



Научная статья

Геотехнология и инженерная геология

Теоретическое и экспериментальное обоснование использования редокс-системы Fe⁰-С для очистки карьерных вод от нитрат-ионов

Е.Н.Бессонова✉, И.С.Глушанкова

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

Как цитировать эту статью: Бессонова Е.Н., Глушанкова И.С. Теоретическое и экспериментальное обоснование использования редокс-системы Fe⁰-С для очистки карьерных вод от нитрат-ионов // Записки Горного института. 2025. Т. 276. Вып. 1. С. 41-50. [EDN GPENQG](#)

Аннотация

Карьерные сточные воды предприятий горнодобывающей промышленности при открытой добыче железной руды являются источником загрязнения поверхностных водоемов и подземных вод химическими соединениями, используемыми при ведении разработки, в том числе продуктами распада и неполного расходования нитрата аммония при взрывных работах на рудниках – нитратным, нитритным и аммонийным азотом. Такие особенности сточных вод горнодобывающих предприятий, как многотоннажность, дефицит органического вещества и скудность микробиома, необходимо учитывать при выборе способов обезвреживания. Для очистки сточных вод, загрязненных соединениями азота, используют биологические и физико-химические методы. Ряд методов экономически нецелесообразен в связи со значительными объемами образующихся стоков. Важной задачей является поиск экономически обоснованного и высокоэффективного способа очистки карьерных вод от соединений азота. В статье представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований возможности применения проницаемого геохимического барьера на основе редокс-системы, состоящей из железного скрапа и углеродсодержащего материала (отсева производства активного угля марки БАУ) для очистки карьерных вод от нитрат-ионов. Термодинамический анализ позволил определить химизм процесса восстановления нитрат-ионов редокс-системой Fe⁰-С в нейтральной и слабощелочной среде, характерной для карьерных вод. Изучение кинетических закономерностей восстановления нитрат-ионов позволило установить, что скорость процесса описывается уравнением первого порядка. Установлено, что константа скорости восстановления нитрат-ионов возрастает с повышением температуры реакционной смеси: при 278 К – 0,0365 мин⁻¹, 283 К – 0,0416 мин⁻¹, 288 К – 0,0809 мин⁻¹, 293 К – 0,0901 мин⁻¹. Полученные данные позволяют обосновать выбор конструкции реактивного барьера или реактора для проведения процесса очистки. Экспериментальные исследования по очистке реальных и модельных карьерных вод на лабораторной установке, имитирующей геохимический барьер, доказали высокую эффективность редукции нитрат-ионов (более 97 %). Очищенная вода отвечает требованиям к сбросу воды в водоемы рыбохозяйственного назначения.

Ключевые слова

нитрат-ионы; карьерные воды; нульвалентное железо; гальванопара; редокс-система; денитрификация; термодинамический анализ

Поступила: 08.05.2024

Принята: 10.04.2025

Онлайн: 04.09.2025

Опубликована: 29.12.2025

Введение

Низкое качество водных ресурсов районов, примыкающих к местам разработок месторождений полезных ископаемых, является глобальной экологической проблемой [1, 2]. Неорганические соединения азота входят в перечень загрязняющих веществ, содержание которых в карьерных водах горнодобывающих предприятий превышает санитарные нормы [3], а выщелачивание их из эмульсий и суспензий, используемых в буровзрывных операциях, считается основной причиной поступления в стоки [4-6].

Высокое содержание неорганического азота в водоемах вызывает эвтрофикацию, быстрое накопление токсичных веществ, гибель гидробионтов [7]. Источники водоснабжения в зонах воздействия горнодобывающих предприятий, в частности грунтовые воды, могут быть ограниченно пригодны или непригодны для ирригационных и бытовых целей [8, 9]. Исследования оценки риска для здоровья людей показывают, что употребление воды, не соответствующей по содержанию нитрат-ионов санитарным нормам, создает высокие риски заболеваний [10], таких как метгемоглобинемия и



нарушение выработки гормонов щитовидной железы [11]. Особенно подвержены опасному негативному воздействию нитрат-ионов дети [12, 13].

Негативное воздействие рудников на гидрологические объекты предлагается снижать биологическими и физико-химическими методами. К биологическим методам удаления неорганических соединений азота относятся методы микробной денитрификации [14], а также использование сконструированных водно-болотных угодий [15]. Безусловным преимуществом методов фиторемедиации карьерных вод являются низкие эксплуатационные затраты и функционирование на основе биотических механизмов, сочетающих ассимиляцию неорганического азота высшей водной растительностью [16] и механизмы нитрификации-денитрификации микроорганизмами [17]. Однако на эффективность очистки азотсодержащих сточных вод оказывают влияние сезонные колебания температур [18-20], а в экстремальных климатических условиях использование фиторемедиации может потребовать дополнительных мер по сохранению производительности очистных сооружений [21, 22], в связи с чем исследователи относят технологию очистки сточных вод с использованием сконструированных водно-болотных угодий к экстенсивным технологиям [23]. Исследования указывают на существенное влияние дефицита углерода как донора электронов на эффективность денитрификации стоков [24, 25].

Физико-химические методы, например мембранные технологии очистки сточных вод горнодобывающих предприятий от соединений азота, демонстрируют высокую эффективность [26, 27], однако применение данного метода к многотоннажным карьерным сточным водам горнорудных предприятий требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат [28].

В настоящее время для очистки сточных вод, содержащих ионы-окислители, используется технология проницаемого реактивного барьера [29]. Технология реализуется в виде подповерхностно размещаемого материала, способного вступать в химические реакции с загрязняющими веществами, трансформируя их в менее токсичные формы [30]. Нульвалентное железо, проявляя свойства восстановителя, в настоящее время выступает основным материалом для обустройства проницаемых реактивных барьеров [31]. Его использование позволяет достигать высоких результатов по очистке территорий от широкого спектра загрязняющих веществ окислительного характера [32, 33], однако информация о механизмах трансформации нитрат-ионов при использовании реактивных материалов противоречива. Анализ научно-технической информации показал, что реакцию восстановления нитрат-ионов нульвалентным железом предлагается проводить в кислой среде [34], при этом основным продуктом восстановления нитрат-ионов в указанных условиях являются ионы аммония [35], содержание которых также строго регламентировано. Значение показателя рН карьерных вод составляет 6-8, и проведение процесса в кислой среде потребует значительных затрат на реагенты.

Ряд исследователей указывает на возможность образования газообразного азота в результате взаимодействия нитрат-ионов с материалом, содержащим Fe^0 и Fe^{2+} [36].

Исследования, проведенные ранее [37], показали высокую эффективность реактивной системы, состоящей из нульвалентного железа и отходов производства активных углей, для очистки карьерных сточных вод от нитрат-ионов. При протекании электрохимических процессов образуется ряд восстановителей, взаимодействующих с нитрат-ионами. Анализ состава очищенных карьерных вод показал незначительное содержание ионов аммония и нитрит-ионов и позволил полагать, что основным продуктом восстановления нитрат-ионов является азот.

Установлено, что процессы, протекающие в редокс-системе Fe^0 -С при очистке нейтральных и слабощелочных карьерных вод от нитрат-ионов, а также их скорость значительно отличаются от данных, представленных в исследованиях по применению проницаемого реактивного барьера, содержащего нульвалентное железо, при очистке загрязненных стоков с низкими значениями рН. В связи с этим для установления механизма восстановления нитрат-ионов гальванопарой Fe^0 -С в растворах, близких к нейтральным и слабощелочным, возникла необходимость более подробного изучения процессов, протекающих в реакционной среде.

Целью представленной работы являлось теоретическое и экспериментальное обоснование использования редокс-системы, состоящей из смеси железной стружки и углеродсодержащего материала, для очистки карьерных вод от нитрат-ионов.



Методы

Исследования проводили как на реальных карьерных стоках, так и на растворах, которые готовили в лаборатории, моделируя химический состав карьерной воды. Химический состав карьерных вод горно-рудного предприятия представлен в табл. 1 (по данным многолетних мониторинговых исследований).

Таблица 1

Химический состав карьерной воды горно-рудного предприятия

Компонент	ПДК _{рх} [*] , мг/дм ³	Концентрация, мг/дм ³	
		Максимальные значения	Средние значения
pH	Фоновые значения	8,1	7,6
Ион аммония	0,5 (0,4 мгN/дм ³)	79,8	26,8
Марганец	0,01	1,02	0,46
Нитрит-ион	0,08 (0,02 мгN/дм ³)	4,38	1,71
Нитрат-ион	40 (9 мгN/дм ³)	599,4	230,8
Сульфат-ион	100	643,0	378,1
Хлорид-ион	300,0	188,2	66,4
Железо общее	0,1	1,8	0,5
Сухой остаток	1000	1998	1919

*ПДК_{рх} – нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного назначения, утвержденные Приказом Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. № 552.

Для получения модельных растворов использовали реактивы квалификации «ЧДА» и водопроводную воду.

В исследовании процессов очистки карьерных вод от нитрат-ионов с использованием редокс-системы Fe⁰-C применялись железосодержащие отходы металлообрабатывающего производства – железный скрап (стружка) с размером частиц 3,5-4 мм и отходы производства активных углей марки БАУ (фракция 3-4 мм). Железная стружка очищалась от загрязнений и промывалась дистиллированной водой. Для активации процессов коррозии железа гальванопара предварительно обрабатывалась 0,1 н раствором соляной кислоты.

Эксперименты проводились в статическом и динамическом режимах.

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 Fe⁰-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. Концентрация нитрат-ионов в растворах составляла 88,1±18,0 мгN/дм³.

В динамическом режиме на лабораторной установке, имитирующей работу геохимического барьера, исследовалась эффективность очистки карьерных вод. Установка состояла из модельного фильтра объемом 0,5 дм³, содержащего смесь железного скрапа, отсева активного угля и песка (объем загрузки Fe⁰-C составлял 0,43 дм³), высота слоя – 14 см. Массовое соотношение Fe⁰-C составляло 2:1. Через фильтр с постоянной скоростью пропускалась карьерная или модельная вода с исходной концентрацией нитрат-ионов от 81,8±16,0 до 137,2±27,0 мгN/дм³, pH 7,0-7,6, температурой T = 293 К. Фильтрат отбирался порциями по 1,5-2 дм³, в которых определяли нитрат-, нитрит-ионы и ионы аммония.

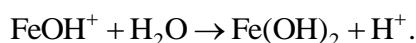
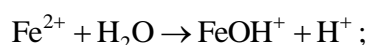
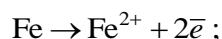
Массовая концентрация нитрат-ионов в исходных и очищенных пробах определялась фотометрическим методом с салициловой кислотой (ПНД Ф 14.1:2:4.4-95). Содержание ионов аммония определялось согласно методике выполнения количественного химического анализа с реактивом Несслера (ПНД Ф 14.1:2:3.1-95). Содержание нитрит-ионов контролировалось фотометрическим методом с реактивом Грисса (ПНД Ф 14.1:2:3:4.3-95). Фотометрические определения выполнялись с использованием спектрофотометра Ecoview-1200.



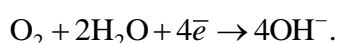
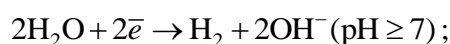
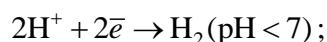
Работа лабораторной установки сопровождалась образованием мелкокристаллического осадка, состав которого был проанализирован методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Обработка рентгенограмм производилась с использованием программного обеспечения XRD 5.21.

Обсуждение результатов

Электрохимический метод очистки карьерных вод от соединений азота (нитрат- и нитрит-ионов) основан на взаимодействии компонентов гальванической пары (редокс-системы) – материалов, обладающих разным электрохимическим потенциалом. Нульвалентное железо, величина стандартного электродного потенциала E^0 которого равна $-0,44$ В, в системе выполняет роль анода, окисляется и подвергается гидролизу согласно уравнениям реакций:



Углерод, величина стандартного электродного потенциала которого равна $+0,475$ 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:



Для теоретического обоснования наиболее вероятных реакций восстановления нитрат-ионов в редокс-системе Fe⁰-С был выполнен термодинамический анализ процессов и определены величины стандартной свободной энергии Гиббса ΔG_{298}^0 и константы равновесия K_p окислительно-восстановительных реакций, являющиеся критериями направленности и глубины протекания самопроизвольных процессов.

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

$$\Delta G^0 = -nFE^0,$$

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.

Стандартная энергия Гиббса лежит в основе расчета констант равновесия реакции при любой температуре согласно формуле $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$:

$$K_p = 10^{\frac{\Delta G^0}{2,3RT}}.$$

Результаты термодинамического анализа возможных реакций восстановления нитрат-ионов гальванопарой Fe⁰-С представлены в табл.2.

Анализ полученных данных показал, что в редокс-системе Fe⁰-С восстановление нитрат-ионов возможно с образованием ряда продуктов, формирование которых зависит от pH среды и природы восстановителя (Fe⁰, Fe²⁺, Fe(OH)₂, H₂). Возможно протекание процессов восстановления:

- нитрат-ионов до нитрит-ионов в диапазоне pH среды от нейтральной (реакции 1-6) до щелочной (реакция 8);
- нитрат-ионов до ионов аммония в нейтральной среде (реакции 9, 11);
- нитрат-ионов до оксида азота (II) в нейтральной (реакции 7, 10) и кислой (реакция 13) среде;
- нитрат-ионов до газообразного азота в кислой (реакции 12, 15, 16, 18) и в нейтральной (реакции 14, 17, 19) среде.



Таблица 2

Термодинамический анализ реакций восстановления нитрат-ионов гальванопарой Fe⁰-С (стандартные условия)

№ п/п	Уравнение реакции	ΔG_{298} , Дж	K_p
1	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	-81832	10^{14}
2	$\text{NO}_3^- + \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-86850	10^{15}
3	$\text{NO}_3^- + \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$	-90845	10^{16}
4	$\text{NO}_3^- + 2\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-91038	10^{16}
5	$\text{NO}_3^- + 2\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	-110010	10^{19}
6	$\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-118058	10^{21}
7	$2\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-158646	10^{28}
8	$\text{NO}_3^- + 2\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$	-171191	10^{30}
9	$\text{NO}_3^- + 4\text{Fe}(\text{s}) + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 4\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-$	-263020	10^{46}
10	$\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 3\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 5\text{H}^+$	-331217	10^{58}
11	$\text{NO}_3^- + 8\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 8\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{OH}^-$	-339680	10^{60}
12	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{Fe}^{3+}$	-458375	10^{80}
13	$2\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}(\text{s}) + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	-810600	10^{142}
14	$2\text{NO}_3^- + 10\text{Fe}^{2+} + 24\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 10\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 18\text{H}^+$	-1380046	10^{242}
15	$2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}$	-1596110	10^{280}
16	$2\text{NO}_3^- + 5\text{Fe}(\text{s}) + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 5\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	-1621200	10^{285}
17	$2\text{NO}_3^- + 10\text{Fe}^{2+} + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 5\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 18\text{H}^+$	-1697531	10^{298}
18	$2\text{NO}_3^- + 15\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 5\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 16\text{H}_2\text{O}$	-1777240	10^{312}
19	$2\text{NO}_3^- + 15\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 5\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 28\text{H}^+$	-1853572	10^{326}

Как видно из представленных данных, продукты восстановления нитрат-ионов зависят от pH среды. При этом в широком диапазоне pH реакции, протекающие с образованием газообразных продуктов, включая азот, термодинамически наиболее вероятны.

Формирование устойчивых форм соединений железа и азота может быть графически отображено в виде диаграммы зависимости pH среды и величины окислительно-восстановительного потенциала системы Eh (диаграммы Пурбе). На рис.1 представлена диаграмма Eh-pH для системы Fe-N-H₂O, построенная на основании справочных данных о величинах электродных потенциалов и pH гидратообразования (серым прямоугольником выделен изучаемый диапазон pH).

Процессы окисления железа в интервале pH 6-9 приводят к образованию ионов Fe²⁺, Fe(OH)₂⁺, а также гидроксидов железа (II) и (III). При этом продуктами восстановления нитрат-ионов являются азот и ионы аммония, что подтверждается результатами термодинамических расчетов (табл.2).

Авторами [38] изучено совместное извлечение нитрат-ионов и ионов железа (III) материалом, полученным на основе сталеплавильного шлака. Со ссылками на исследования Д.Льюиса, О.Е.Звягинцева и Ю.С.Лопатто, Т.Спири, С.Аллертона и Дж.Реннера показана возможность образования ряда полигидроксикомплексов железа (III), имеющих цепочечную и сферическую структуры, а также указано, что процесс поликонденсации биядерных гидроксоаквакомплексов Fe³⁺ сопровождается связыванием нитрат-ионов в структуры типа [Fe₄O₃(OH)₅]NO₃.

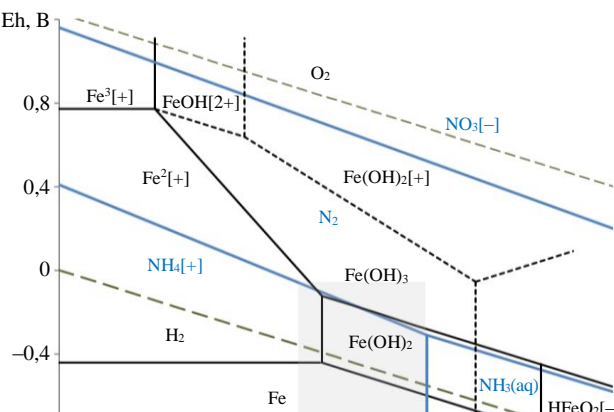


Рис.1. Диаграмма Eh-pH для системы Fe-N-H₂O, стандартные условия (гидратированная форма окислов)



Экономическая целесообразность использования редокс-системы Fe⁰-С для очистки много-тоннажных карьерных сточных вод от нитрат-ионов определяется скоростью протекания электрохимической реакции.

В этой связи были изучены кинетические закономерности процесса восстановления нитрат-ионов гальванопарой Fe⁰-С. В исследовании использованы модельные растворы карьерных вод с концентрацией нитрат-ионов 88,1±18,0 мгN/дм³. Зависимость изменения концентрации нитрат-ионов от времени контакта определялась при температурах 278, 283, 288 и 293 К (5-20 °С).

Для определения порядка реакции кинетические кривые построены в координатах lnC₀/C нитрат-ионов от времени, и установлено, что они с высокой степенью аппроксимации могут быть описаны уравнением первого порядка:

$$v = \frac{dC}{dt} = -kC,$$

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 Fe⁰-С при температурах 278, 283, 288 и 293 К. Результаты представлены на рис.2.

Константа скорости электрохимического восстановления нитрат-ионов при повышении температуры проведения процесса возрастает: $k = 0,0365 \text{ мин}^{-1}$ при $T = 278 \text{ К}$, $k = 0,0416 \text{ мин}^{-1}$ при 283 К, $k = 0,0809 \text{ мин}^{-1}$ при 288 К, $k = 0,0901 \text{ мин}^{-1}$ при 293 К.

Сравнение полученных данных с известной научно-технической информацией показало, что скорость восстановления ионов NO₃⁻ редокс-системой Fe⁰-С выше, чем в исследованиях по использованию макроразмерных частиц нульвалентного железа, где при исходной концентрации нитрат-ионов 50 мг/дм³ и дозе железа 100 г/дм³ при pH 2,5 константа скорости $k = 0,0052 \text{ мин}^{-1}$ [39]. Константа скорости в исследуемой системе Fe⁰-С выше в сравнении с данными редуции нитрат-ионов с использованием порошкообразного железа, где при pH 2,5 и 6,7 и дозе Fe⁰ 10 г/дм³ k равна 0,016 и 0,0043 мин⁻¹ соответственно.

На основании результатов кинетического анализа по уравнению Аррениуса рассчитано значение энергии активации E_A реакции восстановления нитрат-ионов редокс-системой Fe⁰-С:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2},$$

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1},$$

где R – универсальная газовая постоянная; k_1 – константа скорости реакции при температуре T_1 ; k_2 – константа скорости реакции при температуре T_2 ,

$$E_A = \frac{8,3145 \cdot 278 \cdot 288}{10} \ln \frac{0,0809}{0,0365} = 53 \text{ кДж/моль}.$$

Установлено, что значение энергии активации E_A реакции восстановления нитрат-ионов редокс-системой Fe⁰-С равно 53 кДж/моль и находится в кинетической области; химическая реакция является лимитирующей стадией в процессе восстановления нитрат-ионов изучаемой редокс-системой.

Результаты кинетического анализа могут быть использованы для расчета времени контакта сточной воды с гальванопарой Fe⁰-С, необходимого для изменения концентрации

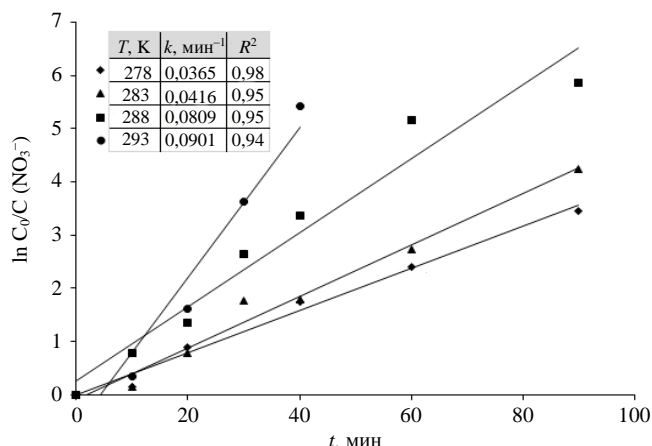


Рис.2. Кривые зависимости lnC₀/C нитрат-ионов от времени реакции C₀(NO₃⁻) = 88,1±18,0 мгN/дм³; C_{Fe-С} = 5 г/дм³; pH 7,0; частота перемешиваний 250 об/мин; R² – величина достоверности аппроксимации



нитрат-ионов в карьерной воде до ПДК и в дальнейшем позволят обосновать выбор конструкции реактивного барьера или реактора для проведения процесса очистки.

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

Для экспериментального обоснования использования редокс-системы $\text{Fe}^0\text{-C}$ для очистки карьерных вод от нитрат-ионов в проницаемом редокс-барьере были проведены исследования на модельной установке с использованием реальной и модельной сточных вод с pH 7,0-7,6 и концентрацией нитрат-ионов от $81,8 \pm 16,0$ до $137,2 \pm 27,0$ мгN/дм³. Скорость подачи воды в установку соответствовала времени контакта, необходимому для протекания электрохимической реакции в соответствии с результатами кинетического анализа. Результаты исследований представлены в табл.3.

Таблица 3

Результаты исследований редукции нитрат-ионов гальванопарой $\text{Fe}^0\text{-C}$ в динамическом режиме ($T = 293$ К)

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

*н.п.о – ниже предела обнаружения.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при прохождении через систему более 377 колоночных объемов, что соответствует более 160 дм³, эффективность очистки по нитрат-иону составляла не менее 97 % и содержание NO_3^- в фильтрате было значительно ниже ПДК_{рх} (40 мг/дм³ или 9 мгN/дм³). Визуальная оценка состояния редокс-системы показала, что железная стружка была окислена менее чем на треть.

После прохождения растворов через установку наблюдалось повышение значения pH до 7,9-8,2, что обусловлено процессами кислородной и водородной деполяризации, протекающими на катодных участках гальванопары, сопровождающимися накоплением гидроксо-групп в прикатодном пространстве.

Расчет материального баланса процесса очистки карьерных вод по азоту показывает, что основная часть нитрат-ионов восстанавливается до газообразных соединений, что согласуется с термодинамическими расчетами, а также данными, представленными в литературе [36, 40].

Для обоснования механизма процессов, протекающих в исследуемой редокс-системе, был проведен анализ образующихся при окислении железа твердых фаз. Результаты рентгенофазового анализа образца формирующейся твердой фазы представлены на рис.3.

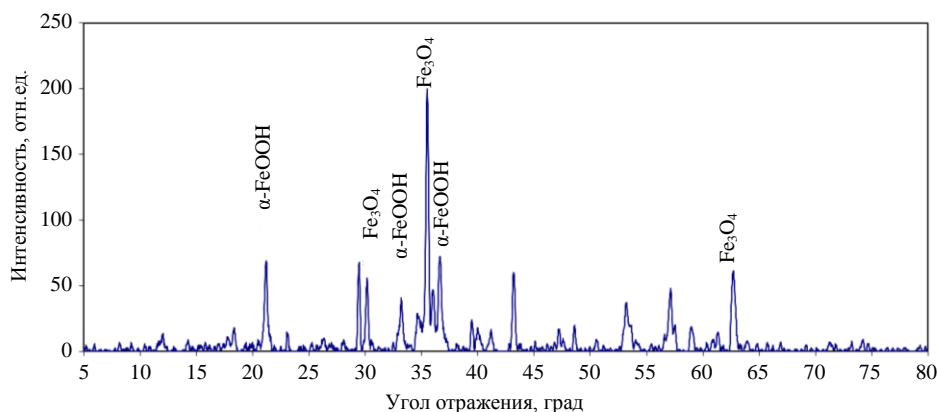


Рис.3. Дифрактограмма образца твердой фазы, образующейся при восстановлении нитрат-ионов гальванопарой $\text{Fe}^0\text{-C}$



В образце идентифицированы гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ (межплоскостные расстояния, Å: 4,18095 (21,2°); 2,69207 (33,23°); 2,44935 (36,7°) и магнетит Fe_3O_4 (межплоскостные расстояния, Å: 2,95759 (30,2°); 2,5239 (35,5°); 2,09152 (43,2°); 1,47991 (62,7°).

Полученные данные согласуются с результатами термодинамического анализа процессов, протекающих в рассматриваемой системе, и указывают на протекание реакций в слабощелочной среде. Также на дифрактограмме (рис.3) присутствуют пики кальцита CaCO_3 (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.

Полученные данные в целом согласуются с исследованиями в области геохимического моделирования проницаемых реактивных барьеров [41, 42].

Заключение

Обзор практики очистки сточных вод горно-рудных предприятий показал, что поиск эффективной и экономически целесообразной технологии очистки многотоннажных карьерных стоков от соединений азота является в настоящее время актуальной задачей.

В представленном исследовании показана возможность очистки нейтральных и слабощелочных карьерных вод от нитрат-ионов гальванопарой $\text{Fe}^0\text{-C}$. На основании проведенного термодинамического анализа процессов восстановления нитрат-ионов редокс-системой $\text{Fe}^0\text{-C}$ установлены наиболее вероятные реакции и основные продукты восстановления. Показано, что в нейтральной среде возможно протекание реакций с образованием ионов аммония и газообразного азота, при этом реакции, протекающие с образованием газообразного азота, термодинамически наиболее вероятны.

Экспериментальные данные показывают высокую эффективность применения редокс-системы, состоящей из железного скрапа и углеродного материала, для снижения содержания нитрат-ионов в карьерных сточных водах. Эффективность обеспечивается наличием в редокс-системе ряда сильных восстановителей – нульвалентного железа, ионов железа (II), водорода, образующегося на катодных участках гальванопары, а также гидроксида железа (II).

Осадок, образующийся при работе редокс-системы, представляет смесь термодинамически устойчивых фаз кислородсодержащих соединений железа – гетита и магнетита.

Изучение кинетических закономерностей восстановления нитрат-ионов редокс-системой $\text{Fe}^0\text{-C}$ позволило определить порядок и константу скорости электрохимической реакции при температурах 278, 283, 288 и 293 К. Скорость процесса описывается уравнением первого порядка, константа скорости k возрастает при повышении температуры реакционной смеси: $k = 0,0365 \text{ мин}^{-1}$ при $T = 278 \text{ К}$, $k = 0,0416 \text{ мин}^{-1}$ при 283 К, $k = 0,0809 \text{ мин}^{-1}$ при 288 К, $k = 0,0901 \text{ мин}^{-1}$ при 293 К. Значение энергии активации E_A процесса восстановления нитрат-ионов редокс-системой $\text{Fe}^0\text{-C}$ находится в кинетической области и равно 53 кДж/моль.

Полученные в представленной работе результаты могут быть использованы при разработке технических решений для очистки карьерных сточных вод горно-рудных предприятий.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику лаборатории инженерно-экологических исследований ПГНИУ канд. геол.-минерал. наук П.А.Белкину за предоставленные пробы карьерных сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abascal E., Gómez-Coma L., Ortiz I., Ortiz A. Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies // Science of the Total Environment. 2022. Vol. 810. № 152233. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2021.152233](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152233)
2. Garcia-Zavala C., Ordens C.M., Pagliero L. et al. An approach for prioritising environmental, social and governance (ESG) water-related risks for the mining industry: The case of Chile // The Extractive Industries and Society. 2023. Vol. 14. № 101259. DOI: [10.1016/j.exis.2023.101259](https://doi.org/10.1016/j.exis.2023.101259)
3. Jie Hu, Xing Chen, Yeyu Chen et al. Nitrate sources and transformations in surface water of a mining area due to intensive mining activities: Emphasis on effects on distinct subsidence waters // Journal of Environmental Management. 2021. Vol. 298. № 113451. DOI: [10.1016/j.jenvman.2021.113451](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113451)
4. Lai F., Beylot A., Navarro R. et al. The environmental performance of mining operations: Comparison of alternative mining solutions in a life cycle perspective // Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 315. № 128030. DOI: [10.1016/j.jclepro.2021.128030](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128030)



5. *Oluwoye I., Dlugogorski B.Z., Gore J. et al.* Atmospheric emission of NO_x from mining explosives: A critical review // *Atmospheric Environment*. 2017. Vol. 167. P. 81-96. DOI: [10.1016/j.atmosenv.2017.08.006](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.08.006)
6. *Ferreira H., Mariangela Garcia Praça Leite.* A Life Cycle Assessment study of iron ore mining // *Journal of Cleaner Production*. 2015. Vol. 108. Part A. P. 1081-1091. DOI: [10.1016/j.jclepro.2015.05.140](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.140)
7. *Akinawo S.O.* Eutrophication: Causes, consequences, physical, chemical and biological techniques for mitigation strategies // *Environmental Challenges*. 2023. Vol. 12. № 100733. DOI: [10.1016/j.envc.2023.100733](https://doi.org/10.1016/j.envc.2023.100733)
8. *Kazarpoe R.W., Addai M.O., Amuah E.E.Y., Dankwa P.* Characterization of groundwater in southwest Ghana: Implications for sustainable agriculture and safe water supply in a mining-dominated zone // *Environmental and Sustainability Indicators*. 2024. Vol. 22. № 100341. DOI: [10.1016/j.indic.2024.100341](https://doi.org/10.1016/j.indic.2024.100341)
9. *Gbedzi D.D., Ofosu E.A., Mortey E.M. et al.* Impact of mining on land use land cover change and water quality in the Asutifi North District of Ghana, West Africa // *Environmental Challenges*. 2022. Vol. 6. № 100441. DOI: [10.1016/j.envc.2022.100441](https://doi.org/10.1016/j.envc.2022.100441)
10. *Sunitha V., Sudharshan Reddy Y., Suvarna B., Muralidhara Reddy B.* Human health risk assessment (HHRA) of fluoride and nitrate using pollution index of groundwater (PIG) in and around hard rock terrain of Cuddapah, A.P. South India // *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. 2022. Vol. 4. P. 113-123. DOI: [10.1016/j.eneco.2021.12.002](https://doi.org/10.1016/j.eneco.2021.12.002)
11. *Lei King, Qiang Wang, Lili Xia et al.* Environmental exposure to perchlorate, nitrate and thiocyanate, and thyroid function in Chinese adults: A community-based cross-sectional study // *Environment International*. 2023. Vol. 171. № 107713. DOI: [10.1016/j.envint.2022.107713](https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107713)
12. *Kom K.P., Gurugnanam B., Bairavi S.* Non-carcinogenic health risk assessment of nitrate and fluoride contamination in the groundwater of Noyyal basin, India // *Geodesy and Geodynamics*. 2022. Vol. 13. Iss. 6. P. 619-631. DOI: [10.1016/j.geog.2022.04.003](https://doi.org/10.1016/j.geog.2022.04.003)
13. *Stayner L.T., Almberg K., Jones R. et al.* Atrazine and nitrate in drinking water and the risk of preterm delivery and low birth weight in four Midwestern states // *Environmental Research*. 2017. Vol. 152. P. 294-303. DOI: [10.1016/j.envres.2016.10.022](https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.10.022)
14. *Hao Su, Yukun Deng, Jiejun Zhao et al.* Excellent, steady and economical nitrogen removal in highly variable mining wastewater via three-stage partial-denitrification/partial-nitrification/anammox system: A pilot-scale demonstration // *Journal of Water Process Engineering*. 2023. Vol. 54. № 103896. DOI: [10.1016/j.jwpe.2023.103896](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103896)
15. *Паукевич М.А., Коротаева А.Э.* Оценка эффективности процесса фитоэкстракции при очистке карьерных сточных вод // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2022. № 6-1. С. 349-360. DOI: [10.25018/0236_1493_2022_61_0_349](https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_61_0_349)
16. *Ting W.H.T., Tan I.A.W., Salleh S.F., Wahab N.A.* Ammoniacal nitrogen removal by *Eichhornia crassipes*-based phytoremediation: process optimization using response surface methodology // *Applied Water Science*. 2020. Vol. 10. Iss. 3. № 80. DOI: [10.1007/s13201-020-1163-x](https://doi.org/10.1007/s13201-020-1163-x)
17. *Rampuria A., Gupta A.B., Brighu U.* Nitrogen transformation processes and mass balance in deep constructed wetlands treating sewage, exploring the anammox contribution // *Bioresource Technology*. 2020. Vol. 314. № 123737. DOI: [10.1016/j.biortech.2020.123737](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123737)
18. *Mietto A., Politeo M., Breschigliaro S., Borin M.* Temperature influence on nitrogen removal in a hybrid constructed wetland system in Northern Italy // *Ecological Engineering*. 2015. Vol. 75. P. 291-302. DOI: [10.1016/j.ecoleng.2014.11.027](https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.11.027)
19. *Hube S., Zaout T., Ögmundarson Ó. et al.* Constructed wetlands with recycled concrete for wastewater treatment in cold climate: Performance and life cycle assessment // *Science of the Total Environment*. 2023. Vol. 904. № 166778. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2023.166778](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166778)
20. *Ying-hua Li, Hai-bo Li, Xin-yang Xu et al.* Fate of nitrogen in subsurface infiltration system for treating secondary effluent // *Water Science and Engineering*. 2017. Vol. 10. Iss. 3. P. 217-224. DOI: [10.1016/j.wse.2017.10.002](https://doi.org/10.1016/j.wse.2017.10.002)
21. *Xuli Zhu, Liang Jiao, Xuan Wu et al.* Ecosystem health assessment and comparison of natural and constructed wetlands in the arid zone of northwest China // *Ecological Indicators*. 2023. Vol. 154. № 110576. DOI: [10.1016/j.ecolind.2023.110576](https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2023.110576)
22. *Mo Wang, Dong Qing Zhang, Jian Wen Dong, Soon Keat Tan.* Constructed wetlands for wastewater treatment in cold climate – A review // *Journal of Environmental Sciences*. 2017. Vol. 57. P. 293-311. DOI: [10.1016/j.jes.2016.12.019](https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.12.019)
23. *de la Varga D., Soto M., Arias C.A. et al.* Constructed Wetlands for Industrial Wastewater Treatment and Removal of Nutrients // *Technologies for the Treatment and Recovery of Nutrients from Industrial Wastewater*. IGI Global, 2017. P. 202-230. DOI: [10.4018/978-1-5225-1037-6.ch008](https://doi.org/10.4018/978-1-5225-1037-6.ch008)
24. *Guerrero-Brotos M., Álvarez-Rogel J., Arce M.I., Gómez R.* Addressing the C/N imbalance in the treatment of irrigated agricultural water by using a hybrid constructed wetland at field-scale // *Journal of Environmental Management*. 2023. Vol. 348. № 119329. DOI: [10.1016/j.jenvman.2023.119329](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119329)
25. *Hellman M., Hubalek V., Juhanson J. et al.* Substrate type determines microbial activity and community composition in bioreactors for nitrate removal by denitrification at low temperature // *Science of the Total Environment*. 2021. Vol. 755. Part 1. № 143023. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.143023](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143023)
26. *Goyburo-Chávez C., Mendez-Ruiz J.I., Jiménez-Oyola S. et al.* Pilot-scale reverse osmosis treatment of gold cyanidation effluent for the removal of cyanide, heavy metal(loid)s, and ionic species // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2024. Vol. 9. № 100688. DOI: [10.1016/j.cscee.2024.100688](https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100688)
27. *Samaei S.M., Gato-Trinidad S., Altaee A.* Performance evaluation of reverse osmosis process in the post-treatment of mining wastewaters: Case study of Costerfield mining operations, Victoria, Australia // *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Vol. 34. № 101116. DOI: [10.1016/j.jwpe.2019.101116](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101116)
28. *Grossi L.B., Magalhães N.C., Araújo B.M. et al.* Water conservation in mining industry by integrating pressure-oriented membrane processes for nitrogen-contaminated wastewater treatment: Bench and pilot-scale studies // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. Iss. 1. № 104779. DOI: [10.1016/j.jece.2020.104779](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104779)
29. *Bing Wang, Chunyang Gao, Xingchun Li et al.* Remediation of groundwater pollution by in situ reactive zone: A review // *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. Vol. 168. P. 858-871. DOI: [10.1016/j.psep.2022.10.046](https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.10.046)
30. *Sakr M., El Agamawi H., Klammler H., Mohamed M.M.* A review on the use of permeable reactive barriers as an effective technique for groundwater remediation // *Groundwater for Sustainable Development*. 2023. Vol. 21. № 100914. DOI: [10.1016/j.gsd.2023.100914](https://doi.org/10.1016/j.gsd.2023.100914)
31. *Yangmin Ren, Mingcan Cui, Yongyue Zhou et al.* Zero-valent iron based materials selection for permeable reactive barrier using machine learning // *Journal of Hazardous Materials*. 2023. Vol. 453. № 131349. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2023.131349](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131349)
32. *Singh R., Chakma S., Birke V.* Performance of field-scale permeable reactive barriers: An overview on potentials and possible implications for in-situ groundwater remediation applications // *Science of the Total Environment*. 2023. Vol. 858. Part 1. № 158838. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2022.158838](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158838)



33. *Kumarasinghe U., Kawamoto K., Saito T. et al.* Evaluation of applicability of filling materials in permeable reactive barrier (PRB) system to remediate groundwater contaminated with Cd and Pb at open solid waste dump sites // *Process Safety and Environmental Protection*. 2018. Vol. 120. P. 118-127. DOI: [10.1016/j.psep.2018.09.003](https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.09.003)
34. *Suzuki T., Moribe M., Oyama Y., Niinae M.* Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies // *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 183. P. 271-277. DOI: [10.1016/j.cej.2011.12.074](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.074)
35. *Yiping Zhang, Douglas G.B., Long Pu et al.* Zero-valent iron-facilitated reduction of nitrate: Chemical kinetics and reaction pathways // *Science of the Total Environment*. 2017. Vol. 598. P. 1140-1150. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2017.04.071](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.071)
36. *Marcos-Hernández M., Cerrón-Calle G.A., Ge Y. et al.* Effect of surface functionalization of Fe₃O₄ nano-enabled electrodes on the electrochemical reduction of nitrate // *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 282. Part A. № 119771. DOI: [10.1016/j.seppur.2021.119771](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119771)
37. Глушанкова И.С., Бессонова Е.Н., Блинов С.М. и др. Очистка карьерных вод горнорудных предприятий от азотсодержащих соединений с использованием редокс-барьеров // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2021. № 10. С. 58-68. DOI: [10.25018/0236_1493_2021_10_0_58](https://doi.org/10.25018/0236_1493_2021_10_0_58)
38. Панасюгин А.С., Теран А.И., Григорьев С.В. и др. Совместное извлечение нитрат-ионов и ионов железа фильтрующим материалом, полученным на основе сталеплавильного шлака // *Литье и металлургия*. 2018. № 4 (93). С. 32-37. DOI: [10.21122/1683-6065-2018-4-32-37](https://doi.org/10.21122/1683-6065-2018-4-32-37)
39. *Jinghui Zhang, Zhiwei Hao, Zhen Zhang et al.* Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron // *Process Safety and Environmental Protection*. 2010. Vol. 88. Iss. 6. P. 439-445. DOI: [10.1016/j.psep.2010.06.002](https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.06.002)
40. *Fang Zhao, Jia Xin, Mengjiao Yuan et al.* A critical review of existing mechanisms and strategies to enhance N₂ selectivity in groundwater nitrate reduction // *Water Research*. 2022. Vol. 209. № 117889. DOI: [10.1016/j.watres.2021.117889](https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117889)
41. *Zhenwei Liu, Shangshang Dong, Di Zou et al.* Electrochemically mediated nitrate reduction on nanoconfined zerovalent iron: Properties and mechanism // *Water Research*. 2020. Vol. 173. № 115596. DOI: [10.1016/j.watres.2020.115596](https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115596)
42. *Bartzas G., Komnitsas K.* Solid phase studies and geochemical modelling of low-cost permeable reactive barriers // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 183. Iss. 1-3. P. 301-308. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2010.07.024](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.024)

Авторы: Елена Николаевна Бессонова, аспирант, ассистент (Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия), el-81@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7909-2013>, Ирина Самуиловна Глушанкова, д-р техн. наук, профессор (Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия), <https://orcid.org/0000-0003-3376-8000>.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.