

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет»

*На правах рукописи*

**Солнышкова Маргарита Андриановна**



**СНИЖЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД  
НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ АЗОТА В ЗОНЕ  
ВОЗДЕЙСТВИЯ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ  
МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ**

25.00.36 – Геоэкология  
(в горно-перерабатывающей промышленности)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
**Пашкевич М.А.**

Санкт-Петербург – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД В ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ .....	11
1.1 Классификация сточных вод, образующихся в процессе добычи полезных ископаемых .....	11
1.2 Воздействие горнодобывающих предприятий Мурманской области на водные объекты.....	15
1.2.1 Характеристика исследуемого промышленного объекта как источника загрязнения водных объектов .....	16
1.2.2 Источник поступления соединений азота в карьерные сточные воды .....	21
1.3 Способы очистки сточных вод .....	25
1.3.1 Классификация способов очистки сточных вод .....	25
1.3.2 Способы очистки сточных вод от соединений азота.....	34
1.3.3 Способы очистки сточных вод с помощью высшей водной растительности .....	37
1.4 Выводы к первой главе .....	45
ГЛАВА 2 МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ОБЪЕКТА ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....	46
2.1 Гидрологическая и гидрогеологическая характеристика исследуемого района.....	46
2.2 Экологический мониторинг природных и сточных вод.....	51
2.2.1 Опробование природных и сточных вод .....	51
2.2.2 Предварительный анализ проб воды в полевых условиях.....	54
2.2.3 Пробоподготовка и анализ проб воды в лабораторных условиях ...	58
2.3 Отбор проб растений и их анализ в лабораторных условиях .....	63
2.4 Выводы ко второй главе .....	69
ГЛАВА 3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗЕЛеноЙ МИКРОВОДОРОСЛИ CHLORELLA ДЛЯ ОЧИСТКИ КАРЬЕРНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА .....	70
3.1 Очистка сточных вод с помощью микроводорослей .....	70
3.2 Проведение лабораторных экспериментов по изучению эффективности очистки растворов карьерных сточных вод от нитрат-ионов с использованием микроводоросли Chlorella .....	73
3.4 Разработка конструктивных решений для повышения эффективности очистки карьерных сточных вод от нитрат-ионов с использованием микроводоросли Chlorella .....	87
3.5 Выводы к третьей главе.....	99

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ КАРЬЕРНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА ...	100
4.1 Расчет аппаратов для реализации предлагаемой технологии очистки	100
4.1.1 Оценка производительности существующего пруда-отстойника для реализации предлагаемой технологии .....	100
4.1.2 Обоснование размеров пруда для хранения суспензии лореллы и подбор насосного оборудования.....	101
4.1.3 Расчет параметров фильтрации сточных вод через геотекстильный материал .....	103
4.2 Эколого-экономическая оценка организации водозащитных мероприятий .....	107
4.2.1 Расчет затрат на проведение работ по строительству пруда для хранения суспензии хлореллы .....	107
4.2.2 Расчет затрат на закупку и доставку суспензии хлореллы .....	109
4.2.3 Определение величины предотвращенного экологического ущерба .....	110
4.2.4 Расчет платы за сброс нитрат-ионов в водные объекты после внедрения водоохранных мероприятий .....	111
4.3 Выводы к четвертой главе.....	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	116
ПРИЛОЖЕНИЕ А Результаты опыта №5.....	131

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования и степень ее разработанности**

Одна из главных экологических проблем при отработке месторождений полезных ископаемых открытым способом – образование и отведение многотоннажных карьерных сточных вод, загрязненных неорганическими соединениями азота. Проблема вызвана использованием азотсодержащих взрывчатых веществ при добыче полезных ископаемых. Ежегодно в Мурманской области в процессе добычи полезных ископаемых образуется порядка 225,78 млн. м<sup>3</sup> азотсодержащих сточных вод.

Строительство масштабных очистных сооружений, позволяющих снизить концентрации загрязняющих веществ до нормативов качества воды в водных объектах рыбохозяйственного значения, часто не оправдывает себя вследствие значительных капитальных и эксплуатационных затрат, сложности в обслуживании.

Альтернативой использования традиционной реагентной очистки сточных вод может являться применение естественной биологической очистки воды с помощью искусственно сконструированных болотных экосистем – «constructed wetland».

«Constructed wetland» – это искусственно созданные болотные экосистемы, использующие растения (в основном болотные), почвы и микроорганизмы для обеспечения физических, химических и биологических процессов очистки сточных вод.

Решение задач по вопросу совершенствования очистки сточных вод с помощью искусственно сконструированных болотных экосистем, в частности увеличения эффективности извлечения такими системами соединений азота, возможности использования систем «constructed wetland» в арктических широтах, позволит снизить нагрузку на поверхностные воды от разработки месторождений полезных ископаемых.

Исследование возможности использования высшей водной растительности для очистки сточных вод началось во второй половине

XX века и продолжается до настоящего момента. Разработки оптимальной системы «constructed wetland», обеспечивавшей наилучшие показатели очистки сточных вод, ведутся в разных странах мира.

Исследования прошлых лет доказывают, что различные виды высших водных растений способны аккумулировать соединения азота из воды, таким образом, осуществляя очистку сточных вод. Большой вклад в изучение способности растений участвовать в очищении водоемов внес Эйнор Л.О. Среди российских ученых вопросами очистки сточных вод с использованием биоплато занимались В.Н. Алешечкин, О.К. Калантаров, Я.И. Вайсман, Е.Б. Шевкун, Д.В. Ульрих.

Большинство указанных исследований подтверждают существование проблемы обеспечения круглогодичной эффективности очистки с помощью биоплато. Проблема заключается в сложности поддержания растений в жизнеспособном состоянии в холодный период года. Особенно остро данный вопрос стоит для северных регионов в условиях отрицательных температур и явления полярной ночи. Проблемы поддержания работоспособности биоплато в климатических условиях северных широт нашли отражение в ученых трудах Е.Б. Шевкуна, Я.И. Вайсмана.

В литературных источниках (Т.В. Кирилина с соавторами) встречаются исследования различных методов очистки воды от органических соединений, фосфора и азота с помощью микроводорослей в условиях северного климата. Разница в исследованиях в основном заключается в использовании различных штаммов зеленой микроводоросли *Chlorella*. Эффективность очистки сточных вод от соединений азота достигает почти 100% при использовании только хлореллы, а также при одновременном использовании хлореллы и микроорганизмов.

Тем не менее, несмотря на изученность вопроса, в настоящее время не решена проблема, обусловленная поиском наиболее эффективной и экономически выгодной технологии очистки многотоннажных

азотсодержащих сточных вод предприятий горнопромышленного комплекса в северных районах.

### **Цели и задачи**

В связи с вышесказанным **целью работы** является повышение эффективности очистки карьерных сточных вод от соединений нитратной группы азота.

**Идея работы:** очистка карьерных сточных вод с помощью морозостойких штаммов зеленой микроводоросли *Chlorella*.

### **Основные задачи исследований:**

1. Мониторинг поверхностных вод в зоне воздействия исследуемого промышленного объекта, определение источника поступления неорганических соединений азота в карьерные сточные воды;
2. Анализ существующих технологий и методов очистки сточных вод от соединений азота;
3. Исследование в лабораторных условиях способности микроводоросли *Chlorella* к извлечению неорганических соединений азота из сточных вод;
4. Разработка технологического решения по очистке большого объема карьерных вод от неорганических соединений азота с использованием микроводоросли *Chlorella*;
5. Эколого-экономическое обоснование эффективности предлагаемой технологии очистки сточных вод.

### **Научная новизна:**

1. Выявлены причины и закономерности водной миграции неорганических соединений азота в зоне воздействия предприятий минерально-сырьевого комплекса, способствующие формированию высококонтрастных потоков загрязнения нитрат-ионом в бассейнах рек Мурманской области.

2. Установлена степень извлечения неорганических соединений азота из сточных вод в зависимости от концентрации и количества вносимой суспензии микроводоросли *Chlorella*.

### **Методология и методы исследований**

В работе применялись следующие методы исследований:

- анализ источников негативного воздействия производственных объектов минерально-сырьевого комплекса Мурманской области на поверхностные воды;
- методы экспресс-анализа проб воды в полевых условиях;
- – лабораторные методы исследований с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования высокотехнологичным оборудованием Горного университета;
- системный анализ существующих методов очистки сточных вод промышленных предприятий.

### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

- Выполнена оценка состояния природных вод в зоне воздействия исследуемого предприятия.
- Предложено технологическое решение по снижению негативного воздействия на поверхностные воды от сброса карьерных сточных вод.
- Обоснована эколого-экономическая целесообразность использования разработанной с технологии очистки карьерных сточных вод.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Добыча железной руды открытым способом на одном из месторождений в Мурманской области сопровождается ежегодным образованием 1,3 млн. м<sup>3</sup> сточных вод, которые в результате ведения взрывных работ насыщаются растворимыми формами соединений азота, что приводит к формированию техногенных гидрохимических потоков высококонтрастных по нитрат иону (коэффициент контрастности  $K_{пдк}$  р.х. $\text{NO}_3^- = 3,5$ ).

2. Увеличение эффективности извлечения нитрат-ионов из сточных

вод с помощью микроводоросли *Chlorella* достигается путем ее предварительного культивирования в условиях азотного голодания.

3. Доочистку карьерных сточных вод от нитрат-ионов с эффективностью 85-90% следует проводить в прудах-отстойниках с добавлением штамма хлореллы *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW, выращенной в условиях азотного голодания, в соотношении 1:20.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций доказана проведением комплексного экологического мониторинга поверхностных и сточных вод исследуемого промышленного объекта, большим объемом лабораторных исследований проб воды и растений, а также исследований по культивированию штаммов микроводоросли в лабораторных условиях с применением современного высокотехнологичного оборудования. Результаты экспериментальных исследований подтверждают закономерности, выявленные при теоретических исследованиях, что доказывает удовлетворительную сходимость результатов.

Основные и отдельные положения работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных и научно-технических конференциях и симпозиумах, в том числе: на международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Опыт прошлого – взгляд в будущее» (г. Тула, 2016 г.); на X Международной научно-практической конференции «Инновационные подходы в современной науке» (г. Москва, 2017 г.); на IV Международной научно-практической конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке» (г. Санкт-Петербург, 2018 г.); на III Международной научно-практической конференции «Измерительная техника и технологии контроля параметров природных и техногенных объектов минерально-сырьевого комплекса» (г. Санкт-Петербург, 2020 г.).



**Личный вклад автора** заключается в определении цели и задач исследования, разработке методик исследований; проведении обширного экологического мониторинга поверхностных и сточных вод в зоне воздействия исследуемого объекта; проведении лабораторных исследований по культивированию микроводоросли в лабораторных условиях; разработке технологии очистки карьерных вод, содержащих неорганические соединения азота; оценке эколого-экономической эффективности предлагаемой технологии очистки.

#### **Реализация работы:**

– разработанные водоохранные мероприятия по снижению загрязнения поверхностных вод неорганическими соединениями азота могут быть использованы при проектировании очистных сооружений предприятий минерально-сырьевого комплекса Мурманской области и других северных регионов России;

– результаты работы могут быть использованы в учебном процессе Санкт-Петербургского горного университета при проведении практических и лабораторных занятий по дисциплинам «Процессы и аппараты защиты окружающей среды» и «Современные методы очистки сточных вод».

#### **Публикации**

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 7 печатных работах, в том числе в 2 статьях в изданиях, входящих в перечень ВАК Министерства образования и науки России, в 1 статье в издании, входящем в международную базу данных Scopus; получено 1 свидетельство о регистрации права на программу для ЭВМ.

#### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка. Содержит 133 страницы машинописного текста, 19 рисунков, 19 таблиц, 28 формул, список литературы из 98 наименований и 1 приложение на 3 страницах.

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность профессору, доктору технических наук М.А. Пашкевич за научное руководство работой. За помощь в проведении исследований автор благодарит доцента, кандидата технических наук Т.А. Петрову, а также сотрудников кафедры геоэкологии Санкт-Петербургского горного университета.

### **Предполагаемое внедрение**

На предприятиях горной промышленности с многотоннажными сточными водами, содержащими неорганические соединения азота.

## ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД В ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ

### 1.1 Классификация сточных вод, образующихся в процессе добычи полезных ископаемых

В настоящее время добывается до 20 тонн сырья в расчете на одного жителя Земли в год, из которых менее 10% переходит в конечный продукт, а остальные 90% представляют собой твёрдые, жидкие и газообразные отходы.

Россия занимает ведущее место в мире по добыче полезных ископаемых с объёмом валовой добавленной стоимости более 3 трлн руб. В настоящее время разрабатывается более 200 000 месторождений полезных ископаемых, что сопряжено с формированием в районах их разработки высококонтрастных лито- и гидрохимических ореолов и потоков загрязнения [64, 80, 89]. Одним из значимых факторов ухудшения природных условий территории под воздействием горной промышленности является загрязнение природных водоемов и водотоков неочищенными и недостаточно очищенными сточными водами [20, 27, 64].

Согласно сведениям Росводресурсов каждый год в водные объекты России сбрасывается до 52 км<sup>3</sup> сточных вод, из которых 19 км<sup>3</sup> сбрасывается без очистки. При этом предприятия минерально-сырьевого комплекса дают вклад 25% от общего объема сбрасываемых без очистки сточных вод [46].

Сточные воды, образующиеся в процессе добычи полезных ископаемых, условно делятся на следующие типы по способу образования (рисунок 1.1):

- Шахтные воды;
- Карьерные воды;
- Дренажные воды;
- Технологические воды;
- Поверхностные воды;
- Хозяйственно-бытовые.

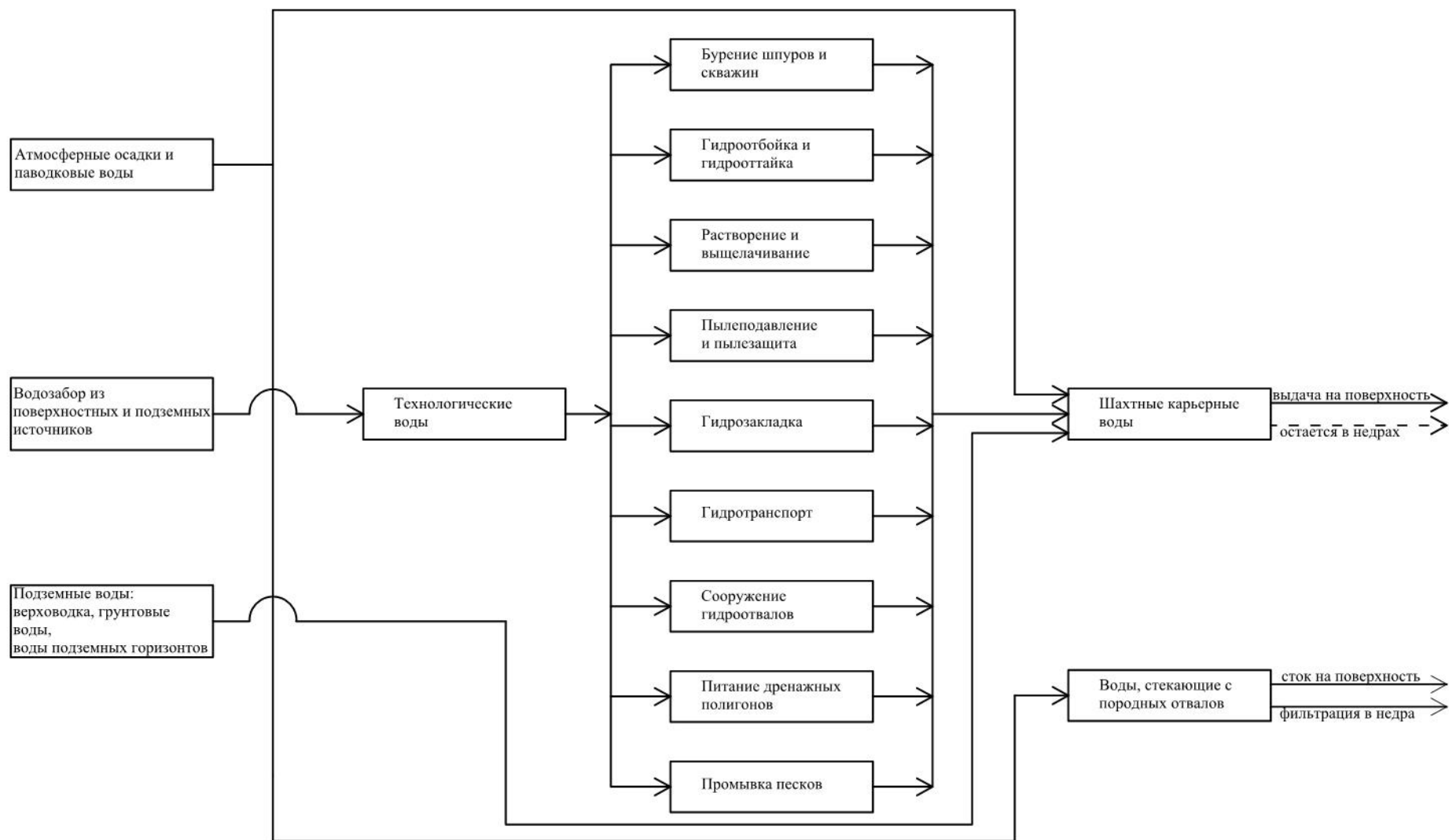


Рисунок 1.1 – Классификация сточных вод горных предприятий

Шахтные сточные воды образуются в процессе добычи полезных ископаемых подземным способом (в шахтах или рудниках). Источником шахтных сточных вод являются поверхностные и подземные воды, которые, попадая в подземные горные выработки, подвергаются загрязнению за счет проведения горно-добычных работ. В шахтные сточные воды в процессе ведения горных работ (взрывные работы, бурение шпуров, скважин, работа подземного горного оборудования, транспортировка грузов, людей) попадают взвешенные вещества – частицы добываемой горной массы или вмещающей породы. Физико-химический состав шахтных сточных вод может быть очень разнообразным, он зависит от многих факторов, например, от физико-химического состава подземных вод, физико-химического состава полезного ископаемого и вмещающей породы. Также вследствие использования механизированной техники шахтные сточные воды, как правило, содержат высокие концентрации нефтепродуктов.

Карьерные сточные воды образуются в процессе добычи полезных ископаемых открытым способом (в карьерах или разрезах) [48]. Карьерные сточные воды содержат три составляющие: подземные воды, атмосферные осадки, технологические воды. Подземные воды собираются в пониженных частях карьерной выемки – зумпфах при вскрытии горизонтов подземных вод. Атмосферные осадки выпадают в виде дождя или снега на территории карьерной выемки и также собираются в зумпфах. Технологические воды – это воды, которые необходимы для обеспечения технологического процесса добычи полезного ископаемого в карьере (орошение взрывааемых блоков, орошение дорог и тд.). Эти три составляющие попадают в карьерный водоотлив и далее направляются на очистные сооружения. Компонентный состав карьерных сточных вод может быть различным. Помимо стандартных примесей таких, как взвешенные вещества и нефтепродукты, карьерные сточные воды могут содержать специфические примеси. Например, повторять состав добываемого полезного ископаемого: железо – при добыче железной руды, тяжелые металлы – при добыче полиметаллических руд.

Дренажные воды – воды, которые образуются в горных выработках за счёт притока подземных и/или поверхностных вод. В большинстве случаев дренажные сточные воды образуются в горных выработках, где не ведутся горные работы, поэтому менее подвержены загрязнению, так как содержат в себе только природные воды и не загрязняются взвешенными веществами и нефтепродуктами.

Технологические воды – воды, которые вовлечены в тот или иной технологический процесс на горном предприятии: бурение шпуров и скважин, гидрозабойка и гидрооттайка, пылеподавление и пылезащита, гидрозакладка, гидротранспорт, сооружение гидроотвалов, промывка песков, питание дренажных полигонов. Источником технологических вод на предприятиях могут служить как природные поверхностные или подземные воды, так и повторно используемые сточные воды.

Поверхностные сточные воды состоят из атмосферных осадков в виде дождя и талого снега, а также включают в себя поливомоечные воды твердых покрытий промышленных площадок предприятий. В химическом составе поверхностных сточных вод обычно присутствуют такие загрязняющие вещества, как взвешенные вещества и нефтепродукты. Зачастую для очистки поверхностных сточных вод перед сбросом в водный объект достаточно локальных очистных сооружений с механическими методами очистки (отстаивание в прудах-отстойниках и сбор нефтепродуктов нефтеловушками) [5].

Хозяйственно-бытовые сточные воды образуются в процессе жизнедеятельности работников предприятия (биотуалеты, кухни, столовые, душевые, прачечные и т.п.). Эти воды собираются в специальные ёмкости-накопители – септики и вывозятся на специализированные очистные сооружения, завершающим этапом очистки хозяйственно-бытовых сточных вод в обязательном порядке выступает обеззараживание.

Сточные воды классифицируются по кислотности на три типа:

1. кислые ( $\text{pH} < 6,5$ );
2. нейтральные ( $\text{pH} = 6,5 - 8,5$ );
3. щелочные ( $\text{pH} > 8,5$ ).

Также сточные воды могут быть классифицированы по степени минерализации на:

- высокоминерализованные (минерализация более  $1000 \text{ мг/дм}^3$ );
- повышено минерализованные (минерализация  $500 - 1000 \text{ мг/дм}^3$ );
- среднеминерализованные (минерализация  $200 - 500 \text{ мг/дм}^3$ );
- маломинерализованные (минерализация до  $200 \text{ мг/дм}^3$ ).

## **1.2 Воздействие горнодобывающих предприятий Мурманской области на водные объекты**

С точки зрения горной промышленности Мурманская область находится в числе наиболее развитых регионов Российской Федерации. Мурманская область богата месторождениями полезных ископаемых (медь, никель, железо, благородные металлы и другие химические элементы). Кроме того, на Кольском полуострове сосредоточены большие запасы нерудного сырья (вермикулита, флогопита, мусковита, пегматита, амазонита, флюорита и др.). Из местного сырья производят строительные материалы, облицовочные, полудрагоценные и поделочные камни [18].

Наличие крупных месторождений полезных ископаемых на территории Мурманской области предопределило развитие горной промышленности в регионе. Среди всех отраслей промышленности Мурманской области на сегодняшний момент горная промышленность занимает ведущее место по объему производства. Наиболее значимыми предприятиями по добыче и переработке полезных ископаемых на территории Кольского полуострова являются:

- АО «Ковдорский ГОК» - добыча железной руды, производство апатитовой руды, баделейтового концентрата, концентрата железной руды.

– АО «Кольская горно-металлургическая компания» - добыча сульфидных медно-никелевых руд, производство цветных металлов.

– АО «Олкон» - добыча железной руды, производство железорудного концентрата, ферритовых стронциевых порошков, щебня.

Горные работы оказывают серьезное воздействие на окружающую природную среду. Негативное воздействие оказывается на все компоненты окружающей среды: атмосферный воздух, водные ресурсы, почвенный покров [22, 28]. В представленной главе рассмотрено воздействие горных предприятий на близлежащие поверхностные водные объекты.

### **1.2.1 Характеристика исследуемого промышленного объекта как источника загрязнения водных объектов**

Центральный район Кольского полуострова обладает сильно развитой гидрографической сетью. В процессе тектонических, ледниковых и эрозионных явлений образовались глубокие котловины, которые впоследствии превратились в реки и озера. Образованию большого количества поверхностных водных объектов также способствовало большие объемы поверхностного стока. Вблизи исследуемого предприятия расположены озера ледникового и тектонического происхождения, которые соединяются между собой ручьями и относятся к бассейнам Белого и Баренцева морей.

Значение густоты речной сети составляет порядка 0,6 км/км<sup>2</sup>. Для рассматриваемого района характерны весеннее половодье и осеннее повышение стока.

Озера Имандра, Пермус и Кахозеро являются наиболее значимыми и крупными водными объектами вблизи исследуемого предприятия.

На расстоянии 3,2 км от исследуемого промышленного объекта находится ближайший крупный естественный водный объект – Кахозеро.

Форма озера напоминает круг, по происхождению Кахозеро относится к ледниковым озерам. Максимальная длина Кахозера достигает 6,05 км,



максимальная ширина – 3,93 км. Площадь озера оценивается в 12,2 км<sup>2</sup>. Глубина озера может достигать 10 м.

На берегах Кахозера преобладают лесотундровые ландшафты, встречаются болотистые местности. Невысокие каменистые берега образованы песком с галькой, иногда встречаются валуны. Среди растительности преобладают леса, состоящие из берез, сосен и кустарников.

Исследуемое предприятие осуществляет добычу железной руды открытым способом. На объекте принята транспортная схема разработки карьера. Транспортировка руды и вскрышных пород производится с помощью автомобильного транспорта.

Скальные вскрышные породы и руда разрабатываются после предварительной буровзрывной подготовки.

Разработка рыхлых вскрышных пород, представляющих собой четвертичные отложения, осуществляется в летний период без применения взрывных работ.

Для подготовки скальной вскрыши и руды к экскавации предусматриваются буровые работы, которые осуществляются буровыми станками СБШ-250МНА-32, при проведении контурного и приконтурного бурения – гидравлическими установками ATLAS COPCO ROC L8.

В соответствии с физико-механическими свойствами, категорией трещиноватости пород и необходимыми размерами среднего куска горной массы предусматривается бурение по основным рядам скважин диаметром 244,5 мм с помощью бурового станка СБШ-250МНА-32, бурение двух приконтурных рядов скважин буровым станком ROC L8 с диаметром бурового инструмента 178 мм.

Проведение взрывных работ осуществляется в две стадии:

– первичное (основное) взрывание, обеспечивающее требуемое качество рыхления вскрышных пород перед их экскавацией; осуществляется с использованием скважинных зарядов взрывчатых веществ (ВВ);

– вторичное (вспомогательное) взрывание. Производится в случае необходимости, для дробления негабаритных кусков породы, выравнивания подошвы уступа и т.п..

При выборе ассортимента ВВ необходимо исходить из свойств взрывааемых пород, их обводненности, а также стоимости взрывчатых веществ. Наиболее экологичными, не требующими перевозки ж/д транспортом, исключающими применение гранулолома, и более дешевыми являются эмульсионные взрывчатые вещества (ЭВВ). Основным ВВ, применяемом на исследуемом карьере является ЭВВ «Фортис», допущенный Ростехнадзором к применению и механизированному заряданию скважин. Так же для зарядки взрывных скважин могут использоваться гранулированные ВВ заводского изготовления.

На карьере предусматривается применение взрывчатых веществ:

- для сухих скважин - ЭВВ «Фортис», граммонит 79/21;
- для частично обводненных скважин - ЭВВ «Фортис», гранулолом, граммонит 79/21;
- для обводненных скважин - ЭВВ «Фортис», гранулолом.

В качестве промежуточных детонаторов (ПД) для инициирования рекомендуемых ВВ могут использоваться патронированный аммонит 6ЖВ для сухих скважин и шашки детонаторы ПТ-П 750 для обводненных скважин.

Для погрузки взорванной горной массы в автомобильный транспорт на предприятии используются экскаваторы ЭКГ-10, РН-120Е (ёмкость ковша 10 м<sup>3</sup>).

Транспортирование горной массы осуществляется автосамосвалами грузоподъёмностью 130 и 136 т (БелАЗ-75131 и САТ 785С).

Вскрышные породы, представленные скальными породами и рыхлыми моренными отложениями, автосамосвалами БелАЗ-75131 вывозятся на существующие внешние отвалы.

Формирование отвалов производится бульдозерным способом. В качестве отвального оборудования используются бульдозеры CAT 10R.

На исследуемом предприятии принят режим работы в 3 смены по 8 часов 365 дней в году.

Руда из карьера на обогатительную фабрику поступает через существующий склад перегрузки, расположенный к северо-востоку от въездной траншеи карьера.

Транспортировка руды от склада перегрузки до приёмных бункеров обогатительной фабрики осуществляется железнодорожным транспортом.

На исследуемом промышленном объекте по добыче полезных ископаемых открытым способом вода используется для хозяйственно-питьевого, производственного и противопожарного водоснабжения.

Для удовлетворения хозяйственно-питьевых нужд предприятия используются подземные воды из артезианских скважин.

Производственные нужды карьеров включают в себя:

- пылеподавление при взрывных работах в карьере,
- орошение в экскаваторных забоях в карьере,
- борьба с пылью на автодорогах (полив, орошение) в карьере и на отвалах,
- вода для бурения в карьере,
- пылеподавление на отвалах (полив, орошение).

Для удовлетворения противопожарных и производственных нужд карьеров используют очищенные карьерные воды, которые накапливаются в пруду-отстойнике.

На территории промышленной площадки исследуемого карьера образуются хозяйственно-бытовые и карьерные сточные воды.

Хозяйственно-бытовые сточные воды, образуются при жизнедеятельности работников промышленной площадки. Хозяйственно-бытовые сточные воды отводятся в существующую сеть хозяйственно-бытовой канализации.

В карьерной чаше образуются карьерные сточные воды, которые состоят из:

- подземных вод, высачивающихся из горных пород в карьерную выемку;
- поверхностных (ливневых, талых) вод, выпадающих на территории карьерной выемки;
- производственных сточных вод, образующихся при поливе, орошении и прочем использовании воды на производственные нужды.

Карьерные сточные воды собираются в самой нижней точке карьера – в зумпфе, из которого водоотливными установками перекачиваются на борт карьера, откуда отводятся в общий самотёчный коллектор из железобетонных труб и далее поступают на существующие очистные сооружения карьерных вод.

Очистные сооружения карьерных сточных вод представляются собой пруд-отстойник, образованный естественным рельефом и ограждающей насыпной дамбой. Габаритные размеры пруда-отстойника составляют: длина – 260 м, ширина – 100 м, глубина 2,5 м. В центральной части пруда-отстойника отсыпана фильтрующая дамба из местных грунтов.

Карьерные сточные воды, попадая в пруд-отстойник, проходят процесс отстаивания, после чего фильтруются через фильтрующую дамбу и далее с помощью переливного сливного колодца сбрасываются через отводной канал в ручей.

Максимальная производительность существующих очистных сооружений составляет 3 590 тыс. м<sup>3</sup>/год, 9 800 м<sup>3</sup>/сут.

Фильтрующая дамба сложена из местных грунтов, а именно скальных вскрышных пород (крупностью от 20 до 200 мм). Помимо скальной вскрыши в тело фильтрующей дамбы на 30% состоит из полускальных пород и на 5% из глиняных частиц.

Сброс сточных вод после очистки в пруду-отстойнике осуществляется в ручей без названия через один выпуск посредством отводного канала (коллектора).

Средний расход сточных вод исследуемого предприятия составляет 148,66 м<sup>3</sup>/час, 1302,304 тыс. м<sup>3</sup>/год.

При осуществлении сброса карьерных сточных вод рассматриваемого предприятия серьезную опасность для окружающей среды представляют соединения группы азота (нитраты, нитриты, аммонийный азот), содержащиеся в сточных водах в количествах, превышаемых допустимые концентрации для сброса в водные объекты культурно-бытового назначения.

Проблема загрязнения поверхностных водных объектов соединениями азота требует разработки и принятия специальных природоохранных мероприятий.

### **1.2.2 Источник поступления соединений азота в карьерные сточные воды**

На рассматриваемом промышленном объекте ведется добыча руды открытым способом, вскрышная порода складировается во внешних отвалах.

Руды и породы месторождений относятся к крепким горным породам. Коэффициент крепости для руд месторождения составляет 12-18, для вскрышных пород 10-16 (по шкале Протоdjяконова), поэтому при их отработке требуется предварительное рыхление буровзрывным способом.

Все взрывчатые вещества по составу делятся на взрывчатые химические соединения (однокомпонентные ВВ, индивидуальные ВВ) и взрывчатые механические смеси.

К первым относятся химические соединения, молекулы которых в определенных условиях способны к распаду с образованием новых газообразных соединений с выделением энергии. Ко вторым относятся взрывчатые механические смеси, образующие систему из двух и более веществ (взрывчатых и невзрывчатых), химически не связанных между собой.

В промышленности в качестве взрывчатых веществ используют механические смеси. Взрывчатые вещества, которые применяются в промышленности, представляют собой гранулы, суспензии или порошки.

В горной промышленности (шахты, рудники, карьеры) обычно применяют порошкообразные взрывчатые вещества, которые состоят из полностью сухих компонентов или включают добавки жидких взрывчатых веществ.

Используются следующие многокомпонентные смеси для взрывания горной массы (таблица 1.1) [3, 15, 23, 32, 68].

Таблица 1.1 – Смеси для взрывания горной массы

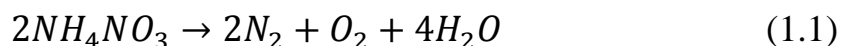
№п/п	Наименование смеси	Состав смеси
1	аммониты	аммиачная селитра; тротил; невзрывчатые добавки: аммонит №6ЖВ, аммонит АП-5ЖВ, аммонит ПЖВ-20, аммонит Т-19 (марки ЖВ – ожелезненная селитра)
2	аммоналы	аммониты; добавка: алюминиевой пудры
3	детониты	аммиачная селитра, нитроэфиры; алюминиевая пудра
4	динамоны	аммиачная селитра; невзрывчатые горючие добавки
5	гранулированные взрывчатые вещества	сухие гранулированные, чешуйчатые компоненты или гранулированные сплавы компонентов
6	граммониты	гранулированная аммиачная селитра; жидкие и порошкообразные невзрывчатые горючие добавки
7	игданиты	гранулированная аммиачная селитра; жидкая горючая добавка
8	гранулотол	гранулированный тротил
9	алюмотол	гранулированный сплав тротила с алюминиевой пудрой

## Продолжение таблицы 1.1

№п/п	Наименование смеси	Состав смеси
10	водосодержащие взрывчатые вещества	сухие гранулированные или чешуйчатые компоненты или гранулированные сплавы компонентов с добавками холодного или горячего раствора аммиачной селитры, NaCl или KCl
11	акватолаы	гранулированная аммиачная селитра; гранулированный тротил; раствор селитр, загущающий и стабилизирующий добавки
12	эмульсионные ВВ	холодный или горячий насыщенный раствор селитр; жидкая невзрывчатая горючая добавка; эмульгатор

Все перечисленные взрывчатые вещества в своем составе в качестве основного компонента имеют аммиачную селитру. Другие названия аммиачной селитры: нитрат аммония, азотнокислый аммоний. Химическая формула аммиачной селитры  $NH_4NO_3$ . По своим физическим свойствам аммиачная селитра – это кристаллы белого цвета.

Детонация или термическое разложение аммиачной селитры происходит при температуре свыше  $350^{\circ}C$  по формуле (1.1):



Аммиачная селитра хорошо растворяется в воде, причём реакция происходит с поглощением тепла. С повышением температуры растворимость аммиачной селитры значительно возрастает (рисунки. 1.2, 1.3). На рисунке 1.2 в правой части показана кривая растворимости аммиачной селитры в воде. Кривая имеет три точки перелома, которые соответствуют температурам модификационных переходов аммиачной селитры: I=II ( $125,8^{\circ}C$ ), II=III ( $84,2^{\circ}C$ ); III=IV ( $32,2^{\circ}C$ ). Эвтектической точке соответствует температура  $-16,9$  и концентрация  $42,4\%$ . Температура плавления безводной (100%) аммиачной селитры равна  $169,6^{\circ}C$ .

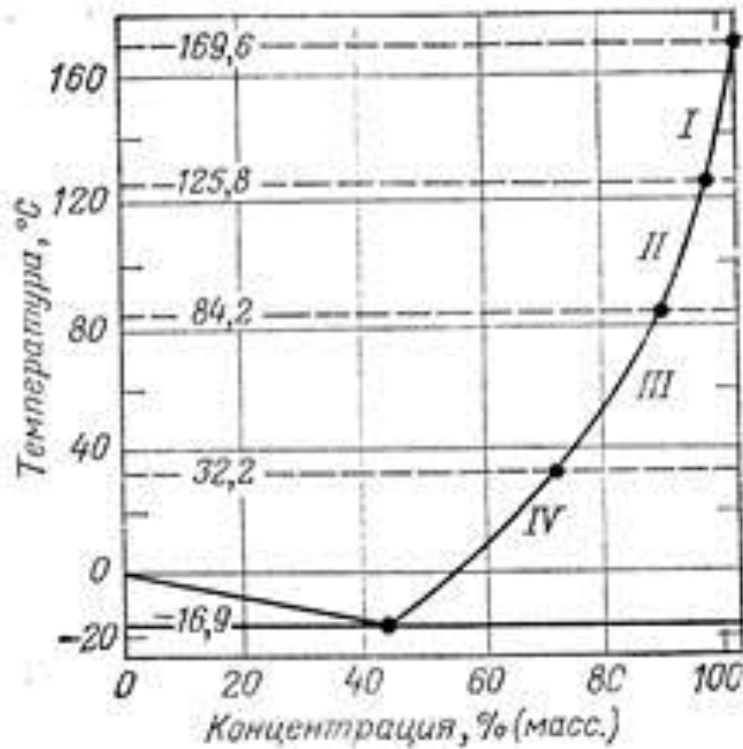


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ —  $\text{H}_2\text{O}$

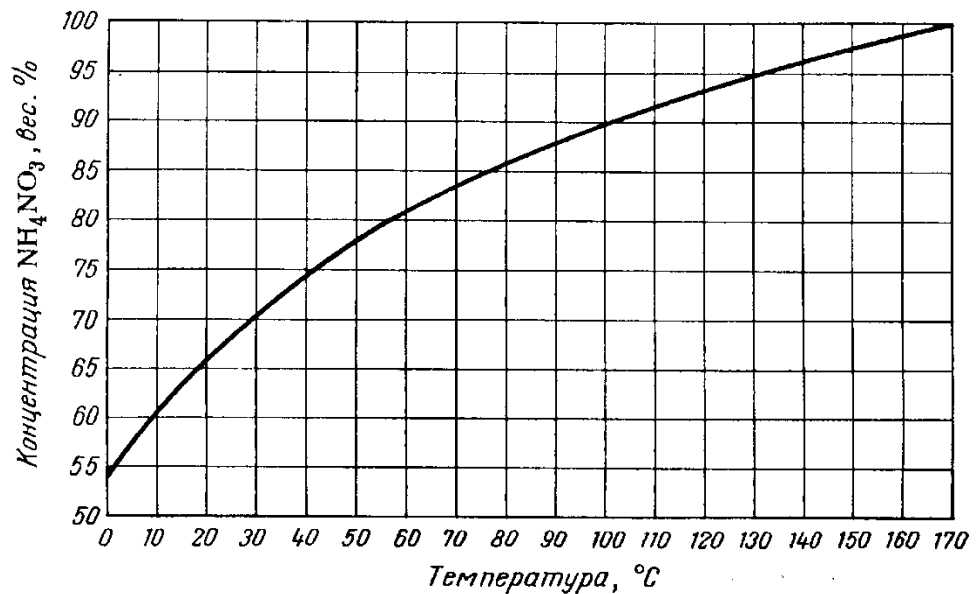


Рисунок 1.3 – Растворимость аммиачной селитры в воде

На рассматриваемом предприятии для проведения буровзрывных работ применяются граммонит 79/21 и гранулотол, которые в своем составе имеют аммиачную селитру. Ежегодно на предприятии расходуется порядка 2600 т взрывчатого вещества.

Из литературных источников известно, что при разработке месторождений полезных ископаемых, на которых применяют взрывные



работы для предварительного рыхления горной массы, в сточные воды попадают соединения азота в количестве равном 3-4% от массы азота, находящегося во взрывчатом веществе [73, 86].

Неорганические соединения азота попадают в карьерные сточные воды тремя способами (рисунок 1.4):

1. В процессе зарядания обводненных скважин нитрат аммония растворяется, способствуя попаданию аммонийного азота в карьерные сточные воды.

2. Нитритный азот попадает в карьерные сточные воды за счет образования оксидов азота после взрыва. Оксиды азота оседают на поверхности взорванной горной массы, затем за счет атмосферных осадков вымываются в карьерный водоотлив.

3. Нитратный азот попадает в карьерные сточные воды двумя выше перечисленными путями [67].

Проведённые мониторинговые исследования показали наличие в карьерных сточных водах аммонийных, нитратных, нитритных соединений азота, которые поступают посредством взрывания горной массы с помощью промышленных взрывчатых веществ, содержащих аммиачную селитру.

### **1.3 Способы очистки сточных вод**

#### **1.3.1 Классификация способов очистки сточных вод**

В настоящее время наибольшее распространение получили следующие способы очистки сточных вод:

1. Безреагентные.
2. Реагентные.
3. Электрохимические.
4. Мембранные.
5. Сорбционные.
6. Биологические.

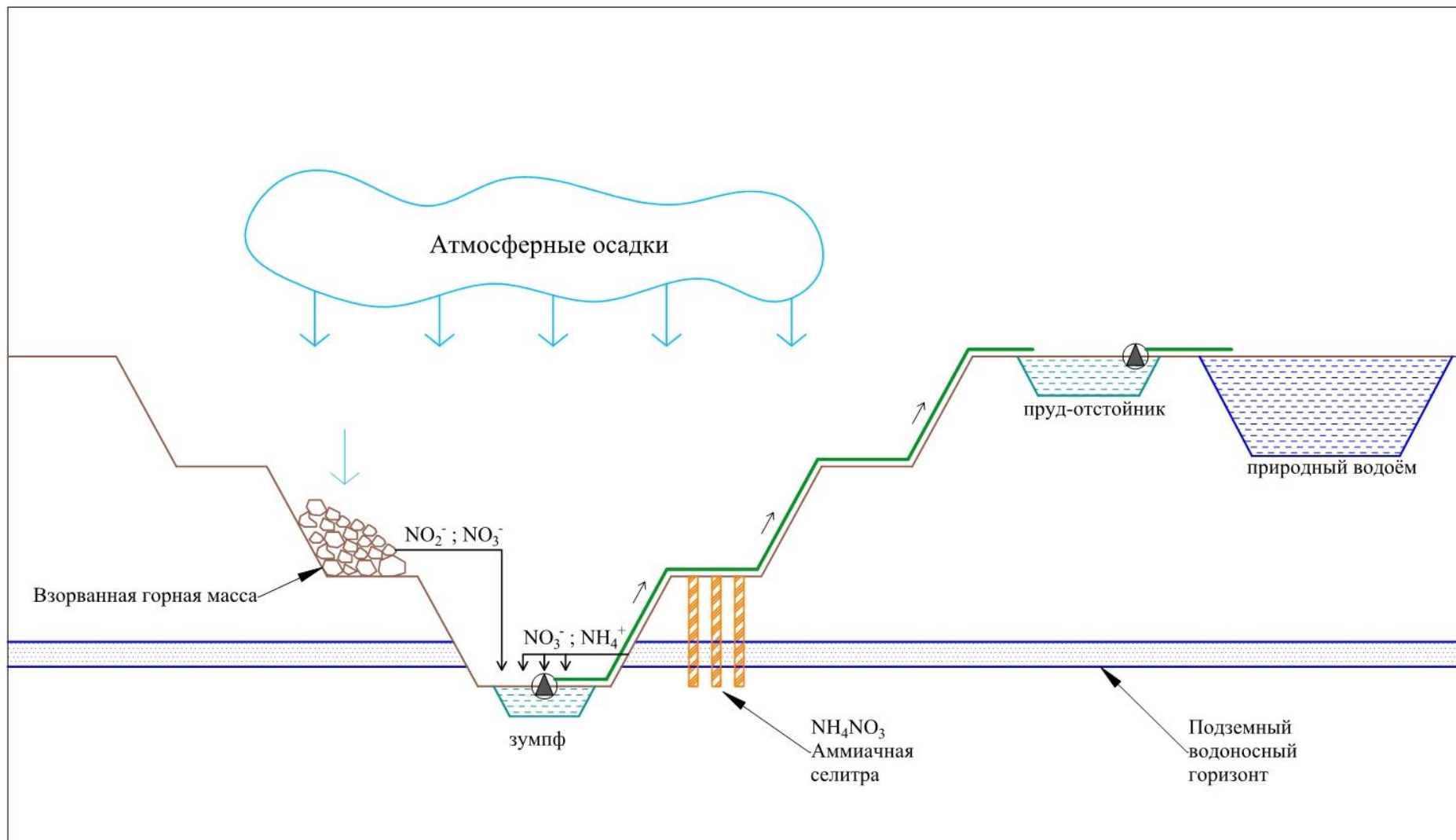


Рисунок 1.4 – Схема поступления соединений азота в карьерные сточные воды

Применение того или иного способа очистки сточных вод обусловлено их физико-химическими свойствами, а также климатическими условиями района, где расположено предприятие.

### ***Безреагентный способ***

Исходя из требований, предъявляемых к качеству воды, безреагентная очистка осуществляется методами отстаивания в отстойниках и прудах - осветлителях с последующей фильтрацией через слой зернистого материала, сетки и ткани.

Способ прост, удобен в эксплуатации, но не обеспечивает необходимой степени удаления взвешенных веществ, нефтепродуктов, а также ионов и анионов загрязняющих веществ.

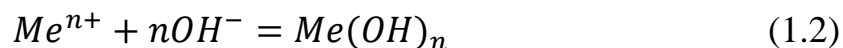
### ***Реагентный способ***

На предприятиях в России и за рубежом наиболее часто применяют реагентный метод очистки сточных вод.

Реагентный способ очистки сточных вод заключается в переводе различных растворенных веществ в нерастворимые с помощью добавления специальных веществ – реагентов, которые образуют осадки и выводятся из процесса очистки.

Чаще других в качестве реагентов применяют гидроксиды (натрия и кальция), сульфаты (ртути, серебра, алюминия, железа или меди) и нитраты (серебра и др.).

Для извлечения металлов из сточных вод часто применяют гидроксид кальция, который при взаимодействии с ионами металлов образует осадки в виде гидроксидов (формула (1.2)):



Используя низкую растворимость сульфидов тяжелых металлов, для очистки сточных вод от цветных металлов применяют в качестве реагента сульфид натрия, который показывает высокую эффективность очистки.

Осаждение цветных металлов с помощью сульфида натрия происходит по формулам (1.3)-(1.4):



Для повышения эффективности и увеличения скорости очистки сточных вод добавляют дополнительные реагенты – флокулянты и коагулянты.

В настоящее время известны способы очистки сточных вод с применением:

- солей сернокислого алюминия или железа в качестве коагулянта, и полиакриламида в качестве флокулянта;
- нейтрализация "известковым молоком";
- использование коагулянтов и осаждение хлопьев в магнитном поле;
- обработка карбонатом кальция и щелочным реагентом до рН 6,5-8,0 с последующим отделением осадка;
- соединений алюминия в качестве коагулянта, полиакриламида в качестве флокулянта и отходов производства азотно-фосфорных удобрений в качестве осадителя;
- нейтрализация "известковым молоком", обработка флокулянтом;
- осаждение "известковым молоком" и карбонатом натрия с кондиционированием флотореагентом натриевых солей жирных кислот;
- известкованием совместно с фосфорсодержащим соединением;

Реагентный метод очистки сточных вод достаточно универсален и успешно реализуется на многих предприятиях, однако он также характеризуется вторичным загрязнением сточных вод компонентами применяемых реагентов и образованием осадка, который требует утилизации.

### ***Электрохимический способ***

В качестве электрохимических методов очистки сточных вод могут служить: электролиз, процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрофлокуляция и электрокоагуляция.

Процесс электрохимической очистки воды осуществляется за счет пропускания постоянного электрического тока через очищаемый раствор.

Основным ограничивающим фактором для применения электрохимического способа очистки сточных вод на предприятиях минерально-сырьевого комплекса являются высокие энергозатраты, необходимые для пропускания через очистные сооружения многотоннажных карьерных и шахтных сточных вод.

### ***Мембранный способ***

К мембранным методам очистки сточных вод относятся: фильтрация (микрофильтрация и ультрафильтрация), испарение через мембраны, обратный осмос, диализ и электродиализ. Среди перечисленных мембранных способов очистки наибольшую эффективность по извлечению металлов из сточных вод показывают обратный осмос, ультрафильтрация и электродиализ.

Недостатками мембранных методов очистки сточных вод считаются высокие капитальные и эксплуатационные затраты, большой объем осадка, образующегося в процессе очистки и требующего решения по утилизации.

Процесс обратного осмоса или ультрафильтрации осуществляется за счет фильтрации сточных вод через полупроницаемые мембраны под давлением, которое превышает осмотическое давление. Мембраны пропускают молекулы воды, при этом задерживая загрязняющие вещества. В процессе обратного осмоса образуются молекулы и гидратированные ионы размерами больше, чем молекулы воды. В процессе ультрафильтрации образуются молекулы (частицы) значительно большего размера, но не превышающего размер частиц при обычной фильтрации. Обратный осмос

происходит при давлении равном 6-10Мпа, ультрафильтрация – при давлении равном (0,1- 0,5МПа).

Основным преимуществом обратного осмоса и ультрафильтрации над другими методами очистки сточных вод является возможность очистить до нормативных требований по многим загрязняющим веществам.

Недостатками данного способа очистки сточных вод можно считать обязательную предварительную обработку сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органических соединений, взвешенных веществ, высокие капитальные и эксплуатационные затраты (дороговизна мембран), сложность в эксплуатации, высокая чувствительность мембран к изменению свойств сточных вод, образование огромного количества осадка, требующего утилизации.

Метод электродиализа основан на избирательном переносе ионов через мембраны, изготовленные из ионитов под действием электрического тока. Чаще всего применяются наборы из анионообменных и катионообменных мембран, установленных поочередно. Ионообменные мембраны пропускают только ионы, имеющие заряд того же знака, что и подвижные тоны.

Среди преимуществ метода электродиализа можно выделить отсутствие необходимости в использовании дополнительных реагентов, простоту в обслуживании и надежность при эксплуатации.

Недостатком является высокая стоимость оборудования и электроэнергии, требуемой для очистки больших объемов сточных вод.

### ***Сорбционные способы***

Сорбционные способы широко используются для очистки сточных вод от различных металлов и условно подразделяются на следующие типы:

- Сорбция на активированном угле;
- Сорбция на ионитах;
- Комбинированный метод.

Для адсорбционного метода очистки сточных вод могут применяться следующие сорбенты: активированный уголь, синтетические и минеральные сорбенты (силикагель, алюмогель, гидроксиды металлов, глина), а также некоторые отходы производства (зола, шлаки, опилки и другие).

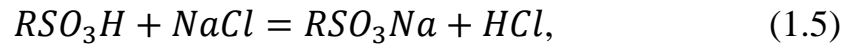
Наиболее универсальными из адсорбентов являются активированные угли. Для применения активированного угля в качестве сорбента он должен соответствовать следующим характеристикам: иметь высокую адсорбционную емкость, малую удерживающую способность при их регенерации, иметь высокую прочность, быть крупнопористым, иметь низкую цену.

Ионный обмен — это процесс взаимодействия раствора с твердой фазой, обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней, на ионы, присутствующие в растворе. Вещества, составляющие эту твердую фазу, называются ионитами.

Способ ионного обмена осуществляется за счет применения катионитов и анионитов, которые сорбируют из сточных вод загрязняющие вещества (катионы и анионы растворенных солей). При фильтровании сточных вод происходит обмен катионов и анионов из ионитов на катионы и анионы, извлекаемые из сточных вод. Таким образом, применяемые материалы для данного метода очистки обладают определенной обменной способностью, которая истощается и приводит к необходимости регенерации материала.

На практике широко применяются синтетические ионообменные смолы. Синтетические ионообменные смолы представляют собой высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку (матрицу) с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами. Обменивающиеся ионы называют противоионами, которые соединены с анкерами — противоположно заряженными ионами.

При контакте с катионитом процесс извлечения металлов выглядит следующим образом (формула (1.5)):



где  $R$  – матрица,

$H$  – противоион,

$SO_3$  – анкерный ион.

При контакте с анионитом процесс извлечения металлов выглядит следующим образом (формула (1.6)):



где  $R$  – матрица,

$H$  – противоион.

Доказана высокая эффективность очистки сточных вод при применении в качестве сорбента угольного волокна или волокнистого сорбента. Данные материалы легко поддаются регенерации за счет обработкой кислотами, что позволяет их многократное использование в процессе очистки. Кроме того, существует возможность извлечения полезных компонентов из раствора, образующегося в процессе регенерации сорбента.

Среди преимуществ сорбционного метода очистки сточных вод выделяют высокую эффективность очистки до значений предельно-допустимых концентраций для сброса сточных вод в природные водоёмы, а также возможность организации оборотного водоснабжения за счет возврата сточных вод в производство.

Из основных недостатков использования ионного обмена выделяют обязательную предварительную обработку сточных вод от взвешенных веществ, ПАВ и нефтепродуктов и большой расход реагентов для регенерации материалов.

Самым часто применяемым методом из всех типов сорбционного способа очистки сточных вод является комбинированный способ.



Комбинированный способ представляет собой одновременное использование угля и ионитов для извлечения металлов из сточных вод. К комбинированным способам также относится совместное применение ионного обмена или экстракции металлов с их последующим электролизом.

Недостатками комбинированного сорбционного способа являются: большие габаритные размеры применяемого оборудования, необходимость регенерации сорбентов, образование дополнительных отходов, требующих дополнительных операций по их очистке (утилизации), дороговизна и дефицитность сорбентов.

### ***Биологический способ***

Биологические методы очистки сточных вод основаны на применении специальных микроорганизмов, которые в процессе своей жизнедеятельности поглощают загрязняющие вещества из сточных вод. Сообщество микроорганизмов называют активным илом. Биологический способ позволяет достичь высокой эффективности очистки сточных вод от органических и биогенных веществ. Данный метод очистки может протекать в аэробных или анаэробных условиях.

Биологическая очистка осуществляется в аппаратах: аэротенки, метатенки, биофильтры, биологические пруды.

Среди преимуществ данного метода можно назвать низкую стоимость очистки, относительную простоту и экологичность. Недостатками метода являются узкий спектр очищаемых веществ и образования большого количества избыточного активного ила, требующего утилизации или размещения.

В настоящее время существует множество способов очистки сточных вод. Для большинства из них характерно вторичное загрязнение очищаемой воды посредством использования химических реагентов, а также образование больших объемов осадков, требующих утилизации и размещения на специализированных полигонах. Кроме того, большинство известных на сегодняшний день методов очистки сточных вод характеризует высокие

капитальные и эксплуатационные затраты. С целью снижения затрат на очистку сточных вод и минимизации негативного воздействия на природные воды всё чаще стараются применять способы очистки, исключая использование химических реагентов и громоздких конструкций. В основе таких методов очистки лежит фильтрующая и сорбционная способность природных материалов или способности живых организмов поглощать загрязняющие вещества. С точки зрения очистки сточных вод от соединений азота наиболее перспективными являются биологические способы очистки, использующие контакт очищаемых вод с высшей водной растительностью.

### **1.3.2 Способы очистки сточных вод от соединений азота**

Азот может находиться в сточных водах в виде различных неорганических соединений: свободный аммиак, соли аммония, нитраты и нитриты. В настоящее время для очистки сточных вод от неорганических соединений азота применяют физико-химические, химические и биологические методы очистки.

Для извлечения из сточных вод неорганических соединений азота могут использоваться физико-химические процессы очистки, такие как ионный обмен, электродиализ, обратный осмос, адсорбция. Общим недостатком перечисленных методов очистки от соединений азота является низкая селективная способность к соединениям азота, что значительно снижает возможность применения данных методов особенно в условиях образования больших объемов сточных вод горнопромышленных предприятий, а также приводит к вторичному загрязнению сточных вод реагентами очистки.

Для очистки сточных вод от аммиака применяют метод отдувки аммиака. Метод основан на снижении способности гидроксида аммония диссоциировать в сильнощелочной среде, таким образом получая газообразный аммиак, который с помощью разбрызгивания очищаемой воды отдувают воздухом. Эффективность метода достигает 90%. Для

осуществления метода отдувки аммиака используют дегазаторы с деревянной насадкой или градирни.

Эффективность очистки от аммонийного азота (исходное содержание  $16 \text{ мг/дм}^3$ ) может достигать 90% при использовании ионообменных фильтров с загрузкой из селективных смол, например цеолита, при этом скорость фильтрования необходимо поддерживать на уровне  $14,7 \text{ м/ч}$  [58].

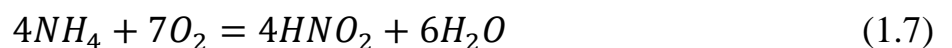
Существуют химические методы очистки сточных вод от соединений азота такие, как озонирование и обработка гипохлоритом натрия или кальция, которые при взаимодействии с соединениями азота образуют нетоксичные вещества [8].

Чаще всего для очистки сточных вод от азота и его соединений применяют биологические методы, основанные на использовании микроорганизмов и бактерий, которые питаются соединениями азота из сточных вод [74].

Метод биологической очистки широко используется для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод. Обычно к хозяйственно-бытовым сточным водам применяют специальное сообщество микроорганизмов, называемое «активным илом». Биологический метод очистки сточных вод протекает в две стадии.

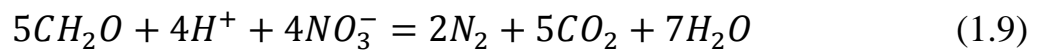
Первая стадия: в присутствии воздуха и нитрифицирующих бактерий происходит химическая реакция, при которой ионы аммония окисляются сначала до нитритов, потом до нитратов.

Нитрификация происходит только при наличии растворенного кислорода. Реакция осуществляется нитрифицирующими микроорганизмами и протекает в две ступени (формулы (1.7)-(1.8)):



Вторая стадия протекает в условиях отсутствия воздуха – анаэробный процесс. в присутствии денитрифицирующих бактерий.

Денитрифицирующие микроорганизмы способны в процессе своей жизнедеятельности восстанавливать газообразный азот  $N_2$  из нитратов за счет использования кислорода нитратов. В ходе денитрификации бактериям необходимо углеродное питание, которое они получают из органических веществ (кислоты, спирты, гидрокарбонат-ион, углеводы и продукты распада белков). Обязательными условиями для процесса денитрификации являются отсутствие кислорода и наличие органических соединений (формула (1.9)):



Биологический метод очистки сточных вод осуществляется в специальных аппаратах – аэротенках и биофильтрах.

Аэротенк представляет собой резервуар, в котором находится смесь активного ила и сточных вод. В резервуар подается воздух при помощи аэраторов (пневматических или механических) для активного перемешивания смеси и насыщения кислородом.

В биофильтре активный ил находится в виде биопленки. биофильтры осуществляют очистку намного быстрее, чем аэротенки за счет более высокой концентрации бактерий активного ила [70].

Отделение активного ила от воды осуществляется после каждой ступени очистки во вторичных отстойниках.

Дополнительно можно выделить следующие виды сооружений для осуществления биологической очистки:

- поля фильтрации;
- биологические пруды;
- окситенки;
- биоплато;
- искусственные болотные экосистемы или «constructed wetlands».

Среди основных недостатков биологических методов очистки сточных вод выделяют образование большого количества отходов в виде избыточного активного ила, появляющегося после первой стадии – нитрификации.

Соответственно, появляется необходимость в утилизации и дальнейшем размещении избыточного активного ила на полигонах. Помимо этого для проведения процесса нитрификации требуется большое количество электроэнергии, необходимо для осуществления аэрации смеси ила и воды.

### **1.3.3 Способы очистки сточных вод с помощью высшей водной растительности**

Научные разработки по исследованию возможности использования растений для очистки сточных вод ведутся со второй половины XX века.

Чаще всего при использовании растений для очистки сточных вод применяют специальные конструкции, позволяющие закрепить растения в потоке воды. В российской литературе используется термин «биоплато», в зарубежной литературе встречается термин «искусственно сконструированные болотные экосистемы» (constructed wetland)[1, 17,77, 79, 82-85, 97].

В настоящее время известно множество вариантов конструктивных решений для создания биоплато.

Один из вариантов конструкции предложили в своем изобретении Алешечкин В.Н., Кумани М.В [36]. Авторы изобретения используют в качестве биоплато поймы или заболоченные берега рек, в которые сбрасывают сточные воды. В данном случае биоплато служит для доочистки сточных вод, которые прошли предварительную очистку. Механизм очистки сточных вод с помощью биоплато заключается в фильтрации загрязненных стоков через корни растений и неразложившиеся остатки растений.

На рисунке 1.5 представлена схема сооружений биоплато. Сточные воды после очистных сооружений через трубу (4) попадают в водораспределительный канал (3) и далее распределяются по территории биоплато (1), сформированной пойменным болотом и фильтрующим прирусловым валом (5). После доочистки на биоплато сточные воды попадают в реки – приемники сточных вод (2) [36].

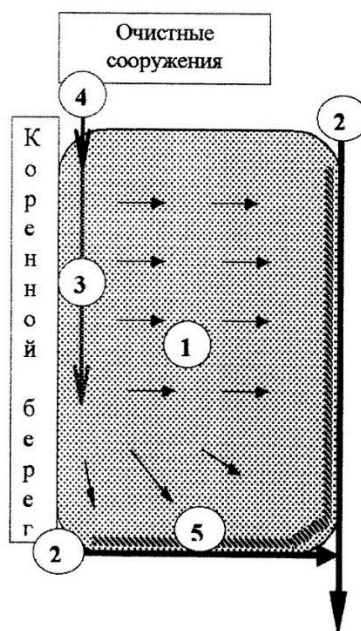


Рисунок 1.5 – Схема устройства биоплато согласно изобретению  
Патент РФ №2186738

Авторы изобретения отмечают преимущество такого устройства биоплато – защита почв от загрязнения за счет распространения сточных вод только в границах биоплато, ограниченного валом.

Другое конструктивное решение предлагают авторы изобретения Патент РФ 2293064 (рисунок 1.6) [38].

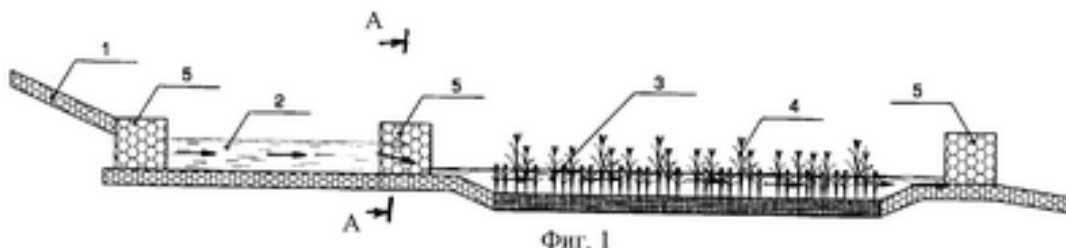


Рисунок 1.6 – Схема системы очистки согласно изобретению Патент  
РФ 2293064

Данный тип биоплато представлен последовательно устроенными сооружениями: трубопровод для подачи сточных вод, камера отстаивания и непосредственно биоплато с высаженной высшей водной растительностью.

Сточные воды по коллектору поступают в отстойную камеру для предварительной механической очистки и фильтрации через габийные конструкции. После сточные воды в самотечном режиме поступают в

биолато для контакта с растениями, осуществляющими очистку. Авторы предлагают использовать для очистки рогоз широколистный. Для повышения эффективности очистки сточных вод в секцию биолато добавляют аэробные бактерии и зооглеи.

Еще один вариант очистки сточных вод с использованием биолато предлагается в изобретении Л.П. Овцова и Н.А. Сучилина. Биолато располагают на пологих земельных участках с уклоном в сторону водного объекта – приемника сточных вод. Биолато засаживают высшей водной растительностью [35].

Предварительно необходима очистка сточных вод в биопрудах с помощью водорослей.

После достижения необходимой степени очистки и обеззараживания сточные воды подаются на биолато в виде естественной поверхности земли.

На биолато авторы предлагают высаживать следующие виды растений: рогоз (52%), тростник (38%), череда (13%). При этом плотность посадки должна составлять 160 экз./м<sup>2</sup>, а скорость фильтрации сточных вод через биолато должна составлять 0,01-0,003 м/с.

Авторы отмечают, что за счет невысокой скорости фильтрации сточных вод через биолато происходит очистка от взвешенных веществ, минеральных и органических веществ, а также осветление воды.

После очистки на биолато сточные воды сбрасываются в естественное болото, в котором произрастает камыш, рогоз, череда. В болоте происходит доочистка сточных вод за счет жизнедеятельности растений и биоценоза болота.

Ученые из Тихоокеанского государственного университета запатентовали метод биологической очистки воды с использованием высшей водной растительности, а именно тростника обыкновенного. Ученые предлагают фильтровать сточные воды через биолато в виде длинных прямоугольных модулей, имеющих укрытие с утеплителем с внутренней стороны (рисунок 1.7) [43].

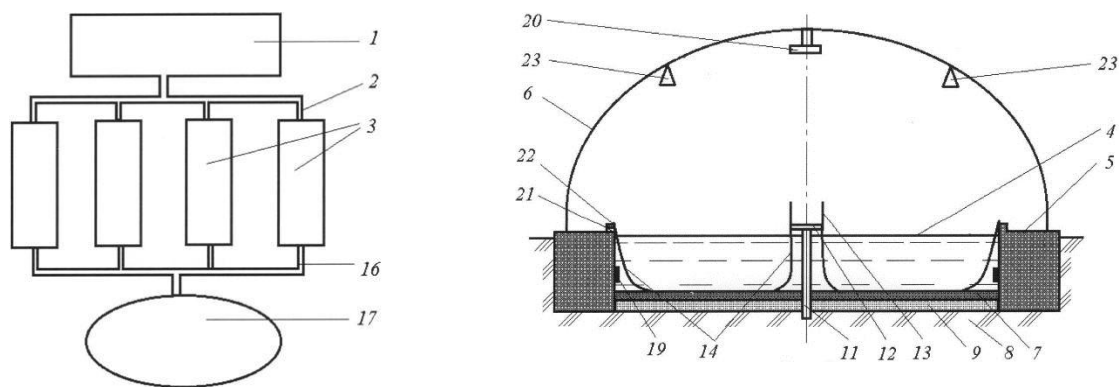


Рисунок 1.7 – Схема очистки сточных вод согласно изобретению Патент РФ №2504519: 1 – открытый накопитель, 2 – трубы, 3 – очистной модуль, 4 – искусственный пруд, 5 – дорожки из камня, 6 – укрытие, 7 – гидроизоляция, 8 – подстилающая поверхность (почва, горные породы), 9 – утеплитель, 11 – сваи, 12 – решетчатый настил, 13 – перила, 14 – концы сетей, 16 – трубы, 17 – открытый приемник, 19 – электрический нагреватель, 20 – тельфер, 21 – шпигаты, 22 – бордюры, 23 – светильник

Для высаживания тростника авторы предлагают в каждом модуле полосами укладывать плодородный грунт. Между полос в свободном состоянии находится ряска малая. Ширина одной тростниковой полосы 5 м.

Авторы утверждают, что при контакте воды и высшей водной растительности происходит очистка от множества загрязняющих веществ, включая тяжелые металлы, взвешенные вещества и другие. Кроме этого контакт высшей водной растительности со сточной водой способствует ее обеззараживанию и аэрации.

По мнению авторов данный способ очистки работоспособен в районах многолетней мерзлоты за счёт использования слоя утеплителя в гидроизоляции очистных сооружений.

Заявленный метод биологической доочистки сточных вод показывает высокую эффективность в теплый период в течение 5 суток, в холодный период в течение 7 суток.



Друцкий А.В. с соавторами предлагают другой способ очистки сточных вод с использованием плавающего растения эйхорнии (водного гиацинта) *Eichornia crassipes* (Water hyacinth) [41].

В данном методе очистки сточные воды сначала попадают в распределительный канал, из которого далее подаются в рабочие каналы. В рабочих каналах в верхних слоях воды высаживают эйхорнию. Течение воды в каналах ламинарное с одинаковой низкой скоростью, составляющей не более 5 м/час. Данный способ очистки эффективен при температуре воды 23-30°C и т температуре окружающей среды 25-35°C.

Установка для очистки сточных вод состоит из распределительного канала и сборного канала чистой воды, соединенных между собой параллельными рабочими каналами с эйхорнией.

Конструкции биоплато могут быть различными. Контакт сточных вод с растениями, способствующими очистке, может быть в уже существующих сооружениях типа отстойников, аэротенков, а также в ранее не используемых естественных болотах, искусственно организованных резервуарах и даже в пойменных частях рек – приемниках сточных вод.

Подбор растений очень важен для эффективности работы очистных сооружений с использованием биоплато. Растения должны обеспечивать очистку сточных вод до нормативных требований по ряду показателей, а также оставаться жизнеспособными в условиях агрессивности сточных вод и климатических условий [16].

В настоящее время известны несколько технологий по очистке сточных вод с помощью constructed wetlands, в которых применяют следующие виды растений:

1. сочетание тростника и хары на затопленных дамбах биологических прудов, между дамбами добавляют водоросли;
2. болотные виды растительности с сильно развитой корневой системой, например, камыш, осока, рогоз, хмель [36, 38, 61];

3. многоступенчатая очистка с участием зеленых (*Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus* sp.), сине-зеленых (*Oscillatoria* sp. *Anabaena* sp.) и диатомовых (*Navicula radiosa*) микроводорослей и высшей водной растительности (тростник, рогоз, череда, камыш) [35];
4. погруженная в воду валлиснерия спиральная (*Vallisneria spiralis*) [39];
5. доочистка сточных вод после аэротенков и вторичных отстойников за счет взаимодействия сточных вод с водным растением – циперусом очереднолистным (*Cyperus alternifolius*) в проточном канале;
6. биологическая очистка сточных вод за счет фильтрации через биоплато с высаженными тростником обыкновенным и ряской малой [43, 92, 93];
7. очистка сточных вод в каналах с высаженной на поверхности воды эйхорнией (*Eichornia*) или водным гиацинтом (*Water hyacinth*) [41];
8. использование в биопрудах гидатофитов *Potamogeton natans* L., *Nuphar luteum* (L.), гидрофитов – *Potamogeton lucens* L., *Potamogeton perfoliatus* L., *Potamogeton heterotinus* L., *Myriophyllum spicatum* L. (укореняющихся) и *Ceratophyllum demersum* L., *Cladophora glomerata* (неукореняющихся), и гелофитов – *Acorus calamus*, *Typha angustifolia*, *Comarum palustre* [44];
9. очистка сточных вод путем контакта в проточных условиях с корневой системой одного из нижеперечисленных видов сухопутных растений (мезофитов): зебрина висячая *Zebrina pendula* Schil, гибискус китайский *Hibiscus rosa sinensis* L, махорка *Nicotiana rustica* L., руэлия прекрасная *Ruellia formosa* Andr., фикус вишнелистный *Ficus cerasifolium* L., гинура золотая *Gynura aurantica* (Bl.) DC., пейреския комочная *Peireskia aculeata* Mill [33];
10. использование для очистки сточных вод высшего водного растения наяды мелкозубчатой (*Najas microdon*) [34].

Подбор растений является важной составляющей для очистки сточных вод с помощью биоплато. Виды растений должны подбираться индивидуально, исходя из задач, поставленных перед конкретными очистными сооружениями, учитывая такие факторы, как температура сточных вод, температура окружающей среды, кислотность сточных вод, уровень освещенности и тд. [75].

Использование высшей водной растительности для очистки сточных вод предприятий ограничено факторами внешней среды. Одним из наиболее значимых факторов является холодный климат во многих регионах России. Зачастую температура воздуха держится ниже нуля градусов на протяжении 6 месяцев, что сильно затрудняет жизнедеятельность растений и их способность накапливать загрязнения.

Современные методы биологической очистки хозяйственно-бытовых сточных вод, которые предполагают использование природных факторов (контакт с высшей водной растительностью, биоплато, поля фильтрации) для повышения качества воды, не достаточно эффективны для регионов с холодным климатом и продолжительной зимой.

Однако существует ряд исследований, в которых высшая водная растительность используется для очистки сточных вод в холодных климатических условиях, способствуя решению проблемы и обеспечивая круглогодичную очистку сточных вод [62].

Например, в своем изобретении Алешечкин В.Н., Кумани М.В. указывают о способности корневых систем растений извлекать из сточных вод загрязняющие вещества в условиях отрицательных температур в зимний период года, когда отсутствует рост растений. Также ученые отмечают, что в свободных зонах межкорневого пространства образуются группы бактерий и микроорганизмов, которые питаются биогенными веществами и органикой из сточных вод в течение всего года как в тёплый период, так и в холодный [36].

Ученые из Тихоокеанского государственного университета для решения поставленной задачи используют закрытые утепленные резервуары. Укрытие изготавливается из стали толщиной 0,8-1,2 мм и устанавливается в виде арок. Утеплитель укладывают с внутренней стороны арок.

В холодное время года вода в резервуарах подогревается с помощью электрических водонагревателей. Рабочая температура воды не должна опускаться ниже 6°C. В случае нехватки естественного освещения ученые предлагают использовать искусственное в виде ламп и светильников, устанавливаемых в верхней части укрытия [43].

Толстограй В.И. и другие для очистки сточных вод применяют слой торфа толщиной не менее 1 м в качестве биоплато. Перед использованием торф необходимо осушить. Сточные воды, прошедшие предварительное отстаивание, подаются на биоплато, очистка происходит в проточных условиях за счет контакта с растительностью биоплато.

В холодное время года эффективность очистки сточных вод поддерживается на необходимом уровне за счет размещения водораспределительного трубопровода ниже отметки промерзания торфа и за счет повышенной температуры воды, проходящей через слой торфа [42].

Кроме того, существует опыт международного сотрудничества ученых из стран Россия, Швеция, Финляндия, Нидерланды по созданию биоплато за Полярным кругом. Данное биоплато считается самым северным в мире, расположено в пос. Шонгуй в Мурманской области [4]. В Томской области также существуют системы биологической очистки сточных вод, которые эксплуатируются в условиях сибирских морозных зим (до -53 °C) [60].

Можно сделать вывод, что очистка воды от соединений азота с использованием высшей водной растительности возможна и уже применяется в ряде регионов. Основной проблемой использования таких методов очистки является обеспечение круглогодичной очистки, особенно важно это для северных регионов, где вегетативный период растений крайне мал.

Поиск альтернативных способов очистки сточных вод является одной из приоритетных задач для снижения негативного воздействия горной промышленности на природные водные экосистемы.

#### **1.4 Выводы к первой главе**

1. Открытый способ добычи минерального сырья несет наибольший урон окружающей среде. Разработка месторождений полезных ископаемых открытым способом занимает колоссальные площади, изменяя природный ландшафт. Во время добычи полезных ископаемых открытым способом происходит истощение подземных вод и загрязнение поверхностных вод сточными карьерными водами.

2. Взрывные работы являются неотъемлемой частью технологии ведения горных работ в карьере, но, вместе с тем, использование взрывчатых веществ вызывает дополнительное загрязнение сточных вод соединениями азота. В настоящее время в горном деле широко применяются взрывчатые вещества на основе нитрата аммония (аммиачная селитра), что, в свою очередь, приводит к повышенному содержанию соединений азота в откачиваемых карьерных водах.

3. Применяемые в настоящее время методы очистки сточных вод от соединений азота характеризуются высокими капитальными и эксплуатационными затратами, а также вторичным загрязнением природных вод реагентами очистки и образованием дополнительных видов отходов. Необходима разработка альтернативных методов для очистки сточных вод от соединений азота.

## **ГЛАВА 2 МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ОБЪЕКТА ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

### **2.1 Гидрологическая и гидрогеологическая характеристика исследуемого района**

Гидрографическая сеть Кольского полуострова имеет специфические особенности, характерные только для данного района. Ее развитие тесно связано с рельефом поверхности, основные формы которого возникли под влиянием тектонических процессов и деятельности ледников. Долины главных рек и озера заложены по разломам.

Сложность геологических и орографических условий, наличие вблизи земной поверхности водоупорной кристаллической основы, большое количество выпадающих осадков и относительно малое испарение наложили свой отпечаток и на характер гидрографической сети исследуемого района. Для района характерна густая речная сеть и большая озёрность, которая определяется местоположением бассейнов в районе избыточного увлажнения, значительной расчлененностью рельефа и особенностями геологического строения подстилающей поверхности.

Кольский полуостров с трёх сторон - севера, востока и юга – омывается Баренцевым и Белым морями, образующими его естественно-географические границы; на западе территория полуострова граничит с Норвегией и Финляндией.

Большинство рек Мурманской области имеют слаборазработанные, узкие долины, форма которых V-образная, а часто каньонообразная.

Типичные русла рек – немеандрирующие. Реки, прорезая на своём пути твёрдые горные породы, изобилуют порогами и перекатами. Продольные профили крупных рек, впадающих в моря, характеризуются спокойным начертанием в верхнем и среднем течении и крутым падением в низовьях. Плёсовые участки, часто переходящие в проточные озёра, имеют

большую ширину и глубину, скорость течения здесь в межень порядка 0,10 – 0,15 м/с; порожистые участки мелководные, как правило, не широкие, со скоростями течения, достигающими 2 – 3 м/с, а иногда и более.

Озёр с площадью зеркала более 1 км<sup>2</sup>, имеющих определённое хозяйственное значение, насчитывается 835. Крупные озёра: Имандра, Нот-озеро, Умб-озеро, Ловозеро. Наибольшее распространение озёра имеют в центральной и северной частях полуострова.

В целом водотоки и водоёмы Мурманской области относятся к водным объектам преимущественно снегового питания.

Ближайшими крупными водными объектами по отношению к исследуемому предприятию являются озеро Кахозеро, озеро Имандра, озеро Круглое, озеро Пермусозеро, река Куреньга.

**Озеро Кахозеро** расположено на водосборной площади реки Кола, и соединяется рекой Ках с озером Колозеро. Кахозеро находится на высоте 164 м над уровнем моря в 6 км от города Оленегорск. Форма озера напоминает круг, по происхождению Кахозеро относится к ледниковым озерам. Максимальная длина Кахозера достигает 6,05 км, максимальная ширина – 3,93 км. Площадь озера оценивается в 12,2 км<sup>2</sup>. Глубина озера может достигать 10 м.

Весной уровень воды в озере поднимается, ближе к осени и зиме уровень воды падает и лишь иногда колеблется из-за летних и осенних дождей.

Обычно уровень воды в озере Кахозеро начинает подниматься в начале мая, в среднем на 8 дней позже начала половодья на реках. Интенсивность подъёма в начальный период, в первые 5-10 дней составляет 2-6 см в сутки, после чего она возрастает до 10-15 см. Наибольшие уровни половодья наблюдаются чаще всего при ледоставе или в период вскрытия водоёмов, в среднем в конце мая – начале июня.

Уровень воды понижается обычно до конца июля – начала августа. Общая продолжительность паводков составляет 10-30 дней.

Самый низкий уровень воды наблюдается в августе, когда устанавливается летне-осенняя межень.

Осенью обычно уровень воды поднимается на 20-50 см, продолжительность такого подъема может достигать 50 дней, в дождливые годы повышение уровня воды может начаться в конце лета. Зимой уровень воды опускается в среднем на 10-40 см. Таким образом, уровень воды в озере колеблется в течение года, высота колебаний составляет 70-180 см.

Многолетняя амплитуда колебаний уровня воды в озерах зависит от двух параметров: площадь поверхности озера и водосборная площадь озера. Чем меньше отношение площади зеркала озера к водосборной площади, тем амплитуда колебаний уровня воды больше.

На берегах Кахозера преобладают лесотундровые ландшафты, встречаются болотистые местности. Невысокие каменистые берега образованы песком с галькой, иногда встречаются валуны. Среди растительности преобладают леса, состоящие из берез, сосен и кустарников.

Растительные сообщества озера Кахозеро представлены следующими видами: осоковые, сфагновые, хвощ болотный. Среди кормовых организмов и представителей бентоса преобладают представители хирономидного комплекса, ручейники, нимфы веснянок, моллюсков рода *Pisidium*.

Из представителей планктонофауны в озере Кахозеро доминируют коловратки и ракообразные.

Озеро Кахозеро населяют следующие виды рыб: кумжа, голец, европейская ряпушка, сиг, хариус, щука, гольян, окунь, ёрш, налим, колюшковые.

**Озеро Имандра** относится к бассейну рек Кольского полуострова и Карелии, впадающих в Белое море. Впадает в реку Нива.

Озеро Имандра находится в Мурманской области в пониженной части рельефа, отделяющей Кольский полуостров от материковой части России. Площадь водоёма – 812 км<sup>2</sup>. После строительства водохранилища она



увеличилась до 876 км<sup>2</sup>. Глубина озера изменяется от 8 до 25 м, достигая максимального значения – 67 м при средней глубине – 13,3 м.

Озеро Имандра имеет ледниково-тектоническое происхождение. Форма озера – лопастная с большим количеством заливов. Только северо-восточный берег имеет прямую форму. На озере расположено порядка 140 островов. Самым большим среди островов считается Ерм-остров, площадь которого составляет 26 км<sup>2</sup>.

Поверхность озера освобождается ото льда на 160 дней в году. Температура поверхностного слоя воды в июле не превышает 19,5 °С. За счет сильных ветров происходит перемешивание поверхностных и глубинных слоев воды, способствуя выравниванию температуры воды. Редко, в очень теплые годы наблюдается вертикальная стратификация, продолжительность которой не превышает 10 дней.

Озеро Имандра делится на три части: Большая Имандра (Хибинская), Центральная Имандра (Иокостравская), Западная Имандра (Бабинская). Центральная Имандра и Западная Имандра соединяются между собой проливом Широкая Салма. Центральная Имандра в свою очередь соединяется с Большой Имандрой Иокостравским проливом.

Из трех частей озера самой глубокой является Большая Имандра (глубина достигает 67 м), а самой большой по площади – Центральная Имандра. Из озера Имандра вытекает река Нива, на которой в середине XX века построили ГЭС. После запуска ГЭС озеро Имандра превратилось в водохранилище.

Водосборная площадь – 12 300 км<sup>2</sup>.

**Озеро Круглое** относится к бассейну рек Кольского п-ова и Карелии, впадающих в Белое море. Через озеро протекает река Куреньга. Других крупных притоков не имеет. Площадь озера – 1,52 км<sup>2</sup>.

**Озеро Пермусозеро** относится к бассейну рек Кольского п-ова и Карелии, впадающих в Белое море. Впадает в реку Куреньга.

Площадь озера – 24,4 км<sup>2</sup>, максимальная глубина – 22 м.

*Река Куреньга* относится к бассейну рек Кольского п-ова и Карелии, впадающих в Белое море. Берёт начало из оз. Пермусозеро на высоте 141,5 м над уровнем моря. Впадает в оз. Имандра на высоте 127 м над уровнем моря. Уклон водотока – 4,2 ‰.

Протекает по лесной, местами болотистой местности. Заболоченность водосбора – 10 %. Озёрность водосбора – 7 %, залесённость водосбора – 50 %. Порожиста.

Длина реки составляет 5,6 км. Площадь бассейна 524 км<sup>2</sup>.

Река Куреньга имеет естественный гидрологический режим, относится к малым водотокам.

Имеет трапецеидальную долину шириной 50-70м, с высотой по бровкам 7-10 м и плоским дном. Склоны крутые, правый покрыт смешанным лесом (берёза, ель, сосна, осина) левый отсыпкой железнодорожных путей. Дно долины покрыто преимущественно кустарником и невысоким березово-осиновым лесом. Река имеет двустороннюю пойму, по правому берегу шириной 10-20 м, по левому – 10-30 м. Пойма затапливается в периоды прохождения максимальных расходов.

Русло имеет ширину 25-35 м, дно сложено галькой, валунами, песком. Средняя глубина реки составляет 3 м.

Мурманская область относится к регионам подверженным повышенной антропогенной нагрузке за счет большого количества промышленных предприятий. Основное вклад в негативное воздействие на окружающую среду оказывает горнодобывающий и перерабатывающий сектора промышленности.

Чтобы оценить качество воды водных объектов, находящихся вблизи рассматриваемого горнодобывающего предприятия, и определить основные источники загрязнения в 2017-2018 гг. были проведены полевые обследования с отбором проб природных, сточных и карьерных вод. Отобранные пробы были проанализированы в лабораторных условиях.

## **2.2 Экологический мониторинг природных и сточных вод**

Чтобы оценить состояние поверхностных водных объектов в районе размещения исследуемого предприятия, а также определить закономерности изменения состава сточных и природных вод был проведен мониторинг поверхностных и сточных вод. Отобранные пробы были доставлены в лабораторию для дальнейшего анализа.

### **2.2.1 Опробование природных и сточных вод**

Чтобы оценить состояние поверхностных водных объектов в районе размещения исследуемого предприятия, а также определить закономерности изменения состава сточных и природных вод в летний период 2017 года и в летний период 2018 года был проведен мониторинг поверхностных и сточных вод. Отобранные пробы были доставлены в лабораторию для дальнейшего анализа.

В процессе полевых исследований отбор проб был осуществлен в соответствии с нормативной базой: ГОСТ 17.1.5.05–85 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков», ГОСТ 31861–2012 «Вода. Общие требования к отбору проб», РД 52.24.353-2012 «Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод», НВН 33-5.3.01-85 «Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод» [9, 10, 30, 52].

Схема с обозначением мест отбора проб воды представлена на рисунке 2.1. С целью получения наиболее показательных результатов измерения концентраций загрязняющих веществ в воде было выбрано 10 мест опробования.

Пункты отбора проб располагались таким образом, чтобы можно было оценить исходный состав сточных вод (1), эффективность работы всех стадий очистки существующих очистных сооружений: после механической очистки (2); после фильтрации через разделительную насыпную дамбу (3, 4), конечный состав сточных вод на выпуске в ручей (5). Также пробы были

отобраны из ручья – приемника сточных вод с целью отследить процесс разбавления сточных вод в ручье [51]. Пробы из ручья отбирались на расстоянии 10, 30, 50, 100 м от места выпуска (6-9).

В качестве фонового участка (прямое или косвенное влияние промышленного объекта на состав природных вод отсутствует) было выбрано озеро без названия вблизи горного предприятия, не имеющее гидравлической связи с прудом-отстойником и ручьем – приемником сточных вод.

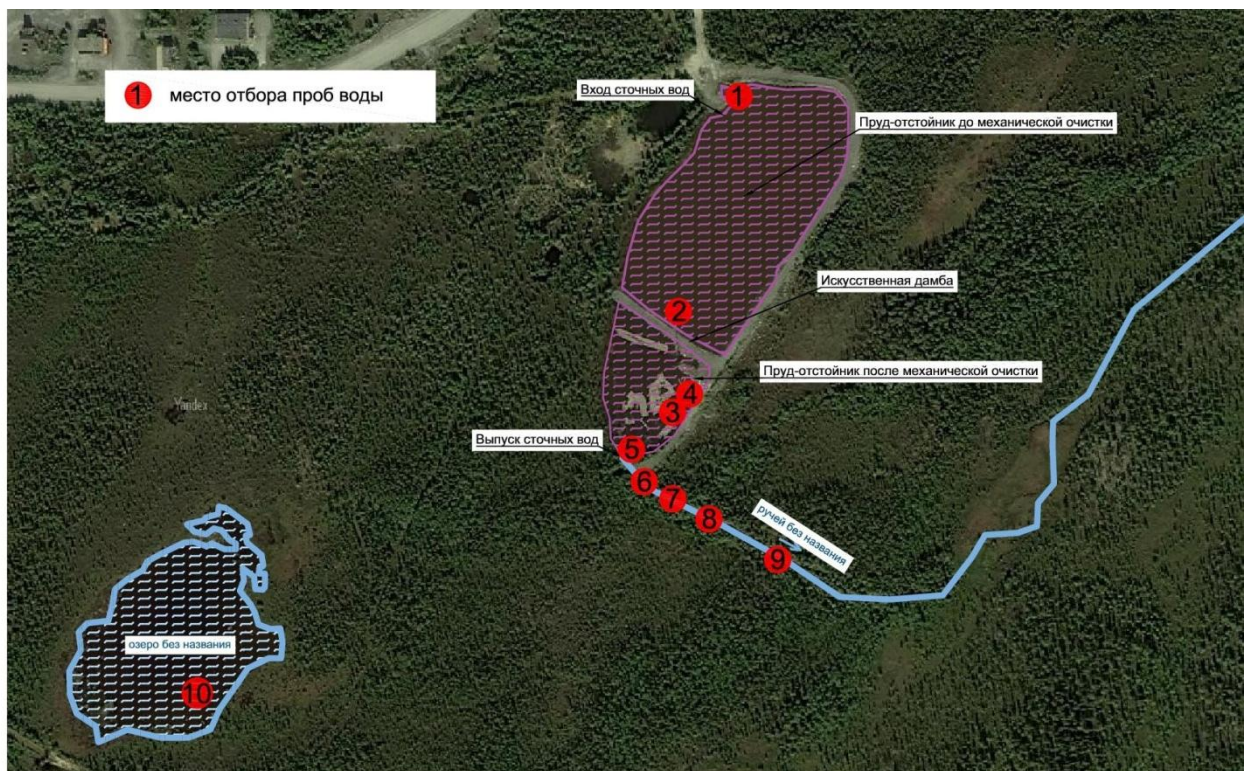


Рисунок 2.1 – Схема отбора проб воды

Пробы воды отбирались с помощью пробоотборной системы марки ПЭ-1110. Пробоотборная система ПЭ-1110 применяется при отборе проб воды из колодцев, естественных или искусственных водных объектов, в том числе водоёмов, покрытых льдом с глубиной от 30 до 200 см, с целью определения в них содержания загрязняющих веществ и солевого состава [63]. Устройство состоит из корпуса с грузом, ручки, переходного кольца для крепления пробоотборной бутылки (полиэтиленовой или стеклянной), троса (рисунок 2.2).

Пробоотборная бутылка ввинчивается в резьбовое отверстие переходного кольца пробоотборника, после чего устройство на тросе опускается в водный объект. После наполнения бутылки водой пробоотборная система поднимается на поверхность, бутылка извлекается из системы, на бутылку навинчивается крышка. Бутылка с пробой доставляется в лабораторию.

Груз располагается выше бутылки, что дает возможность отбирать пробы воды при наличии небольшой глубины водоема. Ручка напрямую соединяется с крышкой груза, что не позволяет опрокидываться пробоотборнику при погружении в водоем.



Рисунок 2.2 – Пробоотборная система «ПЭ-1110», тест-комплекты «Пчелка».

В местах отбора проб, показанных на рисунке 2.1, были отобраны две параллельные пробы воды.

Объем проб составил 0,5 л. Пробы отбирались в чистые пластиковые бутылки для последующего анализа в аккредитованной лаборатории моделирования экологической обстановки Горного университета. Бутылки с пробами были пронумерованы и подписаны. До момента проведения анализа пробы находились в холодильнике, температура хранения 4 °С. Перечень отобранных проб приведен в таблице 2.1.

Для проведения экспресс-анализа в полевых условиях для определения содержания нитратов, иона аммония и значения показателя рН объем проб составил 0,5-1 л. Пробы также отбирались в чистые пластиковые бутылки.

Таблица 2.1 – Перечень отобранных проб вод

№	Место отбора проб	Объем, мл	Тип
1	Выпуск сточных вод в пруд-отстойник	500	сточная
2	Первая секция пруда-отстойника (до механической очистки), глубина отбора 50 см	500	сточная
3	Вторая секция пруда-отстойника (после механической очистки), глубина отбора 0-10 см	500	сточная
4	Вторая секция пруда-отстойника (после механической очистки), глубина отбора 100 см	500	сточная
5	Выпуск сточных вод в ручей без названия	500	сточная
6	Ручей без названия на расстоянии 10 м от выпуска сточных вод	500	природная
7	Ручей без названия на расстоянии 30 м от выпуска сточных вод	500	природная
8	Ручей без названия на расстоянии 50 м от выпуска сточных вод	500	природная
9	Ручей без названия на расстоянии 100 м от выпуска сточных вод	500	природная
10	Озеро без названия (фон)	500	природная

Экспресс-анализ проб вод проводился в помещении спустя 20 минут после отбора проб.

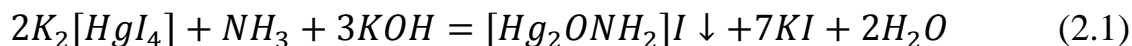
### 2.2.2 Предварительный анализ проб воды в полевых условиях

Для проведения предварительного анализа проб воды в полевых условиях использовались два тест-комплекта «Пчелка»:

- «Нитраты» для определения концентрации нитратов в воде;
- «Аммоний» для определения концентрации ионов аммоний в воде.

Содержание нитратов в исследуемой пробе воды определяется методом визуального сравнения окраски пробы с контрольной пленочной шкалой образцов окраски. Диапазон измерения концентраций нитрат-ионов в воде составляет от 1 до 90 мг/дм<sup>3</sup>. Необходимый объем пробы воды для проведения анализа с помощью тест-комплекта составляет 6 мл. Продолжительность проведения анализа водной пробы на содержание нитратов не должна превышать 10 минут.

Экспрессное определение массовой концентрации ионов аммония в воде проводится колориметрическим методом. В основе данного метода лежит реакция иона аммония с реактивом Несслера (тетрайодомеркурат калия в щелочной среде) с получением окрашенного в желтый цвет соединения (формула (2.1)):



Содержание ионов аммония в окрашенной пробе определяется с помощью цветовой контрольной шкалы образцов окраски, методом визуального сравнения окраски исследуемой пробы воды с окраской образцов на контрольной шкале, представленных в тест-комплекте.

Мешающее влияние железа и жесткости устраняют добавлением к исследуемой пробе воды сегнетовой соли  $KNaC_4H_4O_6 \times 4H_2O$ .

Влияние таких веществ, как амины, хлорамины, ацетон, альдегиды, спирты, фенолы, хлор и других веществ, которые способны вступать в реакцию с реактивом Несслера, считается незначительным, поскольку перечисленные вещества крайне редко встречаются в природных водах.

При визуальной колориметрии диапазон определяемых значений концентрации ионов аммония в пробах воды с помощью тест-комплекта составляет от 1 до 7 мг/дм<sup>3</sup>. Необходимый объем пробы воды для проведения анализа с помощью тест-комплекта составляет 5 мл. Продолжительность проведения анализа водной пробы на содержание нитратов не должна превышать 5 минут.

Определение водородного показателя осуществлялось методом визуальной колориметрией. Результаты анализа приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты экспресс-анализа проб воды

№ п/п	Место отбора проб	Результаты экспресс анализа					
		Летний период 2017 года			Летний период 2018 года		
		Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>	Аммоний, мг/ дм <sup>3</sup>	pH	Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>	Аммоний, мг/ дм <sup>3</sup>	pH
1	Выпуск сточных вод в пруд-отстойник	50-60	1-2	7,5-8,0	50-60	1-2	7,5-8,0

## Продолжение таблицы 2.2

№ п/п	Место отбора проб	Результаты экспресс анализа					
		Летний период 2017 года			Летний период 2018 года		
		Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>	Аммоний, мг/ дм <sup>3</sup>	рН	Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>	Аммоний, мг/ дм <sup>3</sup>	рН
2	Первая секция пруда-отстойника (до механической очистки), глубина отбора 50 см	50-60	0-1 (бл. к 1)	7,5-8,0	50-60	1-2	7,5-8,0
3	Вторая секция пруда-отстойника (после механической очистки), глубина отбора 0-10 см	30-40	0-1 (бл. к 0,5)	7,5	40-50	0-1	7,5
4	Вторая секция пруда-отстойника (после механической очистки), глубина отбора 100 см	30-40	0	7,5	30-40	0	7,5
5	Выпуск сточных вод в ручей без названия	20-30	0	7,0-7,5	30-40	0	7,0-7,5
6	Ручей без названия на расстоянии 10 м от выпуска сточных вод	20-30	0	7,0-7,5	20-30	0	7,0-7,5
7	Ручей без названия на расстоянии 30 м от выпуска сточных вод	20-30	0	7,0-7,5	20-30	0	7,0-7,5
8	Ручей без названия на расстоянии 50 м от выпуска сточных вод	20	0	7,0-7,5	20	0	7,0-7,5
9	Ручей без названия на расстоянии 100 м от выпуска сточных вод	20	0	7,0-7,5	20	0	7,0-7,5
10	Озеро без названия (фон)	10	0	7,0-7,5	10	0	7,0-7,5

Показатели качества воды в исследуемых пробах сравнивались с предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) химических веществ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ГН 2.1.5.1315-03 и СанПиН 2.1.5.980-00) [7, 59], так как ручей – приемник сточных вод исследуемого объекта не имеет рыбохозяйственного значения. Значения ПДК приведены в таблице 2.3. Однако ручей впадает в другой ручей без названия (высшей рыбохозяйственной категории – по решению Росрыболовства), который в



свою очередь впадает в южную часть Кахозера (высшая рыбохозяйственная категория), поэтому загрязнение первого ручья сточными водами негативно сказывается на ихтиофауне Кахозера.

Таблица 2.3 – Значения ПДК для воды в водных объектах культурно-бытового назначения

Наименование показателя	Ед. изм	ПДК	Класс опасности
		ГН 2.1.5.1315-03, СанПиН 2.1.5.980-00	
Аммоний-ион	мг/дм <sup>3</sup>	1,5	4
Нитрат-ион	мг/дм <sup>3</sup>	45	4э
Нитрит-ион	мг/дм <sup>3</sup>	3,3	4э
Сульфат-ион	мг/дм <sup>3</sup>	500	-
Водородный показатель (рН)	ед. рН	6,5-8,5	-

Значение водородного показателя (рН) во всех исследуемых пробах воды соответствует нормативам.

Результаты экспресс анализа содержания иона аммония в отобранных пробах показывают превышение по данному показателю в сточных водах до очистки (пробы №№ 1-2). В пробах сточных вод после очистки (пробы №№ 4-5) и в ручье превышение ПДК по аммонии не наблюдалось.

Результаты экспресс анализа концентрации нитратов в исследуемых пробах воды показывают высокие значения концентраций в сточных водах до очистки (пробы №№ 1-2). В пробах сточных вод после очистки (пробы №№ 4-5) и пробах природных вод из ручья заметно снижение концентрации нитратов относительно неочищенных вод.

Методы экспресс анализа показывают общие зависимости и не используются для получения точных результатов. Это связано с высокой погрешностью.

Для получения более достоверных результатов отобранные пробы воды были доставлены в лабораторию, где были исследованы на содержание нитратов, нитритов методом ионной хроматографии.

### 2.2.3 Пробоподготовка и анализ проб воды в лабораторных условиях

Анализ проб воды в лабораторных условиях проводился методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с помощью хроматографа жидкостного LC-20 Prominence производства фирмы Shimadzu.

Метод ВЭЖХ имеет широкое распространение и используется в аналитической химии и химической технологии. Популярность данного метода анализа обусловлена его преимуществами над другими методами, среди достоинств ВЭЖХ можно перечислить:

- одновременное определение концентраций большого перечня веществ (неорганических и органических ионов, катионов и анионов);
- высокая чувствительность определения;
- высокая скорость определения и селективность;
- для анализа требуется небольшой объем пробы;
- широкий диапазон определяемых концентраций;
- автоматизация процесса анализа [24].

Метод жидкостной хроматографии заключается в разделении смесей веществ, основанном на различии в равновесном распределении между несмешивающимися и движущимися фазами. Жидкость или газ являются подвижной фазой (элюентом), которая осуществляет перемещение компонентов смеси относительно неподвижной фазы. В роли неподвижной фазы выступает твердый сорбент или несмешивающаяся с элюентом жидкость, на которой происходит разделение компонентов смеси.

В основе хроматографического метода анализа лежит система Ван-дер-Ваальсовых межмолекулярных взаимодействий, в которой участвуют компоненты разделяемой смеси. ВЭЖХ относится к сложным методам анализа, поэтому первой ступенью анализа является разделение смеси на более простые компоненты. Полученные упрощенные смеси анализируются физико-химическими методами.

Одна из особенностей ВЭЖК – применение высокого давления до 400 бар и мелкозернистых сорбентов (3-5 мкм), что способствует быстрому и эффективному разделению сложных смесей. Среднее время анализа составляет от 3 до 30 мин.

В состав ионного хроматографа входят основные блоки:

- насос – модуль подачи растворителя с двойным поршнем;
- поточный дегазатор – удаляет газы из подвижной фазы, оставляя ее состав неизменным;
- инжектор для ручного ввода проб или автоматический дозатор;
- кондуктометрический детектор;
- системный контроллер (позволяет настроить управление и параметры анализа с помощью компьютера)
- колоночный термостат.

Для обработки результатов используется компьютер с программным обеспечением LCsolution.

Измерение концентрации загрязняющих веществ в отобранных пробах воды проводилось на основании методики М-02-1805-09 «Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Cl, F, Br, SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub> в пробах природной, питьевой и сточной воды методом ионной хроматографии». Диапазон измерений массовых концентраций анионов методом ионной хроматографии представлен в таблице 2.4 [25].

Таблица 2.4 – Диапазон измерений измеряемых анионов

Измеряемый компонент	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм <sup>3</sup>
Нитрат	0,08-1,60×10 <sup>3</sup> 0,08-16 без разбавления свыше 16-1,60×10 <sup>3</sup> с разбавлением
Нитрит	0,05-1,0×10 <sup>3</sup> 0,05-10 без разбавления свыше 10-1,0×10 <sup>3</sup> с разбавлением
Сульфат	0,1-2,0×10 <sup>3</sup> 0,1-20 без разбавления свыше 20-2,0×10 <sup>3</sup> с разбавлением

Измерения проводятся благодаря разделению анионов на ионообменной колонке и их фиксации с помощью кондуктометрии. Чувствительность кондуктометрического детектора повышают за счет удаления катионов натрия из подвижной фазы с применением химического суппрессора, снижая электропроводность элюента.

Согласно предварительно проведенному экспресс-анализу отобранных проб воды, концентрация исследуемых веществ (например, нитратов) в пробе достаточна высокая относительно ПДК. Соответственно, перед началом анализа проб воды на ионном хроматографе требуется пробоподготовка, а именно разбавление исходных проб дистиллированной водой. Пробы воды, отобранные с места исследований, были разбавлены в 10 раз.

Для определения массовой концентрации отдельного компонента  $X$  используется формула (2.2):

$$X = C \cdot n \quad (2.2)$$

где  $C$  – массовая концентрация компонента в пробе воды, полученная по градуировочной характеристике, мг/дм<sup>3</sup>;

$n$  – степень разбавления хроматографируемой пробы ( $n=10$ ).

Границы относительной суммарной погрешности результата анализа компонента ( $\pm \delta$ , %) определены методикой М-02-1805-09 «Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Cl, F, Br, SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub> в пробах природной, питьевой и сточной воды методом ионной хроматографии» и сведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Диапазон измерений измеряемых анионов

№ п/п	Измеряемый компонент	Диапазон концентраций, мг/дм <sup>3</sup>	Относительная суммарная погрешность $\delta$ , %
1	Нитрат	0,08-4,0	20
		Свыше 4,0	15
2	Нитрит	0,05-2,5	20
		Свыше 2,5	15
3	Сульфат	0,1-5,0	20
		Свыше 5,0	15

Полученные результаты лабораторного анализа проб воды на ионном хроматографе представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Результаты лабораторного анализа проб воды

№ п/п	Место отбора проб	Результаты лабораторного анализа					
		Летний период 2017 года			Летний период 2018 года		
		Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>	Нитриты, мг/дм <sup>3</sup>	Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup>	Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>	Нитриты, мг/дм <sup>3</sup>	Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup>
1	Выпуск сточных вод в пруд-отстойник	143±0,02	0,80±0,16	130±0,02	141±0,02	0,90±0,18	135±0,02
2	Первая секция пруда-отстойника (до механической очистки), глубина отбора 50 см	142±0,02	0,90±0,18	130±0,02	141±0,02	0,90±0,18	133±0,02
3	Вторая секция пруда-отстойника (после механической очистки), глубина отбора 0-10 см	132±0,02	-	117±0,02	136±0,02	-	120±0,02
4	Вторая секция пруда-отстойника (после механической очистки), глубина отбора 100 см	132±0,02	-	116±0,02	136±0,02	-	122±0,02
5	Выпуск сточных вод в ручей без названия	113±0,02	-	103±0,02	115±0,02	-	107±0,02
6	Ручей без названия на расстоянии 10 м от выпуска сточных вод	110±0,02	-	99±0,01	111±0,02	-	83±0,01
7	Ручей без названия на расстоянии 30 м от выпуска сточных вод	53±0,01	-	54±0,01	63±0,01	-	61±0,01

Продолжение таблицы 2.6

№ п/п	Место отбора проб	Результаты лабораторного анализа					
		Летний период 2017 года			Летний период 2018 года		
		Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>	Нитриты, мг/дм <sup>3</sup>	Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup>	Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>	Нитриты, мг/дм <sup>3</sup>	Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup>
8	Ручей без названия на расстоянии 50 м от выпуска сточных вод	63±0,01	-	63±0,01	59±0,01	-	58±0,01
9	Ручей без названия на расстоянии 100 м от выпуска сточных вод	58±0,01	-	58±0,01	56±0,01	-	55±0,01
10	Озеро без названия (фон)	35±0,01	0,05±0,01	47±0,01	32±0,01	0,05±0,01	53±0,01

Результаты анализа методом жидкостной хроматографии пробы воды из озера без названия (фоновый участок) показывают концентрации, не превышающие ПДК по всем исследованным загрязняющим веществам. В то время как результаты анализа проб сточных вод на входе в пруд-отстойник (до очистки) превышают ПДК для водоемов культурно-бытового водопользования по нитратам в 3 раза.

Результаты лабораторного анализа проб воды после очистки свидетельствуют о том, что установленные на предприятии очистные сооружения справляются с очисткой карьерных сточных вод до требуемых нормативов по нитритам (в пробе воды на выходе из пруда-отстойника не обнаружены) и по сульфатам (концентрация на выходе из пруда-отстойника соответствует нормативной для сброса водный объект культурно-бытового водопользования).

В целом наблюдается положительная динамика изменения концентрации нитратов в сточной воде при прохождении через очистные

сооружения. Однако концентрация нитратов на выходе из пруда-отстойника превышает нормативную концентрацию в сточной воде для сброса в водные объекты культурно-бытового назначения в 2,5 раза. Кроме того, концентрация нитратов в природных водах ручья – приёмника сточных вод в контрольном створе на расстоянии 100 м от места выпуска сточных вод также превышает ПДК в водных объектах, что подтверждает наличие негативного воздействия рассматриваемого предприятия на природные воды района [69]. Можно сделать вывод о недостаточной эффективности применяемой технологии очистки карьерных сточных вод.

Как видно из результатов проведенных анализов, наибольшую опасность для природных водоемов представляет загрязнение нитратами, которое распространяется на значительное расстояние и наносит существенный вред окружающей природной среде.

Природным водоемам северных регионов свойственна низкая самоочищающая способность, поэтому уровень загрязнения неорганическими соединениями азота будет сохраняться на прежнем уровне или увеличиваться под воздействием предприятия [47, 86].

### **2.3 Отбор проб растений и их анализ в лабораторных условиях**

Биоиндикация - довольно эффективный способ экологического мониторинга за различными природными системами. Биоиндикация может применяться для оценки состояния таких компонентов окружающей среды, как воздух, вода и почва. Одним из направлений биоиндикации является мониторинг по состоянию растений. Результаты подобных наблюдений можно использовать для оценки и прогноза состояния компонентов окружающей среды [66].

С целью наблюдения за состоянием окружающей природной среды или отдельных её компонентов отбираются виды растений, характерные для конкретного исследуемого региона.

Для оценки состояния природной экосистемы в районе расположения предприятия в летний период 2017 года и летний период 2018 года были отобраны пробы растений, обитающие в непосредственной близости от пруда-отстойника карьерных сточных вод рассматриваемого карьера. Среди видов растений были отобраны пробы сабельника болотного, пушицы, осоки, ивы козьей. Аналогичные виды растений были отобраны с фоновых участков - в условиях отсутствия техногенной нагрузки.

Карта-схема с расположением мест отбора проб растений представлена на рисунке 2.3. Перечень отобранных проб растений представлен в таблице 2.7.



Рисунок 2.3 – Схема отбора проб растений

Таблица 2.7 – Перечень отобранных проб растений

№	Вид	Место отбора проб
1	Сабельник болотный	Прибрежная территория пруда-отстойника периодически затопляемая
2	Пушица	
3	Осока	
4	Ива козья	



*Продолжение таблицы 2.7*

№	Вид	Место отбора проб
5	Сабельник болотный	Фоновый участок, вблизи автомобильной дороги, на значительном удалении от пруда-отстойника
6	Пушица	
7	Осока	
8	Ива козья	

Отобранные пробы растений были доставлены в лабораторию для дальнейшего анализа на содержание нитратов с целью оценки влияния карьерного водоотлива на состояние флоры. Лабораторный анализ проб растений проводился методом спектрофотометрии с помощью спектрофотометра DR 5000.

Предварительно пробы растений были высушены в естественных условиях. Так как искомым компонентом являются азотные соединения (нитраты), улетучивающиеся в ходе озоления, единственным возможным способом определения нитратов в пробах является их перевод в водные вытяжки.

Для приготовления водных вытяжек растения были измельчены до фракции менее 1 мкм в шаровой мельнице с парными зажимами Mixer/Mill 8000D. Лабораторная мельница способна быстро размалывать твердые, хрупкие образцы (порода, минералы, песок, цемент, шлак, керамика и тп.) до аналитической тонкости.

После измельчения каждую пробу растений (навеска массой 1 г) поместили в колбу объемом 100 мл и разбавили 1%-м раствором алюмокалиевых квасцов – объем раствора 50 мл. После чего полученные суспензии тщательно перемешивались с помощью магнитной мешалки и фильтровались с получением водных вытяжек для дальнейшего анализа на содержание нитратов (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Приготовление водных вытяжек растений

Полученные растворы оказались слишком окрашены для проведения анализа оптическим методом – спектрофотометрией, поэтому потребовалось обесцветить исследуемые образцы.

В ходе исследований были опробованы несколько способов обесцвечивания растворов:

- 1) коагуляция с помощью суспензии гидроокиси алюминия;
- 2) статическая адсорбция гидроокисью алюминия;
- 3) экстракция с хлороформом;
- 4) динамическая адсорбция активированным углём.

Необходимый эффект был получен только в последнем случае с помощью адсорбции активированным углём. Для этого измельчённый активированный уголь был загружен в адсорбционную колонку, и раствор, пропущенный через слой активированного угля, становился прозрачным (рисунок 2.5).

Обесцвеченные растворы были проанализированы методом спектрофотометрии с помощью спектрофотометра DR 5000.

Спектрофотометр показывает результаты измерений в виде значения сигнала абсорбции, характеризующего поглощения пропускаемого через пробу света, напрямую зависящего от концентрации нитратов. Поэтому для измерения были приготовлены калибровочные растворы с концентрациями нитратов  $25 \text{ мг/дм}^3$ ,  $50 \text{ мг/дм}^3$  и  $100 \text{ мг/дм}^3$ . Для интерпретации данных был

построен график зависимости сигнала абсорбции от концентрации нитратов и выведено уравнение линии тренда (рисунок 2.6), позволяющее посчитать концентрации нитратов в исследуемых пробах на основании полученных данных сигнала абсорбции.

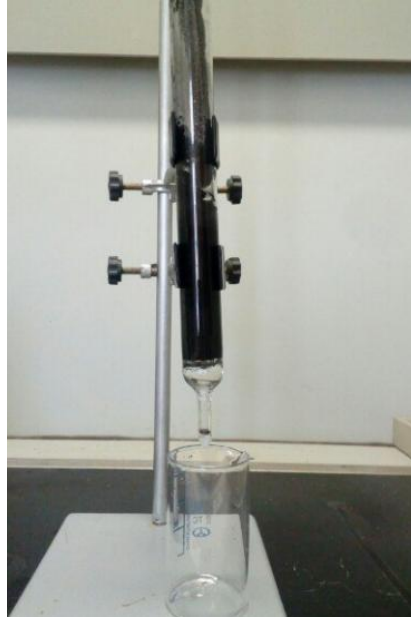


Рисунок 2.5 – Обесцвечивание водных вытяжек растений: адсорбция активированным углём

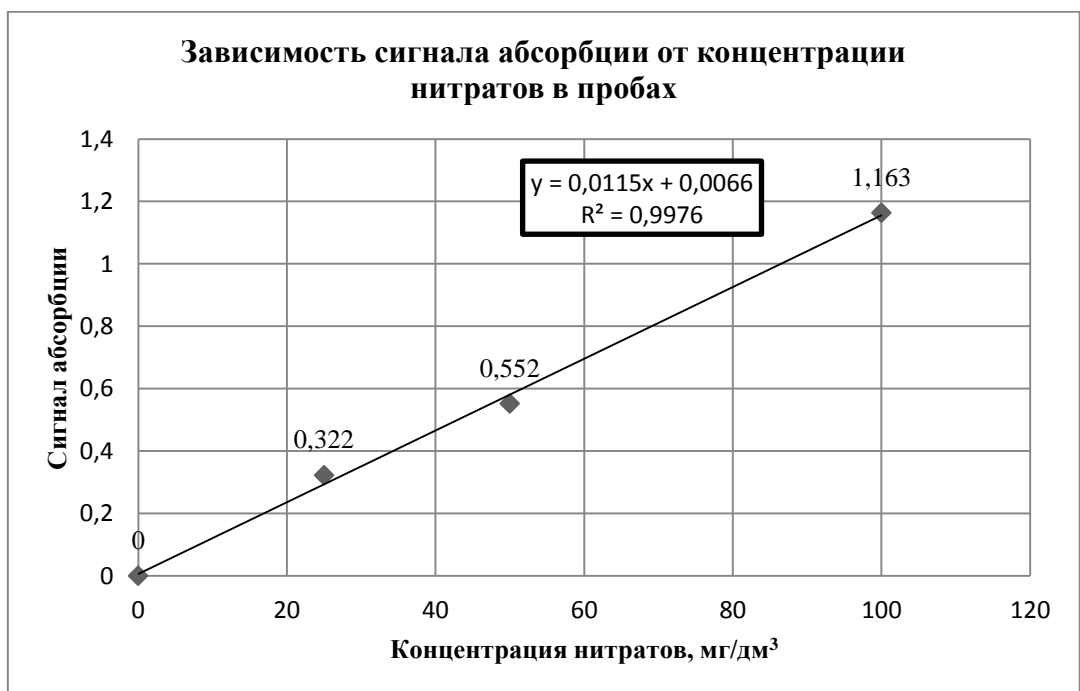


Рисунок 2.6 – График зависимости сигнала абсорбции от концентрации нитратов.

Результаты измерений концентрации нитратов в пробах растений с помощью спектрофотометра представлены в таблицах 2.8-2.9. Для получения содержания нитратов в пробах растений концентрация нитратов в водных вытяжках была переведена в концентрацию нитратов в сухом веществе (мг/кг).

Таблица 2.8 – Результаты измерения содержания нитратов в пробах растений в летний период 2017 года

№	Вид	Место отбора проб	Концентрация $\text{NO}_3^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация $\text{NO}_3^-$ , мг/кг	Содержание азота нитратного, мг/кг
1	Сабельник болотный	Прибрежная территория пруда-отстойника периодически затопляемая	179,20	8960	2024,96
2	Пушица		66,00	3300	745,80
3	Осока		25,95	1297,50	293,24
4	Ива козья		1,95	97,50	22,04
5	Сабельник болотный	Фоновый участок	45,00	2250	508,50
6	Пушица		21,00	1050	237,30
7	Осока		17,12	856,23	193,51
8	Ива козья		1,09	54,50	12,32

Таблица 2.9 – Результаты измерения содержания нитратов в пробах растений в летний период 2018 года

№	Вид	Место отбора проб	Концентрация $\text{NO}_3^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация $\text{NO}_3^-$ , мг/кг	Содержание азота нитратного, мг/кг
1	Сабельник болотный	Прибрежная территория пруда-отстойника периодически затопляемая	182,40	9120	2061,12
2	Пушица		67,00	3350	757,10
3	Осока		25,95	1317,00	297,64
4	Ива козья		1,95	99,80	22,55
5	Сабельник болотный	Фоновый участок	44,00	2200	497,20
6	Пушица		24,80	1240	280,24
7	Осока		19,06	953,07	215,39
8	Ива козья		1,09	68,70	15,53

Результаты измерения концентрации нитратов в пробах растений, произрастающих вблизи исследуемого промышленного объекта, доказывают, что растений, находящихся в контакте со сточными водами, насыщенными

нитратами, содержат большее количество нитратов, чем растения, произрастающие на удалении от рассматриваемого предприятия.

Концентрация нитратов в пробах растений, отобранных в прибрежной части пруда-отстойника значительно выше, чем в пробах, отобранных с фонового участка. Превышение над фоновым значением по видам растений составляет:

- Сабельник болотный в 3,98 раза;
- Пушица в 3,14 раза;
- Осока в 1,52 раза;
- Ива козья в 1,79 раза.

Данная зависимость подтверждает способность растений накапливать в себе соединения азота, в том числе нитратного, а также свидетельствует о негативном воздействии сброса недостаточно очищенных карьерных сточных вод не только на поверхностные воды, но и на растительный мир.

#### **2.4 Выводы ко второй главе**

1. Результаты мониторинга природных вод в зоне воздействия исследуемого производственного объекта – карьера по добыче железной руды показали превышения предельно-допустимой концентрации по нитрат-иону в природном водном объекте.

2. Проведенные полевые и лабораторные исследования позволяют подтвердить предположение о том, что источником поступления повышенных концентраций нитрат-ионов является сброс недостаточно очищенных карьерных сточных вод исследуемого производственного объекта.

3. Результаты лабораторного анализа проб растений на содержание нитратов доказывают способность растений накапливать в себе соединения азота, в том числе нитратного, а также свидетельствуют о негативном воздействии сброса недостаточно очищенных карьерных сточных вод на растительный мир.

## ГЛАВА 3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗЕЛеноЙ МИКРОВОДОРОСЛИ CHLORELLA ДЛЯ ОЧИСТКИ КАРЬЕРНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА

### 3.1 Очистка сточных вод с помощью микроводорослей

В настоящее время известны исследования различных способов очистки сточных вод от соединений азота и фосфора с помощью микроводорослей в условиях холодного северного климата. Различие в подобных исследованиях в основном заключается в использовании различных штаммов зелёной микроводоросли *Chlorella*. Обычно микроводоросль *Chlorella* используют как способ борьбы с цветением воды, а очистка от азота рассматривается как побочный положительный эффект [40].

Одним из примеров, подтверждающих эффективность применения микроводоросли *Chlorella*, является эксперимент группы исследователей Казанского технического университета. Эксперимент заключался в добавлении к модельному раствору, содержащему основные биогенные элементы, трех компонентов: элодея канадская (*Elodea canadensis*), хлорелла (*Chlorella vulgaris*), активный ил из городских очистных сооружений [21]. После чего была проведена оценка эффективности очистки.

В результате эксперимента было подтверждено, что хлорелла лучше размножится при совместном нахождении в растворе вместе с микроорганизмами активного ила. Данный эксперимент подтвердил теоретические литературные исследования о способности микроорганизмов и бактерий положительно влиять на рост клеток микроводоросли хлореллы. Микроорганизмы и бактерии воздействуют на несколько параметров роста микроводорослей, в том числе могут влиять на цитологию, липиды и пигменты. Эффективность очистки воды от неорганических соединений азота повышается при одновременном использовании микро и макроводорослей и бактерий и может достигать практически 100% по показателю аммонийный азот.

Авторы эксперимента отмечают недостаток данного метода очистки в увеличении концентрации нитритного и нитратного азота вследствие процесса нитрификации, а также в отсутствии подтверждения работы в условиях реального предприятия, т.е. на практике.

В большинстве проведенных исследованиях по изучению очистки сточных вод с помощью микроводорослей используется определенный штамм микроводоросли *Chlorella*. Сравнительная показатели различных штаммов микроводоросли *Chlorella*, которые применимы для очистки сточных вод или улучшения качественных свойств воды, приведена в таблице 3.1. К сравнению были приняты: *Chlorella vulgaris* ИФР №С-111, *Chlorella vulgaris* BIN, *Parachlorella nurekis* 1904 KIEG, *Chlorella kessleri* ВКПМ AI-11 ARW.

Таблица 3.1 – Сравнительные показатели культуральных свойств штаммов микроводоросли *Chlorella*

Показатели	Штаммы <i>Chlorella</i>			
	<i>Chlorella vulgaris</i> ИФР № С-111 RU 1751981	<i>Chlorella vulgaris</i> BIN RU 2192459	<i>Chlorella vulgaris</i> KIEG CZ 301670	<i>Chlorella kessleri</i> ВКПМ AI-11 ARW (-)
Предназначение и использование	культивирование биомассы	очистка сточных вод	подавление сине-зелёных водорослей	предотвращение «цветения» водоемов
Продуктивность, г/м <sup>2</sup> в сутки	30	60-65	70	75
Время культивирования до оптической плотности 1,4-1,8 D, дней	4	4	4	3
Рекомендуемая температура культивирования, °С, дневная	26-36	20-40	28-30	28-30
Рекомендуемая температура культивирования, °С, ночная	20-25	20-30	25-30	23-25
Температура сохранения в водоемах в зимний период, °С	-	-	0-16	4-16
Температура роста в водоемах в летний период, °С	18-30	20-30	20-30	17-30
Ежегодный период культивирования, месяц	8	12	12	12

Штамм *Chlorella vulgaris* ИФР №С-111 широко применяется в промышленности за счет хороших показателей продуктивности при культивировании. Однако имеет ряд недостатков для применения в северных регионах. Штамм *Chlorella vulgaris* ИФР №С-111 имеет высокую чувствительность к составу среды, в которой он культивируется, имеет недолгий период культивирования, а также маленький диапазон температур культивирования (26-36°C) [45].

В отличие от штамма *Chlorella vulgaris* ИФР №С-111, штамм *Chlorella vulgaris* BIN не чувствителен к составу питательной среды, имеет диапазон температур для культивирования от 20 до 40°C и показывает высокую эффективность по очистке сточных вод различного происхождения [37]. Недостатком этого штамма является отсутствие сезонности размножения в условиях естественных водоемов, что затрудняет его использование на водоемах различных климатических зон. Кроме этого, необходимым условием для использования штамма *Chlorella vulgaris* BIN является наличие в водоеме растительноядных рыб (белый и пестрый толстолобики) в количестве 1-3 экз./га, что невозможно осуществить в условиях промышленного отведения сточных вод.

Штамм одноклеточной зеленой водоросли *Parachlorella nurekis* 1904 KIEG, обладает сезонностью размножения в условиях естественных водоемов, отличается высокой продуктивностью при производственном культивировании, имеет возможность к жизнеспособности в водоемах от 0 до 16 °С, наделен адаптацией к условиям различных климатических зон, обладает способностью подавления сине-зелёных водорослей. Однако этот штамм не производится в России, что ограничивает его применение в промышленных масштабах.

Штамм одноклеточной зеленой водоросли *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW, обладает способностью предотвращать «цветение» водоемов сине-зелёными водорослями, расти в производственных культиваторах при температуре 25-30 °С, а в водоемах сохраняться от 4 до 16 °С и расти от 17



до 30°C, отличается более высокой продуктивностью при культивировании в производственных установках, имеет возможность сезонного размножения в условиях естественных водоемов и круглогодичного развития в производственных культиваторах, наделен адаптацией к условиям водоемов различных климатических зон и к воде различных регионов для производственного культивирования. Исходным для селекции *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 АRW был предыдущий штамм *Parachlorella nurekis* 1904 КИЕГ из коллекции водорослей Карлова университета в Праге (САУР), выращиваемый в нескольких климатических зонах в воде, как естественных водоёмов так и искусственных. После чего был выбран промежуточный штамм микроводоросли, который наиболее адаптировался к реальным условиям в естественных водоемах. Применение данного промежуточного штамма показало хорошие результаты в отношении культивирования, как в водоемах, так и в производственных культиваторах. В водоемах показал способность предотвращать "цветение" воды синезелеными водорослями, относящимися к трем родам *Aphanizomenon*, *Anabaena*, *Microcystis*, виды которых в водоемах чаще всего вызывают массовое развитие [45].

В своем дальнейшем исследовании за основу предлагаемого способа доочистки мною будет взят именно этот штамм *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 АRW. Ключевым моментом при выборе был тот факт, что микроводоросль этого штамма успешно применяется исследователями научно-производственного объединения "Альгобиотехнология" уже в течение многих лет и эффективность очистки вод путем альголизации доказана на практике [31].

### **3.2 Проведение лабораторных экспериментов по изучению эффективности очистки растворов карьерных сточных вод от нитрат-ионов с использованием микроводоросли *Chlorella***

Теоретический анализ имеющихся литературных источников показал, что внедрение микроводоросли *Chlorella* скажется положительным образом

на качестве сточных вод, благоприятным образом воздействуя на все аспекты их биологического потенциала.

Суть метода альголизации заключается во внедрении в водный объект одного или нескольких штаммов зеленых водорослей. Метод альголизации способствует подавлению синезеленых водорослей и препятствует «цветению» водоемов, а также способствует снижению концентраций загрязняющих ряда загрязняющих веществ (соединения азота, соединения фосфора, тяжелые металлы, фенолы, нефтепродукты, БПК, ХПК). В нашем случае применение микроводоросли *Chlorella* особенно интересно и актуально с целью очистки вод от соединений азота (в частности – нитратов).

Для подтверждения данной теории было принято решение проверить способность микроводоросли *Chlorella* к очистке воды от нитрат-ионов, используя оборудование лаборатории моделирования экологической обстановки в Санкт-Петербургском горном университете.

Первостепенной задачей эксперимента было получение суспензии микроводоросли *Chlorella*, которая использовалась для очистки водных растворов от нитратов.

Ввиду широкого применения штамма *Chlorella Vulgaris beijer*, в том числе в качестве тест-культуры для проведения анализа по биотестированию проб грунтов, почв, отходов, было принято решение проверить возможность использования данного штамма для очистки сточных вод. Штамм *Chlorella Vulgaris beijer* находился в наличии в лаборатории университета.

Штамм *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 АRW был закуплен для эксперимента у ООО НПО «Альгобиотехнология».

Таким образом, в лабораторных экспериментах участвовали два штамма микроводоросли:

1. штамм *Chlorella Vulgaris beijer*;
2. штамм *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 АRW.

Приготовление суспензии микроводоросли *Chlorella* проводилось согласно ПНД Ф Т 14.1:2:4.10-2004 «Методике определения токсичности

питьевых, природных и сточных вод ...по изменению оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella Vulgaris beijer*)»[50]. Методика реализует измерения за счет фиксации отличий между значениями оптической плотности микроводоросли хлорелла, культивируемой в «чистой» питательной среде (не содержащей загрязняющих веществ) и исследуемых проб воды, почвы (водные вытяжки), отходы, в которых могут содержаться загрязняющие вещества.

Культивирование микроводоросли хлорелла осуществляется в специальном многокуветном культиваторе KB-05 (рисунок 3.1). В культиватор устанавливается стеклянная прозрачная бутылка объемом 400 см<sup>3</sup>. Бутылку наполняют суспензией хлореллы (приблизительно 125 ± 10 см<sup>3</sup>). Бутылка в культиваторе насыщается углекислым газом за счет постоянного вращения вокруг своей оси. Происходит растворение углекислоты, находящейся в воздухе, и поддержание равновесного состояния углекислого газа в питательной среде.



Рисунок 3.1 – Культиватор для выращивания хлореллы, KB-05

Во время выращивания микроводоросли в культиваторе суспензия облучается светом лампы накаливания (40 Вт, 220 В). Температура культивирования постоянна (36,0 ± 0,5 °С), поддерживается за счет

встроенного вентилятора, который включается и выключается автоматически по команде устройства термостабилизации культиватора.

Микроводоросли хлорелла принято культивировать на 50 % питательной среде Тамия (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Схема приготовления питательной среды Тамия

Компоненты среды	Концентрация				
	100 % среда Тамия, в г/дм <sup>3</sup>	50 % среда Тамия			2% среда Тамия
		в среде для культивирования, г/дм <sup>3</sup>	концентрированные растворы для приготовления среды		в среде для биотестирования, г/дм <sup>3</sup>
		готовить, в г на 200 см <sup>3</sup>	добавлять на 1 дм <sup>2</sup> в см <sup>3</sup>		
KNO <sub>3</sub>	5,0	2,5	20	25	0,1
MgSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O	2,5	1,25	10	25	0,05
KN <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ×3H <sub>2</sub> O	1,25	0,625	5	25	0,025
Железо лимоннокислое	0,003	0,0015	0,6	0,5	0,00006 (60 мкг)
Микроэлементы	по 1,0 см <sup>3</sup> ра-ров А и Б		раствор А раствор Б	по 0,5 см <sup>3</sup> ра-ров А и Б	

Вначале в культиватор высаживают суспензию водоросли с оптической плотностью, равной  $0,010 \pm 0,002$ . В 50% питательную среду Тамия объемом  $100 \pm 5$  см<sup>3</sup> вносят суспензию микроводоросли хлореллы  $5 \pm 0,5$  см<sup>3</sup> с оптической плотностью  $0,200 \pm 0,010$ . Предварительно суспензию хлореллы фильтруют через вату или несколько слоев марли. Каждый день выращиваемую культуру (микроводоросль) пересаживают в свежую среду. При необходимости выращенную культуру микроводоросли хлореллы допускается хранить в холодильнике в течение 2 - 4 месяцев. После длительного хранения в холодильнике культуру микроводоросли необходимо оживить или активировать, для этого культуру помещают на одни сутки в культиватор.

Chlorella для опытов выращивалась в лабораторном культиваторе КВ-05 до достижения значения оптической плотности  $D=0,378$ . Для определения оптической плотности использовался лабораторный флуориметр «Фотон 10»

(рисунок 3.2), в основе работы которого лежит метод флуориметрии – определение концентрации вещества по интенсивности флуоресценции, возникающей при облучении вещества монохроматическим излучением.

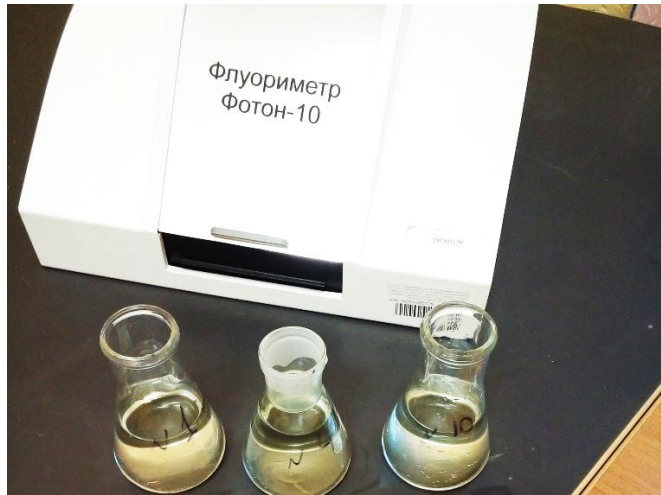


Рисунок 3.2 – Флуориметр Фотон-10.

### **Опыт №1 Добавление суспензии микроводоросли *Chlorella*, выращенной на 50% среде Тамия**

Для проведения эксперимента были выбраны 3 наиболее показательные пробы воды: №1 – Вход сточных вод в пруд отстойник, №4 – Вторая секция пруда-отстойника (после механической очистки), глубина отбора 100 см, №9 – руч. Безымянный на расстоянии 100 м от выпуска сточных вод. В первую очередь необходимо было определить исходную концентрацию нитратов в данных пробах после хранения в холодильнике. Данный анализ проводился аналогично тому, что использовался для содержания нитратов в водных вытяжках растений – с помощью анализатора ЭКСПЕРТ-001 и ионоселективного электрода на  $\text{NO}_3$ . Предварительно прибор был откалиброван. Значение рХ в исследуемом растворе определяется автоматически при помощи градуировочного графика по измеренному значению э.д.с. электродной системы и выведенного линейного тренда.

Для опыта №1 было взято 100 мл каждой пробы воды из пруда-отстойника (№1,4,9) и добавлено 5 мл тест-культуры водоросли хлореллы,

приготовленной согласно вышеописанной схеме, выращенной на 50-% питательной среде Тамия. Приготовленные растворы хранились в комнатной температуре 2 дня. После чего были произведены измерения концентраций нитратов с помощью анализатора ЭКСПЕРТ-001 и ионоселективного электрода на  $\text{NO}_3$ .

Все лабораторные опыты были поставлены с тремя параллельными одинаковыми экспериментами, в таблицах с результатами здесь и далее по тексту представлены средние из трех значений результатов экспериментов.

Результаты опыта №1 представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты опыта №1

Проба		ЭДС, мВ	значение р $\text{NO}_3$	С ст-го р-ра моль/дм <sup>3</sup>	Концентрация $\text{NO}_3$ , г/ дм <sup>3</sup>	Концентрация $\text{NO}_3$ , мг/ дм <sup>3</sup>
После хранения в холодильнике	№1	355,2	3,19	0,00065	0,040	40,19
	№4	356,6	3,22	0,00060	0,037	37,21
	№9	375,4	3,67	0,00021	0,013	13,21
С хлореллой	№1	346,7	2,98	0,00104	0,064	64,20
	№4	348,5	3,03	0,00094	0,058	58,14
	№9	357,2	3,24	0,00058	0,036	36,00

Как показали результаты опыта № 1, за 3 месяца хранения в холодильнике снизилась концентрация нитратов в пробах, а после добавления хлореллы, вопреки ожиданиям, она увеличилась. Это можно связать с тем, что суспензия хлореллы выращивалась на 50% растворе Тамия, для приготовления которого в качестве одного из компонентов используется азотнокислый калий  $\text{KNO}_3$ .

Данное предположение подтверждается расчетом концентрации нитратов в итоговой смеси. Согласно таблице 3.2 концентрация  $\text{KNO}_3$  в 50% среде Тамия составляет 2,5 г/дм<sup>3</sup>. Зная исходную концентрацию нитратов в пробах сточных вод и объем пробы, можно вычислить концентрацию нитратов после добавления в нее 5 мл тест-культуры водоросли хлореллы по формуле (3.1):

$$C_c = \frac{C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2}{V_c}, \text{ г/дм}^3 \quad (3.1)$$

где  $C_1$  – концентрация нитратов в пробе сточной воды, г/дм<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем взятой для исследования пробы, дм<sup>3</sup>;

$C_2$  –  $KNO_3$  в 50% среде Тамия составляет 2,5 г/дм<sup>3</sup>;

$V_2$  – объем добавленной к пробе суспензии хлореллы, выращенной на 50% среде Тамия, дм<sup>3</sup>;

$V_C$  – объем смеси, дм<sup>3</sup>

Концентрация нитратов в полученных смесях равна:

$$C_{c1} = \frac{C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2}{V_C} = \frac{0,04 \cdot 0,1 + 2,5 \cdot 0,005}{0,105} = 0,157 \text{ г/дм}^3$$

$$C_{c2} = \frac{C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2}{V_C} = \frac{0,037 \cdot 0,1 + 2,5 \cdot 0,005}{0,105} = 0,154 \text{ г/дм}^3$$

$$C_{c3} = \frac{C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2}{V_C} = \frac{0,013 \cdot 0,1 + 2,5 \cdot 0,005}{0,105} = 0,127 \text{ г/дм}^3$$

Таким образом, концентрация  $KNO_3$  в питательной среде достаточно высока, чтобы увеличить содержание нитратов в анализируемых пробах в несколько раз. Однако проведенный опыт №1 показывает: увеличение концентрации в полученных смесях значительно ниже, чем при вычислении расчетным методом. Это связано с наличием в растворах микроводоросли хлореллы, которая может влиять на содержание нитратов как в самой суспензии, так и в полученной смеси.

Концентрация нитратов в смеси проб сточных вод и суспензии хлореллы, полученная в результате измерения с помощью анализатора ЭКСПЕРТ-001, показывает возможность использования микроводоросли хлореллы для снижения концентрации нитратов в сточных водах, т.к. концентрация, полученная расчетным путем, значительно выше.

### **Опыт №2 Добавление суспензии микроводоросли *Chlorella*, выращенной на 50% среде Тамия без $KNO_3$**

Для опыта №2 были использованы те же пробы сточной воды, что и для опыта №1 (№1,4,9), и *Chlorella*, выращенная 50% среде Тамия, приготовленной без  $KNO_3$ . К 100 мл каждой пробы воды было добавлено по

5 мл суспензии микроводоросли *Chlorella*. Приготовленные растворы хранились в комнатной температуре 2 дня. После чего были произведены измерения концентраций нитратов с помощью анализатора ЭКСПЕРТ-001 и ионоселективного электрода на  $\text{NO}_3$ .

Результаты опыта №2 представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты опыта №2

	Проба №	ЭДС мВ	значение р $\text{NO}_3$	С ст-го р-ра моль/дм <sup>3</sup>	Концентрация $\text{NO}_3$ , г/ дм <sup>3</sup>	Концентрация $\text{NO}_3$ , мг/ дм <sup>3</sup>
Пробы после хранения в холодильнике	№1	355,2	3,19	0,00065	0,040	40,19
	№4	356,6	3,22	0,00060	0,037	37,21
	№10	375,4	3,67	0,00021	0,013	13,21
Опыт 2. С хлореллой, выращенной без $\text{NO}_3$	№1	366	3,45	0,00036	0,022	<b>22,17</b>
	№4	368,3	3,50	0,00032	0,020	<b>19,53</b>
	№10	389,6	4,01	0,00010	0,006	<b>6,04</b>

Опыт с добавлением суспензии микроводоросли *Chlorella*, выращенной в условиях азотного голодания, показал хорошие результаты. За 2 дня концентрация нитратов в исследуемых пробах снизилась в среднем в 2 раза, что говорит об эффективности применения хлореллы. Стоит отметить, что опыт № 2, как и опыт №1, проводился в «тепличных условиях», при температуре окружающей среды 24 °С. Для подтверждения теории о том, в «холодных» условиях микроводоросль штамма *Chlorella Vulgaris beijer* впадает в анабиоз, был проведен опыт с помещением проб с хлореллой на несколько дней в холодильник (температура окружающей среды 10 °С). Результаты эксперимента подтвердили теорию – содержание нитратов в исследуемых пробах осталось неизменным.

Опыт №2 подтвердил возможность использования микроводоросли *Chlorella* для очистки сточных вод от нитратов, а также подтвердил главный недостаток метода – нежизнеспособность при низких температурах отрицательной среды (менее 10 °С), что актуально для исследуемого объекта в Мурманской области.



### **Опыт №3 Добавление исходной суспензии микроводоросли *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW**

Для решения поставленной задачи был выбран штамм *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW, производители которого заявляют, что штамм жизнеспособен при температуре окружающей среды от 4 °С.

Исходная суспензия хлореллы штамма *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW плотностью 200 млн. кл./мл была произведена согласно ТУ 03.11.63-001-99803661-2017 на производственных мощностях ООО НПО «АБТ» (г. Нововоронеж). Суспензия хлореллы была доставлена в лабораторию в пластиковой бутылке объемом 5 дм<sup>3</sup>. Суспензия хлореллы хранилась в холодильнике (температура окружающей среды 10 °С).

Для проведения дальнейших исследований по очистке воды от нитратов необходимо было узнать исходное содержание нитратов в суспензии хлореллы штамма *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW.

Измерение концентрации нитратов в исходной суспензии хлореллы производилось с помощью анализатора ЭКСПЕРТ-001 и ионоселективного электрода на NO<sub>3</sub>. Результат измерения составил 350 мг/дм<sup>3</sup> – концентрация нитрат-иона.

Концентрация нитрат-ионов в исходной суспензии хлореллы значительно превышает ПДК нитратов для водных объектов культурно-бытового назначения. Поэтому исходную суспензию хлореллы было решено разбавить в 25 раз для проведения эксперимента.

После разбавления было произведено измерение в полученном растворе. Результат измерения концентрации нитрат-ионов составил 15,6 мг/дм<sup>3</sup>.

В связи с тем, что пробы, отобранные непосредственно из пруда-отстойника закончились, было принято решение приготовить модельные растворы с заданным содержанием нитрат-ионов для проведения дальнейших лабораторных исследований.

Модельные растворы приготавливались из государственного стандартного образца соли  $\text{NaNO}_3$  и дистиллированной воды (таблица 3.5). Навеска соли  $\text{NaNO}_3$  взвешивалась на лабораторных весах с точностью до 0,0001 г. После этого соль  $\text{NaNO}_3$  была растворена в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Таблица 3.5 – Приготовление модельных растворов

	Номер модельного раствора				
	1	2	3	4	5
Содержание нитратов, мг/дм <sup>3</sup>	50	75	100	150	200
Масса навески соли $\text{NaNO}_3$	0,0685	0,1028	0,1371	0,2056	0,2742
Объем приготавливаемого раствора, дм <sup>3</sup>	1	1	1	1	1

Лабораторные эксперименты по очистке воды от нитратов с применением штамма хлореллы *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW проводились на модельных растворах: по 2 пробы каждого раствора. В каждую пробу добавлено 5 мл раствора хлореллы (разбавленного в 25 раз). Пробы хранились в стеклянных стаканах объемом 100 мл.

Поправка на внесенное количество нитрат-иона вместе с суспензией хлореллы не требуется, т.к. содержание нитрат-иона в добавляемой суспензии составляет не более 1,4% от содержания нитрат-иона в модельных растворах.

Пробы в количестве 5 штук (по одной пробе каждого модельного раствора) хранились на лабораторном столе в помещении (температура окружающей среды – комнатная, приблизительно 19°C).

Остальные пробы в количестве 5 штук (по одной пробе каждого модельного раствора) были помещены в холодильник с выставленной температурой 3°C.

Измерения концентрации нитратов проводились ежедневно в течение двух суток. Результаты опыта №3 представлены в таблице 3.6.

Снижение концентрации нитратов за вторые сутки эксперимента в исследуемых образцах наблюдалось незначительное, в некоторых образцах

было неизменным. Вероятно, концентрация хлореллы оказалось недостаточной, а добавлять исходную суспензию хлореллы в исследуемые образцы невозможно из-за высокой концентрации нитратов (350 мг/дм<sup>3</sup>).

Высокое содержание нитратов в исходной суспензии хлореллы объясняется выращиванием микроводоросли в питательной среде Тамия, в состав которой входит KNO<sub>3</sub>.

Таблица 3.6 – Результаты опыта №3

Температура хранения, °С	Концентрация NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>			
	№ модельного раствора	день эксперимента		
		0	1	2
Т=19	1	50,0	48,9	47,5
	2	75,1	69,6	70,8
	3	100,2	91,6	110
	4	150,0	148,5	146
	5	200,1	191	233
Т=3	1	50,0	53,1	48,3
	2	75,1	77,8	74,4
	3	100,2	100,4	92,8
	4	150,0	150,5	150,5
	5	200,1	200,0	202,0

Данную часть эксперимента было решено завершить по причине отсутствия положительной динамики.

Было принято решение вырастить штамм (штамм *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW) в питательной среде без добавления KNO<sub>3</sub>.

#### **Опыт №4 Выращивание микроводоросли *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW в условиях азотного голодания**

Для выращивания микроводоросли (штамм *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW) в условиях азотного голодания необходимо приготовить 50% питательную среду Тамия согласно ПНД Ф Т 14.1:2:4.10-2004.

Питательная среды Тамия (50%) состоит из шести компонентов:

1. Раствор KNO<sub>3</sub> (не используется в эксперименте);

2. Раствор  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (масса навески 5 г);
3. Раствор  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (масса навески 2,5 г);
4. Раствор  $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (железо лимоннокислое) (масса навески 0,3 г);
5. Раствор А, состоящий из  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (масса навески 0,286 г),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (масса навески 0,181 г),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (масса навески 0,0222 г);
6. Раствор Б, состоящий из  $\text{MoO}_3$  (масса навески 0,0018 г) и  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (0,0023 г).

Сначала были приготовлены перечисленные пять растворов (без раствора  $\text{KNO}_3$ ) из навесок соответствующих солей. Навески солей взвешивались на лабораторных весах с точностью до 0,0001 г. Объем каждого раствора составил 100 мл. Растворы А и Б хранились в холодильнике при температуре 3 °С.

Для приготовления питательной среды в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup> добавлены растворы в следующих соотношениях:

1. Раствор  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 25 мл;
2. Раствор  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  25 мл;
3. Раствор  $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (железо лимоннокислое) 1 мл;
4. Раствор А, состоящий из  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 1 мл;
5. Раствор Б, состоящий из  $\text{MoO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  – 1 мл.

После чего смесь была доведена до риски дистиллированной водой.

Выращивание суспензии хлореллы (далее – СХ) в 50% среде Тамия (без  $\text{KNO}_3$ ) производилось в культиваторе КВ-05: 25 мл исходной СХ поместили в стеклянную колбу объемом 400 мл и долили приготовленным раствором 50% питательной среды Тамия (без  $\text{KNO}_3$ ). После перемешивания колбу поместили в культиватор КВ-05. Выращивание хлореллы осуществлялось параллельно в двух культиваторах.

Перед началом выращивания были измерены оптические плотности исходной СХ и раствора, помещенного в культиватор. Оптическая плотность (D) измерялась с помощью измерителя ИПС-03.

Оптическая плотность приготавливаемой суспензии измерялась ежедневно. Периодически приготавливаемые суспензии фильтровались через вату от омертвевших клеток.

Результаты опыта №4 сведены в таблицу 3.7.

После завершения выращивания СХ (до момента достижения оптической плотности 0,9) в ней была измерена концентрация нитратов. Содержание нитратов в выращенной на азотном голодании суспензии составило 1,66-2,20 мг/дм<sup>3</sup>.

СХ была успешно выращена в условиях азотного голодания, что подтверждается измеренной низкой концентрацией нитратов и готова для проведения дальнейшего эксперимента.

#### **Опыт №5 Добавление суспензии микроводоросли *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 АRW, выращенной в условиях азотного голодания**

Для проведения эксперимента было подготовлено 10 проб объемом по 50 мл – по две пробы каждого модельного раствора.

В каждую пробу было добавлено 5 мл СХ, выращенной в условиях азотного голодания.

После чего, 5 проб (по одной каждого модельного раствора) были помещены в холодильник ( $T=3^{\circ}\text{C}$ ), 5 проб (по одной каждого модельного раствора) – размещены в помещении лаборатории (комнатная температура окружающей среды, естественное освещение).

Концентрация нитратов измерялась ежедневно с помощью анализатора ЭКСПЕРТ-001 и ионоселективного электрода на  $\text{NO}_3$  в каждой пробе. Результаты опыта №5 представлены в таблице 3.8.

Концентрация нитратов постепенно снижалась как в пробах, хранившихся при комнатной температуре, так и в пробах, хранившихся в холодильнике. При этом концентрация нитратов снижалась быстрее в растворах №4 и №5 с исходной высокой концентрацией.

Таблица 3.7 – Результаты опыта №4




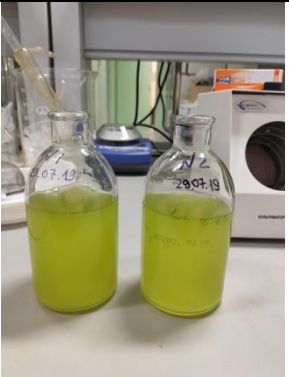

День выращивания	1й	3й	5й	11й	15й
<b>D</b>	-	0,185-0,149	0,449-0,291	0,898-0,791	0,984-0,864
<b>фото</b>					

Таблица 3.8 – Результаты опыта №5

Температура хранения, °С	день эксперимента № модельного раствора	Концентрация NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>						
		0	1	2	3	4	7	8
		12.08.2019	13.08.2019	14.08.2019	15.08.2019	16.08.2019	19.08.2019	20.08.2019
T=19°	1	50,0	45,1	40,0	39,0	37,1	36,0	35,0
	2	75,1	64,1	50,1	43,8	43,2	37,1	36,3
	3	100,2	79,0	61,9	42,4	40,7	32,7	32,5
	4	150,0	109,0	74,0	41,0	40,9	38,0	38,0
	5	200,1	158,0	120,0	83,0	51,0	45,0	44,8
T=3°	1	50,0	47,8	46,1	44,6	43,5	38,7	36,6
	2	75,1	66,1	50,3	46,2	44,4	39,2	38,8
	3	100,2	82,1	63,7	43,2	42,8	34,3	33,6
	4	150,0	116,1	82,0	43,0	42,8	41,0	40,0
	5	200,1	167,0	139,0	89,0	59,1	46,0	45,9

В растворах №№1-4 концентрация нитратов достигла ПДК (45 мг/дм<sup>3</sup>) на третий день эксперимента. В растворах №5 концентрация нитратов снизилась до значения ПДК на восьмой день эксперимента.

Графически результаты опыта №5 представлены в приложении А.

Опыт №5 был повторен с карьерными сточными водами, отобранными позднее с исследуемого предприятия. Результаты опыта №5 с реальными сточными водами подтвердили результаты опыта №5 с модельными растворами.

Результаты опыта №5 подтверждают теоретические исследования возможности применения микроводоросли хлорелла штамма *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 АRW в условиях холодных температур.

### **3.4 Разработка конструктивных решений для повышения эффективности очистки карьерных сточных вод от нитрат-ионов с использованием микроводоросли *Chlorella***

На основе проведенных теоретических (анализ литературных источников), а также лабораторных исследований с применением микроводоросли хлореллы, был выбран биологический метод доочистки (альголизация) карьерных сточных вод рассматриваемого промышленного объекта с помощью добавления в действующую систему очистки сточных вод микроводоросли хлореллы (штамм *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 АRW) [45].

Суть метода альголизации заключается во внедрении в водный объект одного или нескольких штаммов зеленых водорослей, в данном случае штамма *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 АRW. Основное назначение метода – подавление синезеленых водорослей, борьба с «цветением» воды в водных объектах. Помимо вышесказанного с помощью метода альголизации можно достичь:

– снижение концентраций загрязняющих веществ в воде по показателям: соединения азота и фосфора, нефтепродукты, тяжелые металлы, фенолы, БПК, ХПК;

- улучшение вкуса и запаха воды (органолептических свойств);
- насыщение растворенным кислородом воды во время роста и вегетации водорослей;
- увеличение зелёных водорослей, зоопланктона и кормовых организмов водоема.

Одноклеточная зеленая водоросль хлорелла представляет собой мелкую, шаровидную или эллипсоидную клетку размером около 8 мкм. Для процесса фотосинтеза хлорелле требуются только вода, диоксид углерода, свет, а также небольшое количество минералов для размножения. При нормальных условиях количество хлореллы в течение суток увеличивается в 4 раза. Она энергично фотосинтезирует, при этом обогащается питательными веществами, забирая их из воды всей поверхностью клетки. Хлорелла активно уничтожает патогенные организмы при достаточном количестве света, так как у неё нет бактерий-спутников – патогенов, и в процессе жизнедеятельности микроводоросли происходит отмирание (гибель) болезнетворных бактерий [31].

Попадая в водоем, хлорелла интенсивно фотосинтезирует и делится. Живые клетки штамма заряжены отрицательно, что позволяет им находиться друг от друга на равноудаленном расстоянии. Клетки микроводоросли хлореллы способствуют насыщению кислородом и удалению углекислого газа из слоя воды, в котором она находится, а также способствуют гибели патогенной микрофлоры. Зоопланктон потребляется хлореллу в качестве корма, при наличии зоопланктона в водоеме его численность увеличивается в несколько раз.

Поскольку размер хлореллы составляет всего 8 мкм, имеющаяся в пруде-отстойнике фильтрационная дамба для механической очистки воды, не будет являться преградой для водорослей. Для предотвращения повторного загрязнения поверхностных вод в водном объекте – приемники сточных вод, а также самих сточных вод в пруде-отстойнике, необходимо предусмотреть



механизм, позволяющий извлекать из сточных вод микроводоросли и отмершие клетки.

Сложность извлечения биомассы микроводоросли из воды объясняется малым размером клеток хлореллы диаметром от 2 до 10 мкм и ее низкой концентрацией в растворе воды 0,5-5 г/л [81].

В литературных источниках описано большое количество методов разделения клеток и среды, в которой они выращиваются [90, 94-96, 98]:

- центрифугирование,
- седиментационное осаждение,
- (ультра) фильтрация,
- флокулирование,
- флотация
- ультразвуковая обработка.

Все вышеперечисленные методы разделения биомассы микроводоросли и среды выращивания (в данном случае – вода) имеют свои недостатки, которые оказывают влияние на стоимость процесса.

Процесс сепарации или центрифугирования осуществляется за счет центробежной силы. Клетки водоросли в процессе сепарации или центрифугирования оседают на боковых стенках аппаратов-центрифуг [14].

Существенным минусом применения центрифуг для разделения микроводоросли и воды являются высокие энергозатраты [88, 91].

Разделение клеток водоросли и раствора возможно осуществить с помощью фильтрации за счет разности давлений до и после фильтрующей перегородки [2, 71]. Фильтрация может проходить двумя способами:

1. через фильтрующую перегородку (размер частиц больше размеров отверстий фильтрующей перегородки);
2. через слой осадка (размер частиц меньше размеров отверстий фильтрующей перегородки, сначала частицы просачиваются через отверстия перегородки, затем образуется слой осадка на

фильтрующей перегородке, который препятствует дальнейшему просачиванию частиц через отверстия).

Среди недостатков метода фильтрации можно выделить необходимость замены или промывки фильтрующей поверхности и длительную продолжительность процесса.

Еще одним методом разделения может служить гравитационное осаждение, метод не требует высоких энергозатрат. Однако метод гравитационного осаждения требует большого количества времени и показывает низкую эффективность разделения, поэтому в промышленности практически не используется.

Флокулирование также может служить для отделения клеток водоросли из воды. Флокулирование происходит за счет способности микроорганизмов к осаждению во время культивирования [12]. Для повышения эффективности флокулирования применяют специальные реагенты-осажители (коагулянты, флокулянты, биофлокулянты).

Коагулянтами могут служить трёххлористое железо, сернокислое железо, сернокислый марганец, оксихлорид алюминия, сернокислый алюминий. Добавление коагулянтов способствует изменению заряда клеток, их соединению и дальнейшее осаждение.

В качестве недостатка метода коагуляции называют вторичное загрязнение раствора ионами тяжелых металлов, которые содержатся в составе коагулянтов.

Флокулянты менее токсичны и активно применяются в сфере обезвоживания осадков избыточного активного ила. К флокулянтам относится полиакриламид. Недостатком использования флокулянтов является их способность флокулировать взвешенные частицы и компоненты питательной среды помимо клеток микроводорослей.

В качестве биофлокулянтов могут служить бактерии и диатомовые водоросли. Однако введение дополнительных видов микроорганизмов

требует добавления питательных веществ и способно вызвать бактериальное загрязнение раствора [14].

Кроме этого при разделении клеток микроводоросли от питательной среды возможен процесс автофлокуляции – самостоятельное осаждение клеток водоросли за счет изменения параметров окружающей среды (изменения рН, давления). Процесс автофлокуляции является недостаточно изученным в настоящее время.

Выделять клетки микроводоросли из раствора можно с помощью флотации. Во время флотации клетки водоросли соединяются (прилипают) к пузырькам газа, после этого образовавшуюся пену собирают, отстаивают и осушают [2]. Флотация может быть барботажной, напорной или электрофлотацией.

Метод барботажной флотации основан на пропускании пузырьков газа через раствор. Для усиления эффекта пенообразования добавляют специальные вещества – флотореагенты (ПАВ).

Напорная флотация происходит за счет насыщения газом раствора, находящегося под давлением. После насыщения газом осуществляется сброс давления, образуя пузырьки, которые способствуют флотации.

Метод электрофлотации подразумевает образование пузырьков и пены за счет электролиза: В процессе электролитического разложения воды на аноде и катоде появляются пузырьки кислорода и водорода, образуя пену.

Недостатками электрофлотации являются высокие энергозатраты и необходимость смены электродов [78, 95].

Высокая потребность в электроэнергии для обеспечения извлечения отработавших клеток микроводоросли из пруда-отстойника значительно увеличит стоимость процесса очистки сточных вод. Кроме того, при использовании флотации или флокуляции для отделения отработавших клеток микроводоросли хлореллы от воды возможно вторичное загрязнение сточных вод. Поэтому предлагается использовать метод фильтрации.

При применении фильтрации важно учитывать свойства фильтрующего материала такие, как состав, пропускная способность, размер отверстий. Для отделения клеток микроводоросли из сточных вод материал должен характеризоваться высокой пропускной способностью и быть нетоксичным, кроме того он должен удерживать частицы размером 8 мкм.

Таковыми свойствами обладают современные геотекстильные материалы.

Геотекстильные материалы начали применяться в России с 1973 г. Сейчас в мире выпускаются более 400 видов геосинтетиков и геопластиков.

Для производства геотекстильных материалов могут использоваться волокна синтетические, натуральные; нити синтетические и из расплава полимера.

По области применения различают следующие геотекстильные материалы: защитные, фильтрующие, дренирующие, армирующие, теплоизолирующие и для балластирующих устройств, а в сочетании с другими материалами (геомембраны, геокомпозиты, бентониты) – гидроизоляционные [29].

Условно все геосинтетические материалы делятся на три группы: геотекстили, материалы и изделия, относящиеся к геотекстилю (близкие ему), геосинтетические барьеры или мембраны (рисунок 3.3).

В последнее время использование геотекстильных материалов становится всё более популярным в связи с развитием науки и промышленности, появляется большое количество изделий из геотекстиля. Одним из таких изделий стали геотубы (geotube).

Геотубы – это замкнутые, цилиндрической формы системы. Геотубы производят из прочных синтетических материалов – геотектилей (полипропиленового, полиэтиленового или полиэфирного). Изготовление из геотектиля позволяет оказывать сопротивление химическому, биологическому воздействию, а также воздействию ультрафиолетовых лучей. Геотубы могут выдерживать высокие нагрузки (статические и динамические). Геотубы активно применяются для обезвоживания и

складирования материалов за счет высокой фильтрующей способности применяемого геотекстиля [6].



Рисунок 3.3 – Классификация геосинтетических материалов

Геотубы нашли широкое применение в различных сферах деятельности:

1. Обезвоживание, очистка, хранение и утилизация жидких, обводненных веществ:
  - Очистка водоемов (очистка прудов, озер, водохранилищ, каналов, промышленных и технических водоемов, очистка рек, очистка морского дна);
  - Дноуглубление и обезвоживание донных отложений;
  - Очистка портов;
  - Очистка коммунального осадка;
  - Очистка сточных вод;
  - Обезвоживание ила;
  - Очистка иловых карт;
  - Очистка шламонакопителей;
  - Обезвоживание отходов бурения, очистка буровых шламов;

- Очистка шламовых амбаров;
  - Очистка угольных шламов;
  - Складирование шлама при строительстве грунтовых конструкций;
  - Очистка отходов химических производств;
  - Очистка отходов пищевых производств;
  - Очистка отходов энергетической промышленности;
2. Берегоукрепление и строительство гидротехнических сооружений:
- Берегоукрепление и берегозащита;
  - Строительство волноломов, бун, дамб, пирсов, плотин, причалов;
  - Строительство искусственных островов;
  - Намыв новых территорий;
  - Строительство мелиорационных зон;
  - Контроль эрозии и стабилизация береговых склонов;
  - Экстренная защита объектов различного назначения от быстроразвивающихся паводковых явлений;
3. Берегоукрепление и дорожное строительство:
- Армирование дорожных оснований;
  - Укрепление откосов;
  - Создание технологических площадок и островов при строительстве мостов.

Принцип работы геотуб заключается в уникальных свойствах высокопрочного качественного тканого геотекстиля и процессе естественного гравитационного воздействия на водную суспензию, находящуюся в замкнутом пространстве геотубы.

Свойства геотекстиля позволяют фильтровать твердые фракции мельчайших размеров. В зависимости от производителя размер пор геотекстиля может составлять от 1 до 200 мкм. В начальном этапе использования поверхность геотубы может пропускать твердые частицы

большого размера, но при образовании корки кека фильтруемая фракция уменьшается.

Использование геотуб минимизирует эксплуатационные затраты, не требуются запчасти, расход электроэнергии – минимальный, нет необходимости в строительстве ни капитальных сооружений, ни временных укрытий.

Использование геотуб также обеспечивает оперативный монтаж и демонтаж очистной инфраструктуры любой производительности.

Геотубы обеспечивают непрерывный процесс обезвоживания и фильтрации на фоне биостабилизации и консолидации твердой фракции.

Используемый для изготовления геотуб тканый геотекстиль имеет высокие показатели прочности на разрыв как в поперечном, так и продольном направлениях (от 20 до 100 кН/м). Прочность швов геотуб превышает 70 кН/м. Геотекстиль отличается устойчивостью к воздействию химических реагентов, не подвержен гниению и биологическому повреждению, устойчив к ультрафиолету солнечного излучения, не разлагается.

Конструкции геотуб успешно прошли испытания в районах Крайнего Севера, которые подтвердили работоспособность геотуб после нескольких циклов «замораживание-разморозивание», а также после окончания зимнего сезона и оттаивания.

В работе предлагается использовать геотекстиль, применяемый для изготовления геотуб, в качестве фильтрующей перегородки для отделения микроводоросли хлореллы от раствора сточных вод.

В общем виде предлагаемая схема очистки карьерных сточных вод от нитратов в пруде-отстойнике с помощью микроводоросли хлорелла показана на рисунке 3.4.

Суспензию микроводоросли необходимо вносить в месте (4) входа сточных вод в пруд-отстойник (3). Хлорелла обладает электрическим зарядом, поэтому при внесении суспензии в пруд она будет расходиться по

всему объему отстойника (1). Кроме того, внесение суспензии в месте входа сточных вод в пруд-отстойник увеличивает время контакта микроводоросли со сточными водами, тем самым повышая степень очистки от соединений азота.

Далее сточные воды, фильтруясь через существующую дамбу (2), проходят очистку от механических примесей и взвешенных веществ. Существующая насыпная дамба не препятствует прохождению микроводоросли во вторую секцию пруда-отстойника, т.к. имеет отверстия значительно большего размера, чем клетки микроводоросли хлореллы.

Во второй секции предусмотрены две параллельные рулонные конструкции из геотекстиля (5) с размером пор менее 8 мкм в качестве фильтрующей перегородки. Нижний край полотна необходимо оснастить грузом (6), боковые стенки направляющими (9), которые будут способствовать опусканию/подниманию перегородки. Верхняя часть полотна оснащена скребками с лотком (7) для сбора отфильтрованных клеток микроводоросли. Перегородки работают поочередно. При необходимости очистки работающей перегородки, опускается вторая – дублирующая. Когда обе перегородки опущены, поднимается работающая перегородка, таким образом, сточные воды начинают фильтроваться через вторую перегородку, и клетки хлореллы не попадают в природный водоем.

После фильтрации очищенные сточные воды сбрасываются в водный объект (8) через существующий выпуск сточных вод.

Для работы описанной выше технологии очистки карьерных сточных вод необходим контакт микроводоросли со сточными водами не менее 3 суток.

Средний расход сточных вод исследуемого предприятия составляет 148,66 м<sup>3</sup>/час, 3567,84 м<sup>3</sup>/сут, 1302,304 тыс. м<sup>3</sup>/год.

Известно, что размеры отстойника составляют 260 × 100 × 2,5 м. Объем всего пруда составляет 65 000 м<sup>3</sup>.



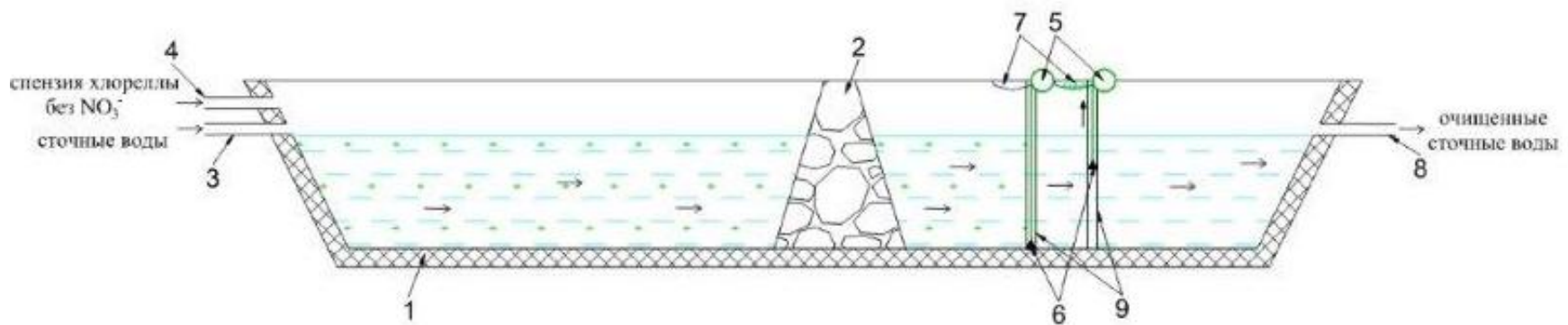


Рисунок 3.4 – Схема пруда-отстойника для очистки карьерных сточных вод от нитратов

Таким образом, вода в пруде-отстойнике полностью обновляется примерно за 18 дней, что подтверждает необходимую продолжительность контакта микроводоросли хлорелла с очищаемыми сточными водами.

Согласно проведенным лабораторным исследованиям на 1 м<sup>3</sup> сточных вод требуется 100 л (0,1 м<sup>3</sup>) суспензии хлореллы, выращенной в условиях азотного голодания. Для приготовления 1 л суспензии хлореллы, выращенной в условиях азотного голодания, требуется приблизительно 63 мл исходной суспензии хлореллы штамма *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 АRW производства НПО "Альгобиотехнология". Соответственно, для очистки суточного объема сточных вод (3567,84 м<sup>3</sup>) требуется 22000 л исходной суспензии хлореллы штамма *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 АRW производства НПО "Альгобиотехнология". Однако объем исходной суспензии хлореллы может быть уменьшен за счет возврата в технологию клеток микроводоросли, собранных с поверхности геотекстиля. Предварительно клетки необходимо отфильтровать от отмерших и вырастить в условиях азотного голодания так, как это было описано выше, чтобы снизить концентрацию нитратов и других соединений азота. После этого, данные клетки могут быть повторно добавлены в пруд-отстойник для очистки карьерных вод.

Также снизить потребление готовой суспензии хлореллы возможно за счет быстрого деления клеток хлореллы при попадании в водоем. За сутки за счет деления количество клеток увеличивается в среднем в 16 раз. С учетом вышесказанного, для запуска описанной технологии очистки сточных вод потребуется 8,1 тыс. л суспензии хлореллы, приготовленной на азотном голодании. Далее отработанные клетки суспензии хлореллы, собранные с геотекстильного материала, возвращаются в процесс очистки. За счет быстрого размножения в воде обеспечивается необходимый постоянный прирост клеток микроводоросли хлорелла, что исключает необходимость добавления дополнительного объема суспензии хлореллы.

Для поддержания системы, а также в случае аварийной ситуации на предприятии необходимо иметь резерв суспензии хлореллы, выращенной на азотном голодании в объеме 600 л/год.

Как уже говорилось, существующая система очистки сточных вод работает недостаточно эффективно, что подтверждают результаты проведенных мониторинговых исследований (см. Глава 2). После внедрения в систему микроводорослей *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW, выращенных в условиях азотного голодания, ожидается снижение концентрации нитратов в сточной воде до нормативов ПДК (45 мг/дм<sup>3</sup>).

### **3.5 Выводы к третьей главе**

1. Анализ литературных источников показал успешное применение микроводоросли хлорелла для очистки сточных вод, а также возможность выживания отдельных штаммов при низких температурах окружающей среды.

2. Проведенные лабораторные исследования доказывают эффективность очистки сточных вод от нитрат-ионов в пруде-отстойнике при температуре окружающей среды 3°C с помощью добавления суспензии микроводоросли штамма *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW, выращенной в условиях азотного голодания.

3. Извлечение отработанных клеток микроводоросли из пруда-отстойника возможно осуществить методом фильтрации через полотно геотекстиля с размером пор менее 8 мкм.

## **ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ КАРЬЕРНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА**

При разработке технологии очистки карьерных сточных вод рассматриваемого предприятия был сделан акцент на снижении затрат путем применения имеющихся на предприятии технологических мощностей и природных факторов, а также максимального использования существующих очистных сооружений предприятия. Данные решения позволят решить проблему очистки сточных вод без значительных капитальных вложений, а также обеспечат простоту в эксплуатации системы очистки.

### **4.1 Расчет аппаратов для реализации предлагаемой технологии очистки**

#### **4.1.1 Оценка производительности существующего пруда-отстойника для реализации предлагаемой технологии**

Предварительно была проанализирована возможность использования существующего пруда-отстойника для реализации предлагаемой системы очистки сточных вод от соединений азота путем внесения микроводоросли хлореллы.

Для нормальной работы предлагаемой системы очистки карьерных сточных вод необходимо подтвердить производительность существующего пруда-отстойника на уровне не менее расхода сточных вод с учетом объема добавленной к ним суспензии хлореллы. Таким образом, значение требуемой производительности существующего пруда-отстойника составляет 3924,624 м<sup>3</sup>/сут или 163, 5 м<sup>3</sup>/час.

Производительность одного горизонтального отстойника  $q_{set}$ , м<sup>3</sup>/ч, может быть определена по данным габаритных размеров (длина, ширина, глубина) сооружения и необходимой степени очистки по формуле (4.1) [65]:

$$q_{set} = 3,6 \cdot K_{set} \cdot L_{set} \cdot B_{set} \cdot (u_0 - v_{tb}); \quad (4.1)$$

где  $K_{set}$  - коэффициент использования объема, 0,5;

$L_{set}$  – длина секции отстойника, м, длина первой секции существующего пруда-отстойника до насыпной дамбы 215 м;

$B_{set}$  – ширина секции отстойника, м, ширина пруда-отстойника 100 м;

$u_0$  - гидравлическая крупность задерживаемых частиц, мм/с, рассчитывается по формуле (4.2);

$v_{tb}$  - турбулентная составляющая, мм/с, 0,1 мм/с.

$$u_0 = \frac{1000 \cdot H_{set} \cdot K_{set}}{t_{set} \cdot \left(\frac{K_{set} \cdot H_{set}}{h_1}\right)^{n_2}}; \quad (4.2)$$

где  $H_{set}$  - глубина пруда-отстойника, 2,5 м;

$t_{set}$  - продолжительность отстаивания, с, соответствующая заданному эффекту очистки и полученная в лабораторном цилиндре в слое  $h_1 = 500$  мм, принимается 7200 с, степень очистки по взвешенным веществам существующего пруда-отстойника составляет 60% ;

$n_2$  - показатель степени, зависящий от агломерации взвеси в процессе осаждения, 0,35.

$$u_0 = \frac{1000 \cdot 2,5 \cdot 0,5}{7200 \cdot \left(\frac{0,5 \cdot 2,5}{500}\right)^{0,35}} = 1,41$$

По формуле (4.1) была вычислена производительность существующего пруда-отстойника:

$$q_{set} = 3,6 \cdot 0,5 \cdot 215 \cdot 100 \cdot (1,41 - 0,1) = 50697 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Таким образом, производительность существующего пруда-отстойника значительно превосходит требуемую для реализации предлагаемой очистки сточных вод, что исключает необходимость значительной реконструкции существующих очистных сооружений. Кроме этого, производительность пруда-отстойника дает возможность использовать его для очистки сточных вод при увеличении производственной мощности карьера и увеличении объема откачиваемых карьерных вод.

#### **4.1.2 Обоснование размеров пруда для хранения суспензии лореллы и подбор насосного оборудования**

Для реализации предлагаемой системы очистки карьерных вод необходимо строительство дополнительного резервуара или пруда для хранения применяемой суспензии хлореллы. Объем такого пруда должен

быть не менее объема однократной поставки. Объем пруда для хранения суспензии хлореллы принимается  $1000\text{м}^3$ . Габаритные размеры пруда-резервуара могут быть  $23 \times 30 \times 1,5\text{м}$ . Постоянное обновление суспензии в пруду препятствует его промерзанию.

Из пруда-резервуара суспензия хлореллы перекачивается в пруд-отстойник в первую секцию в место входа карьерных сточных вод с помощью насосного оборудования.

Суспензия хлореллы подается в пруд-отстойник карьерных сточных вод в соотношении 1:20.

Подбор насосного оборудования осуществляется по двум параметрам: требуемая подача жидкости ( $\text{м}^3/\text{час}$ ) и требуемый напор (м). Максимально величина подачи суспензии хлореллы в пруд-отстойник составляет 14, 86  $\text{м}^3/\text{час}$ . Требуемый напор (Н) определяется по формуле (4.3) [19]:

$$H = H_{\text{тр}} + H_{\text{геом}} + H_{\text{нас}} + H_{\text{св}}, \text{ м} \quad (4.3)$$

$H_{\text{тр}}$  – потери напора в трубопроводе, м;

$H_{\text{геом}}$  – геометрическая высота подъема, м;

$H_{\text{нас}}$  – потери напора в насосной станции, м;

$H_{\text{св}}$  – требуемый свободный напор, м.

С учетом того, что пруд с суспензией хлореллы и пруд-отстойник сточных вод расположены близко друг к другу, и геометрическая высота подъема небольшая, т.к. глубина пруда с суспензией хлореллы составляет 2,5 м, то требуемый напор составит не более 10 м.

Насос подбирается по напорной характеристике (рисунок 4.1) [76].

К установке принимается электронасос центробежный погружной Гном 25-20 в количестве 2 штук (1 – рабочий; 1 – резервный). Номинальная мощность электродвигателя такого насоса 3,0 кВт.

Пример установки электронасоса приведен на рисунке 4.2.

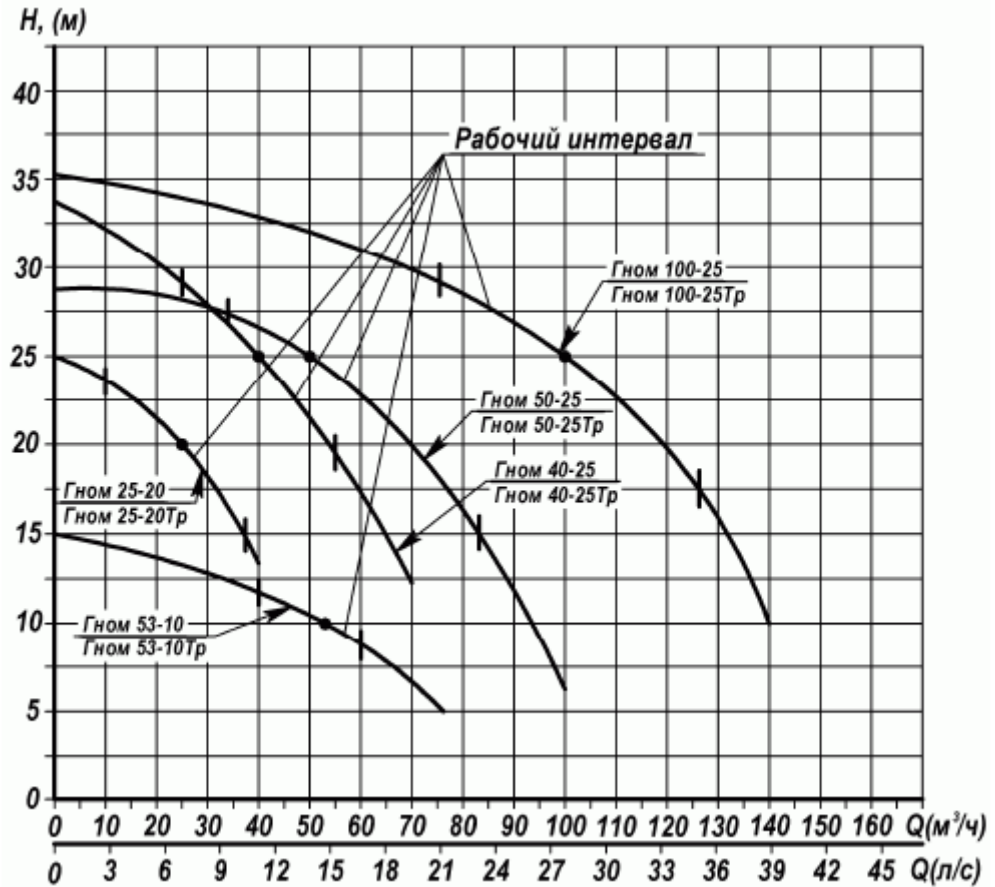


Рисунок 4.1 – Напорная характеристика электронасосов типа ГНОМ

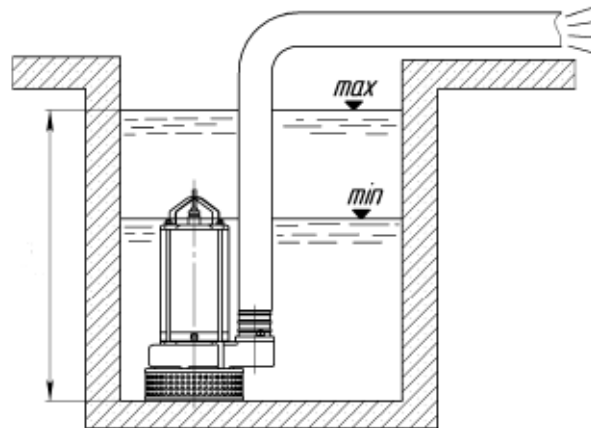


Рисунок 4.2 – Схема установки насоса

#### 4.1.3 Расчет параметров фильтрации сточных вод через геотекстильный материал

Фильтрация – это процесс разделения суспензий или аэрозолей при помощи пористых перегородок, пропускающих сплошную и задерживающих распределенную фазу.

Основными характеристиками процесса фильтрации являются объем фильтрата, скорость фильтрования или коэффициент фильтрации, масса образующегося осадка.

Фильтрат – это жидкость, прошедшая через фильтрующую перегородку.

Коэффициент фильтрации – скорость фильтрации воды в определенных направлениях (перпендикулярном к плоскости или в плоскости полотна) при градиенте напора, равном единице, и линейном законе фильтрации [11].

Уравнение линейной фильтрации описывает закон Дарси – закон фильтрации жидкостей и газов в пористой среде (формула (4.4)):

$$Q = k \cdot F \cdot I, \quad (4.4)$$

где  $Q$  – расход фильтрационного потока,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$k$  – коэффициент фильтрации,  $\text{м}/\text{с}$ ;

$F$  – площадь поперечного сечения потока,  $\text{м}^2$ ;

$I$  – градиент напора, определяется по формуле (4.5).

$$I = \frac{\Delta H}{L} = \frac{H_1 - H_2}{L}, \quad (4.5)$$

где  $\Delta H$  – перепад давлений;

$L$  – длина пути фильтрации,  $\text{м}$ .

В случае рассматриваемого пруда-отстойника перепад давлений до и после фильтрующей перегородки будет незначительным, так же как и длина пути фильтрации в связи с малой толщиной фильтрующей перегородки, для геотекстиля заданным размером пор толщина полотна составляет в среднем 0,001 м.

При  $I=1$  из формулы (4.5) получаем зависимость:

$$Q = k \cdot F \text{ или } k = v = \frac{Q}{F},$$

где  $v$  – скорость фильтрации,  $\text{м}/\text{с}$ .



Зная расход сточных вод в пруде-отстойнике (163,5 м<sup>3</sup>/ч) и габаритные размеры пруда-отстойника, получаем значение коэффициента фильтрации для фильтрующей перегородки:

$$k = v = \frac{163,5}{3600 \cdot 100 \cdot 2,5} = 0,00018 \text{ м/с},$$

где 3600 – переводной коэффициент;

100 – ширина пруда-отстойника, м;

2,5 – глубина пруда-отстойника, м.

Такое значение коэффициента фильтрации геотекстильного материала подтверждено некоторыми производителями геотекстиля, а также заявлено в требованиях к геотекстилю, применяемому в качестве разделительного слоя [57]. Это позволяет использовать геотекстиль для сбора микроводоросли из пруда-отстойника.

Масса твердой фазы, остающейся на перегородке при прохождении единицы объема фильтруемой жидкости, определяется по формуле (4.6) [72]:

$$x_B = \frac{m_T}{V_\phi} = \frac{x_T \cdot \rho_{ж} \cdot (1-W)}{1-(W+x_T)}, \text{ кг/м}^3 \quad (4.6)$$

где  $m_T$  – масса осадка, кг;

$V_\phi$  – производительность фильтра по фильтрату или расход подаваемой жидкости на фильтрующую перегородку, м<sup>3</sup>;

$x_T$  – массовая концентрация клеток хлореллы в суспензии, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_{ж}$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;

$W$  – массовая влажность осадка, доли ед., 0,96 [26].

Массовая концентрация клеток хлореллы была рассчитана через оптическую плотность, исходя из соотношения: 0,02 - 0,03 ед. оптической плотности соответствует 300 - 450 тыс. клеток хлореллы на см<sup>3</sup> [49].

Формула (4.7) применяется для расчета массовой концентрации клеток хлореллы в сточных водах:

$$x_T = \frac{D \cdot 300000 \cdot m_{кл} \cdot 1000}{0,03 \cdot 11}, \text{ кг/м}^3 \quad (4.7)$$

где  $D$  – оптическая плотность, ед., 0,864 (см. главу 3, табл. 3.7);

$m_{\text{кл}}$  – масса одной клетки хлореллы, кг,  $1 \cdot 10^{-12}$ ;

1000 – переводной коэффициент из  $\text{см}^3$  в  $\text{м}^3$ ;

11 – переводной коэффициент разбавления суспензии хлореллы в сточных водах пруда-отстойника.

По формуле (4.7) получаем массовую концентрацию клеток хлореллы до прохождения фильтрующей перегородки из геотекстиля:

$$x_T = \frac{D \cdot 300000 \cdot m_{\text{кл}} \cdot 1000}{0,03 \cdot 11} = \frac{0,864 \cdot 300000 \cdot 1 \cdot 10^{-12} \cdot 1000}{0,03 \cdot 11} = 0,0008 \text{ кг/м}^3$$

Из формулы (4.6) получаем зависимость для нахождения массы осадка в виде клеток хлореллы, образующегося на фильтрующей перегородке из геотекстиля:

$$m_T = \frac{x_T \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot (1 - W) \cdot V_{\text{ф}}}{1 - (W + x_T)} = \frac{0,0008 \cdot 1000 \cdot (1 - 0,96) \cdot 163,5}{1 - (0,96 + 0,0008)} = 133 \text{ кг}$$

Масса образующегося осадка составляет 133 кг/час, 3192 кг/сут; 1165 т/год. Отфильтрованные клетки хлореллы состоят из живых и мертвых клеток. Осадок, собранный с геотекстильного материала, предлагается возвращать в пруд для хранения суспензии хлореллы. В пруду живые клетки будут регенерироваться за счет нахождения в питательной среде, а мертвые – осесть на дно. При заиливании необходимо осуществлять очистку пруда. Живые клетки будут повторно вовлечены в цикл очистки сточных вод.

Зная плотность осадка, можно вычислить объем отфильтрованных клеток хлореллы ( $V$ ) по формуле (4.8):

$$V = \frac{m_T}{\rho}, \text{ м}^3 \quad (4.8)$$

где  $\rho$  - плотность осадка,  $\text{кг/м}^3$ .

$$V = \frac{m_T}{\rho} = \frac{133}{1100} = 0,12 \text{ м}^3$$

Объем образующегося осадка составляет 0,12  $\text{м}^3$ /час, 2,88  $\text{м}^3$ /сут; 1051,2  $\text{м}^3$ /год.

Толщину слоя осадка ( $h_o$ ), образующегося на фильтрующей поверхности, вычисляем по формуле (4.9):

$$h_o = \frac{V}{F}, \text{ м} \quad (4.9)$$

где  $F$  – площадь фильтрующей перегородки,  $\text{м}^2$ .

$$h_o = \frac{V}{F} = \frac{0,12}{250} = 0,00048 \text{ м} = 0,48 \text{ мм}$$

Таким образом, толщина слоя осадка в виде отработанных клеток хлореллы составит 0,48 мм за 1 час фильтрации через геотекстильное полотно. Смена фильтрующих полотен необходима для предотвращения закупоривания пор геотекстиля и снижения скорости фильтрации. Смену фильтрующих полотен и очистку от осадка предлагается осуществлять 1 раз в 2 часа, когда толщина осадка будет равна толщине геотекстильного полотна.

## **4.2 Эколого-экономическая оценка организации водозащитных мероприятий**

### **4.2.1 Расчет затрат на проведение работ по строительству пруда для хранения суспензии хлореллы**

1. Капитальные затраты на закупку 10 м трубопровода составят 2000 руб., стоимость 1 погонного метра трубопровода диаметром 250 мм равняется 200 руб.

2. Капитальные затраты на закупку геомембранного материала для устройства гидроизоляции пруда хранения суспензии хлореллы составят 63 тыс. руб., из расчета 90 руб. за 1  $\text{м}^2$  противофильтрационной геомембраны. Капитальные затраты на закупку геомембранного материала для устройства фильтрующих полотен в пруде-отстойнике составят 45 тыс. руб.

3. Капитальные затраты на закупку насоса Гном 25-20 в количестве 2 штук (1 – рабочий; 1 – резервный) составят 37180 руб. Стоимость одного насоса – 18590 руб.

4. Капитальные затраты при осуществлении земляных работ не учитывались, по причине наличия на рассматриваемом промышленном объекте специализированной техники (экскаватор, самосвал).

Капитальные затраты на строительство пруда-накопителя суспензии хлореллы всего составят 147180 руб.

5. Эксплуатационные затраты состоят из:

– затрат на топливо  $Z_t = 182 \cdot 51,83 = 9433$  руб. (для перемещения  $1000 \text{ м}^3$  грунта требуется 170 л топлива);

– заработной платы машиниста экскаватора (оклад специалиста составляет около 40 тыс. руб. в месяц, в учет принимается 4 тыс. руб.);

– в виду незначительной продолжительности использования техники при строительстве пруда для хранения суспензии хлореллы амортизационными отчислениями можно пренебречь;

– затраты на электроэнергию для обеспечения работы насоса составят:  $Z_э = 2,76 \cdot 3,0 \cdot 24 \cdot 365 = 72533$  руб./год;

– амортизационные отчисления зависят от срока полезного использования насоса (5 лет) и могут быть определены по формулам ((4.10)-(4.11)):

$$A = \frac{F_{\text{п}} \cdot H_a}{100} \quad (4.10)$$

$$H_a = \frac{1}{T_{\text{п.и.}}} \cdot 100\% \quad (4.11)$$

где  $A$  – амортизационные отчисления, руб./год;

$F_{\text{п}}$  – исходная стоимость оборудования, руб.;

$H_a$  – норма амортизации, %

$T_{\text{п.и.}}$  – время полезного использования оборудования, лет.

$$H_a = \frac{1}{5} \cdot 100 = 20\%$$

$$A = \frac{18590 \cdot 20}{100} = 3718 \text{ руб./год}$$

Итого эксплуатационные затраты на строительство пруда для хранения суспензии хлореллы составят 89684 руб/год.

#### **4.2.2 Расчет затрат на закупку и доставку суспензии хлореллы**

С учетом специфики работ по приготовлению суспензии хлореллы и необходимости квалифицированного персонала и производственных мощностей, оптимальным вариантом является привлечение сторонней организации для выращивания суспензии хлореллы в условиях азотного голодания. Капитальные затраты будут включать в себя закупку и доставку до места применения первоначального объема суспензии хлореллы для запуска технологии очистки карьерных сточных вод.

Эксплуатационные затраты будут включать стоимость необходимого резерва приготовленной суспензии хлореллы и ее доставку от места производства до пруда накопителя для поддержания работоспособности системы очистки или на случай аварийной ситуации.

В среднем 1 л готовой суспензии хлореллы на рынке оценивается в 250 руб. В данную стоимость включены все издержки по выращиванию хлореллы. Первоначальная потребность готовой суспензии хлореллы для запуска системы очистки сточных вод составляет 8,1 тыс. л. Стоимость суспензии хлореллы составит 2031 тыс. руб.

В настоящее время ближайшие к рассматриваемому объекту производственные мощности по выращиванию хлореллы расположены в Москве и Твери. Стоимость доставки готовой суспензии хлореллы автомобильным транспортом составит 30 тыс. руб.

Итого капитальные затраты на приготовление и доставку суспензии хлореллы составят 2061 тыс. руб./год.

Необходимый объем суспензии хлореллы для поддержания работоспособности системы очистки или на случай аварийной ситуации составляет 600 л/год. Стоимость требуемого ежегодно объема суспензии хлореллы составит 150 тыс. руб./год. Стоимость доставки готовой суспензии хлореллы автомобильным транспортом составит 30 тыс. руб./год.

Итого эксплуатационные затраты на приготовление и доставку суспензии хлореллы составят 180 тыс. руб./год.

Конечные суммы капитальных и эксплуатационных затрат при внедрении предлагаемой технологии очистки воды сведены в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 – Капитальные и эксплуатационные затраты при реализации предлагаемой системы очистки сточных вод

Капитальные затраты, тыс. руб	Эксплуатационные затраты, тыс. руб
Строительство пруда для хранения суспензии хлореллы	
147,2	89,7
Закупка и доставка суспензии хлореллы	
2061,0	180,0
ИТОГО	
2208,2	269,7

#### 4.2.3 Определение величины предотвращенного экологического ущерба

Количественное определение предотвращенного ущерба от загрязнения водной среды проводится на основе региональных показателей удельного ущерба (удельные стоимостные оценки ущерба на единицу (1 условную тонну) приведенной массы загрязняющих веществ) [13].

Значение величины предотвращенного ущерба определяется по формуле (4.12):

$$U_{\text{пр}}^B = U_{\text{уд}}^B \cdot \Delta M^B \cdot K_3^B \cdot J_d, \text{руб./год} \quad (4.12)$$

где  $U_{\text{уд}}^B$  – показатель удельного ущерба (цены загрязнения) водным ресурсам, наносимого единицей (условная тонна) приведенной массы загрязняющих веществ на конец расчетного периода для водного объекта в рассматриваемом регионе, руб./усл. т;

$\Delta M^B$  - приведенная масса загрязняющих веществ, не допущенных к сбросу в результате реализации водоохранного мероприятия в регионе в течение расчетного периода, тыс. усл. т/год, рассчитывается по формуле (4.13);

$K_9^B$  – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния водных объектов по бассейнам основных рек;

$J_d$  - индекс-дефлятор по отраслям промышленности [54].

$$\Delta M^B = M_1^B - M_2^B \quad (4.13)$$

$M_1^B, M_2^B$  - приведенная масса сброса загрязняющих веществ в водный объект рассматриваемого региона на начало и конец расчетного периода, т.

Масса сброса загрязняющего вещества определяется по формуле (4.14):

$$M_{1,2}^B = m_{1,2} \cdot K_9 \quad (4.14)$$

$m_{1,2}$  - масса фактического сброса загрязняющего вещества или группы веществ с одинаковым коэффициентом относительной эколого-экономической опасности в водные объекты, т/год, Показатель  $m$  определяется по данным природоохранной разрешительной документации или отчетности предприятия, а также протоколам исследований аккредитованных лабораторий или проектной документации.

$K_9$  - коэффициент относительной эколого-экономической опасности для конкретного загрязняющего вещества.

Используя формулы (4.12)-(4.14) получаем уравнение для вычисления предотвращенного экологического ущерба:

$$\begin{aligned} Y_{пр}^B &= Y_{уд}^B \cdot K_9 \cdot (m_1 - m_2) \cdot K_9^B \cdot J_d = \\ &= 4342,9 \cdot 0,2 \cdot (164,735 - 57,299) \cdot 1,4 \cdot 104,7 = \\ &= 13,678 \text{ млн. руб./год} \end{aligned}$$

#### **4.2.4 Расчет платы за сброс нитрат-ионов в водные объекты после внедрения водоохранных мероприятий**

При сбросе загрязняющих веществ в водные объекты платежная база определяется их объемом или массой, который(ая) поступил(а) в водный объект [56].

Величина экологических платежей за сброс загрязняющего вещества вместе со сточными водами в рамках нормативов допустимых сбросов рассчитывается по формуле (4.15):

$$P_{нд} = M_{нд} \cdot N_{пл} \cdot K_{от} \cdot K_{нд} \cdot K_{и}, \text{ руб./год} \quad (4.15)$$

где  $M_{нд}$  – масса сбросов загрязняющих веществ в количестве равном либо менее установленных нормативов допустимых сбросов загрязняющих веществ, тонна;

$N_{пл}$  – ставка платы за сброс загрязняющего вещества в соответствии с постановлением Правительства РФ № 913, руб./тонна [55];

$K_{от}$  – дополнительный коэффициент к ставкам платы в отношении территорий и объектов, находящихся под особой охраной в соответствии с федеральными законами, равный 2;

$K_{нд}$  – коэффициент к ставкам платы за массу сбросов загрязняющих веществ в пределах нормативов допустимых выбросов, нормативов допустимых сбросов, равный 1;

$K_{и}$  – коэффициент инфляции для перевода ставки платы в ценах 2018 года в цены 2020 года [53].

Величина экологических платежей за сброс загрязняющего вещества в водный объект вместе со сточными водами с превышением установленных комплексным экологическим разрешением сбросов рассчитывается по формуле (4.16):

$$P_{пр} = M_{пр} \cdot N_{пл} \cdot K_{от} \cdot K_{пр} \cdot K_{и}, \text{ руб./год} \quad (4.16)$$

где  $M_{пр}$  – платежная база за сбросы загрязняющего вещества, определяемая за отчетный период при превышении его количества, установленного комплексным экологическим разрешением, тонна;

$K_{пр}$  – повышающий коэффициент к ставкам платы за массу сбросов загрязняющих веществ, превышающих массу сбросов, установленных комплексным экологическим разрешением, равный 100.

До внедрения водоохраных мероприятий по очистке сточных вод на предприятии осуществляется сброс сточных вод с превышением допустимой концентрации по показателю нитрат-анион. Для расчета платы используем формулу (4.16):



$$\begin{aligned} P_{\text{пр}} &= M_{\text{пр}} \cdot N_{\text{пл}} \cdot K_{\text{от}} \cdot K_{\text{пр}} \cdot K_{\text{и}} = 164,735 \cdot 14,9 \cdot 2 \cdot 100 \cdot 1,08 = \\ &= 530183,12 \text{ руб./год} \end{aligned}$$

После внедрения мероприятий по очистке сточных вод на предприятии будет соблюдаться норматив допустимого сброса по показателю нитрат-анион. Плата за сброс рассчитывается по формуле (4.15):

$$P_{\text{нд}} = M_{\text{нд}} \cdot N_{\text{пл}} \cdot K_{\text{от}} \cdot K_{\text{нд}} \cdot K_{\text{и}} = 57,299 \cdot 14,9 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 1,08 = 1844,11 \text{ руб./год.}$$

Внедрение разработанной системы очистки карьерных сточных вод приведет к снижению платы за сброс по показателю нитрат-анион на 528339 рублей в год. Следует отметить, что в результате использования микроводоросли хлорелла и геотекстильного материала для фильтрации будет происходить снижение концентраций других загрязняющих веществ (нитрит-анион, аммоний-ион, железо, взвешенные вещества), что приведет к снижению платы за сброс этих загрязняющих веществ.

### 4.3 Выводы к четвертой главе

1. Осуществление процесса очистки сточных вод планируется проводить в существующем пруде-отстойнике, разделенном на секции фильтрующей дамбой.
2. Для хранения требуемого объема суспензии хлореллы необходимо строительство пруда-накопителя вблизи существующего пруда-отстойника.
3. Отфильтрованные клетки хлореллы с помощью геотекстильного полотна следует возвращать в цикл очистки сточных вод, путем в пруд-накопитель суспензии хлореллы.
4. Капитальные затраты на внедрение предлагаемой технологии очистки воды от неорганических соединений азота составят 2208,2 тыс. руб., эксплуатационные – 269,7 тыс. руб./год, при этом плата предприятия за загрязнение водной среды нитрат-ионом снизится на 528 тыс. руб./год, а размер предотвращенного экологического ущерба составит 13,7 млн. руб/год.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой описано принципиально новое технологическое решение существующей проблемы: снижение загрязнения поверхностных вод неорганическими соединениями азота в зоне воздействия горнодобывающего предприятия Мурманской области.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Определены на основе результатов экологического мониторинга поверхностных вод и растений основные загрязняющие вещества, формирующие техногенные гидрохимические потоки в зоне влияния рассматриваемого промышленного объекта.

2. Выявлен источник поступления аномально высоких концентраций нитрат-иона в поверхностные водные объекты рассматриваемого района, исследованы процессы трансформации неорганических соединений азота при проведении буровзрывных работ в карьере.

3. Определены в лабораторных условиях свойства микроводоросли *Chlorella* по извлечению нитрат-ионов из сточных вод в зависимости от условий окружающей среды, позволяющие использовать суспензию микроводоросли *Chlorella* для очистки карьерных сточных вод от неорганических соединений азота.

4. Разработана технология очистки сточных вод, содержащих неорганические соединения азота, в прудах-отстойниках путем внесения в них суспензии микроводоросли *Chlorella*, выращенной в условиях азотного голодания.

5. Определены капитальные и эксплуатационные затраты на внедрение предлагаемой системы очистки сточных вод, а также величина предотвращенного экологического ущерба. Эколого-экономическими расчетами определен эффект за счет различия в платежах за сброс нитрат-

иона до и после внедрения предлагаемой технологии очистки карьерных сточных вод.

По итогам выполненных исследований была достигнута поставленная цель, а именно было найдено технологическое решение, позволяющее достичь повышения эффективности очистки карьерных сточных вод от соединений азота.

Применение живого микроорганизма в качестве реагента для очистки сточных вод требует внимания к множеству факторов для достижения необходимой эффективности очистки. Дальнейшие исследования по данной теме могут быть связаны с изучением влияния различных факторов внешней среды на жизнедеятельность микроводоросли хлорелла (например, освещенность или химический состав сточных вод).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Биоплато для очистки сточных вод : сайт. – URL: [http://www.promstok.com/articles/evastock/bioplato\\_dlya\\_ochistki\\_stochnykh\\_vod/](http://www.promstok.com/articles/evastock/bioplato_dlya_ochistki_stochnykh_vod/) . – (дата обращения 02.02.2019).
2. **Бирюков, В.В.** Основы промышленной биотехнологии. – М. : Колос, 2004. – 296 с.
3. Большая интернет библиотека: сайт. – URL: <https://bib.social/prirodnih-resursov-obogaschenie/obschaya-klassifikatsiya-promyishlennyih-97305.html> (дата обращения: 20.04.2019).
4. **Верещагина, И.Ю.** Искусственное биоплато в арктических широтах / И.Ю. Верещагина, Н.В. Василевская // Экология производства. – 2004. – № 4.– С. 18-21.
5. **Воронов, Ю.В.** Водоотведение и очистка сточных вод / Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев; Учебник для вузов. – М.: Издательство ассоциации вузов, 2006. – 704 с.
6. Геосинтетические Материалы (статья): сайт. – URL: <http://geosintetika.com/geotrub.html> (Дата обращения: 26.04.2020).
7. **ГН 2.1.5.1315-03.** Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования : гигиенические нормативы : введены в действие Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 30.04.03, № 78 : дата введения 2003-06-15 / Разработаны коллективом авторов в составе: Г.Н. Красовский, З.И. Жолдакова, Н.А. Зайцев, Н.В. Харчевникова, Н.И. Беляева, Е.Е. Одинцов, Н.А. Егорова (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН), Б.А. Курляндский, И.В. Первухина (Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Минздрава России), А.И. Кучеренко (Департамент Госсанэпиднадзора Минздрава России). – М: Российский регистр потенциально опасных

химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003.

8. **Гогина, Е.С.** Удаление биогенных элементов из сточных вод: Монография. – ГОУ ВПО Моск. гос. строит. ун-т. – М.: МГСУ, 2010. – 120 с.

9. **ГОСТ 17.1.5.05–85.** Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков = Nature protection. Hydrosphere. General requirements for surface and sea waters, ice and atmospheric precipitation sampling : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25 марта 1985 г. № 774 : дата введения 1986-07-01.

10. **ГОСТ 31816-2012.** Вода. Общие требования к отбору проб = Water. General requirements for sampling : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2012. N 1513-ст : введен впервые : дата введения 2014-01-01 / подготовлен Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Закрытым акционерным обществом «Центр исследования и контроля воды» . – Москва : Стандартиформ, 2017.

11. **ГОСТ Р 52608-2006.** Материалы геотекстильные. Методы определения водопроницаемости: национальный стандарт Российской Федерации: принят и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 декабря 2006 г. № 298-ст : введен впервые : дата введения 2008–01–01 / разработан ФГУП «РОСДОРНИИ» Российского дорожного агентства Министерства транспорта Российской Федерации совместно с ФГУП «СОЮЗДОРНИИ», ОАО «НИИНМ» и ОАО «ДК АВТОДОРСТРОЙ». – Москва : Стандартиформ, 2006.

12. **Готовцев, П.М.** Исследование возможности флокуляции *Chlorella* sp. С использованием различных методов / П.М. Готовцев, В.В.

Бутылин, М.А. Ломоносова // Вестник биотехнологии. – 2013. –Т. 9, № 1. – С. 37-43.

13. **Данилов-Данильян, В.И.** Временная методика определения предотвращенного эколого-экономического ущерба. – М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1999. – 41 с.

14. **Дворецкий, Д.С.** Основы биотехнологии микроводорослей / Д.С. Дворецкий, С.И. Дворецкий, Е.В. Пешкова, М.С. Темнов, Е.И. Акулинин : сайт. – URL: <https://tstu.ru/r.php?r=obuch.book.elib1&id=11&year=2015> (Дата обращения: 06.04.2020).

15. **Дубнов, Л.В.** Промышленные взрывчатые вещества / Л.В. Дубнов, Н.С. Бахаревич, А.И. Романов. – Москва, Недра, 1988, 358 с.

16. **Евдокимова, Г.И.** Плавающие биоплато для очистки сточных карьерных вод от минеральных соединений азота в арктических условиях / Г.И. Евдокимова, Л.А. Иванова, Н.П. Мозгова, В.А. Мязин, Н.П. Фокина // Экология и промышленность России. – 2015. – №19(9). – С. 35-41.

17. **Егорова, М.А.** Очистка карьерных сточных вод от соединений азота с помощью искусственно сконструированных болотных экосистем в холодных климатических условиях / М.А. Егорова, М.А. Пашкевич // Материалы 6-ой Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов. – Тула: ТулГУ, 2016. – С. 111-114.

18. Инвестиционный портал Мурманской области: сайт. – URL: <http://invest.gov-murman.ru/about/promyshlennost> (дата обращения 15.09.2019).

19. **Карелин, В.Я.** Насосы и насосные станции / В.Я. Карелин, А.В. Минаев: Учеб. для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 320 с.: ил.

20. **Кашулин, Н.А.** Некоторые аспекты современного состояния пресноводных ресурсов Мурманской области / Н.А. Кашулин, В.А. Даувальтер, Д.Б. Денисов, С.А. Валькова, О.И. Вандыш, П.М. Терентьев, А.Н. Кашулин // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2013. – №16(1). – С. 98–107.

21. **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.
22. **Кирюхин, В.А.** Прикладная гидрогеохимия. – СПб.: СПбГИ, 2010, 201 с.
23. **Котяшев, А.А.** Опыт применения эмульсионных взрывчатых веществ на карьерах Урала / А.А. Котяшев, А.С. Маторин, В.Г. Шеменев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2010. – С. 278–282.
24. **Крылов, В.А.** Введение в хроматографические методы анализа. Часть 1. Ионный обмен и ионная хроматография. Часть 2. Практическая ионная хроматография / В.А. Крылов, Г.М. Сергеев, Е.В. Елипашева. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 91 с.
25. **М-02-1805-09.** Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4$  в пробах природной, питьевой и сточной воды методом ионной хроматографии : методика: утверждена директором по техническому развитию ООО «Аналит» И.Л. Гринштейн. – Санкт-Петербург, 2009.
26. Методические рекомендации по оценке объемов образования отходов производства и потребления / ГУ НИЦПУРО – Москва, 2003, 99 с.
27. **Мирзаев, Г.Г.** Экология горного производства. / Г.Г. Мирзаев, Б.А. Иванов, В.М. Щербаков, Н.М. Проскуряков; Учебник для вузов. – М.: Недра, 1991. – 320 с.
28. **Моисеенко, Т.И.** Антропогенные преобразования водных экосистем Кольского Севера / Т.И. Моисеенко, В.А. Яковлев. – Ленинград, Наука. – 1990. – 220 с.
29. **Мухамеджанов, Г.К.** Классификации и терминологии геотекстильных материалов / Г.К. Мухамеджанов, А.П. Фомин: сайт. – Режим доступа: [https://www.geofabric.ru/klassific\\_geo.html](https://www.geofabric.ru/klassific_geo.html) . – (Дата обращения: 26.04.2020).

30. **НВН 33-5.3.01-85.** Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод : нормативы водного надзора : утверждены приказом Минводхоза СССР от 13 июня 1985 г. № 223: дата введения 1985-11-01 / разработаны Всесоюзным научно-исследовательским институтом по охране вод Министерства мелиорации и водного хозяйства СССР (ВНИИВО). – Москва, 1985.

31. ООО НПО «Альгобиотехнология» : сайт. – URL: [http://www.algobiotechnologia.com/photo/index.php?id\\_gal=130](http://www.algobiotechnologia.com/photo/index.php?id_gal=130) . – (Дата обращения: 03.02.2020).

32. **Панфилов, С.Ю.** История создания, состояние, проблемы и перспективы развития производства и применения взрывчатых материалов в Российской Федерации // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011.

33. **Патент № 2061663 Российская Федерация, МПК C02F3/32.** Способ биологической доочистки сточных вод: заявлено 10.08.1993 : опубликовано 10.06.1996 / Золотохин И.А., Балахонова Е.А.; патентообладатель Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт охраны окружающей среды в угольной промышленности.

34. **Патент № 2081852 Российская Федерация, МПК C02F3/32.** Способ очистки сточных вод: заявлено 24.11.1994 : опубликовано 20.06.1997 / Матвеев В.И., Чистяков Н.Е.; патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью - Фирма «Наяда».

35. **Патент № 2100292 Российская Федерация, МПК C02F3/32.** Способ очистки сточных вод с использованием элементов естественной экологической системы: заявлено 05.03.1996; опубликовано 27.12.1997 / Овцов Л.П., Сучилин Н.А., Быстров А.А., Алымов В.А., Терешина А.Н., Лебединцева Г.А.; заявители и патентообладатели Овцов Л.П., Сучилин Н.А., Быстров А.А., Алымов В.А., Терешина А.Н., Лебединцева Г.А.

36. **Патент № 2186738 Российская Федерация, МПК C02F3/32.** Способ биологической доочистки сточных вод: заявлено 09.10.2000 :



опубликовано 10.08.2002 / Алешечкин В.Н., Кумани М.В.; заявитель и патентообладатель Алешечкин В.Н., Кумани М.В.

37. **Патент № 2192459 Российская Федерация, МПК C12N 1/12, C02F 3/34.** Штамм микроводоросли *chlorella vulgaris* BIN для получения биомассы и очистки сточных вод: № 2001110341/13 : заявлено 18.04.2001 : опубликовано : 10.11.2002 / Богданов Н.И., патентообладатель. Богданов Н.И.

38. **Патент № 2293064 Российская Федерация, МПК C02F3/34.** Система очистки сточных вод: №2005123783/13: заявлено 27.07.2005, опубликовано 10.02.2007 / Калантаров О.К., Чесалов С.М., Симаков Ю.Г., патентообладатель Калантаров О.К.: - 5 с. : ил.

39. **Патент № 2322399 Российская Федерация, МПК C02F3/32, C02F101/16.** Способ очистки сточных вод от аммонийных солей, нитратов и нитритов: №2006123595/13 : заявлено 03.07.2006 : опубликовано : 20.04.2008 / Вайсман Я.И., Рудакова Л.В., Калинина Е.В., патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пермский государственный технический университет». – 5 с. : ил.

40. **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 / Мелихов В.В, Кузнецов П.И., Московец М.В., Каменев В.М., Каренгина Т.В., Мелихова М.В., Смирнов С.В.; патентообладатель Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт орошаемого земледелия РАСХН.

41. **Патент № 2356855 Российская Федерация, МПК C02F3/32.** Способ очистки сточных вод и устройство для его осуществления: №2007140058/15 : заявлено 31.10.2007 : опубликовано 25.05.2009 / Друцкий А.В., Гарсия А.Л., Гарсия В.Л., Друцкая Ю.А., патентообладатель Друцкий А.В., Гарсия А.Л.: - 12 с. : ил.

42. **Патент № 2397149 Российская Федерация, МПК C02F3/32.** Способ и сооружение очистки хозяйственно-бытовых сточных вод с использованием элементов экологической системы: №2008146328/15; заявлено 25.11.2008 : опубликовано 20.08.2010 / Толстограй В.И., Лопатин К.И., Женихов Ю.Н., Суворов В.И., Панов В.В.; патентообладатели Толстограй В.И., Лопатин К.И., Женихов Ю.Н., Суворов В.И., Панов В.В. – 11 с. : ил.

43. **Патент № 2504519 Российская Федерация, МПК C02F3/32, C02F11/02.** Способ биологической доочистки сточных вод и система для его осуществления: №2012146102/10 : заявлено 29.10.2012 : опубликовано 20.01.2014 / Шевкун Е.Б., Гула К.Е., Крупская Л.Т., Майорова Л.П., Зверева В.П., патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тихоокеанский государственный университет»: - 9 с. : ил.

44. **Патент № 2572577 Российская Федерация, МПК C02F3/32, C02F9/14.** Система очистки сточных вод (варианты): №2014123764/10 : заявлено 10.06.2014 : опубликовано 20.01.2016. / Ульрих Д.В., Брюхов М.Н., Тимофеева С.С., Денисов С.Е. патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет) (ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ)). – 7 с. : ил.

45. **Патент № 2585523 Российская Федерация, МПК C12N 1/12, C02F 3/32, C12R 1/89.** Планктонный штамм *chlorella kessleri* для предотвращения "цветения" водоёмов синезелеными водорослями: № 2015111746/10 : заявлено 31.03.2015 : опубликовано 27.05.2016 / Богданов Н.И.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное объединение "Альгобиотехнология".

46. **Пашкевич, М.А.** Геохимия техногенеза. Учебное пособие. – СПб.: СПГИ (ТУ). – 2007. – 72 с.

47. **Пашкевич, М.А.** Мониторинг и снижение экологической опасности намывных техногенных массивов предприятия АО «Апатит»/ М.А. Пашкевич, М.А. Чукаева // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2017. – №4(5–2). – С. 262–268.

48. **Певзнер, М.Е.** Горное дело и охрана окружающей среды / М.Е. Певзнер, А.А. Малышев, А.Д. Мельков, В.П. Ушань; Учебник для вузов. – М.: Издательство Московского государственного университета, 2001. – 300 с.

49. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06. Методика измерений количества *Daphnia magna* straus для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета: методика: утверждена ФБУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия : дата утверждения 2014–10–10 / разработана ФГ АОУ ВПО Сибирский федеральный университет. – Москва, 2014.

50. **ПНД Ф Т 14.1:2:4.10-2004.** Токсикологические методы контроля. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления: методика: утверждена и введена в действие директором ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» А.Н. Кичемасовым : дата введения 2012-04-10. – Москва, 2004.

51. **Программа для автоматизированного расчета кратности разбавления сточных вод в водотоках:** свидетельство о гос. регистрации прогр. для ЭВМ № 2020612186 Российская Федерация / А.С. Данилов, Д.С. Петров, М.А. Солнышкова – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 18.02.2020; опубл. 18.02.2020, Официальный бюллетень «Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем». – 2020. - № 2.; правообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». – 1 с.

52. **Р 52.24.353-2012.** Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод : рекомендации : утверждены Заместителем Руководителя Росгидромета : дата утверждения 2012-05-01 / разработаны федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»). – Москва: Росгидромет, ГУ ГХИ, 2012.

53. **Российская Федерация. Законы.** О применении в 2020 году ставок платы за негативное воздействие на окружающую среду : Постановление Правительства РФ от 24 января 2020 г. №39.

54. **Российская Федерация. Законы.** О применении показателей прогноза социально-экономического развития Российской Федерации в целях ценообразования на продукцию, поставляемую по государственному оборонному заказу : Письмо Министерства экономического развития РФ от 1 октября 2019 г. № 33198-ПБ/Д03и.

55. **Российская Федерация. Законы.** О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах : Постановление Правительства РФ от 13 сентября 2016 г. №913.

56. **Российская Федерация. Законы.** Об исчислении и взимании платы за негативное воздействие на окружающую среду (с изменениями и дополнениями) : Постановление Правительства РФ от 3 марта 2017 г. №255.

57. Руководство по применению полимерных материалов (пенопластов, геотекстелей, георешеток, полимерных дренажных труб) для усиления земляного полотна при ремонтах пути / МПС России. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 110 с.

58. Сайт Тамбовского государственного технического университета : сайт. – URL: [http://www.gaps.tstu.ru/win-1251/lab/sreda/ope/ob\\_ecol\\_html/glubochistka.html](http://www.gaps.tstu.ru/win-1251/lab/sreda/ope/ob_ecol_html/glubochistka.html) (дата обращения 12.12.2018).

59. **СанПиН 2.1.5.980-00.** Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод : санитарные правила и нормы : утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации : дата введения 2000-06-22 / Разработаны НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды; им. А. Н. Сысина РАМН (чл.-корр. РАМН, профессор Красовский Г. Н.; профессор, д. м. н. Жолдакова З. И.), Московской медицинской академии им. И. М. Сеченова (профессор, д. м. н. Богданов М. В.), Российской медицинской академии последипломного образования (д. м. н. Плитман С. И.; к. м. н. Беспалько Л. Е.), Федеральным центром государственного санитарно-эпидемиологического надзора Минздрава России (Чибураев В. И., Кудрявцева Б. М., Недогибченко М. К.), Департаментом госсанэпиднадзора Минздрава России (Роговец А. И.). – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000.

60. **Семенов, С.Ю.** Водно-болотная очистка сточных вод / С.Ю. Семенов, Л.И. Шелепова // Безопасность жизнедеятельности. – 2008. – № 1. – С. 37-38.

61. **Сивкова, Е.Е.** Влияние рогоза широколистного (*Thyphalatifolia*L.) и компонентов фильтрующей загрузки на эффективность удаления соединений азота в системах почвенно-болотной очистки сточных вод / Е.Е. Сивкова, Е.В. Прибыткова // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2010. – №2 (14). – С. 141-149.

62. **Сивкова, Е.Е.** Использование технологии «Constructed wetlands» для очистки сточных вод малых населенных пунктов и предприятий / Е.Е. Сивкова, С.Ю. Семенов // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2010. – №4 (12). – С. 123-129.

63. Система пробоотборная для экологических исследований ПЭ-1110. Паспорт. – Санкт-Петербург, 2015, 10 с.

64. **Сластунов, С.В.** Горное дело и окружающая среда / С.В. Сластунов, В.Н. Королева, К.С. Коликов, Е.Ю. Куликова, А.Е. Воробьев, В.В.

Качак, В.И. Бабков-Эстеркин, А.Т. Айруни, А.С. Батугин, А.А. Шилов; Учебник. – М.: Логос, 2001. – 272 с.

65. **СНиП 2.04.03-85.** Канализация. Наружные сети и сооружения : строительные нормы и правила : утверждены постановлением Государственного комитета СССР по делам строительства от 21 мая 1985 года № 71 : дата введения 1986-01-01: подготовлены Главтехнормированием Госстроя СССР (Б.В.Тамбовцев). – Москва, 1985.

66. **Солнышкова, М.А.** Биоиндикация как способ оценки эффективности очистки карьерных сточных вод с использованием биоплато / М.А. Солнышкова, М.А. Журавкова, М.А. Пашкевич // Инновационные подходы в современной науке. Сб. ст. по материалам X междунар. науч.-практ. конф. – 2017. - №10(10). – С. 82-85.

67. **Солнышкова, М.А.** Исследование эффективности биологической очистки воды от нитратов с помощью биоплато / М.А. Солнышкова, М.А. Пашкевич // Естественные и технические науки. – 2018. – №5(119). – С. 169-173.

68. **Солнышкова, М.А.** Мониторинг и снижение негативного воздействия взрывных работ на поверхностные воды / М.А. Солнышкова, М.А. Пашкевич // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2019. – №4(специальный выпуск 6). – С. 352-359.

69. **Солнышкова, М.А.** Снижение негативного воздействия взрывных работ на карьерные поверхностные воды / М.А. Солнышкова, М.А. Пашкевич // Тезисы докладов IV Международной научно-практической конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке». – СПб: Санкт-Петербургский горный университет. – 2018. – С. 71-72.

70. **Студенок, А.Г.** Оценка методов очистки сточных вод от соединений азота для дренажных вод горных предприятий / А.Г. Студенок,

А.В. Ревво // Известия Уральского государственного горного университета. – 2013. – №2(30). – С. 26-30.

71. **Тихонов, И.В.** Биотехнология / И.В. Тихонов, Е.А. Рубан, Т.Н. Грязнева: учебник. – СПб. : ГИОРД, 2008. – 704 с.

72. Фильтры: учеб. пособие / сост. О.Х. Дахин, Н.О. Сиволобова / Волгоград. гос. техн. ун-т – Волгоград, 2004. - 71 с.

73. **Хохряков, А.В.** Исследование процессов формирования химического загрязнения дренажных вод соединениями азота на примере карьера крупного горного предприятия / А.В. Хохряков, А.Г. Студенок, Г.А. Студенок // Известия Уральского государственного горного университета. – 2016. – № 4 (44). – С. 35–37.

74. **Швецов, В.Н.** Нитрификация и денитрификация сточных вод / В.Н. Швецов, К.М. Морозова, И.А. Нечаев, Л.А. Петрова – ВСТ. – 1995. – №11. – С.16-18.

75. **Эйнор, Л.О.** Макрофиты в экологии водоема. - М.: изд. ИВП РАН, 1992, 255 с.

76. Электронасосы центробежные погружные типа гном. Руководство по эксплуатации. 40ТНП.00.000 РЭ. – Ливны. – 32 с.

77. **Albold, A.** Constructed Wetlands. Sustainable Wastewater Treatment for Rural and Peri-Urban Communities in Bulgaria / A. Albold, C. Wendland, B. Mihaylova, A. Ergünel, H. Galt. – WECF. – 2011.

78. **Borges, L.** Effects of flocculants on lipid extraction and fatty acid composition of the microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Thalassiosira weissflogii* / L. Borges, J.A. Moron-Villarreyes, M.G. Montes D'Oca, P.C. Abreu // Biomass and Bioenergy. – 2011. – №35. – P. 4449-4454.

79. **Calheiros, C.S.C.** Treatment of industrial wastewater with two-stage constructed wetlands planted with *Typhalatifolia* and *Phragmites australis* / C.S.C. Calheiros, A.O.S.S. Rangel, P.M.L. Castro. // Bioresource Technology 100 (2009) pp. 3205–3213.

80. **Celebi, A.** Environmental Effects and Importance of the Risk Assessments for Mining Wastewater/ A. Celebi, S. Özdemir // Proceedings of the 24 th International mining congress and exhibition of Turkey. – 2015. – P. 193–199.

81. **Cheng, Y. S.** The impact of cell wall carbohydrate composition on the chitosan flocculation of *Chlorella* / Y. S. Cheng, Y. Zheng, J. M. Labavitch // Process Biochemistry. – 2011. – № 46. – P. 1927-1933.

82. Constructed Wetlands Manual. – UN-HABITAT, 2008, 90p.

83. Constructed Wetlands Treatment of Municipal Wastewaters Manual - National Risk Management Research Laboratory; Office of Research and Development; U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio 45268 EPA/625/R-99/010. September. 1999.

84. Design Manual Constructed Wetlands and Aquatic Plant Systems for Municipal Wastewater Treatment./ U.S. Environmental Protection Agency. Center for Environmental Research Information Cincinnati, EPA/625/1-88/022. September 1988.

85. **Gikas, G.D.** Municipal wastewater treatment using constructed wetlands / G. D. Gikas, V. A. Tsihrintzis // Water Utility Journal. – 2014. – №8. – P. 57-65.

86. **Jermakka, J.** Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in subarctic conditions / J. Jermakka, L. Wendling, E. Sohlberg, H. Heinonen, M. Vikman // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2014. – №45(7). – P. 703–748.

87. **Jermakka, J.** Solutions for control of nitrogen discharges at mines and quarries/ J. Jermakka, E. Merta, U. Mroueh, H. Arkkola, S. Eskonniemi, L. Wendling, J. Laine-Ylijoki, E. Sohlberg, H. Heinonen, T. Kaartinen //Miniman project final report, VTT technology 225, 2015, 110 p.

88. **Knuckey, R.M.** Production of microalgal concentrates by flocculation and their assessment as aquaculture feeds / R.M. Knuckey, M.R. Brown, R.



Robert, D.M.F. Frampton // *Aquacultural Engineering*. – 2006. – №35. – P. 300-313.

89. **Koščová, M.** Geo-Environmental Problems of Open Pit Mining: Classification and Solutions / M. Koščová, M. Hellmer, S. Anyona, T. Gvozdikova : сайт. – URL: [https://www.e3-s-conferences.org/articles/e3\\_sconf/abs/2018/16/e3\\_sconf\\_iims2018\\_01034/e3\\_sconf\\_iims2018\\_01034.html](https://www.e3-s-conferences.org/articles/e3_sconf/abs/2018/16/e3_sconf_iims2018_01034/e3_sconf_iims2018_01034.html) (дата обращения 15.01.2019).

90. **Lee, A.K.** Microbial flocculation, a potentially low-cost harvesting technique for marine microalgae for the production of biodiesel / A.K. Lee, D.M. Lewis, P.J. Ashman // *J Appl Phycol*. – 2009. – №21. – P. 559-567.

91. **Papazi, A.** Harvesting *Chlorella minutissima* using cell coagulants / A. Papazi, P. Makridis, P. Divanach // *J Appl Phycol*. – 2010. – №22. – P. 349-355.

92. **Petrov, D.S.** Phytoremediation efficiency of duckweed communities for mining enterprises wastewater treatment from nitrogen compounds / D.S. Petrov, M.A. Zhuravkova, M.A. Solnyshkova // *International Journal of Civil Engineering and Technology*. – 2019. – Vol. 10, №3. – P. 1027-1033.

93. **Petrov, D.S.** Phytoremediation efficiency of duckweed communities for mining enterprises wastewater treatment from nitrogen compounds/ D.S. Petrov, V.S. Kuznecov, I.K. Suprun, M.A. Zhuravkova, M.A. Solnyshkova // *Journal of Physics: Conference Series*. – 201. – Ser. 1399, No 055044 DOI: 10.1088/1742-6596/1399/5/055044.

94. **Poelman, E.** Potential of electrolytic flocculation for recovery of microalgae / E. Poelman, N. De Pauw, B. Jeurissen // *Resources, Conservation and Recycling*. – 1997. – №19. – P. 1-10.

95. **Uduman, N.** Marine microalgae flocculation and focused beam reflectance measurement / N. Uduman, Y. Qi, M.K. Danquah, A.F. Hoadley // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – №162. – P. 935-940.

96. **Vandamme, D.** Flocculation of microalgae using cationic starch / D. Vandamme, I. Foubet, B. Meesschaert, K. Muylaert // *J Appl Phycol.* – 2010. – №22. – P. 525-530.
97. **Vymazal, J.** Constructed Wetlands for Wastewater Treatment // *Water.* – 2010. – №2. – P. 530-549.
98. **Xu, L.** A simple and rapid harvesting method for microalgae by in situ magnetic separation / L. Xu, C. Guo, F. Wang // *Bioresource Technology.* – 2011. – №102. – P. 10047-10051.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**Результаты опыта №5**

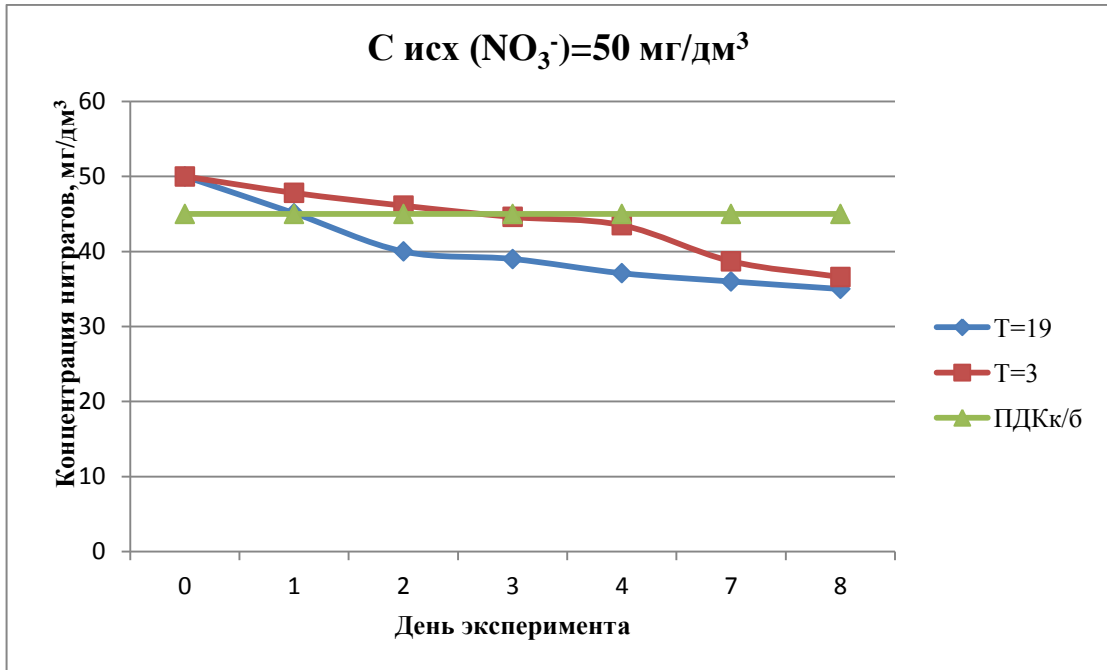


Рисунок А.1 – Результаты опыта №5 (начальная концентрация нитратов 50 мг/дм<sup>3</sup>)

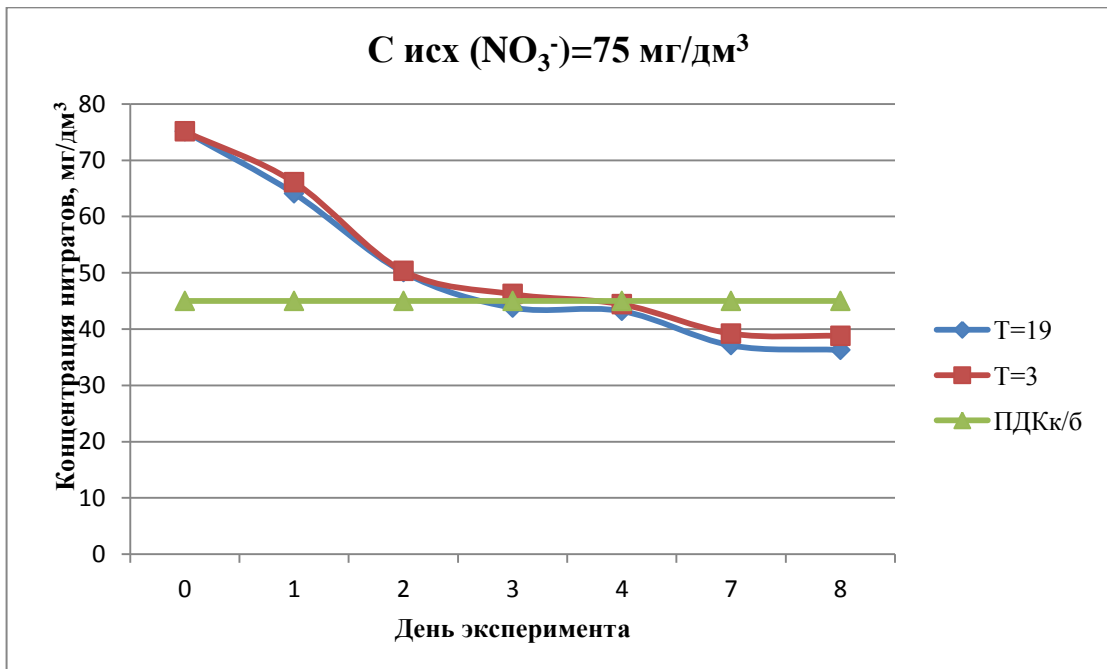


Рисунок А.2 – Результаты опыта №5 (начальная концентрация нитратов 75 мг/дм<sup>3</sup>)

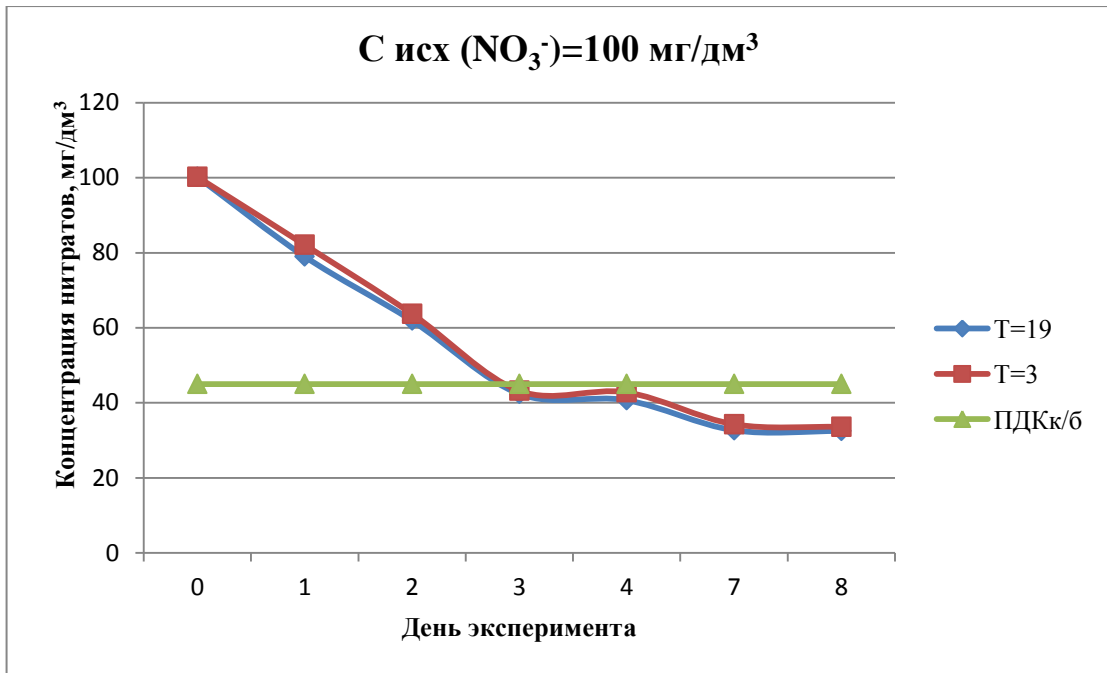


Рисунок А.3 – Результаты опыта №5 (начальная концентрация нитратов 100 мг/дм<sup>3</sup>)

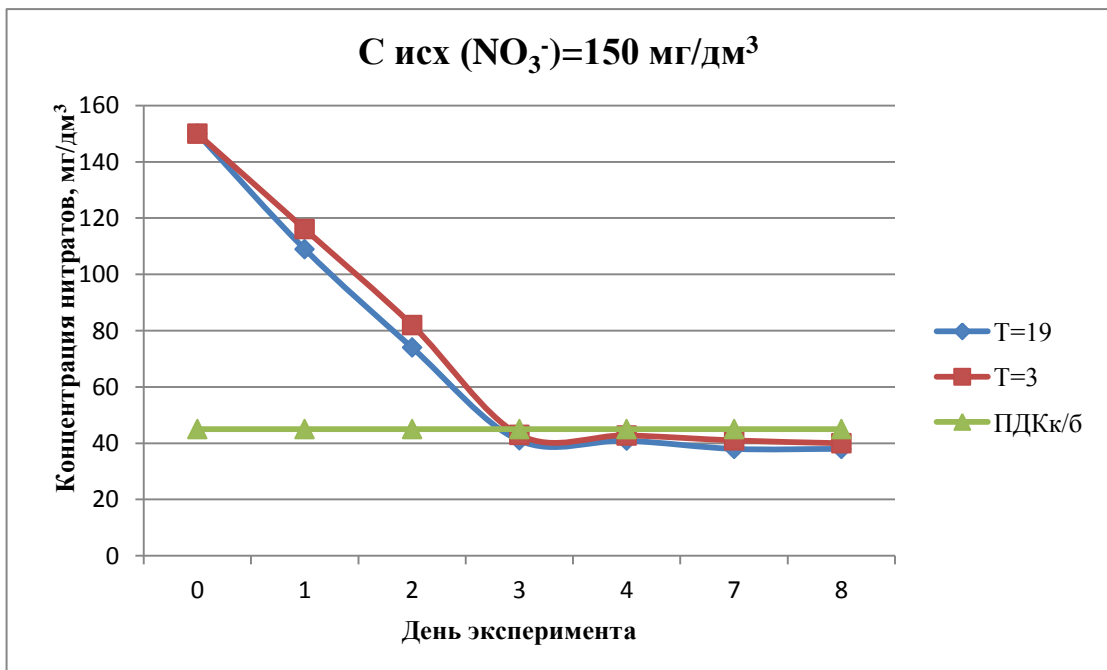


Рисунок А.4 – Результаты опыта №5 (начальная концентрация нитратов 150 мг/дм<sup>3</sup>)

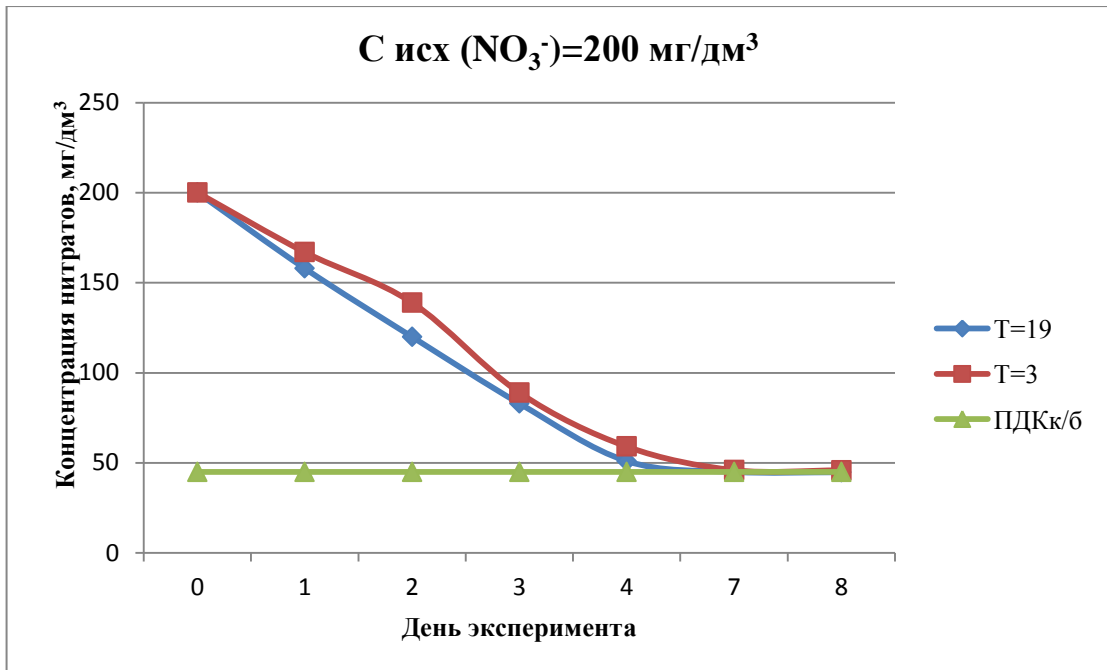


Рисунок А.5 – Результаты опыта №5 (начальная концентрация нитратов 200 мг/дм<sup>3</sup>)