерода, для снижения содержания ИТМ в карьерных сточных водах (на примере ионов Mn^{2+} и Ni^{2+}) проводилось в динамическом режиме на лабораторной установке, имитирующей проницаемый реактивный барьер. В качестве реактивного материала использована гальванопара Fe-C, состоящая из отходов механической обработки стали (железной стружки) с размером частиц до 4 мм, и отхода дробления березового активного угля в массовом соотношении 2:1. Объем загрузки, равный одному колоночному объему, – 0,150 дм³.

В составных пробах очищенной воды анализировалась концентрация ионов никеля (II), марганца (II) и общего железа. Содержание ИТМ в очищенных растворах сопоставлялось с ПДК_{рх} согласно Приказу Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 года №552.

2.11 Методика исследования сорбционных свойств осадка, формирующегося в результате окисления железной стружки в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻

В работе также исследована адсорбция ионов никеля (II) и марганца (II) на осадке, сформировавшемся в результате окисления железной стружки в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻. Сорбция ионов никеля на железнооксидном осадке изучалась в статическом режиме в лабораторных сосудах с использованием метода переменных навесок. Растворы объемом 0,5 дм³

при Т 293 К были обработаны 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^{2+} и Mn^{2+} в растворах и рассчитана сорбционная емкость осадка.

2.12 Методика определения класса опасности отхода, образующегося в результате использования гальванопары Fe-C, для очистки карьерных вод от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов

Для установления класса опасности отхода, образующегося в результате использования гальванопары Fe-C для очистки карьерных вод от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов, применялась стандартная методика биотестирования согласно Методике определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний ФР.1.39.2007.03222 с использованием в качестве тест-объекта низших ракообразных *Daphnia magna Straus* и зеленые протококковые водоросли *Scenedesmus quadricauda Breb.* Полученные данные сопоставляли с нормативными требованиями в области санитарно-эпидемиологического нормирования согласно Санитарным правилам по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления СП 2.1.7.1386-03.

2.13 Статистическая обработка результатов исследования

Математическая и статистическая обработка результатов исследований, а также их визуализация выполнялась с использованием программ STATISTICA 7.0 и MS Excel.

2.14 Методика оценки планируемой величины предотвращенного экологического ущерба

Оценка величины предотвращенного экологического ущерба от загрязнения водной среды выполнена согласно временной методике определения предотвращенного экологического ущерба, утвержденной Председателем Государственного комитета по охране окружающей среды 09 марта 1999 г.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ КАРЬЕРНЫХ ВОД ГОРНОРУДНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ НИТРАТ-ИОНОВ И ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЛЬВАНОПАРЫ Fe-C

3.1 Теоретическое обоснование возможности использования системы, содержащей гальванопару Fe-C, для очистки карьерных вод горнорудного предприятия от нитрат-ионов

3.1.1 Анализ реакций, протекающих в поле гальваноконтакта Fe-C

В основе гальванохимического метода очистки карьерных сточных вод от соединений азота лежит работа коррозионного гальванического элемента. Очищаемая вода обрабатывается смесью токопроводящих материалов, при этом в следствие разности потенциалов анода (более электроотрицательного элемента) и катода (менее электроотрицательного элемента) происходит перетекание электрического тока от анодных участков гальванического элемента к катодным [25, 65, 69, 70, 160].

Нульвалентное железо, величина стандартного электродного потенциала E^0 которого равна минус 0,44 В, в системе выполняет роль анодных участков. Оно окисляется и подвергается гидролизу согласно уравнениям реакций:



Углерод, величина стандартного электродного потенциала которого равна плюс 0,475 В, в исследуемой системе выполняет функции катодных участков. На катодных участках протекают процессы восстановления водорода из воды или кислорода, растворенного в воде, в соответствии с реакциями:



Разряд ионов водорода на катоде в кислой среде сопровождается образованием атомарного водорода, с последующей его рекомбинацией в молекулу. Атомарный водород имеет сильный восстановительный характер. СЭМ-изображение анодного и катодного участков гальванопары Fe-C представлено на рис. 3.1-3.2.

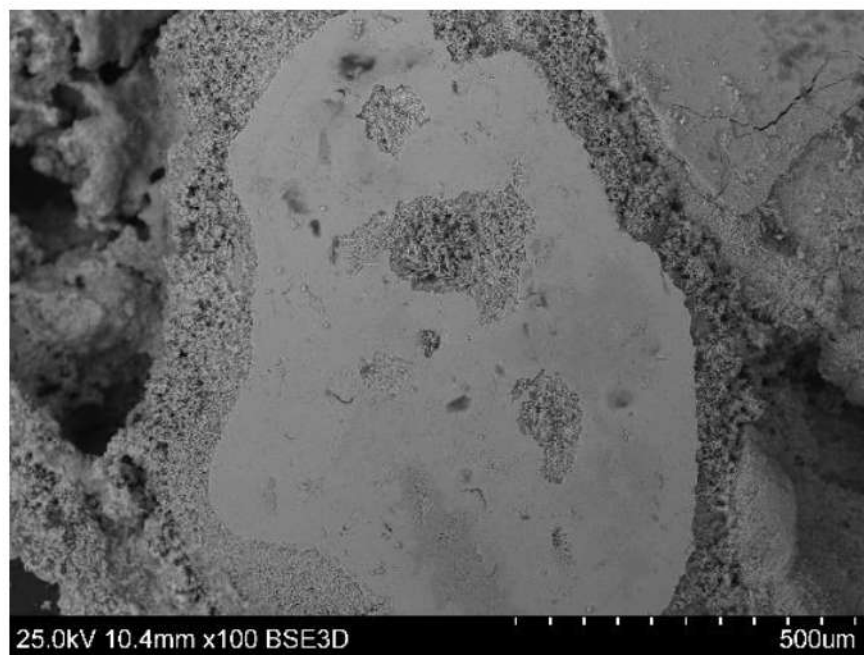


Рис. 3.1 – СЭМ-изображение анодного участка гальванопары Fe-C (увеличение в 100 раз)

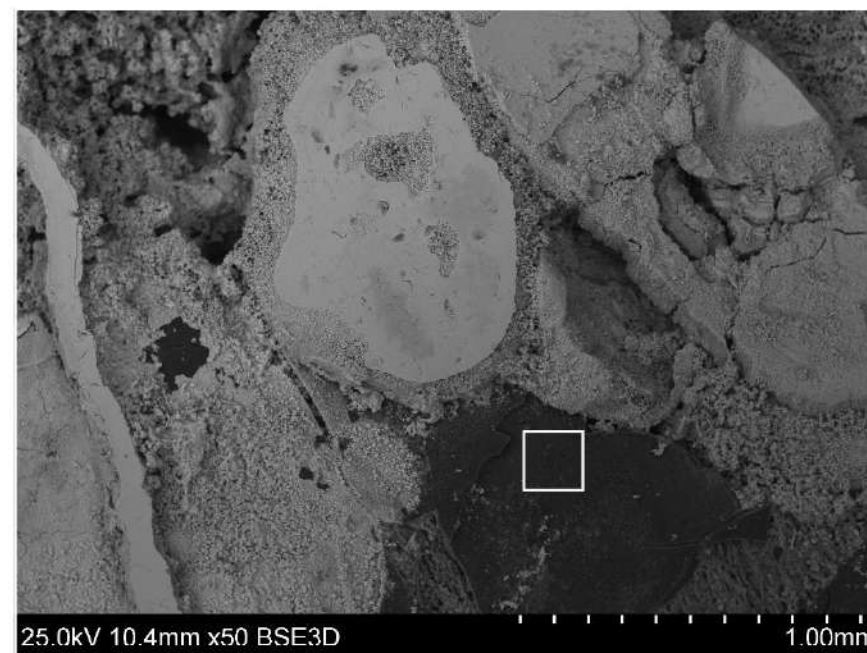


Рис. 3.2 – СЭМ-изображение катодного участка гальванопары Fe-C (увеличение в 50 раз)

3.1.2 Анализ возможных реакций восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻

Для теоретического обоснования наиболее вероятных реакций восстановления нитрат-ионов был выполнен термодинамический анализ процессов, протекающих в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻, для чего были определены величины стандартной свободной энергии Гиббса ΔG_{298} и константы равновесия K_p окислительно-восстановительных реакций, являющиеся критериями направленности и глубины протекания самопроизвольных процессов [6].

Изменение стандартной энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции определяется согласно формуле:

$$\Delta G^0 = -n \times F \times E^0 \quad (3.8)$$

где n – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции, F – постоянная Фарадея, E^0 – значение электродвижущей силы (ЭДС) реакции, определяемой как разница стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$E^0 = \varphi_{\text{ок-ля}} - \varphi_{\text{восст-ля}} \quad (3.9)$$

Стандартная энергия Гиббса лежит в основе расчета констант равновесия реакции K_p при любой температуре согласно формуле:

$$\Delta G_T^0 = -RT \times \ln K_p \quad (3.10)$$

откуда:

$$K_p = 10^{-\frac{nE}{0,059}} \quad (3.11)$$

В таблице 3.1 приведены справочные значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (E^0) основных полуреакций, протекающих в системе Fe-C-NO₃⁻-H₂O

Таблица 3.1 – Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов основных полуреакций, протекающих на анодных и на катодных участках в системе Fe-C-NO₃⁻-H₂O

Полуреакции	E^0, B
$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$	-0,44
$Fe + 2H_2O - 2e^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$	-0,4607
$Fe(OH)_2 + OH^- - 1e^- \rightarrow Fe(OH)_3$	-0,56
$Fe + 2OH^- - 2e^- \rightarrow Fe(OH)_2$	-0,877

Продолжение таблицы 3.1

Полуреакции	E^0 , В
$2\text{Fe}(\text{OH})_2 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-0,4707
$3\text{Fe}(\text{OH})_2 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,6017
$2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+$	-0,6748
$2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	-0,5131
$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-0.1841
$\text{H}_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$	-0,414
$\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+$	0,475
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,12
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,246

Результаты термодинамического анализа реакций восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻ представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Термодинамический анализ реакций восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻ (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. $\text{NO}_3^- + \text{Fe (ТВ)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-86 850	10^{15}
3. $\text{NO}_3^- + \text{Fe (ТВ)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Fe(OH)}_2(\text{ТВ})$	-90 845	10^{16}
4. $\text{NO}_3^- + 2\text{Fe(OH)}_2(\text{ТВ}) \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ТВ}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-91 038	10^{16}
5. $\text{NO}_3^- + 2\text{Fe(OH)}_2(\text{ТВ}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{Fe(OH)}_3(\text{ТВ})$	-110 010	10^{19}
6. $\text{NO}_3^- + 3\text{Fe(OH)}_2(\text{ТВ}) \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{ТВ}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-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. $\text{NO}_3^- + 2\text{Fe (ТВ)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{Fe(OH)}_2(\text{ТВ})$	-171 191	10^{30}
9. $\text{NO}_3^- + 4\text{Fe (ТВ)} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 4\text{Fe(OH)}_2(\text{ТВ}) + 2\text{OH}^-$	-263 020	10^{46}
10. $\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}(\text{г}) + 3\text{Fe(OH)}_3(\text{ТВ}) + 5\text{H}^+$	-331 217	10^{58}
11. $\text{NO}_3^- + 8\text{Fe(OH)}_2(\text{ТВ}) + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 8\text{Fe(OH)}_3(\text{ТВ}) + 2\text{OH}^-$	-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. $4\text{NO}_3^- + 5\text{C(ТВ)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2(\text{г}) + 5\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+$	-738 255	10^{130}
14. $2\text{NO}_3^- + 3\text{Fe(ТВ)} + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO}(\text{г}) + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	-810 600	10^{142}
15. $2\text{NO}_3^- + 10\text{Fe}^{2+} + 24\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 10\text{Fe(OH)}_3(\text{ТВ}) + 18\text{H}^+$	-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. $2\text{NO}_3^- + 5\text{Fe (ТВ)} + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 5\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	-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. $2\text{NO}_3^- + 15\text{Fe(OH)}_2(\text{ТВ}) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 5\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{ТВ}) + 16\text{H}_2\text{O}$	-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 Fe-C-NO_3^- восстановление нитрат-ионов возможно с образованием ряда продуктов, формирование которых зависит от pH среды и природы восстановителя (Fe , Fe^{2+} , Fe(OH)_2 , H_2). Возможно протекание следующих процессов:

- восстановление нитрат-ионов до нитрит-ионов в диапазоне pH среды от нейтральной (уравнения реакций 1-6) до щелочной (уравнение 8);
- восстановление нитрат-ионов до ионов аммония в нейтральной среде (уравнения 9, 11);
- восстановление нитрат-ионов до оксида азота (II) в нейтральной (уравнение 7, 10) и кислой среде (уравнение 14);
- восстановление нитрат-ионов до газообразного азота в кислой (уравнения реакций 12, 16, 17, 19) и в нейтральной среде (уравнения 15, 18, 20).

При этом в широком диапазоне pH реакции, протекающие с образованием газообразных продуктов, включая азот, термодинамически наиболее вероятны (реакции 15-20).

3.1.3 Анализ условий формирования устойчивых форм соединений железа и азота

Границы термодинамической устойчивости элементов и заключение о возможности протекания реакций могут быть представлены в виде диаграмм Пурбе – диаграмм зависимости потенциала E_h от величины pH. На диаграммы в координатах E_h -pH нанесены значения электродных потенциалов и pH равновесных электрохимических процессов, позволяющие установить области преобладания тех или иных ионов или фаз.

Диаграммы Пурбе позволяют судить о протекающих термодинамических процессах и могут быть основой при рассмотрении вопроса о возможности протекания той или иной химической реакции при определенных значениях pH. Использование диаграмм Пурбе позволяет определить вероятность протекания как катодных, так и анодных процессов.

На рисунке 3.3-3.4 представлены диаграмма E_h -pH для системы $\text{Fe-N-H}_2\text{O}$, построенные на основании справочных данных о величинах электродных потенциалов и pH гидратообразования. Представлены диаграммы Пурбе для гидратированной формы окислов (рис. 3.3) и для негидратированной формы окислов (рис. 3.4).

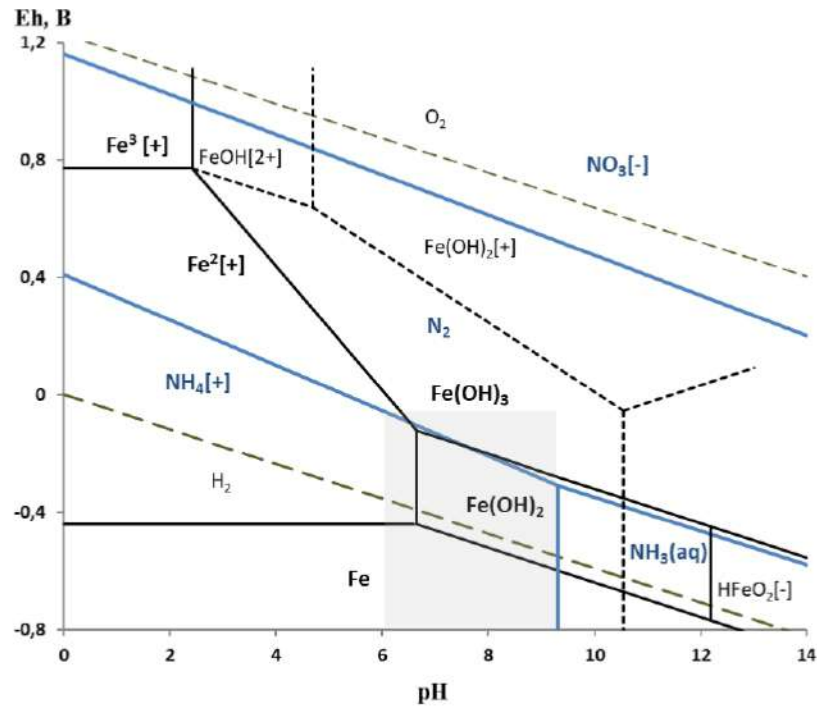


Рисунок 3.3 – Диаграмма Eh-pH для системы Fe-N-H₂O
(гидратированная форма окислов)

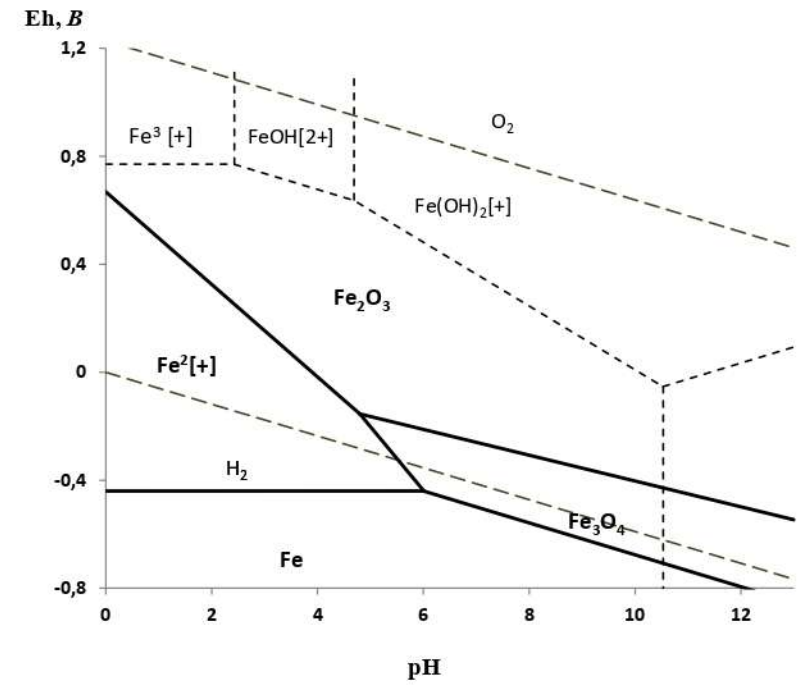


Рисунок 3.4 – Диаграмма Eh-pH для системы Fe-H₂O
(негидратированная форма окислов)

Непрерывные линии на диаграмме определяют границы устойчивости железа, а также пассивности и коррозии металла при различных значениях pH. Горизонтальные линии на диаграмме характеризуют равновесия, связанные с обменом электрическими зарядами, такие равновесия определяются величиной потенциала и не зависят от pH. Для железа это процессы протекающие согласно уравнениям реакций:



То есть при величине потенциала Eh, равной минус 0,621 В, ниже горизонтальной линии железо практически не корродирует. При величине потенциала Eh, равной плюс 0,771 В, активности ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} равны. Выше горизонтальной линии, проходящей через Eh, равной плюс 0,771 В, преобладают ионы Fe^{3+} , область преобладания ионов Fe^{2+} расположена ниже данной линии.

Вертикальные линии соответствуют равновесным процессам, протекающим с участием ионов H^+ и OH^- , и не связанным с обменом электрическими зарядами. Такие равновесия не зависят от потенциала и определяются только величиной pH. Для системы железо – вода к этому типу равновесий относятся, например, процессы гидролиза, протекающие согласно уравнениям реакций:



Наклонные линии соответствуют равновесиям, зависящим от pH и протекающим с участием электронов:



Как видно из представленных диаграмм в процессе анодного окисления железа возможно образование сложной системы ионов и фаз, в которой термодинамическая устойчивость той или иной фазы будет зависеть от pH и величины электродного потенциала. В изучаемом интервале pH 6-9 процессы окисления железа приводят к образованию ионов Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, а также гидроксидов железа (II) и (III). При этом продуктами восстановления нитрат-ионов являются азот и ионы аммония, что подтверждается выполненными термодинамическими расчетами, представленными в таблице 3.2.

Формирование твердых фаз также может быть представлено в виде диаграммы Пурбе (рис. 3.2). Как видно из представленной диаграммы, в изучаемом диапазоне pH твердые фазы, преобладающие в среде представлены оксидами Fe(II, III). При этом магнетит (Fe_3O_4) при изучаемой величине Eh является преобладающей фазой.

Может протекать катодная реакция с образованием магнетита:



Электродный потенциал данной реакции может быть рассчитан по формуле:

$$\varphi = -0,085 - 0,059\text{pH} \quad (3.18)$$

Образование магнетита может происходить в результате реакции Шиккора – разложения гидроксида железа (II) на Fe_3O_4 и H_2 согласно уравнению реакции:



Увеличение содержания продуктов коррозии железа приводит к интенсификации гидролиза и подкислению среды, что усиливает анодные процессы.

Термодинамический анализ, а также анализ условий формирования фаз железа и азота показал, что продукты восстановления зависят от pH среды. В связи с этим для определения оптимальных условий проведения процесса очистки карьерных вод редокс-системой Fe-C были проведены исследования влияния pH раствора на образование продуктов восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C- NO_3^- .

3.2 Определение оптимальных условий проведения процесса очистки карьерных вод системой, содержащей гальванопару Fe-C

Для выбора оптимальных условий проведения процесса очистки карьерных вод гальванопарой Fe-C было изучено влияние соотношения компонентов гальванопары, pH и температуры проведения процесса очистки на образование продуктов восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C- NO_3^- .

Исследования проводили на реальной карьерной воде горнорудного предприятия, состав которой представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Химический состав карьерной воды, отобранной из буферного водоема

Компонент, ед. измерения	Концентрация
pH, ед.	7,14±1,4
Хлорид-ион, мг/дм ³	35,5±7,0
Ион аммония, мг/дм ³	9,7±1,9
Нитрит-ион, мг/дм ³	3,03±0,6
Нитрат-ион, мг/дм ³	204±41
Магний, мг/дм ³	42,1±8,4
Железо общее, мг/дм ³	0,10±0,02
Марганец (II), мг/дм ³	0,28±0,06
Сухой остаток, мг/дм ³	947,5±200,0

3.2.1 Определение оптимального соотношения компонентов гальванопары Fe-C для очистки карьерных вод от нитрат-ионов

В исследованиях по применению гальванопары Fe-C для очистки карьерных вод от нитрат-ионов применялись железосодержащие отходы металлообрабатывающего производства – железный скрап (стружка) с размером частиц 3,5-5 мм и отходы производства активных углей марки БАУ [15, 95]. Железная стружка предварительно очищалась от загрязнений и промывалась дистиллированной водой. Внешний вид материалов гальванопары представлен на рис. 3.5.



Рис. 3.5 – Внешний вид исходных материалов гальванопары Fe-C

Для активации коррозии железа редокс-система предварительно обрабатывалась 0,1 М HCl.

Для определения оптимального соотношения токопроводящих материалов для очистки карьерных вод от нитрат-ионов пробы воды обрабатывали гальванопарой Fe-C в реакционных сосудах при постоянном перемешивании в многоцикловом режиме. Один цикл включал обработку карьерной воды токопроводящими материалами в течение 3 часов. Использовали разное соотношение компонентов гальванопары по массе: Fe:C 1:1, 2:1, 3:1.

После каждого цикла проба сточной воды анализировалась, последующие циклы очистки проводили с новыми порциями сточной воды. Результаты исследования представлены в таблице 3.4.

В результате проведенных исследований установлена высокая эффективность применения гальванопары Fe-C для очистки карьерных вод от нитрат-ионов (более 79%). Определено, что при работе в циклах эффективность очистки карьерной воды возрастает (более чем до 98 %), что объясняется усилением процесса коррозии и накоплением в системе восстановителей (Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H_2), образующихся при протекании электрохимических процессов.

Таблица 3.4 – Показатели очистки карьерной воды горнорудного предприятия 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 ₂ ⁻ , 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

Определено оптимальное массовое соотношение Fe:C, обеспечивающее снижение концентрации нитрит-ионов до нормативов ПДК_{рх} ($<40 \text{ мг/дм}^3$), составляющее 2:1.

Как видно из представленных данных концентрация ионов аммония 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 были проведены исследования влияния pH раствора на образование продуктов восстановления нитрат-ионов в редокс-системе.

3.2.2 Изучение влияния pH на образование продуктов восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻

Изучение влияния pH на образование продуктов восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻ проводилось в статическом режиме.

Растворы объемом $0,5 \text{ дм}^3$ с концентрацией нитрат-ионов $56,5 \pm 11,3 \text{ мгN/дм}^3$ (250 мг/дм^3) и pH в диапазоне от $3,2 \pm 0,6$ до $10,2 \pm 2,7$ ед. обрабатывали в предварительно активированной гальванопарой Fe-C массой 5 г в течение 2 часов. Массовое соотношение компонентов гальванопары 2:1.

Анализировали остаточную концентрацию нитрат-ионов, а также концентрацию нитрит-ионов и ионов аммония в пересчете на азот (мгN/дм^3). Результаты представлены на рис. 3.6, 3.7.

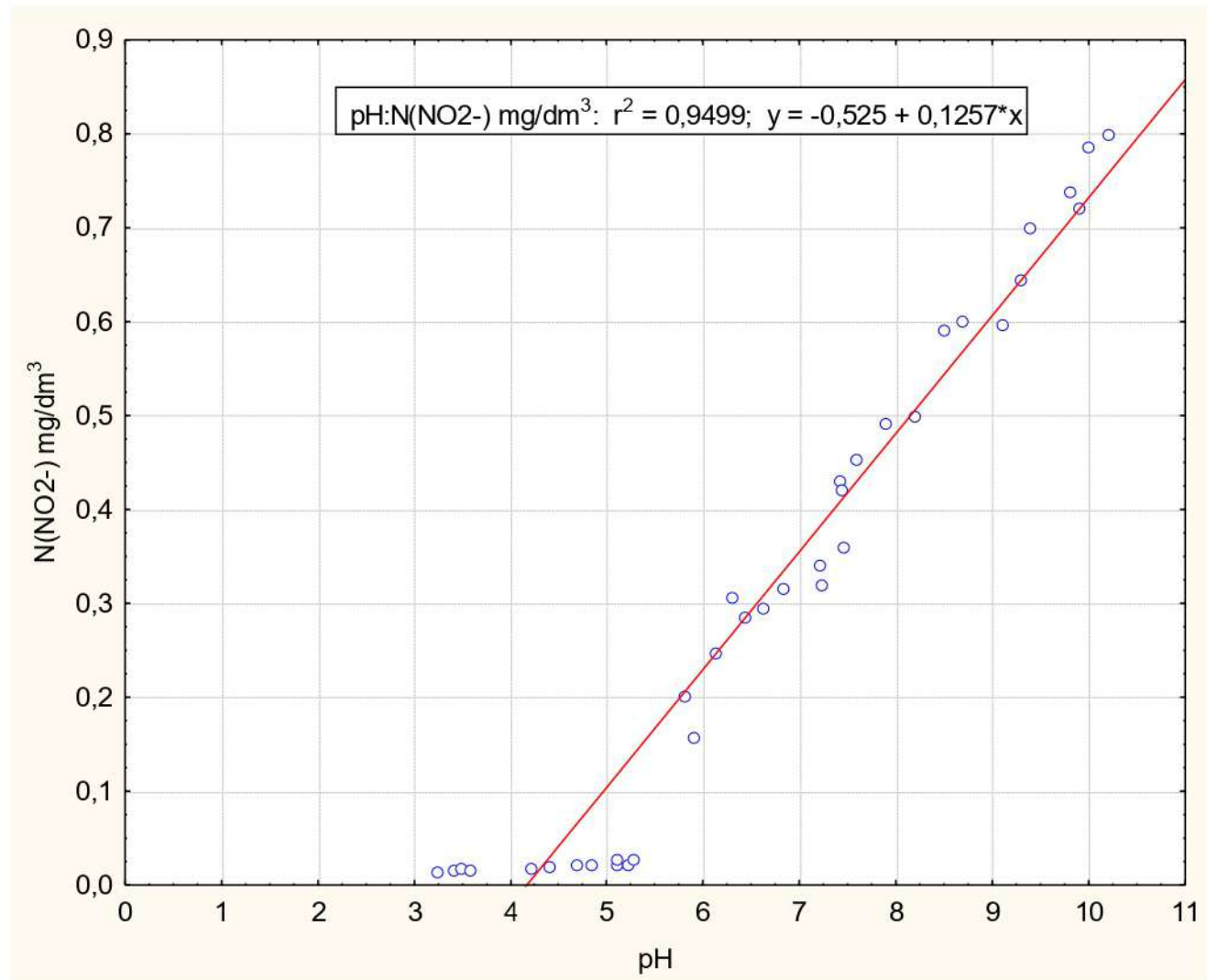


Рис. 3.6 – Кривая зависимости $C(\text{N-NO}_2^-)$ от pH при восстановлении нитрат-ионов гальванопарой Fe-C, $T = 293 \text{ K}$

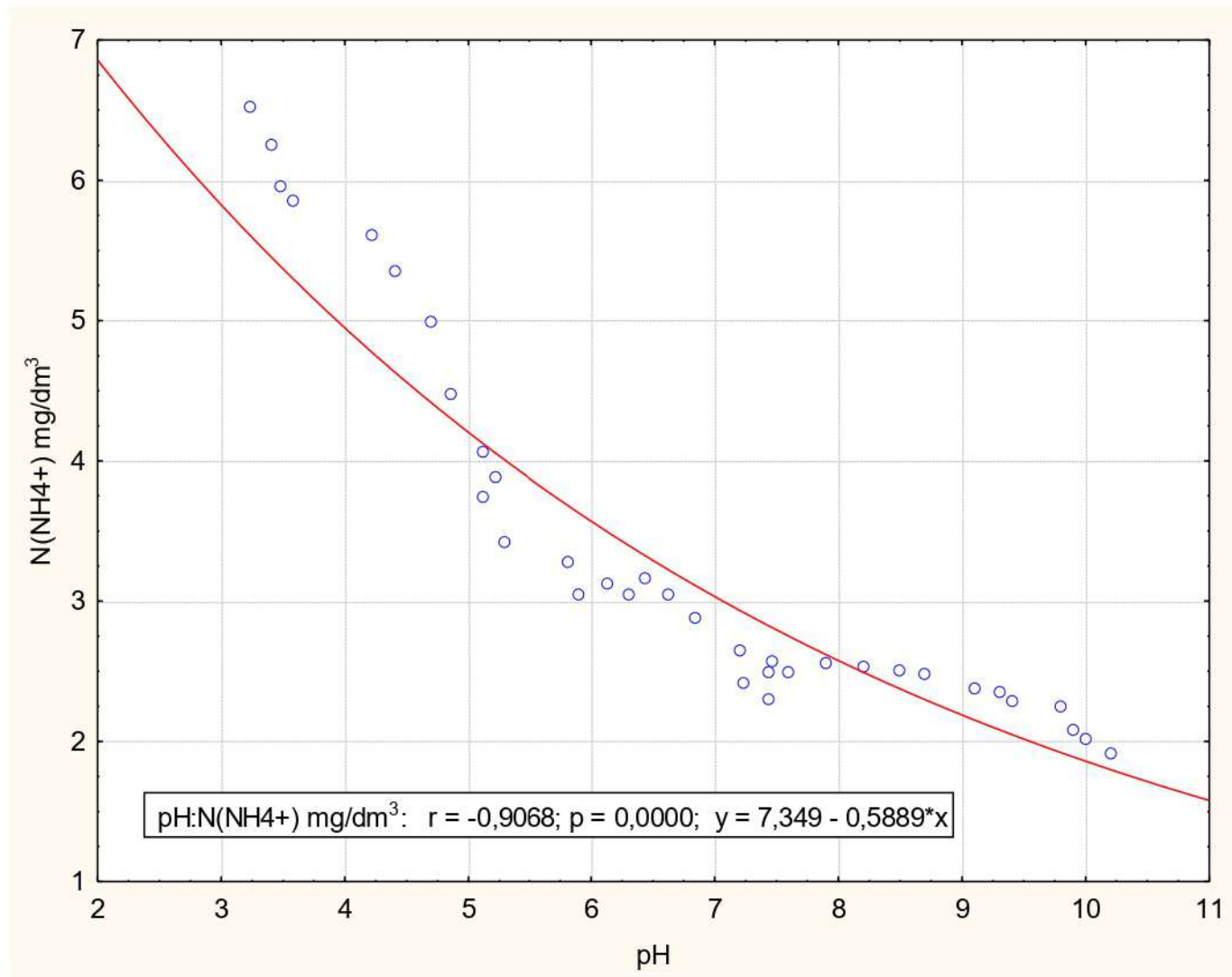


Рис. 3.7 – Кривая зависимости $C(\text{N-NH}_4^+)$ от pH при восстановлении нитрат-ионов гальванопарой Fe-C, $T = 293 \text{ K}$

Как видно из представленных данных, с высокой степенью аппроксимации (r^2) установлена прямая линейная зависимость образования нитрит-ионов при восстановлении нитрат-ионов редокс-системой ($r^2 = 0,95$) от pH раствора и обратная экспоненциальная зависимость образования ионов аммония ($r^2 = 0,91$).

На основании данных о концентрациях продуктов восстановления нитрат-ионов выполнен расчет материального баланса процесса восстановления нитрат-ионов гальванопарой Fe-C.

Содержание соединений азота в пробах карьерной воды после обработки гальванопарой Fe-C, а также количество газообразных веществ, определенное расчетным методом, представлено на рисунке 3.8.

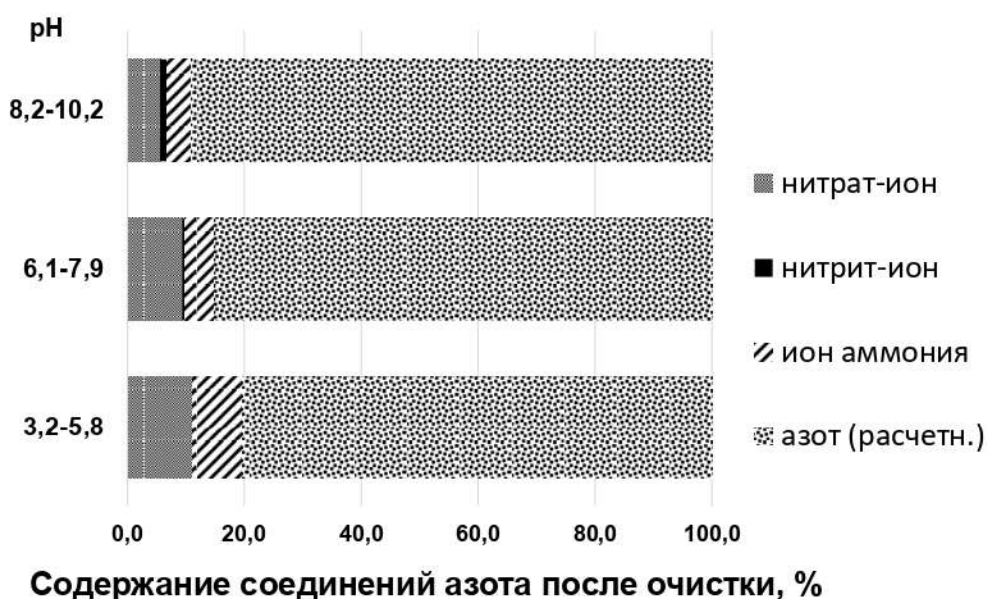


Рис. 3.8 – Материальный баланс процесса восстановления N-NO_3^- в редокс-системе Fe-C- NO_3^-

Установлено, что в диапазоне pH 6,1-7,9 остаточное содержание нитрат-ионов составило в среднем 8,7%, доля нитрат-ионов, восстановленных до нитрит-ионов, составила в среднем 0,6%, до ионов аммония – 5,6%.

Основным продуктом восстановления нитрат-ионов 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 гальванопарой Fe-C также обеспечивает эффективность их очистки от нитрат-ионов более чем на 81%.

Для разработки технических решений по очистке карьерных вод были изучены кинетические закономерности процесса восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C- NO_3^- .

3.3 Исследование кинетики редукции нитрат-ионов системой, содержащей гальванопару Fe-C

Экономическая целесообразность использования гальванопары Fe-C для очистки многотоннажных карьерных сточных вод от нитрат-ионов определяется скоростью протекания электрохимической реакции.

Температура является важным фактором, влияющим на скорость восстановления нитрат-ионов редокс-системой Fe-C.

В этой связи были изучены кинетические закономерности процесса восстановления нитрат-ионов гальванопарой Fe-C [6]. В исследовании использованы модельные растворы карьерных вод с концентрацией нитрат-ионов $389,8 \pm 80,0$ мг/дм³ ($88,1 \pm 18,0$ мгN/дм³). Зависимость изменения концентрации нитрат-ионов от времени контакта определялась при температурах T 278, 283, 288 и 293 K (5°-20° C). Результаты представлены на рис. 3.9.

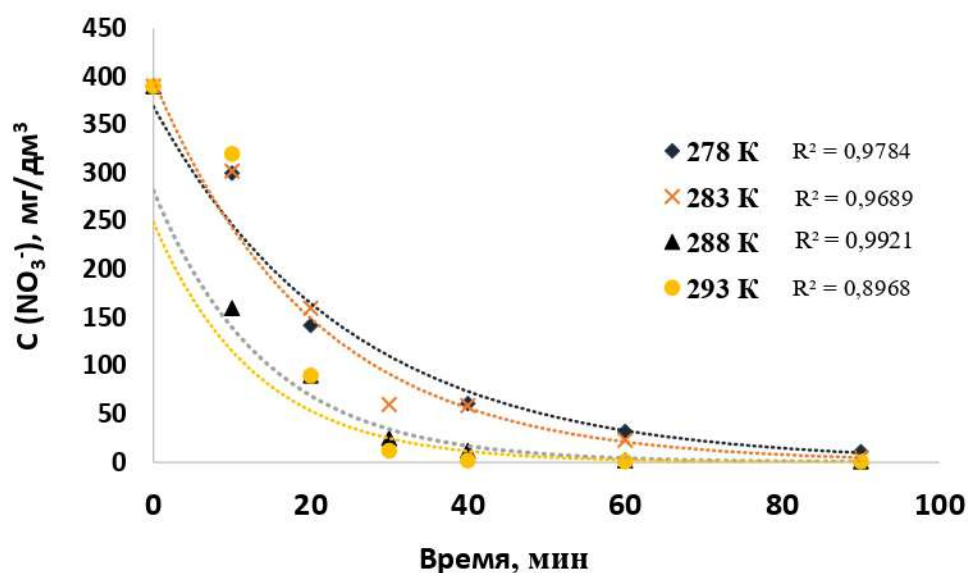


Рис. 3.9 – Кривые зависимости изменения концентрации нитрат-ионов от времени

Для определения порядка реакции кинетические кривые были построены в координатах $\ln C_0/C$ нитрат-ионов от времени и было установлено, что они с высокой степенью аппроксимации могут быть описаны уравнением первого порядка:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = k \times C \quad (3.17)$$

где v – скорость реакции, t – время контакта, k – константа скорости химической реакции.

На основании полученных зависимостей определены величины констант скорости электрохимического восстановления нитрат-ионов гальванопарой Fe-C при температурах 278, 283, 288 и 293 К. Результаты представлены на рисунке 3.10.

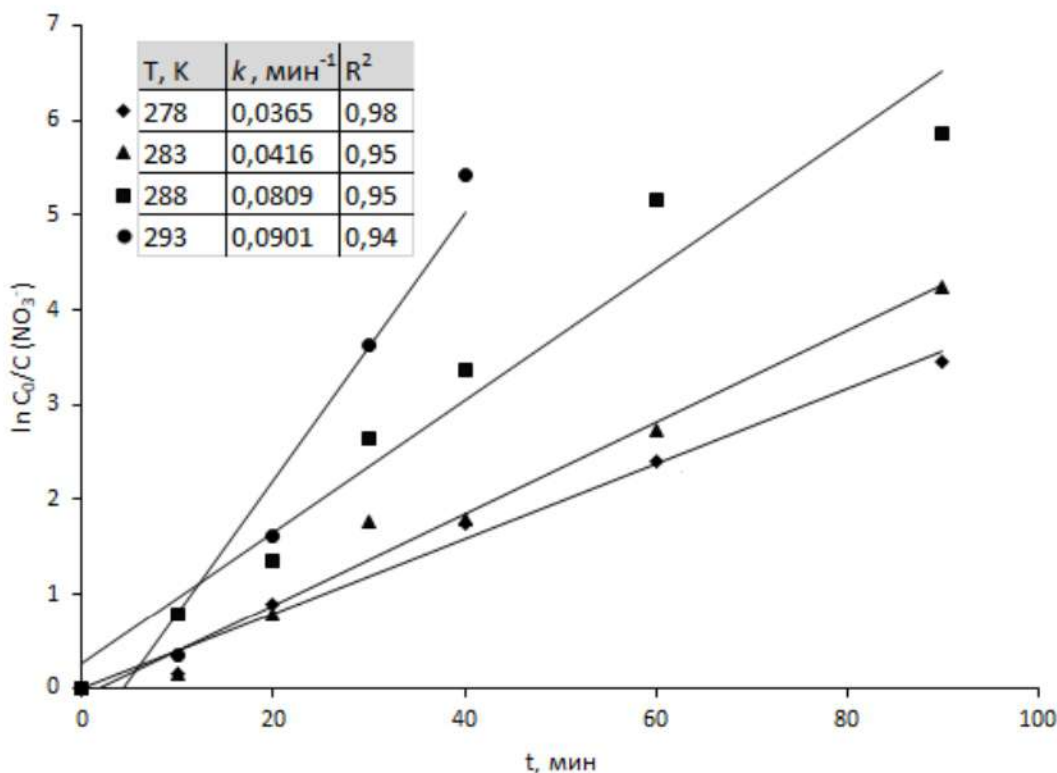


Рис. 3.10 – Кривые зависимости $\ln C_0/C$ нитрат-ионов от времени реакции, $C_0(\text{NO}_3^-) = 88,1 \pm 18,0 \text{ мгN/дм}^3$, $C_{\text{Fe-C}} = 5 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH} = 7,0$, частота перемешиваний 250 об/мин; (R^2 – величина достоверности аппроксимации)

Установлено, что константа k скорости электрохимического восстановления нитрат-ионов при повышении температуры проведения процесса возрастает: при температуре 278 К (5 °С) $k = 0,0365 \text{ мин}^{-1}$; при 283 К (10 °С) $k = 0,0416 \text{ мин}^{-1}$; при 288 К (15 °С) $k = 0,0809 \text{ мин}^{-1}$; 293 К (20 °С) $k = 0,0901 \text{ мин}^{-1}$.

По уравнению Аррениуса (3.18) с учетом полученных при разных температурах констант скорости была рассчитана энергия активации E_A процесса восстановления нитрат-ионов:

$$k = A \times e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (3.18)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная, k – константа скорости реакции при температуре T .

откуда:

$$E_A = \frac{R \times T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \times \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,3145 \times 278 \times 288}{288 - 278} \times \ln \frac{0,0809}{0,0365} = 53 \text{ кДж/моль}$$

Значение E_A составило 53 кДж/моль и свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса восстановления нитрат-ионов редокс-системой является химическая реакция.

На основании данных кинетического анализа по формуле (3.19) определено необходимое время контакта карьерной воды с редокс-системой при температуре 5 °С:

$$C(\text{NO}_3^-) = C_0(\text{NO}_3^-) \cdot e^{0,0365 \tau} \quad (3.19)$$

откуда

$$\tau = \ln \frac{C_0}{C} \times \frac{1}{k} = \ln \frac{230}{40} \times \frac{1}{0,0365} = 47,7 \approx 50 \text{ мин}$$

Установлено, что для очистки карьерной воды с исходной концентрацией нитрат-ионов 230 мг/дм³ до ПДК_{рх} при 5 °С время контакта составляет ~50 мин.

3.4 Исследование редукции нитрат-ионов при очистке карьерных вод системой, содержащей гальванопару Fe-C, в динамическом режиме

В практике очистки многотоннажных сточных вод наиболее целесообразно проводить процесс в динамическом режиме.

Для экспериментального обоснования использования гальванопары Fe-C для очистки карьерных вод от нитрат-ионов в проницаемом реактивном барьере были проведены исследования на лабораторной установке с использованием реальной и модельной сточной воды с pH 7,0-7,6 и концентрацией нитрат-ионов от 81,8±16,0 до 137,2±27,0 мгN/дм³. Скорость подачи воды в установку соответствовала времени контакта, необходимому для протекания электрохимической реакции в соответствии с полученными результатами кинетического анализа.

Установлено, что концентрация растворенного кислорода в карьерной, отобранной из буферного водоема равна 3,6 мг/дм³, что при температуре 20 °С около 40% насыщения. Низкая концентрация растворенного кислорода указывает на возможность применения железа в качестве восстановителя без потери эффективности системы в период эксплуатации.

Предварительные исследования с использованием углеродсодержащего материала (отсева БАУ) с размером частиц до 2 мм показали неудовлетворительную гидравлическую проводимость и низкую производительность лабораторной установки в динамическом режиме, в связи с чем использовалась фракция отсева угля 3-5 мм.

Лабораторная установка состояла из модельного фильтра объемом 0,5 дм³, содержащего смесь железного скрапа, отсева угля в соотношении 2:1. Объем загрузки – 0,43 дм³. Подача

карьерной воды осуществлялась самотеком из накопительной емкости сверху вниз. Фильтрат отбирался порциями по 1,5-2 дм³. Внешний вид лабораторной установки представлен на рис. 3.11.



Рис. 3.11 – Внешний вид лабораторной установки

В очищенной воде контролировалась концентрация нитрат-, нитрит-ионов, ионов аммония. Результаты исследования в пересчете на азот представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты исследования редукции нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻ в динамическом режиме (Т 20 °С)

Объем пропущенного раствора*	Суммарный объем пропущенного раствора*	Концентрация NO ₃ ⁻ 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	
19	19	81,8±16,0	1,2±0,2	0,09±0,02	7,8±1,6	98,5
22	41		2,6±0,5	0,06±0,01	5,8±1,2	96,8
18	59		1,4±0,3	0,08±0,02	9,1±1,8	98,3
18	77		0,4±0,1	0,12±0,02	8,9±1,9	99,5
25	102	125,9±25,0	2,7±0,5	0,19±0,03	13,2±2,8	97,9
20	122	105,4±21,0	2,4±0,5	0,20±0,04	7,6±1,5	97,7
21	143		1,9±0,4	0,16±0,03	8,2±1,6	98,2
22	165		2,2±0,4	0,09±0,02	9,0±1,8	97,9
19	184		1,5±0,3	0,17±0,03	7,5±1,5	98,6
23	229		1,2±0,2	н.п.о**	8,4±1,8	98,9
19	248	95,4±19,0	2,1±0,4	0,09±0,02	4,8±1,0	97,8
20	268		2,4±0,5	0,19±0,04	3,5±0,7	97,7
19	287		1,9±0,4	0,14±0,03	3,8±0,8	98,0
22	309		2,3±0,5	0,16±0,03	4,7±0,9	97,6
15	324		2,6±0,5	0,24±0,03	2,8±0,6	97,3
18***	342	137,2±27,0	3,1±0,6	0,41±0,08	2,3±0,5	97,7
17***	359		3,6±0,7	0,37±0,07	1,9±0,4	97,4
18***	377		2,9±0,6	0,50±0,07	1,8±0,4	97,9

* объемы представлены в колоночных объемах; ** – ниже предела обнаружения; *** – подача в форсированном режиме

Установлено, что при прохождении через систему более 377 колоночных объемов карьерной воды, 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 мг/дм³).

Полученные данные показывают, что система 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, с учетом термодинамического анализа установлен химизм процесса восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻.

3.5 Химизм процесса восстановления нитрат-ионов гальванопарой Fe-C

Химизм процесса восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻:

Восстановление нитрат-ионов в редокс-системе протекает в результате взаимодействия с Fe, Fe²⁺ и H₂, накапливающимися в реакционной среде. Взаимодействие с Fe и Fe²⁺ описывается уравнениями реакций (3.20-3.22):



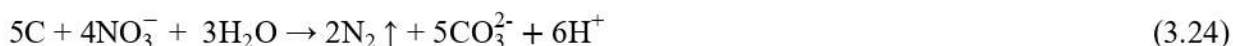
Суммарно:



Взаимодействие нитрат-ионов с водородом (уравнение реакции 3.23):



Нитрат-ион, являясь деполяризатором, может окислять углерод согласно уравнению реакции (3.24):



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

3.6 Исследование возможности применения природных и синтетических сорбентов для доочистки карьерных вод от ионов аммония

Характерными компонентами карьерных вод являются ионы аммония. Их концентрация в сточных водах многократно превышает санитарные нормы, что связано с использованием для разработки месторождений взрывчатых веществ на основе нитрата аммония.

Также в процессе очистки карьерных вод редокс-системой Fe-C часть нитрат-ионов восстанавливается до ионов аммония, повышая концентрацию данных загрязняющих веществ в карьерной воде.

Ионы аммония относятся к контролируемым веществам (являются соединениями 4 класса опасности, проявляют токсическое действие).

В связи с этим были проведены исследования по применению синтетических и природных сорбентов для доочистки карьерных вод от продуктов восстановления нитрат-ионов токопроводящими материалами.

Для экспериментальных исследований использовали карьерную воду с исходной концентрацией ионов аммония C_0 $9,7 \pm 1,9$ мг/дм³ и сорбенты: АС, цеолит (клиноптилолит), диатомит, бентонит, низинный торф, а также низинный торф, обработанный СаО.

Сорбент АС – алюмосиликатный искусственный фильтрующий материал, характеризующийся высокой удельной поверхностью. Сорбент АС используется для извлечения из воды ионов железа, ИТМ, нефтепродуктов, ионов аммония, фтора и др.

Цеолит (клиноптилолит) – природный алюмосиликат. Структура характеризуется наличием большого количества пор, равномерно пронизывающих весь объем минерала, что обуславливает высокую площадь поверхности и адсорбционную емкость в отношении различных органических и минеральных соединений как полярных, так и неполярных.

Диатомит – осадочная горная порода, состоящая из окаменелых остатков диатомовых водорослей [96, 101], состоит из SiO₂, характеризуется упорядоченной пористой структурой, низкой плотностью, химически инертен [149]. Диатомит обладает хорошо развитой поверхностью и высокой поглощающей способностью. Низкая теплопроводность делает пригодным данный материал для применения в различных областях [97, 131].

Бентонит – глинистый минерал, состоящий в основном из монтмориллонита. Бентонит обладает высокой набухаемостью, самоуплотняемостью, имеет хорошие химические буферные свойства, высокий катионообменный потенциал [158, 136, 138].

Бентонит обладает повышенной сорбционной способностью к радионуклидам, в связи с чем широко применяется в качестве барьерного материала в хранилищах отработанного ядерного топлива [99].

Торф – ценное сырье природного происхождения. Обладающий высокой пористостью и влагоемкостью, торф как природный сорбент проявляет сорбционные и ионообменные свойства благодаря наличию функциональных карбоксильных и фенольных групп. Низинный торф проявляет высокую эффективность при биоремедиации нефтезагрязненных почвогрунтов [18]. На основе торфа получают эффективные стимуляторы роста и удобрения [28]. Аммонификация торфа является одним из эффективных способов изготовления торфяно-минеральных удобрений.

Азот, связанный органическими веществами торфа, высвобождается постепенно, обеспечивая питание растения на протяжении длительного времени. Кроме того, нейтрализуется избыточная кислотность торфа, что делает его пригодным для широкого спектра сельскохозяйственных культур. Торфоминерально-аммиачные удобрения могут использоваться как для основного внесения при посеве или посадке, так и при локальном внесении, при выращивании рассады, а также для приготовления питательных почвогрунтов и субстратов.

Основные характеристики сорбентов, использованных в исследовании представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Основные характеристики сорбентов

Сорбент	Химический состав	Характеристики сорбентов
АС	SiO ₂ – 70% Al ₂ O ₃ – до 7% Fe ₂ O ₃ – до 5% CaO, MgO – до 4%	Насыпная плотность, кг/м ³ – 550-600; Истираемость, % - 0,06; Скорость фильтрации, м/ч – 10-20.
Цеолит (клинопти- лолит)	(Na,K,Ca) ₂₋₃ Al ₃ (Al,Si) ₂ - Si ₁₃ O ₃₆ ·12H ₂ O	Насыпная плотность, кг/м ³ – 900-1000; Истираемость, % - 0,4; Скорость фильтрации, м/ч – 8-15; Высота рабочего слоя, см – 40-100.
Диатомит	SiO ₂ ·H ₂ O	Насыпная плотность, кг/м ³ – не более 750; Истираемость, % - 0,1; Скорость фильтрации, м/ч – 10-16; Высота рабочего слоя, см – не менее 40.
Бентонит	Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O	Насыпная плотность, кг/м ³ – 800-1200;
Низинный торф	Торф, гуминовые вещества	Насыпная плотность, кг/м ³ – 440-450; Влажность, % - 10 Зольность, % - 14-16.
Низинный торф: СаО (10:1)	Торф, гуминовые вещества, СаО	Насыпная плотность, кг/м ³ – 440-450; Влажность, % - 10 Зольность, % - 13-14.

Образцы сорбентов обрабатывались растворами карьерной воды до равновесия, контролировалась остаточная концентрация ионов аммония, определялась сорбционная емкость по ионам аммония по формуле (3.25):

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} \times V \quad (3.25)$$

где A – сорбционная емкость сорбента, мг/г; C_0 – исходная концентрация ионов аммония, мг/дм³; C_p – равновесная концентрация ионов аммония, мг/дм³; m – масса сорбента, г; V – объем пробы, дм³.

Полученные результаты представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты исследования сорбционных свойств сорбентов по иону аммония

Показатель	Сорбенты					
	АС	Клино- птилолит	Диатомит	Бентонит	Низинный торф	Низинный торф:СаО (10:1)
Сорбционная емкость по иону NH_4^+ , мг/г	20	26	15	12	13	28
рН водной вытяжки	6,5-7,5	6,7-7,5	6,7-7,5	9,5-10,1	5,8-6,0	9,5-10,2

Анализ полученных данных показал, что природный цеолит клиноптилолит и низинный торф, обработанный СаО, проявляют близкие по значениям сорбционные свойства в отношении ионов аммония: сорбционная емкость материалов равна 26 и 28 мг/г соответственно [15].

Выводы по разделу

Выполнено теоретическое и экспериментальное обоснование использования системы, содержащей гальванопару Fe-C для очистки карьерных вод от нитрат-ионов.

В результате реакций, протекающих в редокс-системе Fe-C-NO_3^- , образуются восстановители (Fe , Fe^{2+} , Fe(OH)_2 , H_2), которые способны взаимодействовать с нитрат-ионами, имеющими окислительный характер. Выполнен термодинамический анализ реакций, протекающих в редокс-системе Fe-C-NO_3^- : определены величины стандартной свободной энергии Гиббса ΔG_{298} и константы равновесия K_p окислительно-восстановительных реакций.

Анализ полученных данных показал, что в редокс-системе Fe-C-NO_3^- восстановление нитрат-ионов возможно с образованием ряда продуктов, формирование которых зависит от pH среды и природы восстановителя, при этом в широком диапазоне pH реакции, протекающие с образованием газообразного азота термодинамически наиболее вероятны.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные условия процесса очистки карьерных вод от нитрат-ионов, до нормативов ПДК_{рх}:

- массовое соотношение компонентов редокс-системы Fe-C равно 2:1;
- pH 6-8;

Установлено, что при выбранных условиях обработка карьерных вод гальванопарой Fe-C обеспечивает эффективность очистки от нитрат-ионов более чем на 81%.

Определена зависимость изменения концентрации нитрат-ионов от времени контакта с гальванопарой в диапазоне температур от 5 до 20 °С. Установлено, что с высокой степенью аппроксимации она может быть описана уравнением первого порядка.

Определены константы скорости k электрохимической реакции восстановления нитрат-ионов в изучаемой редокс-системе: при 5 °С $k = 0,0365 \text{ мин}^{-1}$, при 10 °С $k = 0,0416 \text{ мин}^{-1}$, при 15 °С $k = 0,0809 \text{ мин}^{-1}$, при 20 °С $k = 0,0901 \text{ мин}^{-1}$. Рассчитана энергия активации E_A процесса восстановления нитрат-ионов, равная 53 кДж/моль. Достаточно высокое значение энергии активации свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса восстановления нитрат-ионов является химическая реакция.

Установлен химизм процесса восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻. Суммарно системой, содержащей 1 моль Fe, может быть восстановлено 1,8 моля нитрат-ионов.

Экспериментально установлено, что наиболее эффективными сорбентами для доочистки карьерных вод от ионов аммония, образующихся при восстановлении нитрат-ионов редокс-системой, являются низинный торф, обработанный СаО в соотношении 10:1 и природный цеолит клиноптилолит.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ КАРЬЕРНЫХ ВОД ГОРНОРУДНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЛЬВАНОПАРЫ Fe-C

4.1 Исследование процессов очистки карьерных вод от ионов тяжелых металлов на примере ионов никеля (II) и марганца (II) системой, содержащей гальванопару Fe-C, в динамическом режиме

Ионы никеля и марганца являются характерными загрязняющими веществами в составе карьерных вод. 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 [154]. Очистка многотоннажных карьерных вод, содержащих низкие концентрации ИТМ представляет особенно сложную технологическую проблему.

Для изучения возможности использования системы, содержащей гальванопару Fe-C в форме проницаемого реактивного барьера для глубокой очистки низкоконцентрированных карьерных вод от ИТМ были проведены исследования в динамическом режиме [5]. Модельная карьерная вода с исходным содержанием ионов Mn^{2+} $0,51 \pm 0,13$ мг/дм³ и Ni^{2+} $0,18 \pm 0,05$ мг/дм³ подавалась из накопительной емкости на лабораторную установку самотеком сверху вниз. Пробы отбирались на анализ порциями по 1,5-2 дм³, в объединенных пробах определялось остаточное содержание ионов Mn^{2+} , Ni^{2+} , а также контролировалось содержание $Fe_{общ}$. Результаты представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Содержание ионов марганца, никеля и железа в карьерной воде после обработки в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻, в динамическом режиме

Объем очищенной карьерной воды, колоночных объемов	Концентрация загрязняющих веществ после очистки, мг/дм ³			Степень очистки от ИТМ, %	
	Mn^{2+}	Ni^{2+}	$Fe_{общ}$	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 редокс-системы возрастает с накоплением продуктов окисления и гидролиза ионов железа, достигая более 97% по иону никеля (II) и 97% по иону марганца (II). При этом остаточная концентрация общего железа не увеличивается, оставаясь ниже ПДК_{рх} (менее 0,1 мг/дм³). Полученные данные также указывают на то, что сорбция ионов тяжелых металлов протекает на свежееобразующемся осадке.

В результате очистки карьерных вод редокс-системой Fe-C формируется осадок, содержащий гидроксиды железа (II, III), являющийся отходом. Для определения опасности отхода для окружающей среды установлен состав осадка методом рентгенофазового анализа, а также определен его класс опасности методом биотестирования.

4.2 Анализ состава осадка, формирующегося в процессе очистки карьерных вод гальванопарой Fe-C

Информация об осадках, которые могут сформироваться в зоне размещения реактивного материала в процессе очистки карьерных вод на проницаемом реактивном барьере, имеет важное значение для прогнозирования возможного изменения характеристик барьера. Осаждение на реактивном материале загрязняющих соединений в форме карбонатов и сульфатов может приводить к потере свойств реактивной среды и снижению гидравлической проводимости барьера. Также ряд фаз железа, формирование которых может протекать в минерализованных растворах, могут препятствовать переносу электронов от железа к нитрат-ионам и нитрит-ионам, в частности, лепидокрокит, обладающий низкой электронной проводимостью [151].

Для обоснования процессов, протекающих в реакционной среде, моделирующей химический состав карьерной воды и содержащей гальванопару Fe-C, был выполнен анализ состава осадка, формирующегося в результате реакций окисления-восстановления.

Внешний вид осадка и изображение, полученное методом сканирующей электронной микроскопии, представлены на рис. 4.1 и рис. 4.2 соответственно.



Рисунок 4.1 – Внешний вид образующегося осадка

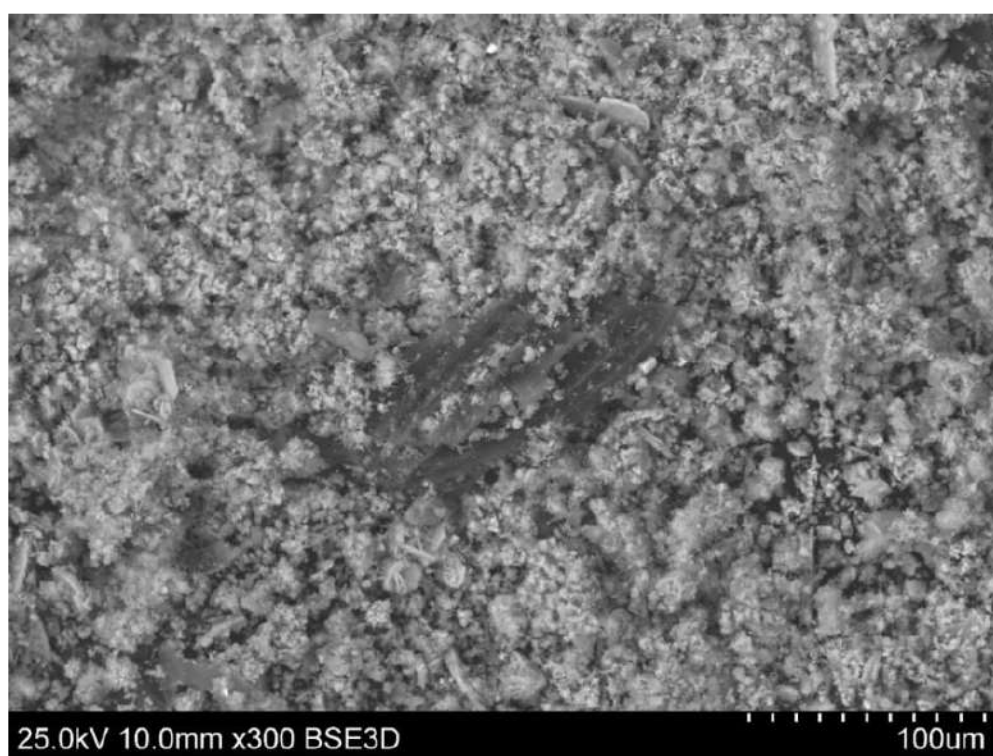


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображение осадка при увеличении в 300 раз

Исследование фазового состава образцов осадков, полученных в результате работы гальванопары проводилось методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского

дифрактометра XRD-7000 фирмы «Shimadzu». Обработка дифрактограмм производилась с использованием программного обеспечения «XRD 6000/7000 Ver. 5.21».

Информация об идентифицированных пиках на дифрактограмме осадка, формирующегося при восстановлении нитрат-ионов редокс-системой Fe-C, а также результаты расшифровки дифрактограммы представлена в Приложении Б.

На рис. 4.3 представлена дифрактограмма образца осадка, формирующегося при восстановлении нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻.

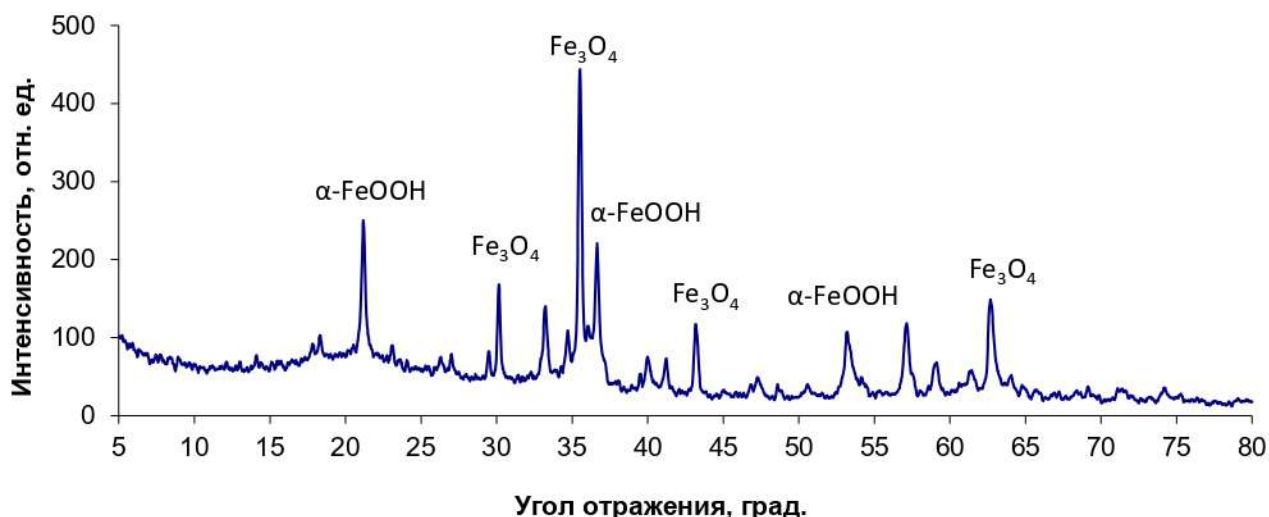
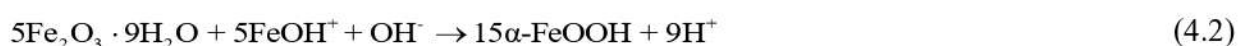


Рисунок 4.3 – Дифрактограмма образца осадка, формирующегося при восстановлении нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻

В образце идентифицированы гетит α-FeOOH (межплоскостные расстояния, Å: 4,18095 (21,2°); 2,69207 (33,23°); 2,44935 (36,7°)) и магнетит Fe₃O₄ (межплоскостные расстояния, Å: 2,95759 (30,2°); 2,5239 (35,5°); 2,09152, (43,2°); 1,47991 (62,7°)). Соотношение фаз – 46,3% и 53,7% соответственно.

Полученные данные согласуются с результатами термодинамического анализа процессов, протекающих в рассматриваемой системе, а также указывают на протекание реакций в слабощелочной среде. Также на дифрактограмме присутствуют пики кальцита CaCO₃ (межплоскостные расстояния, Å: 3,02751 (29,5°); 1,90917 (47,6°); 1,87149 (48,6°)), который может образовываться при очистке карьерных вод, содержащих гидрокарбонат-ионы.

Гетит (α-FeOOH) характеризуется орторомбической сингонией, пространственная структура R $\bar{3}m$, является одним из продуктов фазообразования в дисперсной среде, содержащей продукты гидролиза Fe²⁺, основным из которых является ион FeOH⁺ (уравнения 4.1-4.2):



Магнетит (Fe_3O_4) характеризуется кубической сингонией; пространственная структура $\text{Fd}3\text{m}$; 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 следующим уравнением реакции (4.3):



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

Для определения опасности отхода для окружающей среды установлен класс опасности методом биотестирования.

4.3 Определение класса опасности отхода, образующегося при использовании гальванопары Fe-C, для очистки карьерных вод

Определение класса опасности отхода, формирующегося при очистке карьерных вод редокс-системой Fe-C, выполнялось согласно критериям отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду, утвержденным приказом Минприроды России от 04.12.2014 г. №536 (далее – Критерии).

Критерием была выбрана кратность разведения водной вытяжки из отхода, в качестве тест-объектов были использованы зеленые протококковые водоросли *Scenedesmus quadricauda* Breb. и низшие ракообразные *Daphnia magna* Straus.

Методом биотестирования установлено, что водная вытяжка из осадка, формирующегося при восстановлении нитрат-ионов редокс-системой (отход), без разбавления не оказывает острого токсического воздействия на водоросли *Scenedesmus quadricauda* Breb. Показатель изменения численности клеток водорослей составил 8-16% при допустимом значении 20%.

Также отсутствует острое токсическое воздействие водной вытяжки из отхода на низших ракообразных *Daphnia magna* Straus. Показатель численности погибших особей составил 7-10% при допустимом значении 10%.

Установлено, что отход может быть отнесен к V классу опасности (практически неопасные отходы).

4.4 Исследование механизма извлечения ионов тяжелых металлов гальванопарой Fe-C (на примере никеля (II) и марганца (II))

Для исследования механизма извлечения ИТМ осадком, формирующимся при восстановлении нитрат-ионов гальванопарой Fe-C, и определения сорбционной емкости осадка были 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 T 20 °С. Сорбционную емкость осадка по ИТМ определяли по формуле 3.25.

На основании полученных данных были построены изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} на формирующемся осадке. Результаты представлены на рис. 4.4.

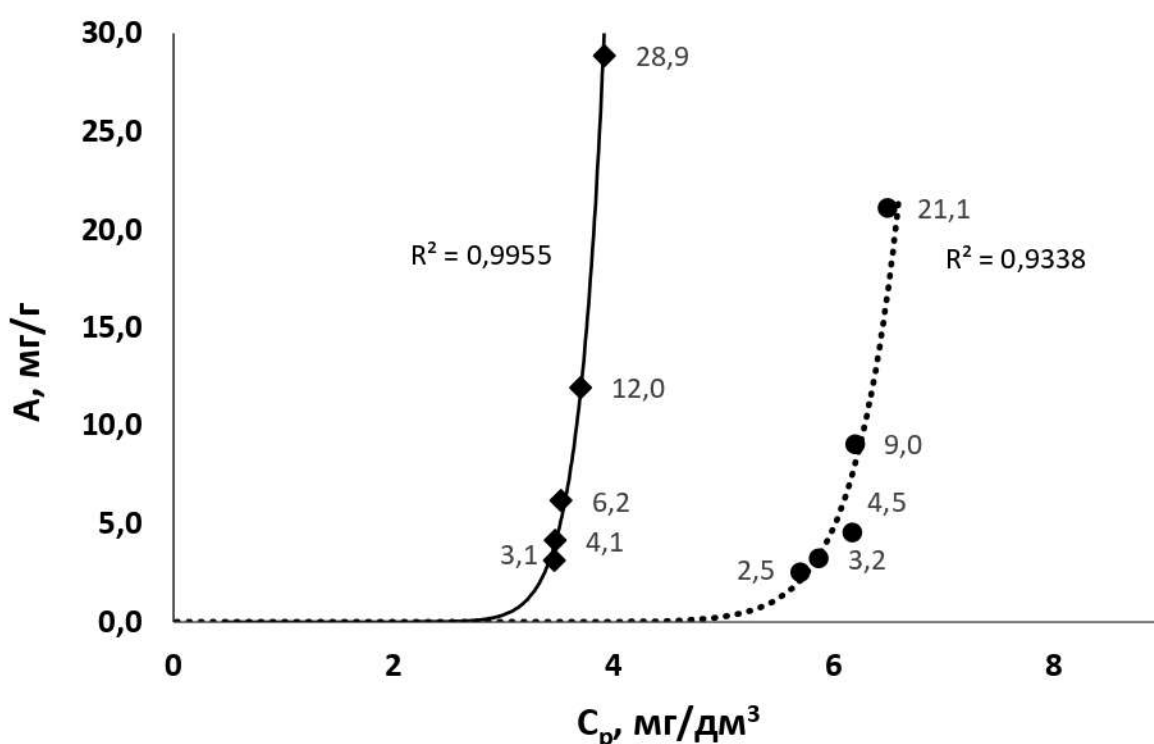


Рисунок 4.4 – Изотермы адсорбции ИТМ: ♦ – Ni^{2+} , ● – Mn^{2+}

Установлено, что в исследованных условиях сорбционная емкость осадка по ионам никеля (II) составляет 28,9 мг/г, по ионам марганца (II) – 21,1 мг/г, что превышает сорбционную емкость природных сорбентов (цеолитов). Изотермы адсорбции описывают процесс полимолекулярной адсорбции.

После сорбционной очистки карьерных вод от ИТМ осадок был повторно проанализирован методом рентгенофазового анализа. Информация об идентифицированных пиках на дифрактограмме осадка после сорбции ИТМ, а также результаты расшифровки дифрактограммы образца осадка после сорбции ИТМ представлены в Приложении В. Дифрактограмма осадка после сорбции ИТМ представлена на рис. 4.5.

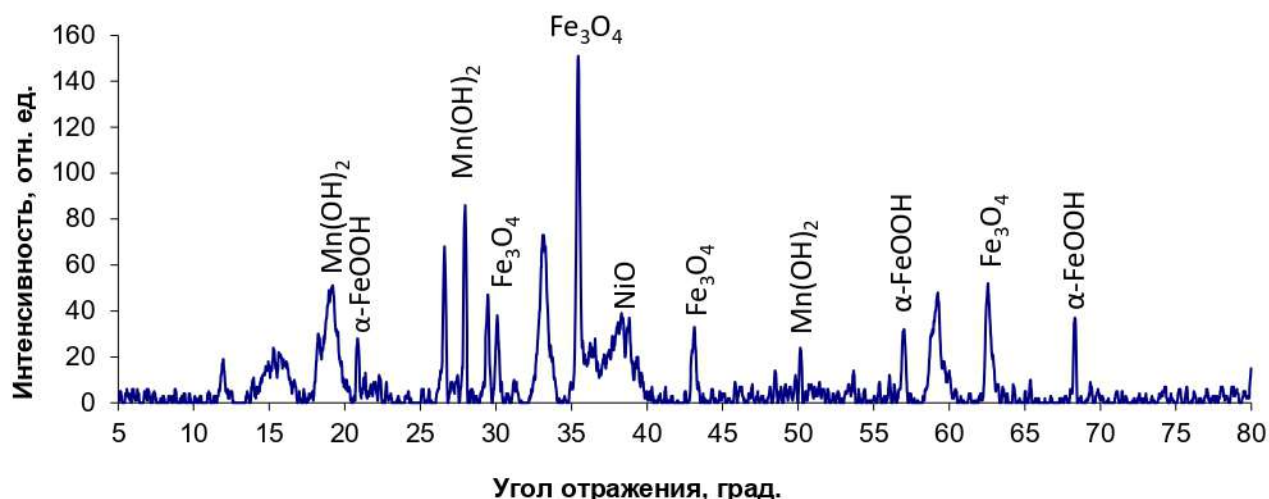


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма образца осадка после сорбции ИТМ

В образце идентифицированы следующие соединения: $\text{FeO}(\text{OH})$ структура минерала гетит, Fe_3O_4 структура минерала магнетит, а также $\text{Mn}(\text{OH})_2$ структура минерала пирохroit и NiO структура минерала бузенит.

Анализ полученных данных показывает, что ионы марганца осаждаются преимущественно в виде гидроксида марганца (II), осаждение ионов никеля происходит преимущественно в виде оксида никеля.

Хорошо развитая поверхность железооксидного материала обеспечивает глубокую очистку от ИТМ.

Выводы по разделу

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

Осадок, формирующийся в редокс-системе при очистке карьерных вод от нитрат-ионов, представляет смесь термодинамически устойчивых магнетита и гетита и является эффективным сорбентом для извлечения ИТМ. Установлено, что в исследованных условиях сорбционная емкость осадка по ионам никеля (II) составляет 28,9 мг/г, по ионам марганца (II) – 21,1 мг/г, что превышает сорбционную емкость природных сорбентов (цеолитов).

Проведенные экспериментальные исследования позволили установить механизм извлечения ИТМ осадком, формирующимся при восстановлении нитрат-ионов гальванопарой Fe-C . Сорбция ИТМ протекает по механизму полимолекулярной адсорбции.

Установлено, что формирующийся осадок (отход) может быть отнесен к V классу опасности (практически неопасные отходы).

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ОЧИСТКЕ КАРЬЕРНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ АО «КАРЕЛЬСКИЙ ОКАТЫШ»

5.1 Состояние проблемы очистки карьерных вод на горнорудном предприятии, ведущем добычу железистых кварцитов

Очистка карьерных вод горнорудного предприятия, ведущего добычу железной руды открытым способом представляет многоступенчатую комплексную технологию и включает следующие этапы:

- механическая очистка в буферном водоеме;
- биологическая очистка в отстойнике карьерных вод.

В буферном водоеме в результате отстаивания происходит очистка карьерных вод от взвешенных веществ. Отстойник карьерных вод включает торфяную площадку (торфяное плато), проходя по которой происходит частичная очистка карьерных вод от ионов аммония, ионов тяжелых металлов, и основную часть отстойника, в которой установлена система фитоочистки карьерных вод. Схема очистных сооружений предприятия по добыче железистых кварцитов показана на рис. 5.1.



Рисунок 5.1 – Схема очистных сооружений предприятия по добыче железистых
кварцитов

В зависимости от гидрологических условий средний объем образования сточных вод может составлять более 3 млн. м³. Динамика образования карьерных вод на рассматриваемом горнорудном предприятии по добыче железистых кварцитов представлена на рис. 5.2.

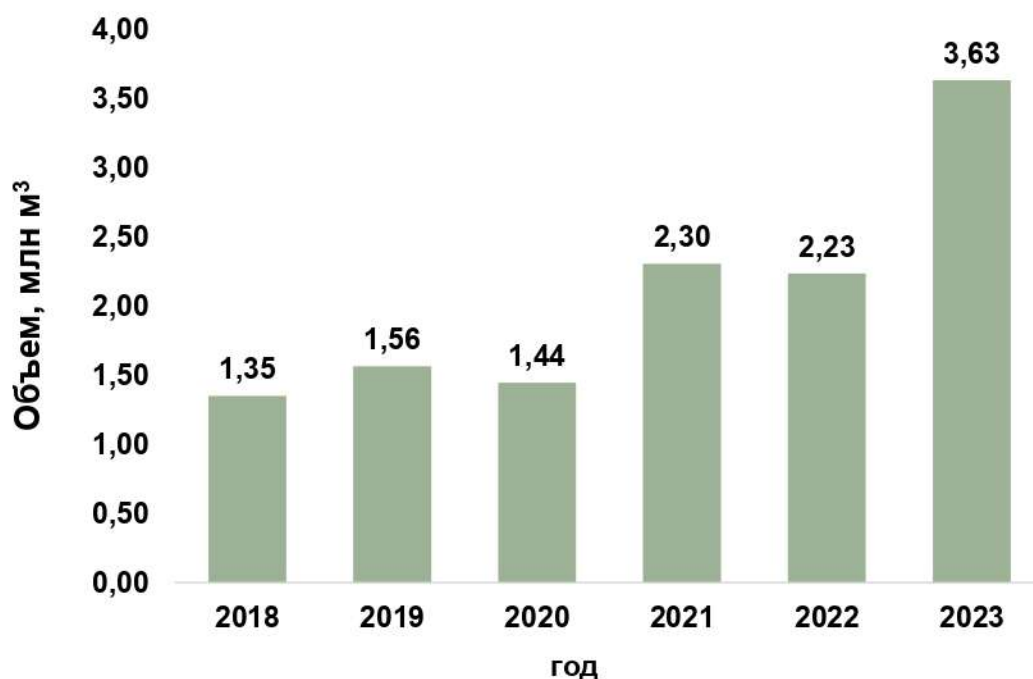


Рисунок 5.2 – Динамика образования карьерных вод на предприятии по добыче железистых кварцитов

Как видно из представленных данных, объем образования карьерных вод в 2023 году увеличился более чем в 2,5 раза по сравнению с 2020 г.

5.2 Результаты опытно-промышленных испытаний на горнодобывающем предприятии

Для определения возможности применения разработанного способа очистки карьерных вод от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов с использованием системы, содержащей гальванопару Fe-C в промышленных условиях, а также с целью получения данных для технико-экономического обоснования, на АО «Карельский окатыш» (г. Костомукша) были проведены опытно-промышленные испытания (ОПИ)¹. ОПИ проводились с использованием блочно-модульной установки, имитирующей проницаемый реактивный барьер (ПРБ). Карьерная вода из резервуара карьерных вод подавалась самотеком на установку со средней скоростью до 20 м³/сут.

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

Установка состояла из трех емкостей (модулей) объемом 1 м^3 каждая, заполненных смесью песка, железной стружки, отсева угля в массовом соотношении 20:2:1, соединенных последовательно. После очистки на ПРБ очищенная вода направлялась на торфяную траншею для доочистки от ионов аммония и нитрит-ионов, далее – на торфяное плато, входящее в состав фитоочистных сооружений предприятия.

Схема установки для ОПИ представлена на рис. 5.3.

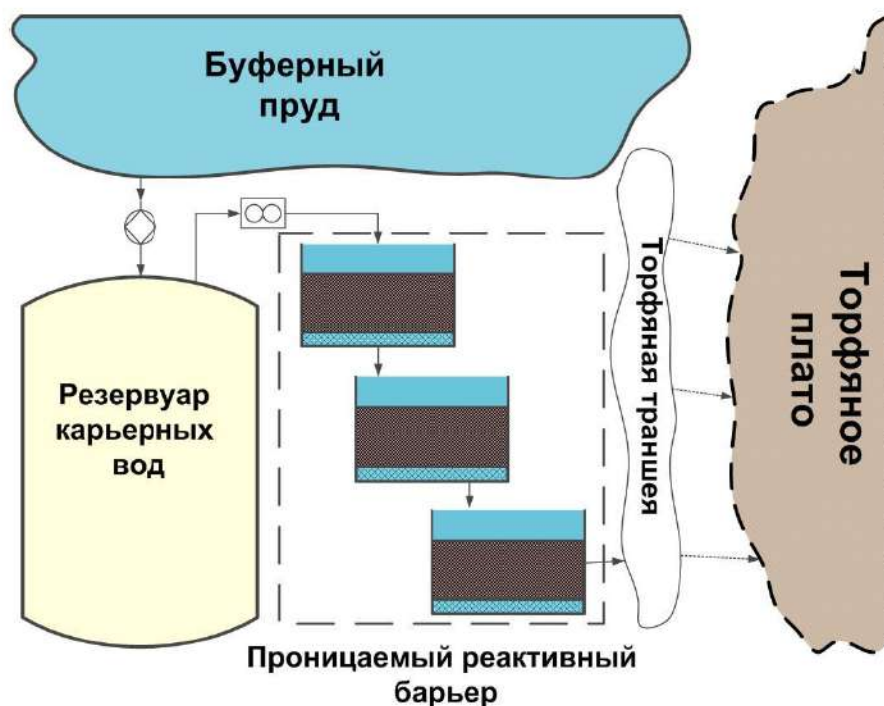


Рисунок 5.3 – Схема установки для проведения ОПИ

Общий объем очищенной карьерной воды в ходе ОПИ составил более 1000 м^3 . Данные об эффективности очистки карьерных вод в ходе ОПИ представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Эффективность очистки карьерных вод в ходе ОПИ

Показатель	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

Установлено, что проницаемый реактивный барьер эффективно обеспечивает снижение концентрации нитрат-ионов, ионов тяжелых металлов (Mn^{2+} и Ni^{2+}). Концентрация ионов аммония и нитрит-ионов эффективно снижается в торфяном грунте торфяной траншеи.

Полученные данные подтвердили высокую эффективность применения редокс-системы Fe-C в полупромышленном масштабе и возможность разработки технических решений по очистке карьерных вод горнорудного предприятия от соединений азота и ИТМ, что подтверждается Актом внедрения АО «Карельский окатыш» (Приложение Г).

На основании результатов лабораторных исследований, а также опытно-промышленных испытаний выполнена вариантная проработка технологических схем, применимых для очистки карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов для горнорудного предприятия со средним объемом образования карьерных вод 2083,7 тыс. м³/год. Расход карьерных вод предприятия по добыче железистых кварцитов по месяцам (2018-2023 гг.) представлен в Приложении Д.

5.3 Технические решения по очистке карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов

Особенности очистки карьерных вод по сравнению с очисткой промышленных сточных вод обусловлены рядом характеристик данного типа стоков. Химический состав промышленных сточных вод характеризуется наличием специфических загрязняющих веществ и связан с конкретным технологическим процессом, тогда как карьерные воды горнорудных предприятий характеризуются широким спектром поллютантов, происходящих из геологических источников. При разработке технических решений по очистке карьерных вод должна учитываться сезонность изменений объема их образования. Эти и ряд других особенностей карьерных вод обуславливают необходимость тщательного выбора технологии очистки карьерных вод, основанного на оценке характеристик каждого объекта. Для достижения комплексной очистки карьерных вод может потребоваться комбинация нескольких технологий.

Разработанные технические решения включают расчет пруда-накопителя, вариантную проработку технологических схем очистки карьерных вод, мероприятия производственного экологического контроля при реализации технических схем очистки карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов, укрупненный расчет эксплуатационных затрат.

Разработано два варианта технологических схем очистки карьерных вод:

1. Технологическая схема очистки карьерных вод с усреднением в пруду-накопителе, равномерной подачей на очистные сооружения, представляющие собой заглубленный проницаемый реактивный железо-углеродный барьер, состоящий из реактивного материала –

смеси железного скрапа, углеродсодержащего материала (активированного угля) и песка в соотношении 2:1:20 – для снижения содержания нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов (марганца, никеля, железа) с последующей доочисткой карьерных вод от ионов аммония на сорбционных фильтрах с загрузкой из клиноптилолита или в торфяном субстрате имеющейся торфяной площадки, последующую подачу очищенных карьерных вод в действующие фитоочистные сооружения для доочистки от нитрит-ионов, контроль нитрит-ионов перед сбросом в водоем рыбохозяйственного значения.

2. Технологическая схема очистки карьерных вод с усреднением в пруду-накопителе, равномерной подачей на станцию очистки в промышленные барабанные гальванокоагуляторы, с последующей доочисткой карьерных вод от ионов аммония на сорбционных фильтрах с загрузкой из клиноптилолита или в торфяном субстрате имеющейся торфяной площадки, последующую подачу очищенных карьерных вод в действующие фитоочистные сооружения для доочистки от нитрит-ионов, контроль нитрит-ионов перед сбросом в водоем рыбохозяйственного значения.

Для описания химических реакций восстановления нитрат-ионов, протекающих в реактивной зоне проницаемого барьера, а также в гальванокоагуляторе, и для расчета требуемого времени контакта карьерной воды для ее очистки от нитрат-ионов могут быть использованы результаты лабораторных исследований, опытно-промышленных испытаний, данные изучения кинетических закономерностей процессов восстановления нитрат- и нитрит-ионов, представленные в Главе 3.

Технологическая схема очистки карьерных вод предприятия по добыче железной руд открытым способом представлена на рисунке 5.4.

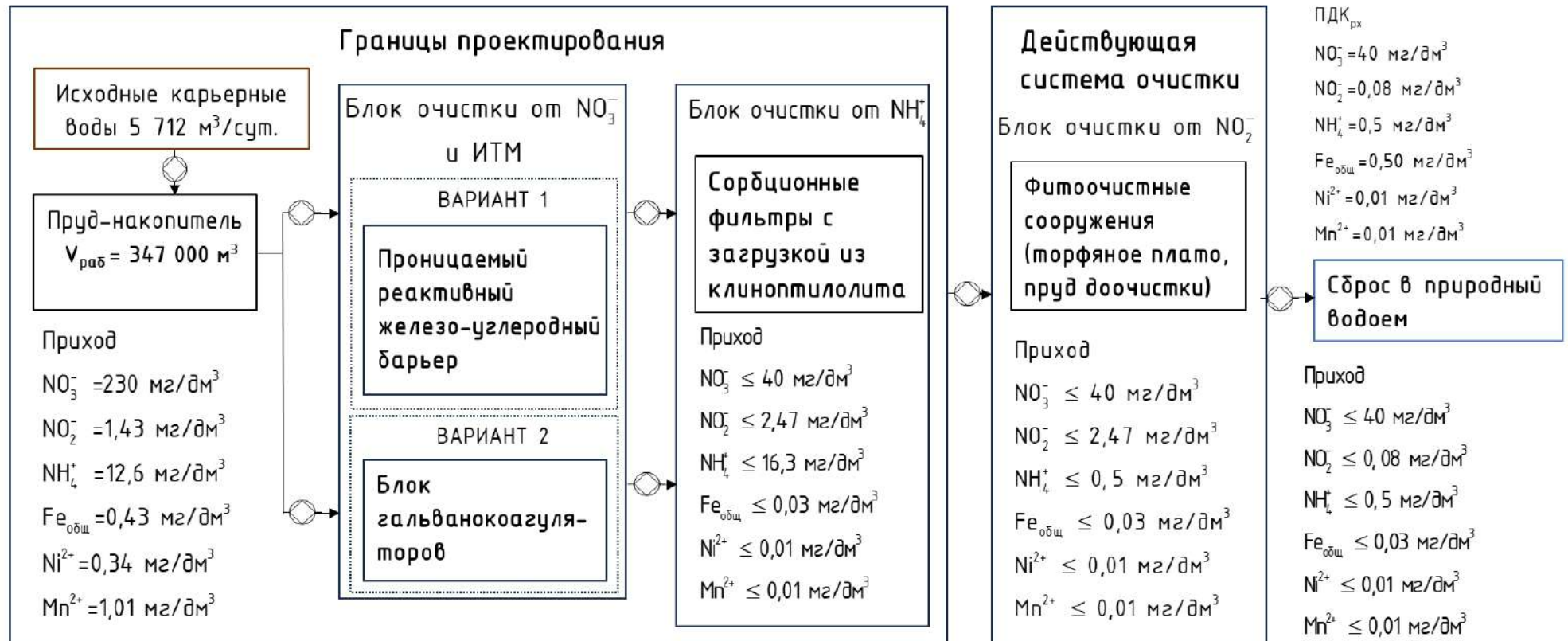


Рисунок 5.4 – Технологическая схема очистки карьерных вод горнорудного предприятия

5.3.1 Расчет пруда-накопителя

Пруд-накопитель (усреднитель) карьерных вод предназначен для их аккумуляции перед подачей на очистные сооружения. Обустройство пруда-накопителя обосновано необходимостью круглогодичной бесперебойной подачи карьерных вод на очистку. Основные функции пруда-накопителя заключаются в усреднении расхода и концентраций загрязняющих веществ, регулировании стока для уменьшения пиковых расходов в период паводков, обеспечении более стабильной работы очистных сооружений.

Дополнительно в пруду-накопителе может происходить отстаивание взвешенных веществ, снижение БПК.

Исходные данные для расчета пруда-накопителя:

- **График притока карьерных вод:**

- суточный график (изменение расхода карьерных вод по часам в течение суток с выделением максимальных и минимальных часовых расходов);
- недельный/сезонный график (если есть значительные колебания в течение недели или года);

- $Q_{\text{час. макс}}$, м³/ч (максимальный часовой приток);
- $Q_{\text{час. мин}}$, м³/ч (минимальный часовой приток);
- $Q_{\text{сут. ср}}$, м³/сут (среднесуточный приток);
- $Q_{\text{сут. макс}}$, м³/сут (максимальный суточный приток).

- **Химический состав карьерных вод:**

Данные о концентрациях основных загрязняющих веществ (взвешенных веществ, азота, фосфора, величине БПК и т.д.) важны для понимания таких процессов как осаждение, протекание анаэробных процессов, которые могут проходить в пруду-накопителе.

- **Требования к очистным сооружениям:**

- $Q_{\text{ос. ном}}$ м³/ч или м³/сут – номинальный (расчетный) расход, на который рассчитаны очистные сооружения;
- допустимые колебания концентраций загрязняющих веществ на входе в очистные сооружения;
- допустимые колебания расхода карьерных вод на входе в очистные сооружения.

Определение необходимого рабочего (регулирующего) ($W_{\text{раб}}$) объема пруда-накопителя проводили по формуле (5.1):

$$W_{\text{раб}} = \max(\sum (Q_{\text{прит. } i} - Q_{\text{отв. } i}) \cdot \Delta t_i) \quad (5.1)$$

где:

$Q_{\text{притг.}i}$ м³/ч или м³/сут – расход притока на i -том интервале времени (в качестве данного значения было принято значение $Q_{\text{ос.ном}}$);

$Q_{\text{отв.}i}$ м³/ч или м³/сут – расход отвода на очистные сооружения i -том интервале времени

Δt_i ч или сут – продолжительность i -того интервала времени.

Расчет рабочего (регулирующего) объема пруда-накопителя был выполнен графическим методом, суть которого заключается в построении интегральных кривых притока и оттока. Интегральная кривая притока показывает нарастающим итогом общий объем карьерных вод, поступивших в пруд-накопитель к определенному моменту времени, тогда как интегральная кривая оттока показывает нарастающим итогом общий объем карьерных вод, поданных на очистные сооружения к тому же моменту времени.

На рис. 5.5 представлена интегральная кривая разности притока и оттока карьерных вод в пруд-накопитель.

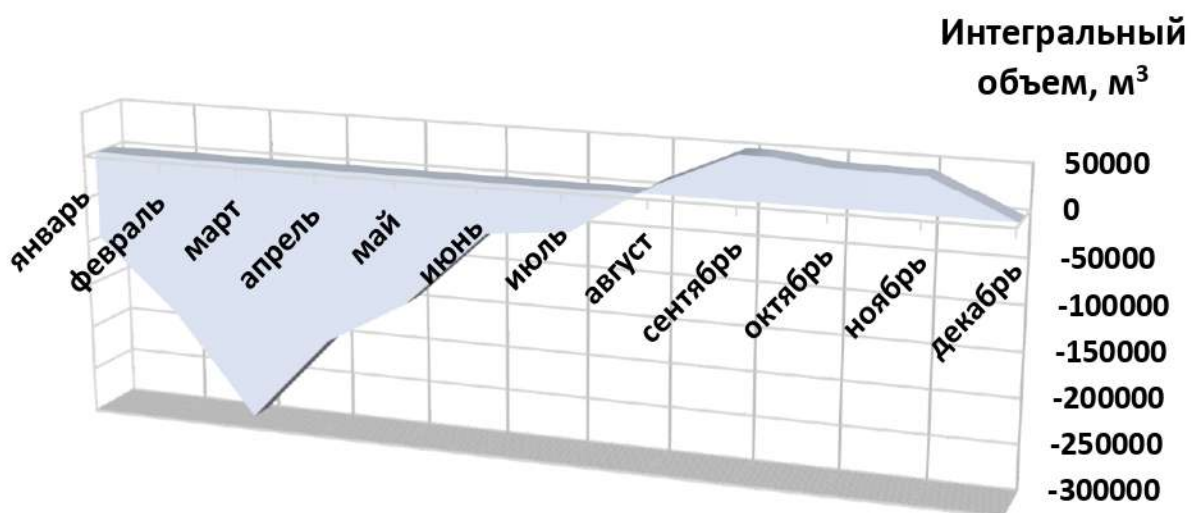


Рисунок 5.5 – Кривая интегральной разности притока и оттока карьерных вод

Расчет исходных данных для определения рабочего объема пруда-накопителя выполнен на основе данных о расходе карьерных вод предприятия по добыче железистых кварцитов по месяцам за период 2018-2023 гг. (Приложении Д). Данные представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Исходные данные для расчета пруда-накопителя

месяц	дни	Q_пр	V_пр.мес	$\Sigma V_{\text{пр}}$	Q_от	V_от.мес	$\Sigma V_{\text{от}}$	$V_{\text{пр.мес}} - V_{\text{от.мес}}$	$\Sigma(V_{\text{пр}} - V_{\text{от}})$
		среднесут. приток	месячный приток	интегральный приток	среднесут. отток	месячный отток	интегральный отток	разность за месяц	интегральная разность
январь	31	2479,95	76878,45	76878,45	5712	177072	177072	-100193,55	-100193,55
февраль	28	2818,57	78919,96	155798,41	5712	159936	337008	-81016,04	-181209,59
март	31	2073,17	64268,27	220066,68	5712	177072	514080	-112803,73	-294013,32
апрель	30	8968,56	269056,8	489123,48	5712	171360	685440	97696,8	-196316,52
май	31	7379,84	228775,04	717898,52	5712	177072	862512	51703,04	-144613,48
июнь	30	8595,28	257858,4	975756,92	5712	171360	1033872	86498,4	-58115,08
июль	31	6023,98	186743,38	1162500,3	5712	177072	1210944	9671,38	-48443,7
август	31	7643,23	236940,13	1399440,43	5712	177072	1388016	59868,13	11424,43
сентябрь	30	7089,83	212694,9	1612135,33	5712	171360	1559376	41334,9	52759,33
октябрь	31	5387,42	167010,02	1779145,35	5712	177072	1736448	-10061,98	42697,35
ноябрь	30	5677,53	170325,9	1949471,25	5712	171360	1907808	-1034,1	41663,25
декабрь	31	4330,65	134250,15	2083721,4	5712	177072	2084880	-42821,85	-1158,6

Минимальное значение на кривой интегральной разности ($-294013,32 \text{ м}^3$) соответствует максимальному дефициту притока по сравнению с оттоком. Максимальное значение на кривой интегральной разности ($52759,33 \text{ м}^3$) соответствует максимальному накопленному избытку притока.

Рабочий объем пруда-накопителя рассчитывается как разность максимального и минимального значений на интегральной разности. Для рассматриваемого объекта рабочий объем пруда-накопителя равен:

$$W_{\text{раб}} = 52\,759,33 - (-294\,013,32) \sim 347\,000 \text{ (м}^3\text{)}$$

Рабочая (регулирующая) емкость пруда-накопителя, определенная с использованием кривой интегральной разности, составляет около $347\,000 \text{ м}^3$. Это объем, необходимый для компенсации неравномерности поступления карьерных вод на очистные сооружения в течение года при постоянном отводе.

При проектировании очистных сооружений необходимо учитывать дополнительные объемы пруда-накопителя:

- **Объем для осадка ($W_{\text{ос}}$).** Этот объем необходим для осаждения взвешенных в пруду. Удаление осадка из пруда-накопителя должно производиться с учетом его накопления с использованием насосов, предназначенных для перекачки осадков.

- **Аварийный объем ($W_{\text{авар}}$).** Требуется для снижения рисков, связанных с непредвиденными ситуациями, например, на период временной остановки подачи карьерных вод на очистные сооружения или кратковременного превышения фактического притока над расчетным. Аварийный объем обычно составляет 10-20% от рабочего объема или может быть рассчитан на прием стоков в течение нескольких часов.

- **Запас по высоте борта.** Необходим для предотвращения перелива из-за ветрового нагона воды или кратковременного превышения максимального уровня воды в пруду. Обычно эта величина составляет 0,3-0,5 м над максимальным расчетным уровнем воды.

5.3.2 Технологическая схема очистки карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов с использованием проницаемого реактивного барьера

Первый вариант технологической схемы очистки карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов предусматривает следующие стадии очистки:

- аккумуляция и усреднение карьерных вод по химическому составу в пруду-накопителе;
- подача карьерных вод на очистку равномерным расходом $238 \text{ м}^3/\text{ч}$;

- очистка карьерных вод на гидроизолированном проницаемом реактивном барьере траншейного исполнения, расположенном ниже глубины промерзания грунта для данной климатической зоны;
- фильтрация карьерных вод в сорбционных фильтрах с загрузкой из цеолита (клиноптилолита) для очистки от ионов аммония или фильтрация карьерных вод в торфяном субстрате торфяной площадки, входящей в состав фитоочистных сооружений предприятия;
- отведение очищенных карьерных вод в пруд доочистки, входящий в состав фитоочистных сооружений предприятия для доочистки карьерных вод от нитрит-ионов.
- контроль содержания нитрит-ионов, доочистка и обеззараживание раствором гипохлорита натрия перед сбросом в природный водоем.

Преимуществом рассматриваемой технологической схемы является то, что после обустройства проницаемого реактивного барьера очистка сточных вод носит пассивный характер и не зависит от внешних трудо- и энергозатрат.

Расчет расхода реагентов для обустройства проницаемого реактивного железо-углеродного барьера

Расчет расхода реагентов проницаемого реактивного барьера выполняется с учетом расчетной производительности очистных сооружений для очистки карьерных вод Q м³/ч.

Значение Q определяется исходя из среднегодового объема карьерных вод $V_{\text{год}}$, подлежащих очистке, который составляет 2 083,7 тыс. м³/год и может быть определено по формуле (5.2):

$$Q = \frac{V_{\text{год}}}{24 \times 365} = \frac{2083700}{24 \times 365} = 238 \text{ м}^3/\text{год} \quad (5.2)$$

где 24 – коэффициент пересчета на суточный объем, 365 – коэффициент пересчета на годовой объем.

Расчетная производительность составляет 238 м³/ч.

Масса нитрат-иона, восстановленного при работе очистных сооружений, может быть найдена по формуле (5.3):

$$m_{\text{NO}_3^-} = \frac{C_{\text{NO}_3^-} \times c \times V_{\text{год}}}{1000 \times 100} = \frac{230 \times 83 \times 2083,7 \times 10^3}{1000 \times 100} = 398 \times 10^3 \text{ кг}, \quad (5.3)$$

где $C_{\text{NO}_3^-}$ – концентрация нитрат-ионов в карьерной воде, подаваемой на очистку, г/м³, c – степень очистки, %, $V_{\text{год}}$ – годовой объем карьерных вод, подлежащих очистке, м³.

При целевой степени очистки 83% масса нитрат-иона, найденная по формуле (5.3), составляет $398 \cdot 10^3$ кг. Количество нитрат-иона $N_{\text{NO}_3^-}$, соответствующее данной массе, составляет $6,4 \cdot 10^3$ моль.

Согласно химизму процесса восстановления нитрат-ионов в исследуемой редокс-системе, описанному в Главе 3, $6,4 \cdot 10^3$ моль нитрат-ионов могут быть восстановлены $3,56 \cdot 10^3$ молями железа.

Масса железа, необходимая для восстановления определяется по формуле (5.4)

$$m_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{NO}_3} \times 56}{1,4} = \frac{6,4 \times 10^3 \times 56}{1,8} = 199,2 \times 10^3 \text{ кг}, \quad (5.4)$$

где 56 – молярная масса железа,

Согласно массовому соотношению Fe-C 2:1 необходимая масса углеродсодержащего материала m_c находится по формуле (5.5):

$$m_c = m_{\text{Fe}} \times 1/2 = 199,2 \times 10^3 \times 1/2 = 99,6 \times 10^3 \text{ кг}, \quad (5.5)$$

Расчет сорбционных фильтров для доочистки карьерных вод от ионов аммония

Расход карьерной воды, поступающей на доочистку, составляет $238 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Примем скорость фильтрования в нормальном режиме $6 \text{ м}/\text{ч}$, тогда общая площадь фильтрации $F \text{ м}^2$ определяется по формуле (5.6):

$$F = \frac{Q}{v} = \frac{238}{6} = 36,7 \text{ м}^2, \quad (5.6)$$

где Q – расход воды, поступающей на фильтрование $\text{м}^3/\text{ч}$, v – скорость фильтрования $\text{м}/\text{ч}$.

Для фильтра ФОВ-3,0-0,6 диаметром 3000 мм, высотой загрузки 1000 мм, площадь фильтрации f составляет $7,1 \text{ м}^2$.

Количество фильтров n определено по формуле (5.7):

$$n = \frac{Q}{v \times f} = \frac{238}{6 \times 7,1} = 5,6 \approx 6 \text{ шт}, \quad (5.7)$$

где f – площадь фильтрации

С учетом одного фильтра на регенерацию необходимое число фильтров типа ФОВ-3,0-0,6 составляет 7 шт.

Объем цеолита для одного фильтра $V_n \text{ м}^3$ определяется в соответствие с формулой (5.8):

$$V_{zn} = H \times \pi \times r^2 = 1 \times 3,14 \times 1,5^2 = 7,1 \text{ м}^3, \quad (5.8)$$

где H – высота загрузки, r – радиус фильтра.

Общий объем цеолита $V_{z \text{ общ}}$ для загрузки фильтров равен (5.9):

$$V_{z \text{ общ}} = V_n \times 7 = 49,7 \text{ м}^3, \quad (5.9)$$

Количество промывок фильтров принимается в зависимости от качества воды, поступающей на очистку, но не реже 1 раза в 5 дней.

Количество циклов регенерации рекомендуется определять в зависимости от качества карьерных вод, поступающих на доочистку. Как правило, оно составляет не менее 10 циклов.

Замену цеолитовой загрузки рекомендуется проводить при снижении сорбционной емкости цеолита на 20%.

Согласно этому, рассчитана масса цеолита m_z тонн, требуемая для работы фильтров доочистки в течение года (5.10):

$$m_z = \frac{V_{z\text{ общ}} \times \rho_z \times 73}{10} = 327 \text{ т}, \quad (5.10)$$

где ρ – насыпная плотность клиноптилолита (0,9 т/м³) (фракция 2,5 – 4,0 мм), 73 – количество промывок сорбционных фильтров в год, 10 – минимальное количество циклов регенерации клиноптилолита.

5.3.3 Технологическая схема очистки карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов с использованием промышленных барабанных гальванокоагуляторов

Второй вариант технологической схемы заключается в очистке усредненных по химическому составу карьерных вод в промышленных барабанных гальванокоагуляторах и дальнейшую доочистку карьерных вод на сорбционных фильтрах или торфяном субстрате имеющейся торфяной площадки, последующую подачу очищенных карьерных вод на действующие фитоочистные сооружения предприятия для доочистки от нитрит-ионов перед сбросом в природный водоем.

Карьерная вода из пруда-накопителя в напорном режиме направляется в рабочую зону корпуса гальванокоагулятора. Через загрузочное отверстие внутрь корпуса подается смесь железного скрапа и угля (например, железной стружки и отсева производства угля БАУ). Схематичное изображение промышленного гальванокоагулятора представлено на рис. 5.6.

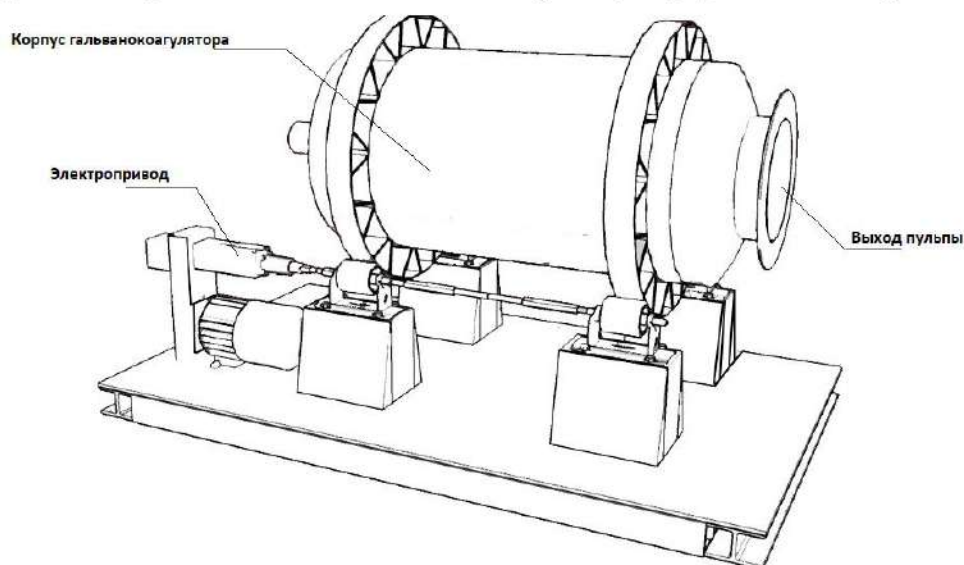


Рисунок 5.6 – Схематичное изображение промышленного барабанного гальванокоагулятора

Корпус гальванокоагулятора непрерывно вращается, обеспечивая перемешивание загрузки полками-ворошителями, переменный контакт токопроводящих материалов и карьерной воды, создавая условия для быстрого окисления железа, восстановления нитрат-ионов, накопления осадка, сорбирующего ИТМ.

Дозагрузка новых порций железного скрапа производится с остановкой гальванокоагулятора. Расход углеродной фракции контролируется визуально. Дозагрузка новых порций осуществляется не реже одного раза в месяц.

Расчет технологического оборудования схемы очистки карьерных вод с использованием промышленных барабанных гальванокоагуляторов

Расчет технологического оборудования включает:

- расчетную производительность станции очистки карьерных вод Q , м³/ч
- массу железного скрапа для загрузки гальванокоагуляторов m_{Fe} , т/год;
- расчет массы углеродной загрузки, m_C , т/год;
- расчет количества гальванокоагуляторов.

Расчетная производительность станции очистки карьерных вод с использованием гальванокоагуляторов, а также масса железного скрапа и углеродсодержащей загрузки может быть выполнена аналогично расчету для технологической схемы очистки карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов с использованием проницаемого реактивного барьера (см. 5.2-5.5).

Для расчета количества гальванокоагуляторов определен объем необходимого железного скрапа и углеродсодержащего материала по формуле (5.11):

$$V = \frac{m}{\rho}, \quad (5.11)$$

где ρ – плотность материала.

Объем железного скрапа V_{Fe} при плотности 2000 кг/м³ равен 99,6 м³, объем углеродсодержащего материала V_C при плотности 250 кг/м³ равен 398,4 м³.

Суммарный годовой объем загрузки $V_{загр}$ для гальванокоагуляторов определен по формуле (5.12):

$$V_{загр} = V_{Fe} + V_C = 99,6 + 398,4 = 498 \text{ м}^3, \quad (5.12)$$

и составляет 640 м³/год.

Для расчета количества гальванокоагуляторов приняты габаритные размеры стандартного барабанного гальванокоагулятора КБ-2: длина – 9 м диаметр – 3,5 м.

Площадь сечения гальванокоагулятора S , м² находится по формуле (5.13):

$$S = \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times \pi = \left(\frac{3,5}{2}\right)^2 \times 3,14 = 9,6 \text{ м}^2, \quad (5.13)$$

где D – диаметр гальванокоагулятора, м; π – число Пи

Полный объем гальванокоагулятора V_r м³, найден по формуле (5.14):

$$V_r = S \times L = 9,6 \times 9 = 86,5 \text{ м}^3, \quad (5.14)$$

где L – длина гальванокоагулятора, м

С учетом степени заполнения 50% объем загрузки гальванокоагулятора составляет 43,3 м³.

Принимаем, что в начальный период эксплуатации объем загрузки $V_{\text{нач}}$ составляет $\frac{1}{2}$ общего годового объема загрузки:

$$V_{\text{нач}} = V_{\text{загр}} \times 1/2 = 498 \times 1/2 = 249 \text{ м}^3, \quad (5.15)$$

Оставшаяся загрузка будет использоваться для подсыпки.

Количество необходимых гальванокоагуляторов рассчитано по формуле (5.16):

$$N = \frac{V_{\text{нач}}}{V_r} = \frac{249}{43,3} = 5,6 \approx 6 \text{ шт}, \quad (5.16)$$

Расход воды в пересчете на 1 гальванокоагулятор Q_{1r} м³ находится по формуле (5.17)

$$Q_{1r} = \frac{Q}{N} = \frac{238}{6} = 44,7 \text{ м}^3/\text{ч}, \quad (5.17)$$

где Q – расчетная производительность станции очистки карьерных вод, м³/ч, N – количество гальванокоагуляторов

Линейная скорость воды в гальванокоагуляторе U м/ч, определяется по формуле (5.18):

$$U = \frac{Q_{1r}}{S} = \frac{44,7}{9,6} = 4,7 \text{ м/ч}, \quad (5.18)$$

Время контакта карьерной воды с загрузкой в гальванокоагуляторе T , мин, определяется по формуле (5.19):

$$T = \frac{L \times 60 \times 0,5}{U} = \frac{9 \times 60 \times 0,5}{4,7} = 57,4 \text{ мин}, \quad (5.19)$$

где L – длина гальванокоагулятора, 60 – коэффициент пересчета в минуты, 0,5 – степень заполнения гальванокоагулятора.

Рассчитанное время контакта соответствует необходимому времени контакта, определенному в результате кинетических исследований по формуле (3.19).

Расход железного скрапа Q_{Fe} кг/м³, при очистке 1 м³ карьерных вод рассчитывается по формуле (5.20):

$$Q_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{V_{\text{год}}} = \frac{199,2 \times 10^3}{2083,7 \times 10^3} = 0,1 \text{ кг/м}^3, \quad (5.20)$$

5.3.4 Укрупненный расчет эксплуатационных затрат при реализации технологических схем очистки карьерных вод

Для разработанных технических решений выполнен укрупненный расчет эксплуатационных затрат и выполнен сравнительный анализ себестоимости очистки 1 м³ карьерных вод.

В таблице 5.3 представлен укрупненный расчет эксплуатационных затрат для технологической схемы очистки карьерных вод с использованием проницаемого реактивного барьера.

Таблица 5.3 – Укрупненный расчет эксплуатационных затрат для технологической схемы очистки карьерных вод с использованием проницаемого реактивного барьера

№ п/п	Наименование, ед. измерения	Расход в год	Цена за ед. изм, руб.	Стоимость, руб.	Себестоимость очистки 1 м³ карьерных вод, руб.
1.	Затраты на реагенты				
1.1.	Железный scrap, т	256	22 000	5 016 000	2,70
1.2.	Углеродсодержащая загрузка, т	128	80 000	10 240 000	4,91
1.3.	Клиноптилолит, т	327	42 000	13 734 000	6,56
	14,20				
2.	Энергетические средства				
2.1.	Э/энергия, кВт·ч	210·8760	4	7 358 400	3,53
3.	Затраты на утилизацию				
3.1.	Отработанный клиноптилолит, т	327	15 000	5 129 700	2,46
3.2.	Отработанная железо- углеродная загрузка, т	384	15 000	5 760 000	2,76
	5,22				
4.	Фонд заработной платы (6 человек)		90 000	8 436 900	4,05
Итого: 27,00					

Энергетические средства включают работу насосного оборудования для подачи карьерной воды на проницаемый реактивный барьер, работу насосного оборудования для подачи очищенной воды на сорбционные фильтры/ торфяную площадку, насосное оборудование для подачи воды в пруд доочистки, входящий в состав фитоочистных сооружений предприятия.

Расчет общей потребляемой мощности при реализации технологической схемы очистки карьерных вод с использованием проницаемого реактивного барьера представлен в таблице 5.4.

Выполненный расчет позволил установить, что себестоимость очистки 1 м³ карьерных вод составляет 27,00 руб. При этом общая потребляемая мощность очистных сооружений при очистке 2083,7 тыс. м³/год карьерных вод с применением проницаемого реактивного барьера составляет 210 кВт.

Таблица 5.4 – Энергетические средства для технологической схемы очистки карьерных вод с использованием проницаемого реактивного барьера

Наименование, характеристики	Количество агрегатов, шт	Кол-во рабочих агрегатов, шт	Мощность единицы оборудования, кВт	Мощность общая установленная, кВт	Мощность общая потребляемая, кВт
Насосное оборудование для подачи исходной карьерной воды на проницаемый барьер, $Q = 125 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 30 \text{ м}$, $U = 380 \text{ В}$, $N = 30 \text{ кВт}$, 50 Гц	3	2	30	90	60
Насосное оборудование для подачи очищенной воды на сорбционные фильтры, $Q = 125 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 30 \text{ м}$, $U = 380 \text{ В}$, $N = 30 \text{ кВт}$, 50 Гц	3	2	30	90	60
Насосное оборудование для подачи воды на промывку фильтров, $Q = 125 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 30 \text{ м}$, $U = 380 \text{ В}$, $N = 30 \text{ кВт}$, 50 Гц	2	1	30	90	30
Насосное оборудование для подачи очищенной воды в пруд доочистки, $Q = 125 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 30 \text{ м}$, $U = 380 \text{ В}$, $N = 30 \text{ кВт}$, 50 Гц	3	2	30	90	60
ИТОГО					210

В таблице 5.5 представлен укрупненный расчет эксплуатационных затрат для технологической схемы очистки карьерных вод с использованием промышленных барабанных гальванокоагуляторов.

Таблица 5.5 – Укрупненный расчет эксплуатационных затрат для технологической схемы очистки карьерных вод с использованием гальванокоагуляторов

№ п/п	Наименование, ед. измерения	Расход в год	Цена за ед. изм, руб.	Стоимость, руб.	Себестоимость очистки 1 м³ карьерных вод, руб.
1.	Затраты на реагенты				
1.1.	Железный скрап, т	256	22 000	5 016 000	2,70
1.2.	Углеродсодержащая загрузка (отход), т	128	80 000	10 240 000	4,91
1.3.	Клиноптилолит, т	327	42 000	13 734 000	6,56
	14,20				
2.	Энергетические средства				
2.1.	Э/энергия, кВт·ч	1030·8760	4	36 091 200	17,32
3.	Затраты на утилизацию				
3.1.	Отработанный клиноптилолит, т	327	15 000	5 129 700	2,46
3.2.	Отработанная железо- углеродная загрузка, т	384	15 000	5 760 000	2,76
	5,22				
4.	Фонд заработной платы (10 человек)		90 000	14 061 600	6,75
Итого: 43,49					

Энергетические средства включают работу насосного оборудования для подачи карьерной воды на станцию очистки в гальванокоагуляторы, работу гальванокоагуляторов, работу насосного оборудования для подачи очищенной воды на сорбционные фильтры/ торфяную площадку, насосное оборудование для подачи воды в пруд доочистки, входящий в состав фитоочистных сооружений предприятия.

Расчет общей потребляемой мощности при реализации технологической схемы очистки карьерных вод с использованием промышленных барабанных гальванкоагуляторов представлен в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Энергетические средства для технологической схемы очистки карьерных вод с использованием гальванокоагуляторов

Наименование, характеристики	Количество агрегатов, шт	Кол-во рабочих агрегатов, шт	Мощность единицы оборудования, кВт	Мощность общая установленная, кВт	Мощность общая потребляемая, кВт
Насосное оборудование для подачи исходной карьерной воды на гальванокоагуляторы, $Q = 125 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 30 \text{ м}$, $U = 380 \text{ В}$, $N = 30 \text{ кВт}$, 50 Гц	3	2	30	90	60
Гальванокоагуляторы, $Q = 43,3 \text{ м}^3/\text{ч}$, $U = 380 \text{ В}$, $N = 120 \text{ кВт}$	7	6	120	840	720
Насосное оборудование для подачи очищенной воды на сорбционные фильтры, $Q = 125 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 30 \text{ м}$, $U = 380 \text{ В}$, $N = 30 \text{ кВт}$, 50 Гц	3	2	30	160	160
Насосное оборудование для подачи воды на промывку фильтров, $Q = 125 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 30 \text{ м}$, $U = 380 \text{ В}$, $N = 30 \text{ кВт}$, 50 Гц	2	1	30	90	30
Насосное оборудование для подачи очищенной воды в пруд доочистки, $Q = 125 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 30 \text{ м}$, $U = 380 \text{ В}$, $N = 30 \text{ кВт}$, 50 Гц	3	2	30	90	60
ИТОГО					1030

Расчет показал, что общая потребляемая мощность очистных сооружений при очистке 2083,7 тыс. м³/год карьерных вод с применением промышленных барабанных гальванокоагуляторов составляет 1030 кВт. Себестоимость очистки 1 м³ карьерных вод при использовании промышленных барабанных гальванокоагуляторов составляет 43,49 руб.

Результаты исследований и разработанные технические решения были использованы специалистами ООО «Кайрос Инжиниринг» (г. Пермь) при разработке технологического регламента очистки сточных вод на отстойнике Корпангского месторождения АО «Карельский окатыш», расчетная производительность очистных сооружений – 2083,7 тыс. м³/год, что подтверждается актом внедрения от 11.09.2025 г. (Приложение Е).

5.4 Производственный экологический контроль при реализации технических решений по очистке карьерных вод горнорудных предприятий от соединений азота и ионов тяжелых металлов

Разрабатываемые технические решения предусматривают сброс очищенных карьерных вод в водные объекты рыбохозяйственного значения, в связи с этим должны быть учтены нормативно-правовые требования экологической безопасности, основными из которых является соблюдение ПДК в контрольном створе на расстоянии не далее 500 м от места выпуска (сброса).

Для контроля состояния объектов гидросферы в программе производственного экологического контроля должны быть предусмотрены мониторинг сточных вод и мониторинг поверхностных водотоков. Контроль качества и состава природных водных объектов должен осуществляться по показателям на основе перечня, сформированного в ходе наблюдений исходного фоновое содержания загрязняющих веществ в воде поверхностного водного объекта в районе расположения предприятия. Перечень формируется с учетом токсичности и миграционных свойств загрязняющих веществ. Перечень контролируемых показателей должен включать также химические вещества, использующиеся и образующиеся в технологических процессах предприятия, включая продукты трансформации, химические вещества, хранящиеся и транспортируемые на территории предприятия, химические вещества, входящие в состав сточных вод [62].

Отбор проб проектируется проводить в фоновой точке не далее 500 метров от места сброса выше по течению, в месте выпуска сточных вод, а также в контрольной точке не далее 500 метров от места сброса сточных вод вниз по течению на существующем выпуске. Рекомендуемая частота отбора проб на выпуске – еженедельно, в контрольном створе – ежемесячно. Перечень контролируемых показателей и методы контроля в месте выпуска и контрольном створе приведен в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Перечень контролируемых показателей в месте выпуска сточных вод и в контрольном створе

Компонент	Единица измерения	Метод контроля	ПДК _{рх}
Водородный показатель	ед. pH	Потенциометрический	фоновое значение
Калий	мг/дм ³	Капиллярный электрофорез	50,0
Натрий	мг/дм ³	Капиллярный электрофорез	120,0
Кальций	мг/дм ³	Капиллярный электрофорез	180,0
Магний	мг/дм ³	Капиллярный электрофорез	40,0
Марганец	мг/дм ³	Фотометрический	0,01
Хлорид-ион	мг/дм ³	Капиллярный электрофорез	300,0*
Железо общее	мг/дм ³	Фотометрический	0,1
Взвешенные вещества	мг/дм ³	Гравиметрический	Фон+0,75
Сульфат-ион	мг/дм ³	Турбидиметрический	300*
БПК ₅	мгО ₂ / дм ³	Оксиметрический	2,1
ХПК	мгО ₂ / дм ³	Титриметрический	-
Ион аммония	мг/дм ³	Фотометрический	0,5 (0,4 в пересчете на азот)
Нитрит-ион	мг/дм ³	Фотометрический	0,08 (0,02 в пересчете на азот)
Нитрат-ион	мг/дм ³	Фотометрический	40 (9 в пересчете на азот)
Никель	мг/дм ³	Инверсионная вольтамперометрия	0,01
Сухой остаток	мг/дм ³	Гравиметрический	1000
АПАВ	мг/дм ³	Экстракционно-фотометрический	0,1
Цинк	мг/дм ³	Фотометрический	0,01
Температура	°C	Термометрический	T _{водоема} +5 °C

*Региональная ПДК_{рх} для региона расположения рассматриваемого предприятия

5.5 Оценка планируемой величины предотвращенного экологического ущерба

При очистке карьерных вод по технологическим схемам с использованием гальванопары Fe-C и доочисткой на сорбционных фильтрах/ торфяном субстрате и в фитоочистных сооружениях предприятия происходит снижение концентрации загрязняющих веществ – нитрат-, нитрит-ионов, ионов аммония, ионов тяжелых металлов (Fe, Mn, Ni) в сбрасываемых в природные водоемы сточных водах и как следствие – снижение возможного негативного воздействия на водные ресурсы (экологического ущерба).

Оценка величины предотвращенного экологического ущерба от загрязнения водной среды выполнена согласно [13] (далее – Методика) на основе региональных показателей удельного ущерба согласно расчетной формуле (5.21):

$$Упр^a = \sum_{j=1}^N Ууд_{\eta}^a \times \Delta Mr^a \times Kз^a \times J_d, \quad (5.21)$$

где

$$\Delta Mr^a = M_1^a - M_2^a, \quad (5.22)$$

$Упр^a$ – эколого-экономическая оценка величины предотвращенного ущерба водным ресурсам в рассматриваемом г-том регионе (далее – предотвращенный ущерб), тыс. руб./год;

$Ууд_{\eta}^a$ – показатель удельного ущерба (цены загрязнения) водным ресурсам, наносимого единицей (условная тонна) приведенной массы загрязняющих веществ на конец расчетного периода для j-го водного объекта в рассматриваемом регионе, руб./усл. тонну (таблице 1 Приложения 1 Методики);

M_1^a , M_2^a – приведенная масса сброса загрязняющих веществ в водные объекты рассматриваемого региона, соответственно, на начало и конец расчетного периода, тыс. усл. тонн;

ΔMr^a – приведенная масса загрязняющих веществ, снимаемых (ликвидируемых) в результате природоохранной деятельности и осуществления соответствующих водоохранных мероприятий в г-том регионе в течение расчетного периода, тыс. усл. тонн/год;

$Kз^a$ – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния водных объектов (согласно Методике);

J_d – индекс-дефлятор по отраслям промышленности на рассматриваемый период (устанавливается Минэкономразвития).

Для расчета приведенной массы ΔMr^a применяют формулы (5.23-5.24):

для k-го конкретного объекта или направления водоохранной деятельности в регионе:

$$M_k^g = \sum_{j=1}^N m_j^g \times K_{\varepsilon_j}^g, \quad (5.23)$$

для г-го региона (района) в целом

$$M_r^g = \sum_{k=1}^K M_k^g, \quad (5.24)$$

где m_i^g – масса фактического сброса i-го загрязняющего вещества или группы веществ с одинаковым коэффициентом относительной эколого-экономической опасности в водные объекты рассматриваемого региона, т/год;

$K_{\varepsilon_i}^g$ – коэффициент относительной эколого-экономической опасности для i-го загрязняющего вещества или группы веществ (таблица 2 Приложения 1 Методики)

N – количество загрязняющих веществ.

Исходные данные для расчета планируемой величины предотвращенного экологического ущерба представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Исходные данные для расчета планируемой величины предотвращенного экологического ущерба

Наименование загрязняющего вещества	C, мг/дм ³	m _п , т	K _ε ^г	m _п ^г × K _ε ^г	m _д , т	K _ε ^г	m _д ^г × K _ε ^г
Нитрат-ион	230	479,3	0,2	95,86	83,35	0,2	16,67
Нитрит-ион	1,43	3	11	33	0,1	11	1,1
Ион аммония	12,6	26,3	1	26,3	1,04	1	1,04
Железо	0,43	0,9	1	0,9	0,21	1	0,21
Никель	0,34	0,71	90	63,9	0,10	90	9
Марганец	1,01	2,11	90	189,9	0,10	90	9
Приведенная масса загрязняющих веществ, тыс. усл. тонн				M _п ^г 0,41			M _д ^г 0,04

где C – концентрация загрязняющего вещества.

Приведенная масса снимаемых веществ равна:

$$\Delta M_r^g = M_1^g - M_2^g = 0,37 \text{ тыс. усл. тонн/год}$$

Планируемая величина предотвращенного ущерба равна:

$$U_{пр}^g = U_{уд}^g \times \Delta M_r^g \times K_{\varepsilon}^g \times J_d = 5650,8 \times 0,37 \times 1,3 \times 104,3 = 283\,491 \text{ тыс. руб.} = 283,5 \text{ млн руб.}$$

У_{уд}^г для рассматриваемого региона 5650,8 руб./ усл. т;

K_3^B рассматриваемого экономического района равен 1,3;

J_d - индекс-дефлятор на 2024 г по виду экономической деятельности «Водоснабжение; водоотведение, организация сбора и утилизация отходов, деятельность по ликвидации загрязнений».

Выполненная оценка планируемой величины предотвращенного экологического ущерба 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.

Выводы по разделу

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}.

Разработанные технические решения включают расчет пруда-накопителя, вариантную проработку технологических схем очистки карьерных вод от соединений азота (нитрат-ионов, нитрит-ионов и ионов аммония) и ионов тяжелых металлов – в гидроизолированном проницаемом железо-углеродном барьере или в промышленных барабанных гальванкоагуляторах, а также мероприятия производственного экологического контроля при реализации технических схем очистки карьерных вод от соединений азота и ионов тяжелых металлов и укрупненный расчет эксплуатационных затрат.

Выполненный расчет позволил установить, что при очистке 2083,7 тыс. м³/год карьерных вод в проницаемом реактивном железо-углеродном барьере себестоимость очистки 1 м³ карьерных вод составляет 27,00 руб. Себестоимость очистки 1 м³ карьерных вод при использовании промышленных барабанных гальванкоагуляторов составляет 43,49 руб.

Оценка величины планируемого предотвращенного экологического ущерба водным ресурсам, показала, что при использовании предложенных технических решений 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 NO_3^- является газообразный азот (более 81%).

3. Установлены факторы, влияющие на эффективность процесса очистки карьерных вод от нитрат-ионов и образование продуктов восстановления (азота, ионов NO_2^- и NH_4^+): pH, соотношение компонентов гальванопары. Оптимальными условиями для протекания процесса восстановления NO_3^- 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 СОКРАЩЕНИЙ

БС – Балтийская система высот

ИТМ – ионы тяжелых металлов

НД – нормативный документ

Н.п.о. – ниже предела обнаружения

НТИ – научно-техническая информация

ОПИ – опытно-промышленные испытания

ПДК_{рх} – предельно допустимая концентрация вредных веществ в водах водных объектов
рыбохозяйственного значения

ПРБ – проницаемый реактивный барьер

СВ – сточные воды

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авторское свидетельство № 234245 А1 СССР, МПК C02F 1/461, C02F 101/18, C02F 101/38. Электрохимический способ очистки цианидсодержащих сточных вод : № 1140271/23-26 : заявл. 16.03.1967 : опубл. 24.12.1968 / Козюра А. С., Шкорбатова Т. Л. ; заявитель Отдел водного хозяйства промышленных предприятий Всесоюзного научно-исследовательского института по водоснабжению, канализации и гидротехническим сооружениям. – 2 с. – Текст : непосредственный.
2. Авторское свидетельство № 341762 А1 СССР, МПК C02F 1/463, C02F 101/30. Электрохимический способ очистки сточных вод : № 1471835/23-26 : заявл. 03.08.1970 : опубл. 14.06.1972 / А. С. Козюра, Н. А. Собиная, А. И. Черноморец ; заявитель Отдел водного хозяйства промышленных предприятий Всесоюзного научно-исследовательского института водоснабжения, канализации, гидротехнических сооружений и инженерной гидрогеологии. – 2 с. – Текст : непосредственный.
3. Антропогенная трансформация экологического состояния речных экосистем Дальнего Востока / А. М. Никаноров, В. А. Брызгалов, Л. С. Косменко, О. С. Решетняк. – EDN OPRUP. – Текст : непосредственный // Вода: химия и экология. – 2012. – № 3(45). – С. 10–20.
4. Атлас Республики Карелия / картографическая основа. – Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской Академии наук» / Н. Н. Филатов, О. В. Дерусова, А. Ю. Жуков [и др.]. – Петрозаводск : Версо, 2021. – 48 с. – ISBN 978-5-91997-395-9. – Изображение : непосредственное.
5. Бессонова, Е. Н. Очистка карьерных вод от ионов марганца и никеля на проницаемом реактивном железо-углеродном барьере / Е. Н. Бессонова, И. С. Глушанкова. – DOI: 10.25018/0236_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).
6. Бессонова, Е. Н., Теоретическое и экспериментальное обоснование использования редокс-системы Fe⁰-C 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).

7. Биоиндикация состояния окружающей среды в районе железорудного производства / М. Г. Опекунова, А. Р. Никулина, И. С. Гайдыш, И. В. Кушнир, В. Прохорова. – DOI 10.55959/MSU0579-9414.5.80.3.2. – Текст : непосредственный // Вестник Московского университета. Серия 5: География. – 2025. – Т. 80, № 3. – С. 15–31.
8. Болотова, Ю. В. Обеспечение минимальных расходов реагентов, объема и стоимости оборудования и нонитов при умягчении воды / Ю. В. Болотова, К. А. Карелина, С. В. Новиков. – DOI 10.15593/2409-5125/2015.02.10. – Текст : непосредственный // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2015. – № 2(18). – С. 128–145.
9. Бродская, Н. А. Формирование техногенного стока рек в акватории северных морей РФ / Н. А. Бродская, А. К. Векшин. – EDN PJJNXQ. – Текст : непосредственный // XXV междунар. Биос-форум и молодежн. Биос-олимпиада 2020 : сборник материалов, 01–05 окт. 2020 г. / Санкт-Петербургский науч. центр Рос. акад. наук, – СПб, 2020. – Том Книга 2. – С. 291–297.
10. Брянцев, А. В. Фитоочистка сточных вод как рациональный метод сохранения водных ресурсов / А. В. Брянцев. – EDN OEDOZA. – Текст : непосредственный // Актуальные проблемы природопользования и природообустройства : Сборник статей VI Междунар. науч.-практ. конф., 24–25 ноября 2023 г. / – Пенз. гос. аграрн. ун-т. – Пенза, 2023. – С. 50–53.
11. Василенко, Н. Г. Водно-балансовые расчеты при оценке водопритока в действующие карьеры (на примере карьеров Костомукшского гока) / Н. Г. Василенко, С. А. Журавин, М. Л. Марков – EDN VZLPZR. – Текст : непосредственный // Инженерные изыскания. – 2016. – № 2. – С. 30–37.
12. Влияние абиотических и антропогенных факторов на формирование современного состава ихтиофауны Чограйского водохранилища / Г. И. Карнаухов, А. В. Каширин, Э. И. Гиталов, Ю. В. Сирота. – DOI 10.47921/2619-1024_2021_4_3_61. – Текст : непосредственный // Водные биоресурсы и среда обитания. – 2021. – Т. 4, № 3. – С. 61–73.
13. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба : [утверждена Председателем Государственного комитета Российской Федерации по охране окружающей среды 09.03.1999]. – Москва : КонсультантПлюс, 1999. – Текст : электронный. – URL: <https://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=EXP&n=278825#3Esi7yUiIHKVXDr> (дата обращения: 11.06.2025). – Режим доступа: по подписке.
14. Геологическая карта юго-восточной Фенноскандии масштаба 1:750000: новые подходы к составлению / В. С. Куликов, С. А. Светов, А. И. Слабунов, В. В. Куликова, А. К. Полин, А. И. Голубев, В. Я. Горьковец, В. И. Иващенко, М. А. Гоголев – DOI 10.17076/geo444. – Текст :

непосредственный // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2017. – № 2. – С. 3–41.

15. Глушанкова, И. 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.

16. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2022 году : информационное электронное издание / Министерство природных ресурсов и экологии Республики Карелия ; редакционная коллегия: А. Н. Громцев, В. В. Каргинова-Губинова, О. Л. Кузнецов, Е. Г. Полина. — Петрозаводск : КарНЦ РАН, 2023. – Текст : электронный.

17. Грибанов, Е. Н. Физико-химические характеристики и механизм сорбции алюмосиликатом ионов некоторых металлов из водных растворов / Е. Н. Грибанов. – DOI 10.17308/sorpchrom.2020.20/3139. – Текст : непосредственный // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2020. – Т. 20, № 6. – С. 719–725.

18. Грошева, С. В. Низинный торф как оптимальный структуратор при проведении работ по биоремедиации нефтезагрязненных почвогрунтов / С. В. Грошева, И. О. Тихонова. – DOI 10.33285/2411-7013-2023-1(310)-13-19. – Текст : непосредственный // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2023. – № 1(310). – С. 13–19.

19. Десятов, А. В. Сравнительный анализ методов обратного осмоса и ионного обмена при подготовке подпиточной воды для оборотного водоснабжения металлургических производств / А. В. Десятов, Т. А. Павлищева, Д. В. Панфилова. – DOI 10.17580/chm.2023.08.11. – Текст : непосредственный // Черные металлы. – 2023. – № 8. – С. 63–68.

20. Динамика гидрохимических показателей водных объектов в условиях техногенного загрязнения / Н. В. Ильмаст, Я. А. Кучко, И. В. Суховска, Н. П. Милянчук. – EDN ZBSMNN. – Текст : непосредственный // Преемственность химического образования : сборник материалов регион. науч.-метод. конф., 13 дек. 2018 г. / Петрозав. гос. ун-т, Ин-т биологии, экологии и агротехнологий. – Петрозаводск, 2019. – С. 154–158.

21. Евтюхов, С. А. Изучение сорбционных свойств природных алюмосиликатов (глина, суглинки, супесь, цеолит) / С. А. Евтюхов, В. Г. Березюк. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 9. – С. 1454–1457.

22. Екимова, О. А. Оценка притоков подземных вод в карьер при разработке медно-железо-ванадиевого месторождения на Среднем Урале / О. А. Екимова, Л. П. Парфенова, И. А. Бичукина. – DOI 10.25018/0236_1493_2022_51_0_70. – Текст : непосредственный // Горный

информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2022. – № 5-1. – С. 70–81.

23. Ермоленко, Б. В. Оптимизация процесса выбора технологий и оборудования для очистки сточных вод гальванического производства / Б. В. Ермоленко, Е. Н. Кузин. – DOI 10.6060/ivkkt.20246702.6913. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2024. – Т. 67, № 2. – С. 111–118.

24. Железородная база России / Под. ред. В. П. Орлова, М. И. Веригина, Н. И. Голивкина. – М.: ЗАО «Геонформмарк», 1998. – 842 с. – ISBN 5-900357-07-4. – Текст : непосредственный.

25. Жилинский, В. В. Водоподготовка и электрохимическая очистка сточных вод : Учебное пособие для студентов вузов / В. В. Жилинский, А. А. Черник, П. Б. Кубрак. – Минск : Белорусский государственный технологический университет, 2022. – 232 с. – ISBN 978-985-530-949-0. – Текст : непосредственный

26. Золотухина, Е. В. Ионный обмен H^+ Cu^{2+} на нанокompозите Cu^0 -сульфокатионообменник ку-23 в растворах с различным значением pH / Е. В. Золотухина, Т. А. Кравченко. – EDN KAVNUF. – Текст : непосредственный // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, № 5. – С. 934–938.

27. Ильмаст, Н. В. Рыбное население водоемов системы р. Кенти в условиях длительного промышленного загрязнения (Западная Карелия) / Н. В. Ильмаст, О. П. Стерлигова. – DOI 10.31857/S0042132420040080. – EDN YBTBGN. – Текст : непосредственный // Успехи современной биологии. – 2020. – Т. 140, № 4. – С. 404–414.

28. Исследование способов извлечения из низинного торфа гуминовых препаратов / В. Р. Роганов, Л. В. Касимова, А. В. Тельянова, И. В. Елисеева. – EDN TGRAQL. – Текст : непосредственный // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 1411.

29. Калинкина Н. М. Экологические факторы формирования толерантности планктонных ракообразных к минеральному загрязнению (на примере водоемов северной Карелии): автореф. дис. ... док. биол. наук: 03.00.16 / Калинкина Наталья Михайловна. – Петрозаводск, 2003. – 48 с.

30. Кириленко, А. А. Эффективность ионообменной очистки возвратных вод при орошении и размер предотвращенного вреда при их сбросе в водоприемник / А. А. Кириленко. – EDN XVUOVD. – Текст : непосредственный // Пути повышения эффективности орошаемого земледелия. – 2023. – № 2(90). – С. 26–32

31. Кичигин, В. И. К вопросу электрохимической очистки промышленных сточных вод / В. И. Кичигин, А. В. Цыпин. – Текст : непосредственный // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре : материалы 70-ой юбилейной Всероссийской научно-технической

конференции по итогам НИР 2012 г., 15–19 апреля 2013 года / Самар. гос. архитектурн.-строит. ун-т. – Самара, 2013. – Часть 2. – С. 217–219.

32. Комплексная очистка сточных вод от нитратов / А. В. Гавриленко, А. А. Степачева, В. П. Молчанов, М. Г. Сульман. – DOI 10.5281/zenodo.160917. – Текст : непосредственный // Бюллетень науки и практики. – 2016. – № 10(11). – С. 42–46.

33. Костомукшский рудный район (геология, глубинное строение и минералогия) / Б. З. Белашев, М. А. Бойчук, В. Я. Горьковец [и др.] ; Ответственный редактор: В.Я. Горьковец, Н.В. Шаров.. – Петрозаводск : Карельский научный центр Российской академии наук, 2015. – 322 с. – ISBN 978-5-9274-0668-5. – Текст : непосредственный.

34. Кузин, Е. Н. Очистка сточных вод электрохимических производств / Е. Н. Кузин, Н. Е. Кручинина, Т. И. Носова. – DOI 10.17580/tsm.2021.10.07. – Текст : непосредственный // Цветные металлы. – 2021. – № 10. – С. 50–54.

35. Кулакова, Н. Е. Анализ влияния Костомукшского горно-обогатительного комбината на окружающую среду с учетом природно-техногенных факторов формирования и трансформации вод / Н. Е. Кулакова, П. А. Лозовик. – Текст : непосредственный // Вода: химия и экология. – 2012. – №2. – С. 18–25.

36. Кулакова, Н. Е. Использование физико-химического моделирования для оценки влияния предприятий горнодобывающей промышленности на водную среду / Н. Е. Кулакова, П. А. Лозовик. – EDN RELANR. – Текст : непосредственный // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. – 2013. – № 3. – С. 47–51.

37. Кулакова, Н. Е. Экспериментальное выщелачивание руды Костомукшского и Корпангского железорудных месторождений / Н. Е. Кулакова, П. А. Лозовик – EDN OHSKDH. – Текст : непосредственный // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2011. – № 4. – С. 98–102.

38. Куликова, Т. П. Зоопланктон водных объектов бассейна Белого моря / Т. П. Куликова. – Петрозаводск : Карельский науч. центр РАН, 2010. – 324 с. – ISBN 978-5-9274-0422-3. – Текст : непосредственный.

39. Ларин, Б. М. Проблемы реализации ионообменных и мембранных технологий обработки воды в энергетике / Б. М. Ларин, Е. Б. Юрчевский. – DOI 10.1134/S0040363619100035. – Текст : непосредственный // Теплоэнергетика. – 2019. – № 10. – С. 66–73.

40. Липидный состав и оценка перекисного окисления липидов в органах и тканях рыб / О. Б. Васильева, М. А. Назарова, П. О. Рипатти, Н. Н. Немова. – EDN SSTAGX. – Текст : непосредственный // Биота северных озер в условиях антропогенного воздействия. – Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2012. – С. 175–185

41. Литвиненко, А. В. Комплексная характеристика водной сети Карелии / А. В. Литвиненко. – DOI 10.17076/lim1829. – EDN ZBRCEM. – Текст : непосредственный // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2024. – № 2. – С. 6–24.
42. Лозовик, П. А. Изменение химического состава воды системы р. Кенти в результате техногенного влияния / П. А. Лозовик, Н. Е. Галахина. – DOI 10.17076/lim309. – EDN YKVDZB. – Текст : непосредственный // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2017. – № 3. – С. 21–35.
43. Лозовик, П. А. Современное состояние водных объектов Карелии в результате воздействия природных, климатических и антропогенных факторов / П. А. Лозовик, Н. Е. Галахина, И. Ю. Кравченко – EDN ZATFDR. – Текст : непосредственный // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2017. – № 3. – С. 24–39.
44. Назарова, Л. Е. Атмосферные осадки в Карелии / Л. Е. Назарова – DOI 10.17076/lim56. – EDN UMMFYL – Текст : непосредственный // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2015. – № 9. – С. 114–120.
45. Назарова, Л. Е. Климат Республики Карелия (Россия): температура воздуха, изменчивость и изменения / Л. Е. Назарова – EDN VQDWYN – Текст : непосредственный // Геополитика и экогеодинамика регионов. – 2014. – Т. 10, № 1. – С. 746–749.
46. Николаева, Л. А. Повышение эффективности биологической очистки сточных вод на предприятиях химической промышленности / Л. А. Николаева, А. Г. Лаптев, Р. Я. Исхакова. – DOI 10.7868/S0321059618020098. – Текст : непосредственный // Водные ресурсы. – 2018. – Т. 45, № 2. – С. 196–202.
47. Николаева, Л. А. Сорбционные свойства шлама осветлителей ТЭС при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, А. В. Сотников, Р. Я. Недзвецкая. – EDN MVUBDH. – Текст : непосредственный // Энергетика Татарстана. – 2010. – № 3(19). – С. 68–72.
48. Обоснование эффективных параметров извлечения ионов цинка из рудничных вод электрохимическим методом / И. В. Шадрунова, Н. Л. Чалкова, Н. Н. Орехова, К. Д. Чалкова. – EDN VLCZHX. – Текст : непосредственный // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 1. – С. 157–160.
49. Опекунов, А. Ю. Влияние разработки Сибайского месторождения (Южный Урал) на трансформацию потока металлов в подчиненных ландшафтах / А. Ю. Опекунов, М. Г. Опекунова, В. В. Сомов, Е. С. Митрофанова, С. Ю. Кукушкин. – Текст : непосредственный // Вестник Московского университета. Серия 5: География. – 2018. – № 1. – С. 14–24.
50. Особенности реакции биоты водоемов Карелии на изменение ионного состава воды в условиях воздействия отходов горнорудного производства / Н. М. Калинкина, Т. А. Чекрыжева,

Т. П. Куликова, А. В. Рябинкин. – EDN OHSKAF. – Текст : непосредственный // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2011. – № 4. – С. 29–34.

51. Паразиты плотвы *Rutilus rutilus* (Linnaeus, 1758) в условиях техногенной трансформации водоема / Е. П. Нешко, Д. И. Лебедева, Л. В. Аникиева, Н. В. Ильмаст, Г. А. Яковлева. – EDN UYMOQX. – Текст : непосредственный // Паразитология. – 2015. – Т. 49. – № 5. – С. 352–364.

52. Патент № 2003716 С1 Российская Федерация, МПК С22В 34/32, С25С 1/10. Способ электрохимической очистки хромсодержащих растворов и сточных вод от ионов шестивалентного хрома : № 05028856 : заявл. 24.02.1992 : опубл. 30.11.1993 / Новиков А. Е., Ильясов Р. Ш., Кодомской Л. Н. ; заявитель Новиков Алексей Евгеньевич, Ильясов Рафаэль Шарифович; Кодомской Лев Николаевич. – 3 с. – Текст : непосредственный.

53. Патент № 2074125 С1 Российская Федерация, МПК С02F 1/463, С02F 101/20, С02F 101/30. Способ очистки сточных вод гальванокоагуляцией : № 94025704/26 : заявл. 08.07.1994 : опубл. 27.02.1997 / Погорелов В. И. ; заявитель Научно-производственная фирма "Интер-Эко". – 5 с. – Текст : непосредственный.

54. Патент № 2157344 С2 Российская Федерация, МПК С02F 1/465. Способ и устройство для электрохимической очистки сточных вод : № 98111814/12 : заявл. 18.06.1998 : опубл. 10.10.2000 / Бейгельдруд Г. М., Габленко В. Г., Макаренко С. Н. ; заявитель Грабленко В. Г. – 9 с. : ил. – Текст : непосредственный.

55. Патент № 2560631 С1 Российская Федерация, МПК С02F 3/32, Е02В 15/04. Устройство для биологической очистки сточных карьерных вод : № 2014122204/13 : заявл. 30.05.2014 : опубл. 20.08.2015 / Евдокимова Г. А., Иванова Л. А., Мязин В. А. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук (ИППЭС КНЦ РАН). – 10 с. : ил. – Текст : непосредственный.

56. Патент № 2773122 С2 Российская Федерация, МПК С02F 3/32. Модуль фитосистемы для биологической очистки промышленных сточных вод от минеральных загрязнителей : № 2021110150 : заявл. 10.06.2020 : опубл. 30.05.2022 / Иванова Л. А., Корнейкова М. В., Мязин В. А., Фокина Н. В., Редькина В. В., Евдокимова Г. А. ; заявитель Институт проблем промышленной экологии Севера - обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук". – 11 с. : ил. – Текст : непосредственный.

57. Патент № 2796677 С1 Российская Федерация, МПК С02F 3/32, С02F 3/06. Способ биологической очистки сточных вод : № 2022125405 : заявл. 28.09.2022 : опубл. 29.05.2023 / Пашкевич М. А., Коротаева А. Э., Матвеева В. А., Петров Д. С. ; заявитель Федеральное

государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». – 9 с. – Текст : непосредственный.

58. Пашкевич, М.А. Оценка эффективности процесса фитоэкстракции при очистке карьерных сточных вод / М. А. Пашкевич, А. Э. Коротаева. – DOI: 10.25018/0236_1493_2022_61_0_349. – Текст : непосредственный // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 6-1. – С. 349–360.

59. Плавающие биоплато для очистки сточных карьерных вод от минеральных соединений азота в арктических условиях / Г. А. Евдокимова., Л. А. Иванова, Н. П. Мозгова, В. А. Мязин, Н. В. Фокин. – Текст : непосредственный // Экология и промышленность России. – 2015. – № 9. – С. 35–41.

60. Погода и климат : [сайт]. – URL: <http://www.pogodaiklimat.ru/history/22511.htm> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

61. Путилина, В. С. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова. – Текст : непосредственный // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. – 2009. – № 90. – С. 1–155.

62. РД 52.18.833-2015. Руководящий документ. Порядок проведения наблюдений и оценки состояния поверхностных водных объектов для определения влияния промышленных объектов и производств I класса опасности : утвержден заместителем руководителя Росгидромета 20.11.2015 : введен в действие 15.01.2016. – Москва : Кодекс, 2016. – Текст : электронный. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/495860552> (дата обращения 12.05.2025). – Режим доступа: по подписке.

63. Реакция сообществ водных организмов на антропогенные изменения минерализации в небольшой реке (бассейн Белого моря, Республика Карелия, Россия) / С. Ф. Комулайнен, И. А. Барышев, А. Н. Круглова, Ю. Л. Сластина, А. В. Рыжаков, К. М. Никерова. – DOI 10.23859/estr-201118. – Текст : непосредственный // Трансформация экосистем. – 2021. – Т. 4, № 1(11). – С. 88–103.

64. Селицкий, Г. А. Исследование процесса соосаждения ионов тяжелых металлов при электрокоагуляционной обработке сточных вод / Г. А. Селицкий. – EDN RRQWOD. – Текст : непосредственный // Водоснабжение и канализация. – 2013. – № 7-8. – С. 64-70.

65. Соложенкин, П. М. Механизм гальванохимической очистки сточных вод от токсичных загрязнений / П. М. Соложенкин – EDN IBXHFP. – Текст : непосредственный // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2005. – № 2. – С. 262–266.

66. Технология извлечения цинка из рудничных и подотвальных вод / В. А. Чантурия, И. В. Шадрунова, Н. Н. Орехова, Н. Л. Чалкова. – Текст : непосредственный // Обогащение руд. – 2011. – № 1. – С. 35–39.
67. Ткачев, Р. Ю. Исследование электрокоагуляционной установки очистки сточных вод как объекта автоматизации / Р. Ю. Ткачев. – EDN QBGKZV. – Текст : непосредственный // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 6, № 10(60). – С. 48–51.
68. Филатова, Е. Г. Исследование кинетики адсорбции ионов цинка (II) природным алюмосиликатом Восточного Забайкалья / Е. Г. Филатова, О. И. Помазкина, Ю. Н. Пожидаев. – DOI 10.31857/S0044185622050060. – Текст : непосредственный // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2022. – Т. 58, № 5. – С. 489–494
69. Чантурия, В. А. Гальванохимические методы очистки техногенных вод : Теория и практика / В. А. Чантурия, П. М. Соложенкин. – Москва : Академкнига, 2005. – 204 с. – ISBN 5-94628-196-8. – Текст : непосредственный.
70. Шадрунова, И. В. Ресурсосберегающие технологии переработки техногенных вод горных предприятий / И. В. Шадрунова, Н. Н. Орехова, Н. Л. Медяник. – Текст : непосредственный // Чистая вода: проблемы и решения. – 2011. – № 1-2. – С. 71–77.
71. Эколого-геохимические особенности донных отложений рек Восточного Донбасса / Е. В. Гибков, В. Е. Закруткин, В. Н. Решетняк, О. С. Решетняк. – DOI 10.18522/1026-2237-2020-1-36-46. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2020. – № 1(205). – С. 36-46.
72. Янин, Е. П. Оценка воздействия разработки российских железорудных месторождений на окружающую среду. Обзор / Е. П. Янин. – DOI 10.36535/0869-1010-2019-05-1. – EDN IWNJEF. – Текст : непосредственный // Экологическая экспертиза. – 2019. – № 5. – С. 2–94.
73. Янин, Е. П. Экологические последствия разработки месторождений цветных и редких металлов. Аналитический обзор / Е. П. Янин. – DOI 10.36535/0869-1010-2020-01-1. – Текст : непосредственный // Экологическая экспертиза. – 2020. – № 1. – С. 2–82.
74. Abayie, S. O., T. Leiviskä, Removal of Nitrate from Underground Mine Waters Using Selective Ion Exchange Resins / S. O. Abayie, T. Leiviskä. – DOI 10.1016/J.Jece.2022.108642. – Текст : электронный // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 10, iss. 6, no. 108642. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343722015159> (дата обращения: 06.06.2023).
75. Achilleos, P. Struvite Precipitation Within Wastewater Treatment: A Problem or a Circular Economy Opportunity? / P. Achilleos, K. R. Roberts, I. D. Williams. – DOI 10.1016/J.Heliyon.2022.E09862. – Текст : электронный // Heliyon. – 2022. – Volume 8, iss. 7, no.

e09862. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844022011501> (дата обращения: 07.12.2024).

76. Akinawo, S. O. Eutrophication: Causes, Consequences, Physical, Chemical and Biological Techniques for Mitigation Strategies / S. O. Akinawo. – DOI 10.1016/j.envc.2023.100733. – Текст : электронный // Environmental Challenges. – 2023. – Vol. 12, no. 100733. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667010023000574> (дата обращения: 18.06.2025).

77. Alsayer, I. A. Transfer of Ions in Forward Osmosis Process Using Reverse Osmosis Rejects as Draw Solution and Industrial Wastewater as Feed Water / I. A. Alsayer, A. A. Merdaw, I. S. Al-Mutaz. – DOI 10.5004/Dwt.2022.28484. – Текст : электронный // Desalination and Water Treatment. – 2022. – Vol. 261. – P. 1-10. – URL: <https://www.deswater.com/vol.php?vol=261&oth=261%7C0%7CJune%20%20%7C2022> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

78. Ammoniacal Nitrogen Removal by Eichhornia Crassipes-based Phytoremediation: Process Optimization Using Response Surface Methodology / W. H. T. Ting, I. A. W. Tan, S. F. Salleh, N. A. Wahab. – DOI 10.1007/s13201-020-1163-x. – Текст : электронный // Applied Water Science. – 2020. – Vol. 10, iss. 3, no. 80. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13201-020-1163-x> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

79. A Novel nZVI–Bentonite Nanocomposite to Remove Trichloroethene (TCE) from Solution / A. Baldermann, S. Kaufhold, R. Dohrmann, C. Baldermann, I. Letofsky-Papst, M. Dietzel. – DOI 10.1016/J.Chemosphere.2021.131018. – Текст : электронный // Chemosphere. – 2021. – Vol. 282, no. 131018. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653521014909> (дата обращения: 06.06.2023).

80. Antimony-Complexed Heavy Metal Wastewater in Antimony Mining Areas: Source, Risk and Treatment / S. Deng, B. Ren, B. Hou, R. Deng, S. Cheng. – DOI 10.1016/J.Eti.2023.103355. – Текст : электронный // Environmental Technology and Innovation. – 2023. – Vol. 32, no.103355. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186423003516> (дата обращения: 18.06.2025).

81. A Review of Technologies and Mechanisms for the Removal and Recovery of Manganese from Mining and Metallurgical Wastewater / H. Bao, X. Meng, M. Wu, W. Sun. – DOI 10.1016/J.Jwpe.2025.107894. – Текст : электронный // Journal of Water Process Engineering. – 2025. – Vol. 75, no. 107894. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714425009663> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

82. A Review of Water Pollution Arising from Agriculture and Mining Activities in Central Asia: Facts, Causes and Effects / Y. Liu, P. Wang, B. Gojenko, J. Yu, L. Wei, D. Luo, T. Xiao. – DOI

10.1016/j.envpol.2021.118209. – Текст : электронный // *Environmental Pollution*. – 2021. – Vol. 291, no. 118209. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749121017917> (дата обращения: 06.06.2024). – Режим доступа: по подписке.

83. Behavior of Multi-Layer Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation / S. Bilardi, S. Simonetti, P. S. Calabrò, N. Moraci. – DOI 10.1016/J.Sandf.2023.101398. – Текст : электронный // *Soils and Foundations*. – 2023. – Vol. 63, iss. 6, no. 101398. – URL: <https://www.sciencedirect.com/journal/soils-and-foundations/vol/63/issue/6> (дата обращения: 07.12.2024). – Режим доступа: по подписке.

84. Belzer, A Causes of acquired methemoglobinemia – A retrospective study at a large academic hospital, / A. Belzer, M. D. Krasowski. – DOI 10.1016/j.toxrep.2024.03.004. – Текст : электронный // *Toxicology Reports*. – 2024. – Vol. 12. – P. 331–337. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2024.03.004> (дата обращения: 18.06.2025).

85. Blum J.-M. Nitrous Oxide Production in Intermittently Aerated Partial Nitritation-Anammox Reactor: Oxic N₂O Production Dominates and Relates with Ammonia Removal Rate / J.-M. Blum, M. M. Jensen, B. F. Smets. – DOI 10.1016/j.cej.2017.10.146. – Текст : электронный // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 335. – P. 458–466. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894717318600> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

86. Bondu, R., Impact of Past Mining Activities on Water Quality in a Karst Area in the Cévennes Region, Southern France / R. Bondu, C. Casiot, S. Pistre, C. Batiot-Guilhe. – DOI 10.1016/J.SCITOTENV.2023.162274. – Текст : электронный // *Science of The Total Environment*. – 2023. – Vol. 873, no. 162274. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969723008902> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

87. Castro, J. Pit Lakes: Their Characteristics and the Potential for Their Remediation / J. Castro, J. Moore. – DOI 10.1007/s002549900100. – Текст : электронный // *Environmental geology*. – 2000. – Vol. 39. – P. 1254–1260 – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s002549900100> (дата обращения: 06.06.2024). – Режим доступа: по подписке.

88. Characterization of Groundwater in Southwest Ghana: Implications for Sustainable agriculture and Safe Water Supply in a Mining-Dominated Zone / R. W. Kazapoe, M. O. Addai, E. E. Y. Amuah, P. Dankwa. – DOI: 10.1016/j.indic.2024.100341. – Текст : электронный // *Environmental and Sustainability Indicators*. – 2024. – Vol. 22, no. 100341. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2665972724000096> (дата обращения: 18.06.2025).

89. Characterization on the Aerobic Denitrification Process of Bacillus strains / T. Yang, Y. Xin, L. Zhang, Z. Gu, Y. Li, Z. D., G. Shi. – DOI 10.1016/j.biombioe.2020.105677. – Текст :

электронный // Biomass and Bioenergy. – 2020. – Vol. 140, no. 105677. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953420302117> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

90. Constructed Wetlands as Nature-Based Barriers: Mitigating Antimicrobial Resistance and Pathogen Dispersal in Riverine Systems / C. Borsetto, C. Dykes, B. Kockiri, L. Song, E. M.H. Wellington, S. Abolfathi. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2025.138855. – Текст : электронный // Journal of Hazardous Materials. – 2025. – Vol. 495, no. 138855. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389425017716> (дата обращения: 18.06.2025).

91. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Cold Climate – A Review / M. Wang, D. Q. Zhang, J. W. Dong, S.K. Tan. – DOI 10.1016/J.Jes.2016.12.019. – Текст : электронный // Journal of Environmental Sciences. – 2017. – Vol. 57. – P. 293–311. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1001074217303108> (дата обращения: 07.12.2024). – Режим доступа: по подписке.

92. Constructed Wetland Treating Mine Drainage Wastewater: Performance and Microbial Mechanisms / X. Zhong, X. Teng, B. Tang, X. Lin, J. Chen, R. Zhao, Q. Wu, X. Huang. – DOI 10.1016/j.jwpe.2024.105244. – Текст : электронный // Journal of Water Process Engineering. – 2024. – Vol. 60, no. 105244. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0044848601008018> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

93. Coupling Electrokinetic with a Cork-Based Permeable Reactive Barrier to Prevent Groundwater Pollution: A Case Study on Hexavalent Chromium-Contaminated Soil / D. C. Andrade, M. B. Đolić, C. A. Martinez-Huitle, E. V. Dos Santos, T. F.C.V. Silva, V. J.P. Vilar. – DOI 10.1016/J.Electacta.2022.140936. – Текст : электронный // Electrochimica Acta. – 2022. – Vol. 429, no. 140936. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468622010933> (дата обращения: 18.06.2025).

94. Current Status, Spatial Features, Health Risks, and Potential Driving Factors of Soil Heavy Metal Pollution in China at Province Level / B. Hu, S. Shao, H. Ni, Z. Fu, L. Hu, Y. Zhou, X. Min, S. She, S. Chen, M. Huang, L. Zhou, Y. Li, Z. Shi. – DOI 10.1016/j.envpol.2020.114961. – Текст : электронный // Environmental Pollution. – 2020. – Vol. 266, part 3, no. 114961. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749120312768> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

95. 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.

96. Development of Suitable Magnetite–Diatomite Nanocomposite for Cd (II) Adsorptive Removal from Wastewater / G. Lemessa, Y. Chebude, A. G. Demesa, E. Fadeev, T. Koiranen, E. Alemayehu. – DOI 10.1016/J.Sciaf.2024.E02213. – Текст : непосредственный // Scientific African. – 2024. – Vol. 24, no. e02213. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468227624001595> (дата обращения: 07.12.2024).

97. Diatoms with Invaluable Applications in Nanotechnology, Biotechnology, and Biomedicine: Recent Advances / N. Rabiee, M. Khatami, G. J. Soufi, Y. Fatahi, S. Iravani, R. S. Varma. – DOI 10.1021/Acsbiomaterials.1c00475. – Текст : электронный // Biomaterials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 7, iss. 7. – P. 3053–3068. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsbiomaterials.1c00475> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

98. Effectiveness of Membrane Technologies in Removing Emerging Contaminants from Wastewater: Reverse Osmosis and Nanofiltration / F. García-Ávila, A. Zambrano-Jaramillo, C. Velecela-Garay, K. Coronel-Sánchez, L. Valdiviezo-Gonzales. – DOI 10.1016/J.Watcyc.2024.12.004. – Текст : электронный // Water Cycle. – 2025. – Vol. 6. – Pages 357–373. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S266644532400045X> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

99. Effects of Elevated Temperature on Wyoming Bentonite and its Implications for Sorption of Radioactive Strontium / G.F. Vettese, X. Li, A. Fairuz, T. Vierinen, L. Sirén, D. Prieur, N. Huittinen, K. A. Law, R. Bes, M. Niskanen, N. Pakkanen, M. Olin, M. Siitari-Kauppi. – DOI 10.1016/J.Clay.2025.107865. – Текст : электронный // Applied Clay Science. – 2025. – Vol. 274, no. 107865. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913172500170X> (дата обращения: 18.06.2025).

100. Efficient Nitrogen Removal via Simultaneous Ammonium Assimilation and Heterotrophic Denitrification of *Paracoccus Denitrificans* R-1 / W. Sun, C. Hu, J. Wu, M. Wei, J.-G. Lin, Y. Hong. – DOI 10.1016/j.isci.2024.110599. – Текст : электронный // iScience. – 2024. – Vol. 27, iss. 9, no. 110599. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589004224018248> (дата обращения: 18.06.2025).

101. Elsayed, E. E. Natural Diatomite as an Effective Adsorbent for Heavy Metals in Water and Wastewater Treatment (A Batch Study). – DOI 10.1016/J.Wsj.2018.02.001. – Текст : электронный // Water Science. – 2018. – Vol. 32, iss. 1. – P. 32–43. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110492917300188> (дата обращения: 06.06.2023).

102. Enhanced Electrokinetic Remediation of Cadmium Contaminated Soil by Calcium Phosphate-Modified Zeolite as Permeable Reactive Barriers / X. Liu, C. Lan, Z. Yang, X. Zhuang, H. Feng, H. Wang, W. Chen, Y. Wu, J. Tang. – DOI 10.1016/J.Electacta.2025.146057. – Текст : электронный // *Electrochimica Acta*. – 2025. – Vol. 524, no.146057. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468625004207> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

103. Excellent, Steady and Economical Nitrogen Removal in Highly Variable Mining Wastewater via Three-stage Partial-Denitrification / Partial-Nitrification / Anammox System: A Pilot-scale Demonstration / H. Su, Y. Deng, J. Zhao et al. – DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103896. – Текст : электронный // *Journal of Water Process Engineering*. – 2023. – Vol. 54, no. 103896. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714423004154> (дата обращения: 07.12.2024). – Режим доступа: по подписке.

104. Fe(II) Oxidation Is an Innate Capability of Nitrate-Reducing Bacteria that Involves Abiotic and Biotic Reactions / H. K. Carlson, I. C. Clark, S.J. Blazewicz, A. T. Iavarone, J. D. Coates. – DOI 10.1128/Jb.00058-13. – Текст : электронный // *Journal of Bacteriology*. – 2013. – Vol. 195, no. 14. – URL: <https://journals.asm.org/doi/10.1128/jb.00058-13> (дата обращения: 11.03.2022). – Режим доступа: по подписке.

105. Fe(II/III) Cycling-Based Buffering Strategy to Mitigate Sulfide and Nitrate overflow in sulfur autotrophic denitrification process under wastewater quality Fluctuations / D. Ren, Z. Zuo, X. Ba, W. He, S. Yuan, Y. Cen, G. Zhang, J. Xu, N. Zhang, Y. Sun, A. Wang, H.-Y. Cheng. – DOI 10.1016/j.watres.2025.124243. – Текст : электронный // *Water Research*. – 2025. – Vol. 286, no. 124243. – URL: DOI 10.1016/j.watres.2025.124243 (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

106. Gonzalez-Flo, E. Nature Based-Solutions for Water Reuse: 20 Years of Performance Evaluation of a Full-Scale Constructed Wetland System / E. Gonzalez-Flo, X. Romero, J. García. – DOI 10.1016/j.ecoleng.2022.106876. – Текст : электронный // *Ecological Engineering*. – 2023. – Vol. 188, no. 106876. – URL: https://www.researchgate.net/publication/366679898_Nature_based-solutions_for_water_reuse_20_years_of_performance_evaluation_of_a_full-scale_constructed_wetland_system (дата обращения: 07.12.2024). – Режим доступа: по подписке.

107. Groundwater Potential in Mining Regions for Drinking Water Supply: A Case Study of the Żelazowa Intake (Chrzanów, Poland) / K. Wawrzonek, K. Wątor, M. Topolewski, A. Kasprzak, E. Kmiecik. – DOI 10.1016/j.wri.2024.100272. – Текст : электронный // *Water Resources and Industry*. – 2024. – Vol. 32, no. 100272. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212371724000349> (дата обращения: 06.02.2024). – Режим доступа: свободный.

108. Guerrero-Brotons, M. The C/N Imbalance in the Treatment of Irrigated Agricultural Water by Using a Hybrid Constructed Wetland at Field-Scale Addressing / M. Guerrero-Brotons, J. Álvarez-Rogel, M. I. Arce., Gómez R. – DOI 10.1016/J.Jenvman.2023.119329. – Текст : электронный // Journal of Environmental Management. – 2023. – Vol. 348, no. 119329. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479723021175> (дата обращения: 07.12.2024).
109. Heavy Metal Pollution Caused by Small-Scale Metal Ore Mining Activities: A Case Study from a Polymetallic Mine in South China / Z. Sun, X. Xie, P. Wang, Y. Hu, H. Cheng. – DOI 10.1016/J.SCITOTENV.2018.05.176. – Текст : электронный // Science of the Total Environment. – 2018. – Vol. 639. – P. 217-227. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969718318230> (дата обращения: 07.12.2024). – Режим доступа: по подписке.
110. Hellman, M. Substrate Type Determines Microbial Activity and Community Composition in Bioreactors for Nitrate Removal by Denitrification at Low Temperature / Hellman M., Hubalek V., Juhanson J. Et Al. DOI: 10.1016/J.Scitotenv.2020.143023. – Текст : электронный // Science of the Total Environment. – 2021. – Vol. 75, Part 1, no. 143023. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479723021175> (дата обращения: 06.06.2023).
111. High-Rate Iron Sulfide and Sulfur-Coupled Autotrophic Denitrification System: Nutrients Removal Performance and Microbial Characterization / Y. Bai, S. Wang, A. Zhussupbekova, I. V. Shvets, P.-H. Lee, X. Zhan. – DOI: 10.1016/j.watres.2023.119619. – Текст : электронный // Water Research. – 2023. – Vol. 231, no. 119619. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135423000544> (дата обращения: 18.06.2025).
112. Impact of Mining on Land Use Land Cover Change and Water Quality in the Asutifi North District of Ghana, West Africa / D. D. Gbedzi, E. A. Ofosu, E. M. Mortey et al. – DOI: 10.1016/j.envc.2022.100441. – Текст : электронный // Environmental Challenges. – 2022. – Vol. 6, no. 100441. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667010022000014> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: свободный.
113. Impact of Particulate Pollution on Aquatic Invertebrates / T. Gokul, K. R. Kumar, V. Veeramanikandan, A. Arun, P. Balaji, C. Faggio. – DOI 10.1016/j.etap.2023.104146. – Текст : электронный // Environmental Toxicology and Pharmacology. – 2023. – Vol. 100, no. 104146. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1382668923000881#sec0035> (дата обращения: 15.09.2024).
114. Insights into the Nitrogen Transformation Mechanism of Pseudomonas sp. Y15 Capable of Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification / J. Chen, L. Shen, Y. Li, H. Cao, C. Chen, G. Zhang, Z. Xu, Y. Lu. – DOI 10.1016/j.envres.2023.117595. – Текст : электронный // Environmental Research. – 2024. – Vol. 240, Part 1, no. 117595. – URL:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001393512302399X> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

115. Integration of Nanoscale Zero-Valent Iron and Functional Anaerobic Bacteria for Groundwater Remediation: A Review / H. Dong, L. Li, Y. Lu, Y. Cheng, Y. Wang, Q. Ning, B. Wang, L. Zhang, G. Zeng. – DOI 10.1016/J.Envint.2019.01.030. – Текст : электронный // Environment International. – 2019. – Vol. 124. – P. 265–277. – URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30660027/> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

116. Introduction to Groundwater Remediation of Metals, Radionuclides, and Nutrients with Permeable Reactive Barriers / S. J. Morrison, D. L. Naftz, J. A. Davis, C. C. Fuller. – Academic Press, 2003. – Pages 1-15– Chapter 1. – (Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers). – ISBN 9780125135634. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://www.sciencedirect.com/book/9780125135634/handbook-of-groundwater-remediation-using-permeable-reactive-barriers#about-the-book> (дата обращения: 06.06.2023). – Текст : электронный.

117. Kadlec, R. H. Pond and Wetland Treatment / R. H. Kadlec. – DOI 10.2166/Wst.2003.0266. – Текст : электронный // Water Science and Technology. – 2003. – Vol. 48, iss. 5. – P. 1-8. – URL: <https://iwaponline.com/wst/article-abstract/48/5/1/10915/Pond-and-wetland-treatment?redirectedFrom=fulltext> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

118. Kalisz S., Waste Management in the Mining Industry of Metals Ores, Coal, Oil and Natural Gas - A Review. / S. Kalisz, K. Kibort, J. Mioduska, M. Lieder, A. Małachowska. – DOI 10.1016/J.JENVMAN.2021.114239. – Текст : электронный // Journal of Environmental Management. – 2022. – Vol. 304, no. 114239. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030147972102301X> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

119. Kom, K. P., Gurugnanam B., Bairavi S. Non-carcinogenic Health Risk Assessment of Nitrate and Fluoride Contamination in the Groundwater of Noyyal Basin, India / K. P. Kom, B. Gurugnanam, S. Bairavi. – DOI 10.1016/j.geog.2022.04.003. – Текст : электронный // Geodesy and Geodynamics. – 2022. – Vol. 13, iss. 7. – P. 619–631. – URL: <https://www.sciopen.com/article/10.1016/j.geog.2022.04.003> (дата обращения: 06.06.2023).

120. Nano-Enabled Electrodes on the Electrochemical Reduction of Nitrate / Marcos-Hernández, G.A. Cerrón-Calle, Y. Ge, S. Garcia-Segura, C. M. Sánchez-Sánchez, A.S. Fajardo, D. Villagrán. – DOI 10.1016/J.Seppur.2021.119771. – Текст : электронный // Separation And Purification Technology. – 2022. – Vol. 282, Part A, №119771. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586621014787> (дата обращения: 11.03.2023). – Режим доступа: по подписке

121. Medawela, S. Computational Modelling to Predict the Longevity of a Permeable Reactive Barrier in an Acidic Floodplain / S. Medawela, B. Indraratna. – DOI 10.1016/J.Compgeo.2020.103605. – Текст : электронный // Computers and Geotechnics. – 2020. – Vol. 124, no. 103605. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266352X20301683> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.
122. Mhlongo, S. Water Quality in a Mining and Water-stressed Region / S. Mhlongo, P. T. Mativenga, A. Marnewick. – DOI 10.1016/j.jclepro.2017.10.030. – Текст : электронный // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 171. – P. 446–456. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617323211> (дата обращения 06.06.2024). – Режим доступа: по подписке.
123. Mineralogy, Geochemistry and Mineralization of Iron Ore Deposition in NW Sanandaj-Sirjan Geological Zone: A Futuristic Review Based on a Representative Case Study / A. Akbarpour, J. Ghalamghash, H. Azizi, B. Sadeghi. – DOI 10.1016/j.gexplo.2024.107427. Текст : электронный // Journal of Geochemical Exploration. – 2024. – Vol. 259, no. 107427. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674224000438> (дата обращения: 06.06.2024).
124. Mining Wastewater Treatment Technologies and Resource Recovery Techniques: A Review / F. Matebese, A. K. Mosai, H. Tutu, Z. R. Tshentu. – DOI 10.1016/J.Heliyon.2024.E24730. – Текст : электронный // Heliyon. – 2024. – Vol. 10, iss. 3, no. e24730. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844024007618> (дата обращения: 18.06.2025).
125. Muñoz, P. Flow Patterns of Dairy Wastewater Constructed Wetlands in a Cold Climate / Pete Muñoz, Aleksandra Drizo, W. Cully Hession. – DOI 10.1016/J.Watres.2006.06.036. – Текст : электронный // Water Research. – 2006. – Vol. 40, iss. 17. – P. 3209–3218. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135406003940> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.
126. Neurotoxicity of Manganese via Ferroptosis Induced by Redox Imbalance and Iron Overload / C. Wang, H. Zhao, Y. Liu, M. Qu, S. Lu, G. He, H. Liang, K. Chen, L. Yang, Y. He, C. Ou. – DOI 10.1016/j.ecoenv.2024.116404. – Текст : электронный // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2024. – Vol. 278, no. 116404. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651324004809> (дата обращения: 07.12.2024).
127. Nickel in Terrestrial Biota: Comprehensive Review on Contamination, Toxicity, Tolerance and it's Remediation Approaches / A. Kumar, D. K. Jigyasu, A. Kumar, G. Subrahmanyam, R. Mondal, A. A. Shabnam, M. M. S. Cabral-Pinto, S. K. Malyan, A. K. Chaturvedi, D. K. Gupta, R. K. Fagodiya, S. A. Khan, A. Bhatia. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129996. – Текст : электронный // Chemosphere. – 2021. – Vol. 275, № 129996. – URL:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653521004653> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

128. Nitrogen Removal in Subsurface Constructed Wetland: Assessment of the Influence and Prediction by Data Mining and Machine Learning / X. C. Nguyen, Q. V. Ly, J. Li, H. Bae, X.-T. Bui, T. T. H. Nguyen, Q. B. Tran, T.-D.-H. Vo, L. D. Nghiem. – DOI 10.1016/j.eti.2021.101712. – Текст : электронный // Environmental Technology and Innovation. – 2021. – Vol. 23, no. 101712. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352186421003606> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

129. Nutrient Removal from Aquaculture Wastewater Using a Constructed Wetlands System / Y. F. Lin, S.-R. Jing, D.-Y. Lee, T.-W. Wang. – DOI 10.1016/S0044-8486(01)00801-8. – Текст : электронный // Aquaculture. – 2002. – Vol. 209, Issues 1–4. – P. 169–184. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0044848601008018> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

130. O'Connor, G. Constructed Wetlands for the Treatment of Bauxite Residue Leachate: Long Term Field Evidence and Implications for Management / G. O'Connor, R. Courtney. – DOI 10.1016/j.ecoleng.2020.106076. – Текст : электронный // Ecological Engineering. – 2020. – Vol. 158, no. 106076. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857420303645> (дата обращения: 06.06.2023).

131. On the Diatomite-Based Nanostructure-Preserving Material Synthesis for Energy Applications / P. Aggrey, M. Nartey, Y. Kan, J. Cvjetinovic, A. Andrews, A. I. Salimon, K. I. Dragnevski, A. M. Korsunsky. – DOI 10.1039/D1RA05810J. – Текст : электронный // RSC Advances. – 2021. – Vol. 11, iss. 51. – P. 31884–31922. – URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ra/d1ra05810j> (дата обращения: 18.06.2025).

132. Park, S. M., Rhee, M. S. Investigating the Possible Role of Foodborne Nitrite-producing Bacteria During Digestion in Infant Methemoglobinemia / S. M. Park, M. S. Rhee. – DOI 10.1016/j.tifs.2025.104984. – Текст : электронный // Trends in Food Science and Technology. – 2025. – Vol. 159, no. 104984. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224425001207> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

133. Passive Sink-Zeolite Permeable Reactive Barrier to Control $\text{NH}_4^+\text{-N}$ Pollution Plume Within Groundwater: Conceptual Design and Numerical Modeling / L. Zhan, L. Zhao, L. Wu, Y. You, B. A. Bate. – DOI 10.1016/J.Chemosphere.2023.138965. – Текст : электронный // Chemosphere. – 2023. – Vol. 334, no. 138965. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653523012328> (дата обращения: 07.12.2024). – Режим доступа: по подписке.

134. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation / M. R. Powell, D. W. Blowes, R. W. Gillham, D. Shultz, T. Sivavec, R. W. Puls, J. L. Wogan, P. D. Powell, R. Landis. – Washington, DC : Report EPA/600/R-98/125. U. S. Environmental Protection Agency, 1998 – 102 P. – Режим доступа: свободный. – URL: <https://clu-in.org/download/rtdf/prb/reactbar.pdf> (дата обращения: 07.02.2024). – Текст : электронный.

135. 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 / Z. Chen, Y. Zhao, N. Liang, Y. Yao, Y. Zhao, T. Liu. – DOI 10.1016/J.MARPOLBUL.2024.116621. – Текст : электронный // Marine Pollution Bulletin. – 2024. – Vol. 205, no. 116621. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025326X24005988> (дата обращения: 07.12.2024). – Режим доступа: по подписке.

136. Rafiei, H. R. Kinetics and Thermodynamics of Pb Sorption onto Bentonite and Poly(Acrylic Acid)/Bentonite Hybrid Sorbent / H. R. Rafiei, M. Shirvani, O. A. Ogunseitan. – DOI 10.1080/19443994.2015.1130655. – Текст : электронный // Desalination and Water Treatment. – 2016. – Vol. 57, iss. 47. – P. 22467–22479. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1944398624041924> (дата обращения: 06.06.2023).

137. Rampuria, A. Nitrogen Transformation Processes and Mass Balance in Geep Constructed Wetlands Treating Sewage, Exploring the Anammox Contribution / A. Rampuria, A. B. Gupta, Brighu U. – DOI 10.1016/j.biortech.2020.123737. – Текст : электронный // Bioresource Technology. – 2020. – Vol. 314, no. 123737. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852420310099> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

138. Ray, S. Evaluation of Equilibrium, Kinetic and Hydraulic Characteristics of Indian Bentonites in Presence of Heavy Metal for Landfill Application / S. Ray, A. K. Mishra, A. S. Kalamdhad. – DOI 10.1016/J.Jclepro.2021.128396. – Текст : электронный // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 317, no. 128396. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652621026093> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

139. Removal of Heavy Metals from Leachates Using Organic/Inorganic Permeable Reactive Barriers / K. Komnitsas, G. Bazdanis, G. Bartzas, E. Sahinkaya, D. Zaharaki. – DOI 10.1080/19443994.2012.748456. – Текст : электронный // Desalination and Water Treatment. – 2013. – Volume 51, iss. 13–15. – P. 3052–3059. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1944398624186377> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: свободный.

140. Removal of Nitrogen from Wastewater: Unsolved Problems and Possible Solutions with Partial Denitrification/Anammox Systems / J. Majtacz, H. E. Al-Hazmi, X. Xu, G. Piechota, X. Li, G. Kumar, T. M. Aminabhavi, M. R. Saeb, M. Badawi, J. Maćkinia. – DOI: 10.1016/J.Cej.2024.156131. – Текст : электронный // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 499, no. 156131. – URL: <https://yonsei.elsevierpure.com/en/publications/removal-of-nitrogen-from-wastewater-unsolved-problems-and-possibl> (дата обращения: 07.12.2024). – Режим доступа: по подписке.
141. Removal of Transition Metals from Contaminated Aquifers by PRB Technology: Performance Comparison Among Reactive Materials / C.M. Mayacela-Rojas, A. Molinari, J.L. Cortina, O. Gibert, C. Ayora, A. Tavoraro, M.F. Rivera-Velásquez, C. Fallico. – DOI 10.3390/Ijerp18116075. – Текст : электронный // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2021. – Vol. 18, iss. 11, no. 6075. – URL: <https://www.mdpi.com/1660-4601/18/11/6075> (дата обращения: 07.12.2024).
142. Risk Assessment and Sources Associated with Potentially Toxic Elements in Suspended Particulate Matter: A Karst River Perspective in Active Mining Area / Y. Ren, Y. J. Xu, P. Wu, J. Zeng, C. Yao, G. Long, X. Cao. – DOI 10.1016/j.ejrh.2024.102052. – Текст : электронный // Journal of Hydrology: Regional Studies. – 2024. – Vol. 56, no. 102052. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214581824004014> (дата обращения: 10.05.2025).
143. Samaei, S. M. Performance Evaluation of Reverse Osmosis Process in the Post-Treatment of Mining Wastewaters: Case Study of Costerfield Mining Operations, Victoria, Australia / S. M. Samaei, S. Gato-Trinidad, A. Altaee. – DOI 10.1016/J.Jwpe.2019.101116. – Текст : электронный // Journal of Water Process Engineering. – 2020. – Vol. 34, no. 101116. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714419317027> (дата обращения: 07.12.2024). – Режим доступа: по подписке.
144. Separation of Antiscalants from Reverse Osmosis Concentrates Using Nanofiltration / T. Istirokhatun, M. N. Dewi, H. I. Ilma, H. Susanto. – DOI 10.1016/J.Desal.2017.12.018. – Текст : непосредственный // Desalination. – 2018. – Vol. 429. – Pages 105–110. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916417314509> (дата обращения: 17.12.2024). – Режим доступа: по подписке.
145. Shestakov, I. Y. Water Cleaning From Metal Ions By Electrochemical Treatment By Using The Diaphragm Using Of A Diagram Electrolyzer For Cleaning Sewage From Hexavalent Chromium / I. Y. Shestakov, Y. A. Vasilyeva. – DOI 10.31772/2587-6066-2019-20-4-497-501. – Текст : непосредственный // Siberian Journal Of Science And Technology. – 2019. – Vol. 20, No. 4. – P. 497–501.
146. Soil, Air, and Water Pollution from Mining and Industrial Activities: Sources of Pollution, Environmental Impacts, and Prevention and Control Methods / M. M. Dehkordi, Z. P. Nodeh,

K. S. Dehkordi, H. Salmanvandi, R. R. Khorjestan, M. Ghaffarzadeh. – DOI 10.1016/j.rineng.2024.102729. – Текст : электронный // Results in Engineering. – 2024. – Vol. 23, no. 102729. – URL:

https://www.researchgate.net/publication/383168391_Soil_air_and_water_pollution_from_mining_and_industrial_activities_sources_of_pollution_environmental_impacts_and_prevention_and_control_methods (дата обращения: 07.12.2024).

147. Spatio-temporal Variations of Metals in Groundwater from an Iron Mining Impacted Area: Assessing Sources and Human Health Risk / S. Giri, A. K. Tiwari, M. K. Mahato, A. K. Singh. – DOI 10.1016/j.totert.2023.100070. – Текст : электронный // Total Environment Research Themes. – 2023. – Vol. 8, no. 100070. – URL: https://www.researchgate.net/publication/372757345_Spatio-temporal_variations_of_metals_in_groundwater_from_an_iron_mining_impacted_area_assessing_sources_and_human_health_risk (дата обращения 07.12.2024). – Режим доступа: по подписке.

148. Stayner, L.T. Atrazine and Nitrate in Drinking Water and the Risk of Preterm Delivery and Low Birth Weight in four Midwestern States / L.T. Stayner, K. Almberg, R. Jones, J. Graber, M. Pedersen, M. Turyk. – DOI 10.1016/j.envres.2016.10.022. – Текст : электронный // Environmental Research. – 2017. – Vol. 152. – P. 294–303. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935116308738> (дата обращения: 06.06.2023). – Режим доступа: по подписке.

149. Structural and Electrochemical Characterization of Diatomite with Lignin, Glucose, Activated Carbon and Magnetic Nanoparticles / Maria Silva, Sarah Briceño, Karla Vizuite, Alexis Debut, Gema González. – DOI 10.1016/J.Catre.2025.100492. – Текст : электронный // Carbon Trends. – 2025. – Vol. 19, no. 100492. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667056925000422> (дата обращения: 18.06.2025).

150. Struvite Formation, Analytical Methods and Effects of Ph and Ca²⁺ / X.-D. Hao, C.-C. Wang, L. Lan, M. C. M. Van Loosdrecht. – DOI 10.2166/Wst.2008.557. – Текст : электронный // Water Science and Technology. – 2008. – Vol. 58, iss. 8. – P.1687–1692. – URL: <https://iwaponline.com/wst/article-abstract/58/8/1687/13371/Struvite-formation-analytical-methods-and-effects?redirectedFrom=fulltext> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

151. Suzuki, T. Mechanism of Nitrate Reduction by Zero-Valent Iron: Equilibrium and Kinetics Studies / T. Suzuki, M. Moribe, Y. Oyama, M. Niinae – DOI: 10.1016/J.Cej.2011.12.074. – Текст : электронный // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 183. – P. 271–277. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894711016251> (дата обращения: 14.09.2021). – Режим доступа: по подписке.

152. Temperature Dependence Modeling of Reverse Osmosis / G. Lakner, J. Lakner, G. Racz, M. Kłos. – DOI 10.5004/Dwt.2020.25803. – Текст : электронный // Desalination and Water Treatment.

– 2020. – Vol. 192. – P. 431–436. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1944398624103621> (дата обращения: 18.06.2025).

– Режим доступа: по подписке.

153. The Effects of Cold Frozen Conditions on Nitrogen Removal and Transformation in Wetlands Purifying Wastewater: Insights from Combined Full- and Pilot-Scale Observations / L. Büngener, H. Postila, K. Kujala, J. Kinnunen, F. P. Fernandez, A.-K. Ronkanen, E. Heiderscheidt. – DOI 10.1016/J.Ecoleng.2023.106951. – Текст : электронный // Ecological Engineering. – 2023. – Vol. 191, no. 106951. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857423000605> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

154. Ugya, A. Y. Water Pollution Resulting from Mining Activity: An Overview / Ugya, A. Y., Ajibade F. O., Ajibade T. F. – Текст : электронный // Proceedings Of The 2018 Annual Conference of the School of Engineering and Engineering Technology (SEET), Akure, Nigeria, 17-19 July, 2018 / The Federal University of Technology. – Akure, 2018. – Vol. 3. – P. 703–718.

155. Wastewater Recovered Struvite: Quality Assessment for Heavy Metals, PFAS, and Microplastic / Z. Dymaczewski, J. Jeż-Walkowiak, W. Gielniak, M. Komorowska-Kaufman, P. Krzemiński, A. L. Ribeiro, M. Stachowiak. – DOI 10.1016/J.Dwt.2025.101301. – Текст : электронный // Desalination and Water Treatment. – 2025. – Vol. 323, no. 101301. – URL: <https://www.sciencedirect.com/special-issue/1011WMM4TSM> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

156. Water Conservation in Mining Industry by Integrating Pressure-Oriented Membrane Processes for Nitrogen-Contaminated Wastewater Treatment: Bench and Pilot-Scale Studies / L. B. Grossi, N. C. Magalhães, B. M. Araújo, F. De Carvalho, L. H. Andrade, M. C. S. Amaral. – DOI 10.1016/J.Jece.2020.104779. – Текст : электронный // Journal Of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 9, iss. 1, no. 104779. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343720311283> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

157. Zheng, W. Manganese Inhibits Mitochondrial Aconitase: a Mechanism of Manganese Neurotoxicity / W. Zheng, S. Ren, J. H. Graziano. – DOI 10.1016/S0006-8993(98)00481-8. – Текст : электронный // Brain Research. – 1998. – Vol. 799, no. 2. – P. 334–42. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006899398004818> (дата обращения: 07.12.2024).

158. Zhou, W. Sorption of Se(IV) on Gaomiaozi Bentonite: Batch And Spectroscopic Studies / W. Zhou, F. Wang. – DOI 10.1016/J.Jenvrad.2025.107721. – Текст : электронный // Journal of Environmental Radioactivity. – 2025. – Vol. 287, no. 107721. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0265931X25001080> (дата обращения: 18.06.2025). – Режим доступа: по подписке.

159. Zhu, X. Et Al. Ecosystem Health Assessment and Comparison of Natural and Constructed Wetlands in the Arid Zone of Northwest China / Xuli Zhu, Liang Jiao, Xuan Wu. – DOI 10.1016/J.Ecolind.2023.110576. – Текст : электронный // Ecological Indicators. – 2023. – Vol. 154, no. 110576. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X23007185?via%3Dihub> (дата обращения: 07.12.2024).
160. Zouboulis, A. Removal of zinc from dilute aqueous solutions by galvanochemical treatment / A. Zouboulis, C. A. Prochaska, P. M. Solozhenkin. – DOI 10.1002/jctb.1233. – Текст : непосредственный // Journal of Chemical Technology and Biotechnonology. – 2005. – Vol. 80, no. 5. – P. 553–564.

Корреляционный анализ химического состава карьерных вод предприятия, ведущего добычу железистых кварцитов открытым способом

	Водородный показатель, ед. pH	Калий, мг/дм ³	Натрий, мг/дм ³	Кальций, мг/дм ³	Магний, мг/дм ³	Марганец, мг/дм ³	Хлорид-ион, мг/дм ³	Железо общее, мг/дм ³	Сульфат-ион, мг/дм ³	БПК ₅ , мг/дм ³	ХПК, мг/дм ³	Аммоний-ион, мг/дм ³	Нитрит-ион, мг/дм ³	Нитрат-ион, мг/дм ³	Сухой остаток, мг/дм ³	Никель, мг/дм ³	АПДВ, мг/дм ³	Температура, °C	Цинк, мг/дм ³
Водородный показатель, ед. pH	1,00	0,15	0,58	0,52	0,32	-0,31	0,45	-0,23	0,20	-0,43	0,24	0,49	0,55	0,50	0,54	-0,38	0,46	-0,02	-0,03
Калий, мг/дм ³	0,15	1,00	-0,13	0,67	0,70	-0,05	-0,20	-0,05	0,17	-0,18	-0,18	-0,08	0,11	-0,05	0,22	0,41	-0,21	0,02	0,04
Натрий, мг/дм ³	0,58	-0,11	1,00	0,44	0,11	-0,53	0,88	0,24	-0,18	-0,37	0,42	0,75	0,67	0,80	0,54	-0,29	0,70	-0,07	0,23
Кальций, мг/дм ³	0,52	0,67	0,44	1,0	0,80	-0,16	0,41	0,02	0,28	-0,20	0,27	0,31	0,55	0,33	0,71	0,13	0,27	-0,19	0,07
Магний, мг/дм ³	0,32	0,70	0,11	0,80	1,00	0,26	0,04	-0,16	0,52	-0,01	-0,02	-0,05	0,17	-0,05	0,62	0,20	0,05	-0,35	-0,08
Марганец, мг/дм ³	-0,31	-0,05	-0,53	-0,16	0,26	1,0	-0,56	-0,37	0,60	0,37	-0,12	-0,50	-0,42	-0,63	0,07	0,20	-0,35	-0,19	-0,14
Хлорид-ион, мг/дм ³	0,45	-0,20	0,88	0,41	0,04	-0,56	1,00	0,33	-0,23	-0,37	0,49	0,66	0,64	0,69	0,43	-0,33	0,63	-0,14	0,22
Железо общее, мг/дм ³	-0,24	-0,05	0,24	0,02	-0,16	-0,37	0,33	1,00	-0,52	0,03	0,24	0,13	0,07	0,14	-0,22	0,31	0,02	-0,19	0,32

Сульфат-ион, мг/дм ³	0,20	0,17	-0,18	0,28	0,52	0,60	-0,23	-0,52	1,00	0,14	0,08	-0,27	-0,12	-0,28	0,50	-0,05	-0,11	-0,35	-0,05
БПК ₅ , мг/дм ³	-0,43	-0,18	-0,37	-0,20	-0,01	0,34	-0,37	0,03	0,14	1,00	-0,07	-0,40	-0,38	-0,42	-0,14	0,22	-0,36	-0,23	-0,07
ХПК, мг/дм ³	0,25	-0,18	0,42	0,26	-0,02	-0,12	0,49	0,24	0,08	-0,07	1,00	0,20	0,46	0,30	0,26	-0,10	0,06	0,04	0,24
Аммоний-ион, мг/дм ³	0,49	-0,08	0,75	0,31	-0,05	-0,50	0,66	0,13	-0,27	-0,40	0,20	1,00	0,67	0,80	0,30	-0,21	0,70	0,27	0,04
Нитрит-ион, мг/дм ³	0,55	0,11	0,67	0,55	0,17	-0,42	0,64	0,07	-0,12	-0,38	0,46	0,69	1,00	0,64	0,57	-0,21	0,56	0,26	0,04
Нитрат-ион, мг/дм ³	0,50	-0,05	0,80	0,33	-0,05	-0,63	0,69	0,14	-0,28	-0,42	0,30	0,80	0,64	1,00	0,31	-0,37	0,62	0,21	0,31
Сухой остаток, мг/дм ³	0,54	0,22	0,54	0,71	0,62	0,07	0,43	-0,22	0,50	-0,14	0,26	0,30	0,57	0,31	1,00	-0,12	0,47	-0,34	-0,08
Никель, мг/дм ³	-0,38	0,41	-0,29	0,13	0,20	0,20	-0,33	0,31	-0,05	0,22	-0,10	-0,21	-0,21	-0,37	-0,12	1,00	-0,34	-0,03	-0,20
АПВ, мг/дм ³	0,46	-0,21	0,70	0,27	0,05	-0,35	0,64	0,02	-0,11	-0,36	0,06	0,70	0,56	0,62	0,47	-0,34	1,00	-0,01	-0,10
Температура, °С	-0,02	0,02	-0,07	-0,19	-0,36	-0,19	-0,14	-0,19	-0,35	-0,23	0,04	0,27	0,26	0,201	-0,34	-0,03	-0,01	1,00	-0,07
Цинк, мг/дм ³	-0,03	0,04	0,24	0,07	-0,08	-0,14	0,22	0,32	-0,05	-0,0	0,24	0,04	0,04	0,31	-0,08	-0,20	-0,10	-0,07	1,00

Приведены коэффициенты корреляции;

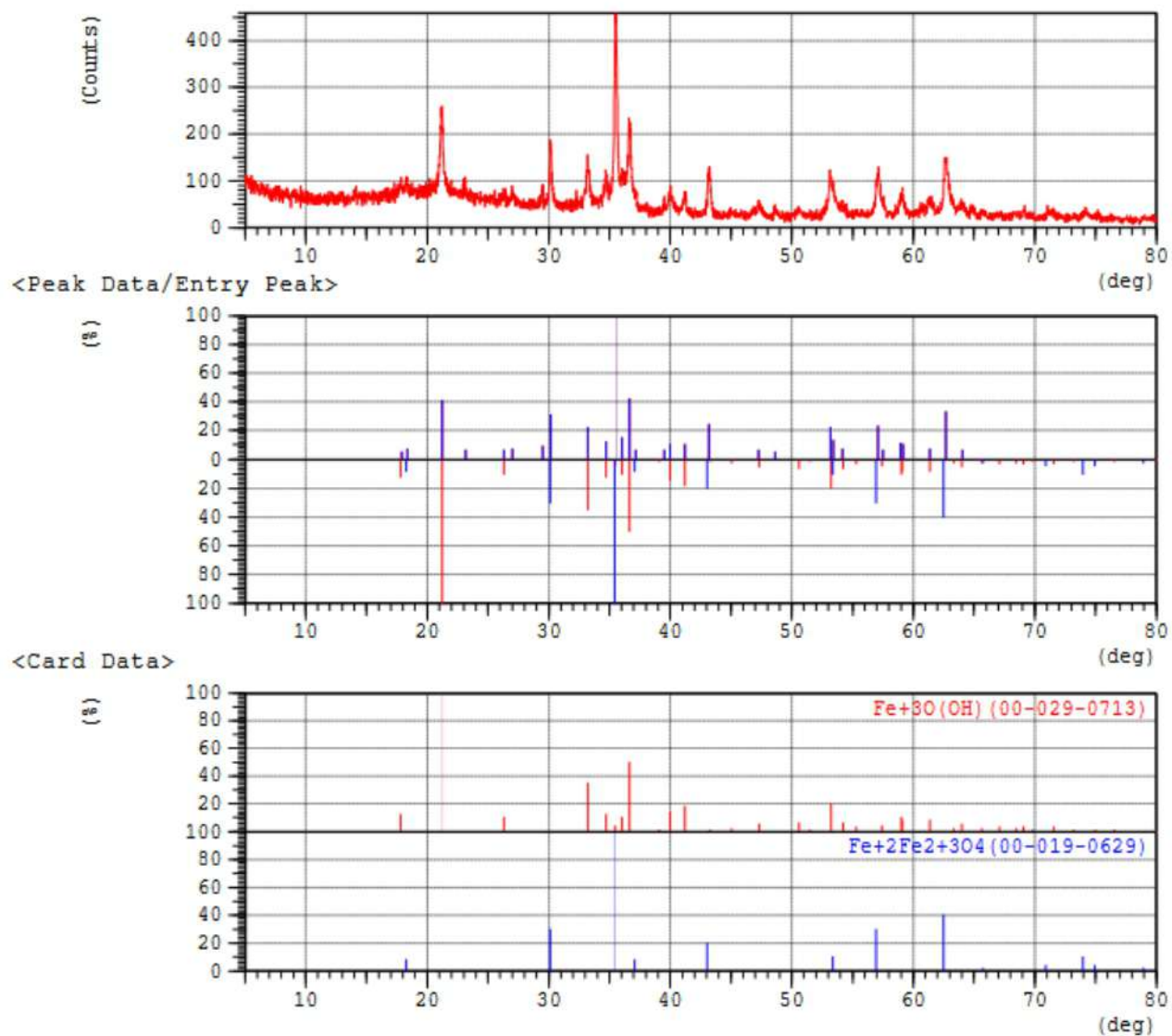
Положительные значения – прямая корреляция, отрицательные значения – обратная корреляция.

**Информация о пиках на дифрактограмме осадка, формирующегося при
восстановлении нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻**

№ пика	2 Theta	d	I	I/I ₀
1	12,1011	7,30794	14	7
2	17,8834	4,95595	11	6
3	18,39	4,82055	18	9
4	21,2337	4,18095	69	35
5	23,1428	3,84019	15	8
6	26,3087	3,38482	10	5
7	29,48	3,2751	68	34
8	30,1934	2,9759	56	28
9	33,2536	2,69207	41	21
10	34,6582	2,5612	29	14
11	35,5407	2,5239	200	100
12	36,0465	2,48963	47	24
13	36,6603	2,44935	72	36
14	39,5167	2,27863	24	12
15	40,0538	2,24931	18	9
16	41,1831	2,1902	17	9
17	43,2212	2,09152	60	30
18	47,2321	1,92284	17	9
19	47,591	1,90917	10	5
20	48,6105	1,87149	20	10
21	53,2618	1,71849	37	19
22	53,6667	1,70648	20	10
23	56,6055	1,62466	13	7
24	57,1186	1,61128	48	24
25	57,5452	1,60034	20	10
26	59,02747	1,56371	19	10
27	61,3622	1,50962	15	8
28	62,732	1,47991	61	31

В таблице: 2 Theta – угол дифракции рентгеновского луча в градусах, d – межплоскостное расстояние в ангстремах, I – интенсивность пика в импульсах, I/I₀ – отношение интенсивности данного пика к интенсивности максимального пика в %.

**Результаты расшифровки дифрактограммы осадка, формирующегося при
восстановлении нитрат-ионов в редокс-системе Fe-C-NO₃⁻**

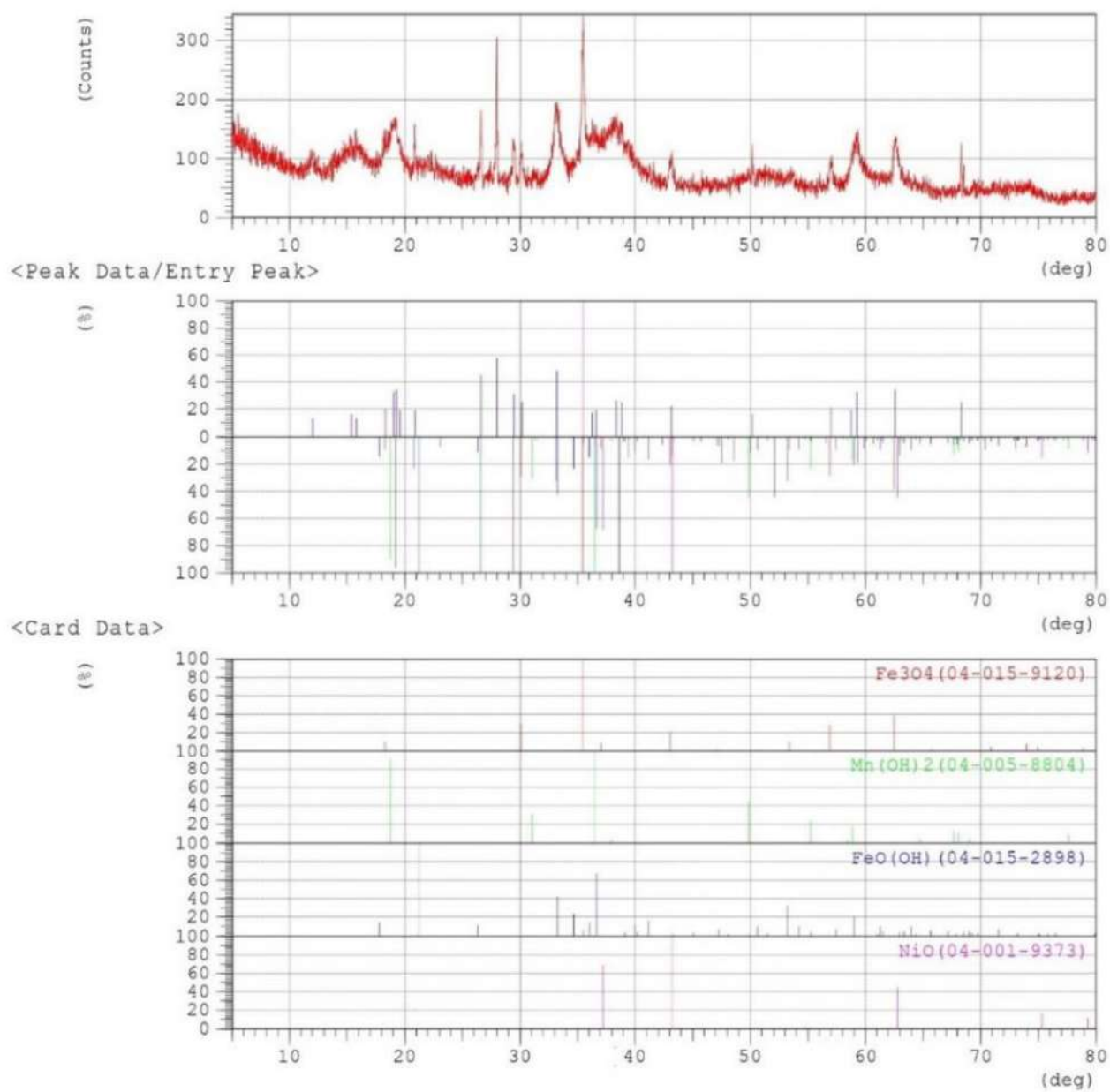


Информация о пиках на дифрактограмме осадка после сорбции ИТМ

№ пика	2 Theta	d	I	I/I ₀
1	12,0166	7,35914	19	13
2	15,3589	5,76439	24	16
3	15,7728	5,61405	20	13
4	18,3077	4,84203	30	20
5	19,0059	4,66570	49	32
6	19,2451	4,60825	51	34
7	19,5841	4,52924	29	19
8	20,9130	4,24434	28	19
9	26,6468	3,34263	68	45
10	27,9974	3,18438	86	57
11	29,4738	3,02814	47	31
12	30,1411	2,96260	38	25
13	33,1997	2,69632	73	48
14	35,4889	2,52746	151	100
15	36,2568	2,47567	26	17
16	36,5965	2,45347	28	19
17	38,3351	2,34610	39	26
18	38,8547	2,31592	37	25
19	43,1124	2,09655	33	22
20	50,1851	1,81640	24	16
21	57,0204	1,61382	32	21
22	58,7847	1,56952	29	19
23	59,2646	1,55795	48	32
24	62,6047	1,48262	52	34
25	68,3345	1,37159	37	25

В таблице: 2 Theta – угол дифракции рентгеновского луча в градусах, d – межплоскостное расстояние в ангстремах, I – интенсивность пика в импульсах, I/I₀ – отношение интенсивности данного пика к интенсивности максимального пика в %.

Результаты расшифровки дифрактограммы осадка после сорбции ИТМ



Акт внедрения



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Научным коллективом в составе Бессоновой Е.Н., Белкина П.А., Глушанковой И.С., Блинова С.М. проведены исследования и разработан способ комплексной очистки карьерных вод на отстойнике Корпангского месторождения АО «Карельский окатыш» от соединений азота (нитрат-, нитрит-ионов, ионов аммония), сульфат-ионов, ионов тяжелых металлов (ионы железа, марганца, никеля) с использованием электрохимического метода восстановления нитрат-ионов, сорбционных и осадительных методов очистки от ионов тяжелых металлов и сульфат-ионов. Проведенные в течение 2022-2024 г.г. опытно-промышленные испытания по очистке карьерных вод на пилотной установке, разработанной авторами, подтвердили результаты лабораторных исследований и показали эффективность ее применения.

На основании проведенных лабораторных и опытно-промышленных испытаний разработаны исходные данные на проектирование очистных сооружений очистки карьерных вод предприятия.

С уважением,
главный эколог филиала
АО "Северсталь Менеджмент" в г. Костомукше



М.Ю. Андропова

Расход карьерных вод предприятия по добыче железистых кварцитов по месяцам (2018-2023 гг.)

Период сброса	Расход сточных вод, м³							Среднее суточное значение, м³/сут	Среднее часовое значение, м³/ч
	2018	2019	2020	2021	2022	2023	Среднее значение		
Январь	22460	18200	148490	93500	6470	172150	76878,33	2479,95	103,33
Февраль	19160	16740	132340	134100	4000	167180	78920,00	2818,57	117,44
Март	25180	18670	107700	97130	42820	94110	64268,33	2073,17	86,38
Апрель	317690	88270	121000	481000	308000	298380	269056,67	8968,56	373,69
Май	161540	375080	187710	156500	184290	307530	228775,00	7379,84	307,49
Июнь	244980	289470	176230	228500	205250	402720	257858,33	8595,28	358,14
Июль	136570	227130	83550	93170	152240	427800	186743,33	6023,98	251,00
Август	262630	18470	32920	458000	132460	517160	236940,00	7643,23	318,47
Сентябрь	126060	14690	142070	303000	257770	432680	212711,67	7090,39	295,43
Октябрь	6670	17590	128620	82310	287120	479750	167010,00	5387,42	224,48
Ноябрь	6090	292300	100460	123360	329420	181560	172198,33	5739,94	239,16
Декабрь	18510	187140	83110	53630	323860	148720	135828,33	4381,56	182,56
Сумма	1347540	1563750	1444200	2304200	2233700	3629740			238,13

WWW.KAIROSENG.RU

perm@kairoseng.ru
+7 342 299-99-41

Для писем
Россия, 614000, г. Пермь,
ул. Максима Горького, д.34, оф. 201/3
Деловой центр Горького 34



11.09.2025 № ИСХ-0713-2025
На № _____ от _____

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

При разработке технологического регламента очистки сточных вод на отстойнике Корпангского месторождения (Выпуск №2) АО «Карельский окатыш» использованы результаты исследований и технические решения, полученные Бессоновой Е.Н., Глушанковой И.С., для выполнения работ на тему: «Очистка карьерных вод предприятий горнорудных предприятий от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов с использованием системы, содержащей гальванопару Fe-C».

Производительность очистных сооружений – 2 083,7 тыс. м³/год.

Технические решения включают:

- сбор карьерных вод в пруду-накопителе,
- очистку от нитрат-ионов и ионов тяжелых металлов в проточных барабанных гальванокоагуляторах, содержащих смесь железного скрапа и углеродсодержащего отхода,
- доочистку воды от ионов аммония, сульфат-ионов в сорбционных фильтрах с использованием цеолитового сорбента и карбоната бария.

С уважением,
Главный инженер
ООО «Кайрос Инжиниринг»

С.А. Костров

Исп. Ю.В. Баландина
+7(922) 342 23 21
balandina@kairoseng.ru

WWW.KAIROSENG.RU

ПРОЕКТИРОВАНИЕ / КОМПЛЕКСНЫЕ ПОСТАВКИ

+7 (342) 299-99-41
perm@kairoseng.ru

Россия, 614000, г.Пермь, ул. М. Горького, д.34, оф.201/3
Деловой центр «Горького 34»