

Перспективы применения *Chlorella* для доочистки карьерных вод от азота при низких температурных условиях

Щеглов Г. А., Маслобоев В. А.

Институт проблем промышленной экологии Севера, КНЦ РАН, Апатиты, g.scheglov@ksc.ru

Аннотация. Горнодобывающая промышленность является одной из ведущих отраслей Мурманской области. Серьезной проблемой при добыче полезных ископаемых является образование сточных вод загрязненных неорганическими соединениями азота, что является причиной загрязнения водоемов и почв. Данная проблема требует современных методов по очистке сточных вод. Статья является обзором существующих методов очистки карьерных сточных вод от неорганического азота. Данная работа проводилась с целью оценить эффективность существующих методов очистки карьерных сточных вод от продуктов неорганического азота в климатических условиях Мурманской области, а также оценить перспективы применения микроводоросли *Chlorella* в данном направлении. В результате работы сделаны выводы о перспективности применения *Chlorella* для очистки карьерных сточных вод от азота при температуре воды 3 °С, а также сделаны выводы о перспективности применения микроводоросли *Chlorella* для совершенствования методик по очистке сточных вод искусственными болотами.

Ключевые слова: карьерные воды, соединения неорганического азота, нитрат аммония, поллютанты, очистка, искусственные болота, хлорелла.

Prospects of the *Chlorella* application for the nitrogen quarry waters purification at low temperature

Shcheglov G.A., Masloboev V.A.

Institute of North Ecology Problems KSC RAS, Apatity, g.scheglov@ksc.ru

Abstract. The mining industry is one of the leading branches of the Murmansk region. A serious problem in mining is the formation of wastewater contaminated with inorganic nitrogen compounds, which causes pollution of reservoirs and soils. This problem requires modern methods for wastewater treatment. The article summarizes the existing methods of purification of quarry wastewater from inorganic nitrogen. We conducted this work to evaluate the efficiency of current techniques of cleaning quarry wastewater from inorganic nitrogen products in the climatic conditions of the Murmansk region, as well as to assess the prospects for using *Chlorella* micro-algae in this direction. In result of the work, we drew conclusions about the prospects of using *Chlorella* to purify quarry wastewater from nitrogen at a water temperature of 3 °C. In addition, we concluded on prospects of using *Chlorella* micro-algae to improve wastewater treatment techniques with artificial swamps.

Keywords: quarry waters, inorganic nitrogen compounds, ammonium nitrate, pollutants, purification, constructed wetland, chlorella.

Введение

В Мурманской области широко развита горнодобывающая промышленность. Одной из проблем при добыче полезных ископаемых является образование карьерных сточных вод загрязненных неорганическим азотом.

Неорганический азот попадает в сточные воды после взрывных работ. Источником азота являются взрывчатые вещества, содержащие нитрат аммония. Структурная формула нитрата аммония представлена на рисунке 1.

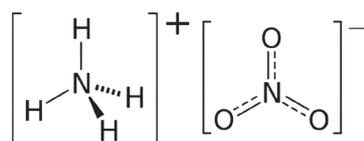


Рис. 1. Структурная формула нитрата аммония.

Fig. 1. The ammonium nitrate structural formulae.

Нитрат аммония при температуре выше 350 °С разлагается на азот, кислород и воду с большим выделением энергии, по формуле:



Перенос неорганического азота в сточные воды происходит следующими способами (Солнышкова, 2020):

- При обводнении скважин загрязненных сточными водами.
- При вымывании из горной массы атмосферными осадками оксида азота, образовавшегося после взрыва.
- При комбинации предыдущих способов.

Неорганический азот имеет хорошую растворимость в воде. Растворение происходит с выделением тепла и возрастает с повышением температуры. По данным различных исследований (Иванова, 2021; Хохряков и др., 2016; Jermakka, 2014) в результате в сточных водах оказывается 1–4 % от массы азота во взрывчатом веществе.

Ежегодно горнодобывающими предприятиями Мурманской области образуется 225.78 млн.м³ сточных вод загрязненных неорганическим азотом (Солнышкова, 2020). В результате чего азот попадает в подземные воды, грунт и природные водоемы, оказывает воздействие на экосистему и здоровье человека (Babatunde, 2011).

Общее содержание азота в воде складывается из органического и неорганического азота. Неорганический азот, попадающий в воду в результате промышленной деятельности, может находиться в трех формах: аммонийной, нитратной и нитритной.

Аммонийный азот - ионы NH_4^+ . По СанПиН предельно допустимая концентрация аммонийного азота составляет 1.5 мг/л. Нитраты и нитриты – это соли азотной и азотистой кислоты. Нитриты NO_2^- являются промежуточным этапом окисления аммонийного азота. ПДК нитритов составляет 3.0 мг/л. Нитраты NO_3^- являются последним этапом окисления аммонийного азота. ПДК нитратов составляет 45 мг/л.

В воде соединения азота частично превращается в газообразный азот, оксид азота в процессе нитрификации и денитрификации, анаэробного окисления азота и биоразложения (Faulwetter, 2009). Поглощенный растениями азот снова попадает в воду после отмирания растений. Полное удаление соединений азота обеспечивают только микроорганизмы в процессе нитрификации и денитрификации (Савичев, 2008).

Способы очистки сточных вод

С целью борьбы с превышением допустимых концентраций загрязняющих веществ в сточных водах применяются различные способы очистки. На данный момент существуют следующие традиционные способы очистки сточных вод (Гогина, 2010):

1. Механические методы, к которым относят отстаивание и фильтрацию. Подходит для удаления крупных минеральных частиц. Осаждение происходит под действием силы тяжести. Главным преимуществом метода является простота. Основной недостаток необходимость создания отстойников большого объема, что может быть невозможно при постоянном образовании сточных вод в условиях горного производства.
2. Химические методы, к которым относятся окисление и восстановление, нейтрализация. Основано на переводе растворенных веществ в нерастворимое состояние с помощью химических реагентов. Используется данный метод для извлечения тяжелых металлов, которые нельзя удалить другими методами.
3. Физико-химические методы, такие как коагуляция, флокуляция, сорбция, ионный обмен, флотация. Применяется для очистки органических растворенных и нерастворенных веществ путем введения специальных реагентов.

Все перечисленные методы требуют создания специальных сооружений отстойников или реакторов и как следствие крупные затраты на строительство на первоначальном этапе,

а также дальнейшие затраты на эксплуатацию. Кроме того перечисленные выше методы не являются эффективными для очистки вод от соединений неорганического азота.

4. Биологические методы: анаэробная и аэробная очистка, искусственные пруды и болота, применение растений и микроорганизмов. Суть биологических методов заключается в использовании естественной способности живых организмов поглощать загрязняющие вещества в процессе своей жизнедеятельности. Разделяют биологические методы на: аэробные и анаэробные.

С помощью биологических методов достигается высокая степень очистки вод. Для проведения мероприятий по биологической очистке требуется создание болот или прудов, которые можно создать на уже имеющихся отстойниках, путем добавления специальных растительных и микробиологических сообществ. Поэтому преимуществами биологических методов является дешевизна, простота эксплуатации, отсутствие необходимости в постоянном контроле, безопасность.

Недостатки метода заключаются в требовательности организмов к климатическим условиям, из-за чего не все биологические методы могут быть применимы в северных условиях. Необходима дальнейшая утилизация накопленного биологического вещества, накопившего загрязнители. Отсутствуют универсальные методы очистки для разных загрязнителей: зачастую определенные организмы способны к очистке определенных веществ и не способны очищать от других. Например, углеводород окисляющие микроорганизмы не смогут поглощать соединения неорганического азота, но могут справиться с нефтепродуктами.

Биологические способы очистки вод от соединений азота

На данный момент разработан ряд биологических методов по очищению сточных вод от соединений неорганического азота. Примеры таких методов:

1. *Constructed wetland* – создание болотоподобных систем с использованием водных растений и сообществ микроорганизмов для естественной очистки воды болотными растениями и микробным сообществом. Очистные сооружения представляют собой мелкие озера или болота, на берегах, поверхности и в толще воды которых располагаются модули с растительностью, которая осуществляет поглощение соединений азота из воды (Иванова, 2021).

Применение искусственных болотных сооружений для очистки воды распространено по всему миру от Австралии до Америки (Patrick, 1998). Имеются данные по внедрению подобных систем на территории России (Савичев, 2008; Иванова, 2021).

Так в Томской области искусственные пруды с участками торфяных болот и болотными растениями применялись для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод. В исследовании (Савичев 2008) оценивалось изменение концентрации аммонийного азота, хлорид и фосфатов ионов, ПАВ и взвешенных частиц. Очистка проходила благодаря сорбции торфяным субстратом и поглощению загрязнителей высшими растениями и микроорганизмами. По результатам исследования установлено, что степень очистки сточных вод разработанными искусственными прудами достаточно эффективна для применения в рассмотренных условиях.

Начиная с 2012 года сотрудниками ИППЭС КНЦ РАН и ПАБСИ КНЦ РАН ведутся исследования по разработке фито очистных сооружений с целью очистки сточных вод от продуктов неорганического азота. В рамках работы была внедрена система фитомодулей и фитоматов с болотными растениями на отстойниках Кировского карьера АО «Алкон», Мурманская область.

Разработанные фито очистные сооружения позволили увеличить очистку карьерных сточных вод, а также увеличить содержание денитрифицирующих и нитрифицирующих бактерий, в результате чего показатели содержания ионов аммония было снижено на 92 %, а нитрата азота на 28 %. Подобные результаты свидетельствуют о высокой эффективности искусственных болотных систем в снижении содержания ионов аммония в воде в условиях северного климата, однако эффективность снижения нитрата азота пока требует дальнейших доработки.

2. *Очистка «активным илом»* – использование микроорганизмов, образующихся в иле на дне водоемов для очистки сточных вод, в том числе для поглощения соединений азота и фосфора. Ак-

тивный ил представляет собой биоценоз бактерий и простейших организмов, поглощающих различные соединения в процессе жизнедеятельности с помощью ферментов внутри клетки (Мешенгиссер и др., 2006; Зубов и др., 2013; Дубовик, Маркевич, 2016). Продуктивность поглощения загрязняющих веществ зависит от состава: видового разнообразия микроорганизмов, соотношений разных видов. Очистка активным илом может проходить в анаэробном и аэробном режим в зависимости от состава ила. Микроорганизмы активного ила для успешного осуществления очистки должны соблюдаться внешние условия среды, допустимые для организмов: концентрации загрязняющих веществ, время контакта микроорганизма с загрязнителем.

3. Очистка микроводорослью *Chlorella*.

Chlorella – одноклеточная зеленая прокариотическая микроводоросль размером от 2 до 10 мкм. Имеет широкое распространение, встречается в воде прудов, озер, луж, канав. Встречается в озерах Мурманской области. Применяется в качестве кормовой культуры при выращивании рыб и скота, используется как удобрение, и т.п. Также хлорелла применяется для восстановления водоемов. Показана возможность хлореллы бороться с цветением воды (Мелихов и др., 2007).

Известны исследования, показывающие способность очищать сточные воды от неорганического азота и фосфора (Кирилина и др., 2013, Солнышкова 2020).

В работе (Кирилина и др., 2013) показана способность *Chlorella* к очистке воды от соединений неорганического азота. Анализировалась роль *Chlorella vulgaris* и *Elodea Canadensis Rich* в процессе доочистки сточных вод от соединений азота, а также их роль при совместном использовании с микроорганизмами активного ила.

Было зафиксировано, что хлорелла и элодея способны к полной очистке от соединений азота. Такой результат был получен как для аммонийного азота, так и для нитрата азота. По данным исследований элодея и хлореллы способны к полной очистке от соединений азота при их использовании совместно с микроорганизмами активного ила. Хотя хлорелла способна к очистке и без активного ила, при этом интенсивность очистки при совместном использовании возрастает.

По результатам исследования вклад нитрифицирующих бактерий активного ила при удалении аммонийного азота составлял 31.5 %, при удалении нитратов азота 52.4 %.

Было установлено, что хлорелла имеет высокую степень адаптации к загрязнению азотом, в то время, как для элодеи наблюдалась гибель части растений.

Кроме того установлено, что хлорелла лучше размножается в присутствии активного ила, прирост биомассы возрастал 1.7 раза, что может являться причиной более успешного поглощения азота.

Подобные результаты свидетельствуют о способности хлореллы справляться с повышенным содержанием неорганического азота и перспективностью ее применения для очистки. Однако за рамки рассмотренной работы выходит вопрос о том, в каких условиях применение хлореллы для очистки от неорганического азота будет успешным.

В частности для Мурманской области и других регионов с северным климатом является актуальным вопрос: пригодна ли хлорелла для очистки от неорганического азота при низких температурных условиях?

Первые шаги в направлении решения данного вопроса освещены в работе (Солнышковой, 2020). В работе изучалась способность криофильного штамма *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW очищать сточные воды от нитрат ионов.

По данным лабораторных экспериментов было установлено, что *Chlorella kessleri* очищала карьерные сточные воды от нитрата азота с эффективностью 85–90 %. Данные результаты были получены при культивировании хлореллы в условиях азотного голодания. Эксперименты проводились при температуре воды 3 °С, что свидетельствует о возможности применения микроводоросли в климатических условиях Мурманской области.

Полученные результаты действительно свидетельствуют о перспективности очистки карьерных вод от соединений азота с помощью хлореллы. Однако стоит отметить, что разработки подобных технологий необходимо провести апробацию результатов в полевых условиях.

С целью найти способы дополнительно стимулировать рост микроорганизмов для очистки вод от соединений азота нами было проведено исследование по изучению действия электромагнитного излучения (ЭМИ) на водоросль *Chlorella vulgaris*. Результаты данных исследований находятся в публикации в журнале «Радиационная биология. Радиоэкология» ISSN: 0869-8031.

Данное исследование было проведено с опорой на работы (Гапочка, 2013), в которых отмечались стимулирующие эффекты ЭМИ на различные микроорганизмы и снижение токсичности фенола, кадмия и кобальта.

Материалы и методы

Объект исследования – микроводоросль *Chlorella vulgaris*, выращенная на среде Тамия. *Chlorella* подвергалась 8 часовому облучению электромагнитным излучением 38–53 ГГц, ППЭ 0.5*10⁻² Вт/м² после чего культивировалась в течении 14 часов без облучения. Эксперименты проводились в трехкратном повторении с шагом 1 ГГц. Источник ЭМИ – генератор Г4-141. По результатам экспериментов рассчитывалась концентрация биомассы по методике спектрофотометрического определения хлорофилла «а» ГОСТ 17.1.4.02 – 90. Полученная концентрация сравнивалась с концентрацией до начала эксперимента, на основе чего рассчитывался прирост биомассы. Получение результаты сравнивались с контрольным значением без воздействия.

Результаты и обсуждение

По результатам экспериментов был зафиксирован стимулирующий эффект при воздействии ЭМИ частотой 40 ГГц. Среднее увеличение биомассы по результатам трех повторов опытов превысило контрольное значение в 2.37 раза.

Данные результаты свидетельствуют о стимулирующем действии ЭМИ на микроводоросль *Chlorella vulgaris*, что говорит о перспективности разработки методик по стимулированию роста микроорганизмов электромагнитным излучением и возможности стимулировать микроводоросль для очистки вод.

Заключение

Проведя анализ рассмотренных работ, мы пришли к следующим выводам.

Создание искусственных болотных систем в климатических условиях Мурманской области эффективно для очистки карьерных вод горнодобывающих производств от аммонийного азота. Что касается очистки вод от нитратов, то вклад болотных растений и микроорганизмов недостаточен для успешной реализации очистных мероприятий.

Криофильный штамм микроводоросли *Chlorella kessleri* в условиях азотного голодания показывает способность очищать карьерные сточные воды от нитрата азота при температуре воды 3 °С. Данные результаты установлены в лабораторных условиях, поэтому требуется дальнейшая апробация результатов в полевых условиях, прежде чем говорить о применимости данного штамма для очистных мероприятий.

Дополнительно стимулировать рост микроводоросли может помочь облучение электромагнитным излучением крайне высоких частот. Согласно проведенным нами исследованиям водоросль может быть облучена во время культивирования, а затем в облученном состоянии помещаться в искусственный водоем для очистки. Однако требуются дополнительные исследования для подтверждения данной гипотезы.

Кроме того следует рассмотреть аборигенные штаммы *Chlorella*, обитающие в естественных водоемах Мурманской области. Их естественная приспособленность к суровым климатическим условиям также может способствовать выживаемости водоросли в искусственных очистных системах, и как следствие может повысить степень очистки вод.

Болотные растения и микроорганизмы демонстрируют высокие показатели поглощения аммонийного азота, тогда как микроводоросль *Chlorella* оказывается эффективной для очистки от нитрата азота. Поэтому на наш взгляд перспективным является разработка технологий по совместному применению болотных растений и микроорганизмов с микроводорослью *Chlorella* для очистки

карьерных вод от продуктов неорганического азота. Применение хлореллы в системах искусственных болот может не только повысить эффективность поглощения нитрата азот, но и оказывать благотворное действие на водную экосистему болота, чем также повысить эффективность очистки.

Литература

5. Гапочка М. Г. Экологические аспекты взаимодействия электромагнитных полей миллиметрового диапазона с биологическими объектами // Москва. 2013. С. 1.
6. Гогина, Е.С. Удаление биогенных элементов из сточных вод: Монография. ГОУ ВПО Моск. гос. стрит. ун-т. М. Изд-во: МГСУ. 2010. 120 с.
7. Дубовик О.С., Маркевич Р.М. Совершенствование биотехнологий удаления азота и фосфора из городских сточных вод // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2016. № 4. С. 186.
8. Зубов М.Г. и др. Биотехнология очистки сточных вод с иммобилизацией активного ила и удалением азота // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. № 8. С. 72–75.
9. Иванова Л.А. и др. Пора очищать Арктику. Создание фитоочистной системы для доочистки сточных вод горнорудных предприятий от соединений азота. 2021.
10. Кирилина Т.В. Оценка эффективности доочистки сточных вод с использованием одноклеточных и многоклеточных гидробионтов (Т.В. Кирилина, До Тхи Тху Ханг, А.С. Сироткин) // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 8 (16). С. 200–203.
11. Мелихов В.В, Кузнецов П.И., Московец М.В., Каменев В.М., Каренгина Т.В., Мелихова М.В., Смирнов С.В. Патент № 2350569 Российская Федерация, МПК C02F 3/32. Способ борьбы с «цветением» воды синезелеными водорослями в водоемах: № 2007145006/15: заявлено 03.12.2007 : опубликовано 27.03.2009 / патентообладатель Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт орошаемого земледелия РАСХН.
12. Мешенгиссер Ю.М., Щетинин А.И., Есин М.А. Удаление азота и фосфора активным илом // Коммунальное хозяйство городов. 2006. № 74. С. 36–45.
13. Савичев, О.Г. Биологическая очистка сточных вод с использованием болотных биогеоценозов // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312. № 1. С. 69–74.
14. Солнышкова М.А. Снижение загрязнения поверхностных вод неорганическими соединениями азота в зоне воздействия горнодобывающих предприятий Мурманской области. 2020.
15. Хохряков А.В., Студенок А.Г., Студенок Г.А. Исследование процессов формирования химического загрязнения дренажных вод соединениями азота на примере карьера крупного горного предприятия // Известия Уральского государственного горного университета. 2016. № 4 (44). С. 35–37.
16. Babatunde A.O. et al. On the fit of statistical and the k-C * models to projecting treatment performance in a constructed wetland system // J. Environ Sci. Heal. 2011. V. 46 (5). P. 490–499.
17. Faulwetter et al. J.L. Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: a review // Ecol. Eng. 2009. No. 35 (6). P. 987–1004.
18. ermakka J., Wendling L., Sohlberg E., Heinonen H., Vikman M. Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in subarctic conditions // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2014. № 45(7). P. 703–748.
19. Patrick P. Constructed wetlands // Fujita Research. Brighton, 1998. P.