

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Коротаева Анна Эдуардовна



ЛИКВИДАЦИЯ ПОСЛЕДСТВИЙ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД
ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТОДАМИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

Специальность 1.6.21. Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Санкт-Петербург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ СОЕДИНЕНИЯМИ АЗОТНОЙ ГРУППЫ И ЖЕЛЕЗОМ И СПОСОБОВ ИХ ОЧИСТКИ	13
1.1 Основные пути поступления загрязняющих веществ в сточные воды на горнопромышленных предприятиях	13
1.2 Основные методы очистки сточных вод от соединений азотной группы	17
1.2.1 Физико-химические методы	17
1.2.2 Химические методы.....	22
1.2.3 Биологические методы	23
1.3 Мониторинговые исследования карьерных вод на опытном горнопромышленном полигоне	41
1.4 Проблема загрязнения сточных вод соединениями азотной группы на производственных объектах МСК.....	53
1.5 Проблема загрязнения сточных вод железом на производственных объектах МСК.....	57
1.6 Выводы к первой главе.....	59
ГЛАВА 2 СИСТЕМА СКОНСТРУИРОВАННЫХ ВОДНО-БОЛОТНЫХ УГОДИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....	61
2.1 Виды сконструированных водно-болотных угодий.....	61
2.1.1 Водно-болотные угодья со свободной водной поверхностью	61
2.1.2 Водно-болотные угодья с горизонтальным подповерхностным током .	63
2.1.3 Водно-болотные угодья с вертикальным подповерхностным током.....	65
2.1.4 Гибридные водно-болотные угодья	66
2.1.5 Плавающие водно-болотные угодья	67

2.2 Механизмы удаления ряда загрязняющих веществ в сконструированных водно-болотных системах	69
2.2.1 Удаление соединений азота	69
2.2.2 Удаление железа.....	79
2.3 Выбор системы сконструированного водно-болотного угодья.....	86
2.4 Выбор видов растений для системы сконструированного водно-болотного угодья.....	88
2.5 Выводы ко второй главе	95
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФИТОРЕМЕДИАЦИИ КАРЬЕРНЫХ СТОЧНЫХ ВОД.....	97
3.1 Первый этап экспериментального исследования	97
3.2 Второй этап экспериментального исследования	100
3.3 Третий этап экспериментального исследования.....	111
3.4 Выводы к третьей главе.....	131
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ КАРЬЕРНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ..	132
4.1 Разработка системы комплексной очистки по типу сконструированных водно-болотных угодий с комплексным применением видов высшей и низшей водной растительности.....	132
4.1.1 Проектирование конструкции системы и конструктивных параметров элементов	132
4.1.2 Строительство системы комплексной очистки по типу сконструированного водно-болотного угодья	142
4.2 Эколого-экономическая оценка организации предлагаемой комплексной системы очистки по типу сконструированных водно-болотных угодий.....	149
4.2.1 Расчет затрат на реализацию системы комплексной очистки.....	149

4.2.2 Эколого-экономическая эффективность организации предлагаемой системы комплексной очистки	152
4.3 Выводы к четвертой главе.....	155
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	159
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации.....	182
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент.....	183

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Высокий рост промышленного производства, сельского хозяйства, а также урбанизация приводят к загрязнению водных объектов широким спектром загрязняющих веществ, преобладающими из которых являются соединения азотной группы и металлы. Во многих странах, включая Российскую Федерацию, для этих веществ введены пороговые значения, которые регламентируются, среди прочего, способностью водной экосистемы к их трансформации и удалению.

Одним из крупных источников загрязнения водных объектов является горная промышленность, характеризующаяся образованием большого объема сточных вод с высокими концентрациями загрязняющих веществ на всех этапах производственных работ, начиная с добычи и заканчивая обогащением.

В процессе открытой отработки месторождений полезных ископаемых в связи с поступлением атмосферных осадков и подземных вод в горную выработку образуются карьерные воды, которые характеризуются многокомпонентным составом, что обусловлено спецификой отработки месторождений и химическим составом вскрышных и вмещающих пород. Одними из наиболее распространенных компонентов в составе карьерных вод являются соединения азотной группы, попадающие в воды при ведении взрывных работ, а также железо, входящее в состав горных пород и природных вод.

Соединения азотной группы попадают в карьерные воды несколькими путями: в результате неполной детонации взрывчатого вещества и его растворения в обводненных скважинах; при вымывании сорбированных на горной породе или мелкодисперсной пыли оксидов азота, образовавшихся в процессе взрыва; вследствие связывания газообразных продуктов взрыва с влагой воздуха с образованием азотной или азотистой кислот, которые могут попадать на поверхность горной породы и далее в карьерные воды. Кроме

загрязнения карьерных вод соединениями азотной группы, взрывные работы приводят к дроблению монолитных горных пород, что ведет к повышению их растворимости, в частности, по соединениям железа.

При отсутствии на предприятии эффективной очистки сточные воды, содержащие высокие концентрации соединений азота, после сброса в природные водоемы и водотоки, могут вызывать снижение качества воды и способствовать эвтрофикации, приводя к кислородному голоданию водных организмов и, как следствие, потери биоразнообразия. Попадание высоких концентраций железа в силу эффекта биомагнификации также представляет серьезную угрозу для компонентов водных экосистем.

Необходимость решения проблем, связанных с ликвидацией последствий загрязнения сточных вод горных предприятий предопределяет актуальность диссертационного исследования.

Степень разработанности темы исследования

Проблема очистки сточных вод от соединений азотной группы нашла отражение в трудах таких ученых, как Л.Ф. Долина, Е.С. Гогина, О.С. Дубовик, Е. Osama, G. Markou, в том числе с помощью биологической очистки – Р.М. Маркевич, М.В. Корнейкова, L.A. Wendling и другие.

В последнее время широкое распространение получил метод биологической очистки сточных вод, основанный на применении сконструированных водно-болотных угодий. Большое внимание данному методу уделялось в работах Г.А. Евдокимовой, Н.М. Щегольковой, P.D. Jenssen, J. Vymazal, R.H. Kadlec, S. Kumar, V. Kumar, D. de la Varga, T. Saeed и H. Brix.

Вопросы эффективности высшей и низшей водной растительности в системах биологической очистки отражены в работах Д.В. Ульриха, С.С. Тимофеевой, J. Opitz, L. Kröpfelová, M. Min, M. Maine, J. Jarsiö и J.S. Chin.

В связи со спецификой образования карьерные сточные воды, с одной стороны, часто являются многотоннажными, с другой, характеризуются

наличием широкого спектра загрязняющих веществ, многие из которых многократно превышают значения нормативов, что обуславливает необходимость разработки решения, направленного на осуществление комплексной экологически и экономически эффективной очистки вод на предприятиях горной промышленности.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.6.21. Геоэкология по пунктам 19 и 24.

Объект исследования – загрязненные карьерные воды.

Предмет исследования – процессы биологической очистки карьерных вод.

Цель работы – снижение техногенной нагрузки на водные объекты при ведении взрывных работ на горнопромышленных предприятиях путем внедрения биологической очистки.

Идея – биологическая очистка карьерных вод должна производиться путём конструирования водно-болотного угодья с совместным использованием видов высшей и низшей водной растительности.

Поставленная в диссертационном исследовании цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

1. Анализ существующих методов очистки сточных вод от азотных соединений и железа, а также оценка эффективности их удаления.
2. Выявление источников поступления азотных соединений и железа в карьерные сточные воды горнопромышленных предприятий.
3. Выбор разновидности системы сконструированного водно-болотного угодья и видов высшей водной растительности для реализации системы очистки.
4. Проведение экспериментальных исследований по определению возможности совместного использования высшей и низшей водной растительности для комплексной очистки карьерных вод от азотных соединений и железа.

5. Разработка конструкции системы очистки по типу сконструированного водно-болотного угодья с совместным использованием высшей и низшей водной растительности, а также проведение эколого-экономической оценки предлагаемого мероприятия по очистке карьерных сточных вод.

Научная новизна работы:

1. Выявлены механизмы формирования высококонтрастных карьерных сточных вод по содержанию аммонийной, нитритной и нитратной форм азота, а также железа на горнопромышленных предприятиях.

2. Установлена зависимость эффективности процесса очистки модельного раствора карьерных сточных вод от азотных соединений и железа в системе по типу сконструированного водно-болотного угодья с открытой поверхностью от проективного покрытия видов высшей водной растительности (60:20:20) и начальной плотности культуры низшей водной растительности (от 0,16 г/дм³ до 1,60 г/дм³).

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Рассмотрены существующие методы очистки сточных вод от азотных соединений и железа, а также представлено обоснование применения системы по типу сконструированного водно-болотного угодья.

2. Доказано увеличение эффективности снижения концентраций аммонийной, нитратной и нитритной форм азота, а также железа в карьерных сточных водах при совместном применении высшей и низшей водной растительности.

3. Разработано средозащитное мероприятие, заключающееся в комплексной очистке карьерных сточных вод в системе по типу сконструированного водно-болотного угодья с использованием видов высшей водной растительности: рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.), частуха обыкновенная (*Alisma plantago aquatica* L.) и ситник членистый (*Juncus articulatus* L.) и низшей водной растительности (*Chlorella* sp.).

4. Результаты и рекомендации диссертационного исследования приняты к использованию в производственной деятельности АО «Карельский окатыш» (акт о внедрении (использовании) результатов от 11.08.2022, Приложение А).

5. Результаты диссертационного исследования подтверждены патентом на изобретение № 2796677 «Способ биологической очистки сточных вод» от 29.05.2023 г. (Приложение Б).

Методология и методы исследования. Проведение исследований осуществлялось на основе системного анализа данных отечественных и зарубежных ученых в области биологической очистки, в частности, сконструированных водно-болотных угодий; экспериментального моделирования комплексной системы очистки по типу сконструированного водно-болотного угодья в лабораторных условиях на базе Научного центра «Экосистема» с использованием высокотехнологичного оборудования и широкого спектра методов анализа (жидкостная хроматография, атомно-эмиссионная спектрометрия, элементный анализ, фотоколориметрический, ионометрический и электрохимический методы).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Проведение взрывных работ на горнопромышленных предприятиях обуславливает попадание взрывчатых веществ, азотсодержащих продуктов взрыва и частиц горной породы в карьерные сточные воды, приводя к их загрязнению соединениями азотной группы ($1,1 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{р.х.}}}^{\text{NH}_4^+} \leq 103$; $6,1 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{р.х.}}}^{\text{NO}_2^-} \leq 207$; $1,1 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{р.х.}}}^{\text{NO}_3^-} \leq 15$), а также железом ($1,1 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{р.х.}}}^{\text{Fe}_{\text{общ}}} \leq 2400$).

2. Комплексное снижение концентраций аммонийной (до 96%), нитритной (до 99%) и нитратной (до 80%) форм азота, а также железа (до 50%) в карьерных сточных водах достигается за счет использования видов высшей водной растительности: рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.), частуха

обыкновенная (*Alisma plantago aquatica* L.) и ситник членистый (*Juncus articulatus* L.) с проективным покрытием 60:20:20 и внесения низшей водной растительности (*Chlorella* sp.) с достижением плотности культуры в системе от 0,16 г/дм³ до 1,60 г/дм³.

3. Предотвращение загрязнения водных объектов в зоне воздействия горнопромышленного предприятия должно достигаться путем сооружения в пруду-отстойнике системы по типу сконструированного водно-болотного угодья с достижением гидравлического времени удержания карьерных сточных вод в системе в течение 3 суток.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена проведением мониторинга карьерных вод на опытных горнопромышленных предприятиях; значительным объемом лабораторных и экспериментальных исследований водных и растительных проб с применением современного высокотехнологичного оборудования; подтверждается сходимостью полученных экспериментальных данных по изучению аккумуляционной способности растений с теоретическими исследованиями.

Апробация результатов. Основные положения и результаты работы докладывались на следующих семинарах и конференциях: Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию подготовки в Томском государственном университете специалистов в области наук о Земле (ноябрь 2021, г. Томск), XVI, XVII Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Проблемы недропользования» (2022, 2023, г. Екатеринбург), XX, XXI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Биодиагностика состояния природных и природ-но-техногенных систем (2022, 2023, г. Киров), XVIII Международном форуме-конкурсе студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (май 2022, г. Санкт-Петербург), XXVII Международном молодежном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова, посвященного 160-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и

140-летию академика М.А. Усова, основателям Сибирской горно-геологической школы (апрель 2023, г. Томск), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023» (апрель 2023, г. Москва), IV Всероссийской молодежной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (ноябрь 2023, г. Махачкала).

Реализация результатов работы. Диссертационное исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-03-2024-116_2 от 11.04.2024).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования; обосновании выбора типа системы сконструированного водно-болотного угодья и видов высшей и низшей водной растительности; проведении лабораторных исследований по изучению аккумуляционной способности растений по отношению к нитратной форме азота; проведении экспериментальных исследований по изучению сочетаний высшей и низшей водной растительности наиболее эффективных с позиции очистки карьерных сточных вод от аммонийной, нитратной и нитритной форм азота, а также железа в карьерных сточных водах; разработке системы фиторемедиации карьерных вод; эколого-экономической оценке комплексной системы очистки по типу сконструированного водно-болотного угодья.

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 12 печатных работах (пункты списка литературы № 15, 16, 17, 18, 19, 20, 33, 34, 35, 64, 108, 123), в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 3 статьях - в изданиях, входящих в

международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получен 1 патент (Приложение Б).

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 174 наименования, и 2 приложений. Диссертация изложена на 183 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 31 таблицу.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научному руководителю д.т.н., профессору Пашкевич Марии Анатольевне за научное руководство над работой. За помощь в проведении исследований и ценные научные консультации директору НЦ «Экосистема» к.т.н., доценту Матвеевой В.А., сотруднику кафедры геоэкологии к.т.н., доценту Петрову Д.С., а также всему коллективу кафедры геоэкологии Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и НЦ «Экосистема».

ГЛАВА 1 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ СОЕДИНЕНИЯМИ АЗОТНОЙ ГРУППЫ И ЖЕЛЕЗОМ И СПОСОБОВ ИХ ОЧИСТКИ

1.1 Основные пути поступления загрязняющих веществ в сточные воды на горнопромышленных предприятиях

Сточные воды, образующиеся при деятельности предприятий горнопромышленного сектора, характеризуются многокомпонентным составом, что обуславливается спецификой ведения отработки месторождений, а также химическим составом пустых и вмещающих пород. В зависимости от способа добычи полезного ископаемого выделяют шахтные и карьерные сточные воды, образующиеся в результате подземной и открытой отработки месторождений соответственно.

Шахтные сточные воды содержат широкий спектр загрязняющих веществ, в том числе взвешенные частицы, тяжелые металлы, нефтепродукты в основном в виде минеральных масел, органические загрязнители, а также радиоактивные элементы. Кроме того, шахтные сточные воды могут характеризоваться высокой минерализацией (>1000 мг/дм³) и жесткостью из-за контакта подземных вод в руднике с карбонатной породой, что приводит к увеличению концентрации ионов магния, натрия и калия, а также гидрокарбонатов в образующихся шахтных сточных водах.

Отличительной чертой данного типа вод является пониженная кислотность, которая устанавливается в результате окисления сульфидов металлов, наиболее распространенным из которых является пирит, и зависит от кислотно-щелочного баланса вскрышных пород, литологии, минералогии и гидрологических условий [63]. Также процесс окисления приводит к увеличению концентрации сульфатов, железа (2+), железа (3+) и марганца в сточных водах. Пониженный pH, а также большое содержание сульфатов обуславливает эффективное выщелачивание из породы сопутствующих

металлов, таких как никель, мышьяк, кадмий, кобальт, медь, свинец и цинк [117, 142].

Карьерные сточные воды аналогично шахтным водам, имеют многокомпонентный состав и могут включать взвешенные вещества, нефтепродукты, ионы растворенных солей, а также металлы и металлоиды.

Буровзрывные работы являются источником попадания в воды взвешенных веществ, представленных частицами вмещающей породы и руды, и нефтепродуктов, которые являются составной частью эмульсионных взрывчатых веществ и применяемых буровых растворов [30]. Случайные разливы, возникшие в результате деятельности горной техники в пределах водосборных площадей карьеров, также являются источником поступления нефтепродуктов в сточные воды.

Содержание кадмия, меди, железа, марганца, цинка и других металлов обуславливается химическим составом подземных вод, формирующих водоприток, но в большей степени составом разрабатываемых горных пород на месторождении, откуда происходит их выщелачивание. Концентрация в карьерных водах анионов: хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов, а также катионов: натрия, калия, кальция и магния, в основном определяется химическим составом подземных вод, так как данные ионы являются макрокомпонентами в их составе.

Стоит отметить, что привнос некоторых ионов может происходить непосредственно в результате деятельности человека. Например, использование противогололедных реагентов на основе хлорида натрия в пределах водосборных площадей карьеров в холодные сезоны года, приводит к повышению концентрации хлорид-иона в карьерных водах.

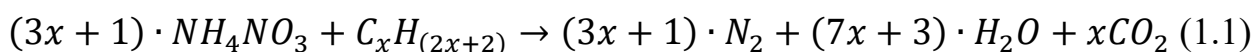
Соединения азота, которые представлены аммонийной, нитратной и нитритной формами азота, являются одними из главных загрязняющих веществ в сточных водах горнопромышленных предприятий. Основным источником поступления азотных соединений в карьерные воды

горнодобывающих предприятий являются взрывчатые вещества (ВВ), применяемые при ведении буровзрывных работ. Существует множество специфических групп данных веществ, однако наибольшее распространение получила группа промышленных ВВ на основе аммиачной селитры (NH_4NO_3) [12]. По данным компании S&P Global наибольшее количество взрывчатых веществ используется при отработке угольных месторождений [69].

Выделяется несколько путей поступления азотных соединений в карьерные воды. В первую очередь соединения азотной группы могут попадать в сточные воды при неполной детонации взрывчатого вещества и его растворения в обводненных скважинах, что составляет примерно 2-10% от общего объема использования взрывчатых веществ. Максимальная концентрация азота, выделяющегося при неполной детонации, может достигать 35% по массе [136]. Другими источниками азотных соединений могут быть атмосферные осадки, подземные воды, пустая и вмещающая порода, а также карьерный автотранспорт [108, 153].

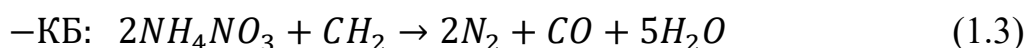
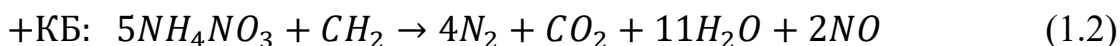
В настоящее время аммиачная селитра в чистом виде при ведении взрывных работ практически не применяется в связи с малой теплотой взрыва по сравнению с высокоэнергетическими эмульсиями, суспензиями и смесями на ее основе, что обусловило добавление дополнительного топливного компонента для увеличения теплоты взрыва более чем в 2,5 раза.

Общая реакция, по которой протекает химическая реакция между аммиачной селитрой и входящими в состав эмульсии видами топлив при идеальных условиях, описывается следующим уравнением [65]:



При полном окислении аммиачной селитры при взрыве происходит образование газообразного азота, воды и углекислого газа. При стехиометрически несбалансированной реакции в условиях неполной детонации, теплового взрыва, всасывания топливных компонентов в результате капиллярных процессов в породе, а также сложных геологических

условиях продуктами реакции могут стать оксиды углерода, а также высокотоксичные оксиды азота [12, 65]. При протекании реакции с положительным кислородным балансом, выделившийся оксид азота окисляется в атмосфере до стабильного диоксида азота (уравнение 1.2). При отрицательном кислородном балансе продуктом реакции становится оксид углерода (уравнение 1.3) [65].



Стоит отметить, что при уменьшении количества топлива в эмульсии в результате его возможного капиллярного всасывания, взаимодействие оставшегося количества с аммиачной селитрой также приводит к образованию оксидов азота через промежуточные продукты реакции в виде азотистой кислоты, нитро- и нитрозоуглеводородных соединений (рисунок 1.1).

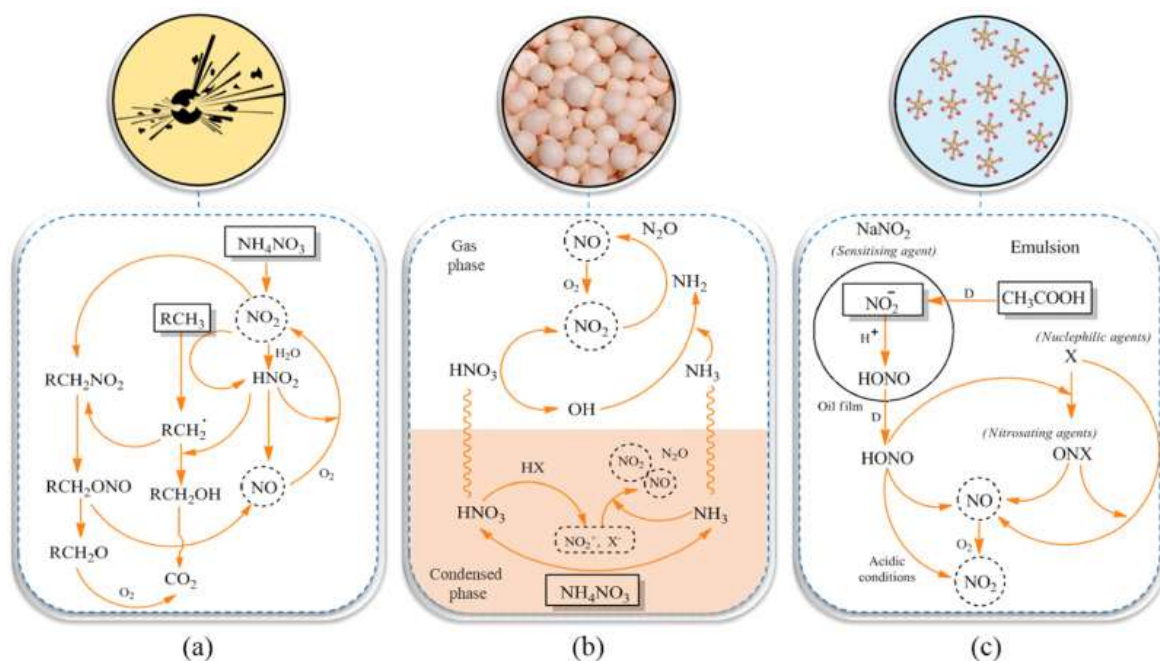


Рисунок 1.1 – Пути образования оксидов азота при взрыве

(а) в условиях стехиометрически несбалансированной детонации с положительным кислородным балансом; (б) сыпучих взрывчатых смесей. (с) эмульсионных взрывчатых веществ. Прямоугольниками обозначены реагенты, а пунктирной линией обведены продукты, содержащие NO_x . “D” – этапы диффузии через масляные пленки [65]

После осуществления взрывных работ образуется пылегазовое облако, из расчета 1000 дм^3 с 1 кг ВВ [69], в составе которого присутствуют оксиды азота. Для такого облака объемом $1,2 \cdot 10^6 \text{ м}^3$ концентрация оксидов азота может достигать 5,6-580 ppm, что в несколько десятков и тысяч раз превышает допустимые значения [65].

Выявлено три пути распространения образовавшихся оксидов азота при взрыве. Часть газообразных продуктов поступает напрямую в атмосферный воздух, где связывается с влагой воздуха и в виде азотной или азотистой кислоты попадает на поверхность горной породы и далее в карьерные сточные воды. Один из путей распространения заключается в непосредственном поглощении оксидов азота породой, которые постепенно выделяются в атмосферный воздух, с дальнейшим преобразованием соответственно вышеописанному варианту. В последнем случае распространение оксидов азота заключается в заполнении трещин и порового пространства в горной породе вследствие давления взрыва, действующего на газы. Данная часть газообразных продуктов может находиться в этих полостях неопределенно долгое время, приводя к продолжительному загрязнению карьерных сточных вод.

Помимо вышеназванных направлений распространения оксидов азота при взрыве, также можно добавить процесс их адсорбции на мелкодисперсную пыль с последующей десорбцией в атмосферу или вымыванием при осаждении пыли на земную поверхность, что также приводит к попаданию образовавшихся соединений азотной группы в карьерные сточные воды [4].

1.2 Основные методы очистки сточных вод от соединений азотной группы

1.2.1 Физико-химические методы

Ионный обмен

Одним из возможных способом очистки сточных вод от соединений азота является сорбция. В зависимости от механизма удаления она

подразделяется на несколько видов, однако преимущественно используется метод ионного обмена. Главным образом данный метод применяется для удаления аммонийного и нитратного азота, которые сорбируются на природные или искусственно синтезированные алюмосиликаты, например на основе полиакрилонитрила, главным преимуществом которых является высокая ионообменная способность и пористая структура [7, 53]. Кроме того, для сорбции могут использоваться побочные продукты технологических процессов и их производные, такие как сталеплавильные шлаки и цеолитизированная летучая зола.

Применяемые сорбенты для осуществления эффективной очистки должны удовлетворять нескольким требованиям, а именно характеризоваться высокой сорбционной емкостью и селективностью по отношению к ионам аммония и нитрата, кинетически быстрой сорбцией соединений из раствора, а также стойкостью в циклах сорбции-десорбции. Помимо вышеперечисленного важная роль в способности природных цеолитов удалять ионы загрязняющих веществ отводится минералогии, размеру частиц, пористости и плотности сорбента, а также кислотности и качественному составу сточных вод [159].

Чрезвычайно высокое сродство к соединениям азота, в частности к иону аммония, имеет природный алюмосиликат – клиноптилонит. Его использование ограничивается концентрациями взвешенных веществ и сульфидов в растворе, значения которых должны быть не более 10 мг/дм^3 и 8 мг/дм^3 соответственно. При соблюдении упомянутого условия эффективность очистки от аммонийного азота достигает 94-97% [7, 53]. Помимо высокой эффективности в исследовании [141] отмечена быстрая сорбция аммонийного азота на клиноптилонит с достижением равновесного состояния реакции через 40 минут, при этом 70%-ное снижение концентрации загрязняющего вещества наблюдалось в течение 10 минут после начала эксперимента.

Удаление из сточных вод анионных загрязняющих веществ может осуществляться при помощи гидротальцитоподобных анионных глин. Большинство сорбентов данной группы могут быть получены только в результате синтеза, в природе встречается только одна разновидность – гидротальцит ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$). Механизм очистки при помощи данных сорбентов основан на замещении карбонат-иона в минеральных слоях нитрат-ионом [159].

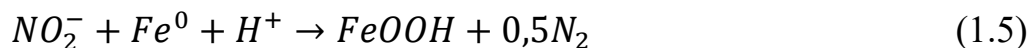
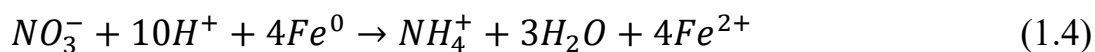
Комплексная очистка вод от азотных соединений может быть осуществлена с использованием двухступенчатой схемы очистки, в которой на первом этапе применяются катиониты для удаления ионов аммония, а на втором этапе – аниониты для ионов нитрата и нитрита [53].

Применение ионного обмена характеризуется малой стоимостью и простотой оборудования. В то же время возникает вопрос утилизации образующегося вторичного раствора с высокой концентрацией азотных соединений и регенерации используемых ионитов. Помимо прочего используемые аниониты отличаются более высоким сродством к сульфат-ионам, нежели к нитрат-ионам [30].

Нуль-валентные металлы

Нуль-валентные металлы, такие как Fe^0 , Al^0 , или Mg^0 широко используются для удаления нитратного и нитритного азота путем их восстановления в слабокислой среде. Преимущественно данные металлы применяются как составная часть фильтрующих дамб и геохимических барьеров для очистки вод *in situ* [30, 74].

Наиболее распространенным металлом, использующимся при очистке, является нуль-валентное железо в связи с его доступностью, дешевизной и не токсичностью. В результате протекания реакций происходит восстановление соединений азота за счет коррозии нуль-валентного железа. Реакция восстановления нитратного и нитритного азота до аммонийного осуществляется согласно следующим реакциям (уравнение 1.4 и 1.5) [30, 100]:



Для эффективного процесса очистки необходимо производить своевременное удаление образующегося оксидного слоя на поверхности железа [159]. Кислотность сточных вод также является лимитирующим фактором протекания процесса очистки. В исследовании китайских ученых отмечено увеличение скорости удаления нитратного азота с уменьшением рН раствора. Из систем с рН равным 4, 5 и 6 снижение концентрации происходило быстрее в 19, 14 и 9 раз соответственно по сравнению с рН=8,5, достигая 92%-ной эффективности для сточных вод с рН равным 4 [74].

Стоит отметить, что совместное применение в системах очистки Fe^0 и природных сорбентов, например глинистых минералов и глин [161], оказывает положительное воздействие на снижение концентрации соединений азота за счет уменьшения скорости коррозии поверхности металла и сорбции образующегося аммонийного азота [159]. Высокое содержание образующегося аммонийного азота может привести к вторичному загрязнению очищенных вод, а при изменении кислотности вод – к образованию аммиака [161].

Использование Al^0 не получило такого широкого распространения как Fe^0 в связи со снижением качества очищенной воды из-за остаточного содержания алюминия, а также низкой степенью очистки (менее 30% при рН <10).

Нуль-валентный магний, напротив, позволяет достичь высокой степени очистки. Снижение концентрации нитратного азота достигает 83-93% при рН=3 и снижается с ее увеличением. Аналогично системам с Fe^0 , требуется следить за значениями рН сточных вод, а также пассивацией поверхности Mg^0 [159].

Мембранная фильтрация

Эффективным методом удаления азотных соединений является процесс мембранной фильтрации, в котором используются нанофильтрационные (размер пор 1-10 нм) и обратноосмотические (размер пор <1 нм) мембраны. Данный метод основывается на фильтровании молекул растворителя сквозь полупроницаемые мембраны, например целлюлозно-ацетатные, и задерживании молекул или ионов растворенных веществ [7, 11 153]. Показано, что ионы аммония эффективно удаляются из сточных вод при пропускании их через целлюлозно-ацетатные мембраны в кислой среде. Водный раствор, богатый уловленными ионами для их разложения подвергается электролитическому восстановлению при $pH = 2-13$ [7].

В ряде работ проводились исследования по применению данного метода для снижения концентрации аммонийного и нитратного азота в сточных водах горнодобывающих предприятий и фильтрате свалок. Эффективность очистки при использовании нанофильтрационных мембран составила 27-56% и 25%, при использовании обратноосмотических мембран – >92% и 96% соответственно для каждого азотного соединения [136].

Стоит отметить, что применение мембранной фильтрации требует предварительной очистки и умягчения сточных вод [7, 11]. Финскими учеными после проведения очистки сточных вод на установках в пилотном масштабе также отмечена дороговизна применяемого метода мембранной фильтрации [136].

Электрохимический метод

Электрохимический метод очистки сточных вод от азотных соединений реализуется в электрохимическом реакторе под действием электрического тока с использованием растворимых и нерастворимых электродов. Преимущественно происходит удаление аммонийного азота и органического вещества. При пропускании электрического тока ионы аммония перемещаются к поверхности анода и окисляются гидроксильными радикалами. Эффективность данного процесса зависит от кислотности среды,

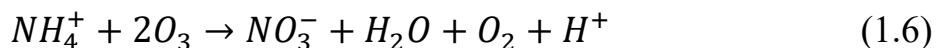
материала анода, электропроводности и концентрации сопутствующих загрязняющих веществ в растворе.

Помимо окисления азотных соединений возможно осуществление процесса электрокоагуляции, при котором расходуемый анод из железа или алюминия растворяется с выделением катионов металла. Образовавшиеся катионы-коагулянты при взаимодействии с гидроксильной группой формируют осадок, который поглощает аммонийный и нитратный азот с эффективностью >99% и 77-95% соответственно [136].

Эффективное удаление аммония из сточных вод при помощи электрохимического метода, порядка 80-85%, достигается при введении 20% морской воды. Данная технология основана на электролизе морской воды, в результате которого образуется гидроксид магния, взаимодействующая с азотными соединениями с образованием нерастворимой комплексной соли. На аноде, одновременно с осуществлением данного процесса, выделяется Cl_2 , который используется для обеззараживания сточных вод и частичного окисления органических загрязнений [7, 11]. Одним из ограничивающих факторов применения такого метода является образование концентрированных растворов, требующих утилизации [53].

1.2.2 Химические методы

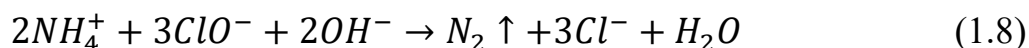
Для очистки сточных вод от азотных соединений применяются методы озонирования и хлорирования. Первый способ заключается в переводе аммонийного и нитритного азота в нитратную форму (уравнения 1.6 и 1.7) [7, 11]:



Следует отметить, что в процессе очистки содержание общего азота не изменяется, так как уменьшение концентрации вышеупомянутых ионов происходит пропорционально увеличению концентрации нитрат-иона. Вследствие этого применение метода озонирования нецелесообразно. Помимо

этого, данный метод сопровождается высокими капитальными и эксплуатационными затратами [53].

Метод хлорирования применяется для удаления аммонийного азота из сточных вод с концентрацией 0,1-1 г/дм³. Данный метод заключается в переводе аммоний-иона в газообразный азот при его взаимодействии с солями хлорноватистой кислоты. Процесс протекает в щелочной среде при недостатке ионов аммония (5-10%) по сравнению со стехиометрическими коэффициентами (уравнение 1.8) [76, 105]:



При соблюдении оптимальных условий процесс очистки осуществляется с эффективностью 99-100%. При наличии нитрит-ионов в сточных водах происходит их окисление в нитратную форму (уравнение 1.9):



В результате процесса хлорирования происходит очистка только от аммонийного азота, удаление же нитритного азота ведет к увеличению концентрации нитрат-ионов. Помимо этого, в очищаемых водах возрастает солесодержание вследствие восстановления вводимого хлора в ионы хлорида [6, 105].

1.2.3 Биологические методы

Аэротенки

Биологическая очистка сточных вод от азотных соединений осуществляется несколькими способами. Большие объемы сточных вод проходят аэробную очистку в аэротенках. Аэротенки представляют собой резервуары, в которых очистка сточных вод осуществляется смесью активного ила, находящегося во взвешенном состоянии (рисунок 1.2). Для обеспечения эффективного процесса метаболизма в очистном сооружении необходимо осуществлять подачу растворенного кислорода с помощью пневматических, механических и комбинированных устройств [65, 105].

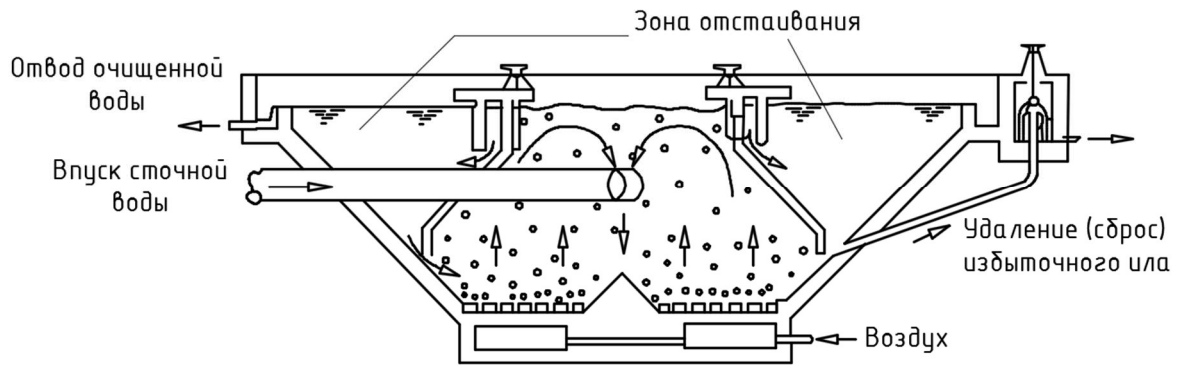
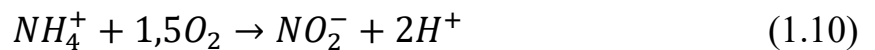


Рисунок 1.2 – Схема аэротенка

Биологическая очистка традиционно состоит из двух последовательных стадий: нитрификации и денитрификации. На первой стадии осуществляется аэробное окисление аммонийной формы азота поочередно в нитритную и нитратную формы (уравнения 1.10 и 1.11):



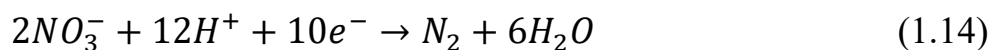
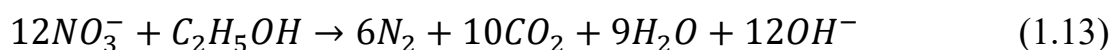
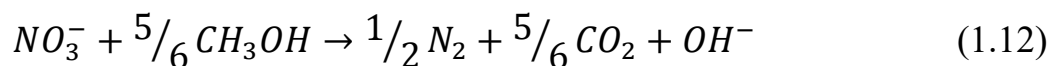
Процесс окисления осуществляется двумя группами хемолитоавтотрофных бактерий АОВ (ammonia-oxidizing bacteria) и NOB (nitrite-oxidizing bacteria). Бактерии АОВ представлены протеобактериями β -подкласса *Nitrosomonas*, *Nitrosospira*, *Nitrosovibrio* и *Nitrosolobus* и γ -подкласса *Nitrosococcus*. Бактерии группы NOB – протеобактериями α -, γ - и δ -подклассов *Nitrosococcus*, *Nitrobacter* и *Nitrospira* соответственно.

Бактерии группы АОВ способны производить окисление азотных соединений в аэробных условиях. Однако некоторые виды, например *Nitrosomonas eutropha*, в анаэробных условиях могут проявлять себя как факультативные аэробы. Если в очистном сооружении концентрация растворенного кислорода превышает значение $0,8 \text{ мг/дм}^3$, то происходит образование нитритов, в ином случае – образование газообразного азота, нитрита и оксидов азота [86, 160].

Во второй стадии (стадии денитрификации), которая протекает в анаэробных условиях, денитрифицирующие бактерии, представленные

гетеротрофными факультативными анаэробами (*Pseudomonas* spp., *Alcaligenes* spp., *Paracoccus* spp. и *Thiobacillus* spp.) [136], используют углерод в качестве питательного вещества для восстановления нитратной и нитритной форм азота до молекулярного азота. Распространенными источниками углерода являются глюкоза, спирты (метанол, этанол) (уравнения 1.12 и 1.13) и соли спиртов (сукцинаты, ацетаты) [53, 86, 140]. Помимо прочего для восстановления ионов нитрата и нитрита может использоваться водород (уравнение 1.14).

Общая реакция денитрификации при использовании различных типов субстрата:



Эффективность процессов нитрификации и денитрификации зависит от таких факторов, как температура, значение pH, соотношение C/N, время гидравлического удержания и концентрация растворенного кислорода. Наиболее важными факторами, влияющими на процесс очистки, являются время удержания ила в сооружении и скорость разбавления сточных вод [140].

Метод нитрификации и денитрификации обеспечивает высокую эффективность удаления азотных соединений. Однако стадия денитрификации чувствительна к содержанию углерода в сточных водах, который используется в качестве донора электронов денитрифицирующими бактериями, поэтому при его недостатке требуется внесение дополнительного источника углерода. Кроме того, данные бактерии чувствительны к токсичным соединениям, металлам и их солям, которые могут привести к ингибированию процесса очистки.

Осуществление биологической очистки в аэротенке сопровождается образованием избыточного количества активного ила, что приводит к дополнительным затратам на его утилизацию или захоронение [53, 140].

Помимо этого, процесс нитрификации и денитрификации проходит в сооружениях ограниченного объема, что не применимо при очистке многотоннажных карьерных вод.

Биофильтры

Биологическая очистка сточных вод также осуществляется в биофильтрах, в которых активный ил представлен в виде биопленки, закрепленной на загрузке (рисунок 1.3). Отличие биофильтра от аэротенка заключается в уменьшении продолжительности очистки в связи с наличием высокой концентрации микроорганизмов активного ила [11, 53].

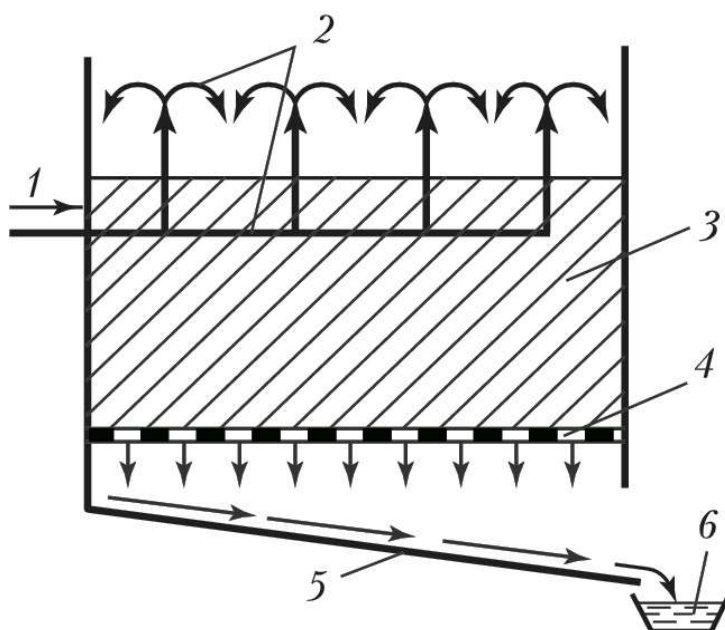


Рисунок 1.3 – Схема биофильтра

1 – подача сточных вод; 2 – водораспределительное устройство; 3 – фильтрующая загрузка; 4 – дренажное устройство; 5 – профильтрованная сточная вода; 6 – емкость сбора воды

Закрепление биомассы на биопленке имеет ряд преимуществ перед ее нахождением в объеме очистного сооружения, а именно снижение времени на очистку и эксплуатационных затрат, широкий диапазон толерантности в отношении температуры и изменяющихся характеристик сточных вод (рН, соленость, концентрация металлов, ХПК и БПК) [76]. Помимо прочего, в

результате закрепления микроорганизмов не происходит их вымывания при высоких скоростях потока сточной воды в сооружении [174].

В зависимости от применяемой конфигурации различают вращающиеся биологические контакторы (RBC), интегрированные реакторы с фиксированной пленкой активного ила (IFAS), реакторы с биопленкой с подвижным слоем (MBBR) и биологически активные фильтры (BAF) [136].

В настоящее время большое внимание уделяется системам с подвижным слоем в связи с их преимуществами по сравнению с другими типами биофильтров. Данные системы представляют собой реактор, где в качестве загрузки применяются различного типа бионосители из полиэтилена, полипропилена или полиэтилена (например, Kaldnes носители), распределенные по всему объему. В связи с распределением пластиковых носителей по всему объему реактора обеспечивается увеличенная удельная площадь поверхности для развития биопленки. В MBBR значения удельной площади в среднем в 5 раз выше по сравнению с реакторами с неподвижным слоем [66, 94].

Биопленка в данных системах может быть образована как анаэробными, так и аэробными микроорганизмами, что обуславливает способность удаления различных форм азотных соединений. На ее развитие оказывает влияние доступность питательных веществ, pH, температура, скорость и гидродинамические характеристики потока сточных вод [112].

В процессе очистки поддерживается постоянная циркуляция пластиковых носителей по объему реактора за счет подачи технологического воздуха при аэробном процессе или за счет погружного смесителя при анаэробном процессе очистки (рисунок 1.4) [94]. Так, китайским ученым в реакторе с принудительной подачей воздуха при помощи аэрации удалось достичь снижения концентрации аммонийного азота на 92,3% [119].

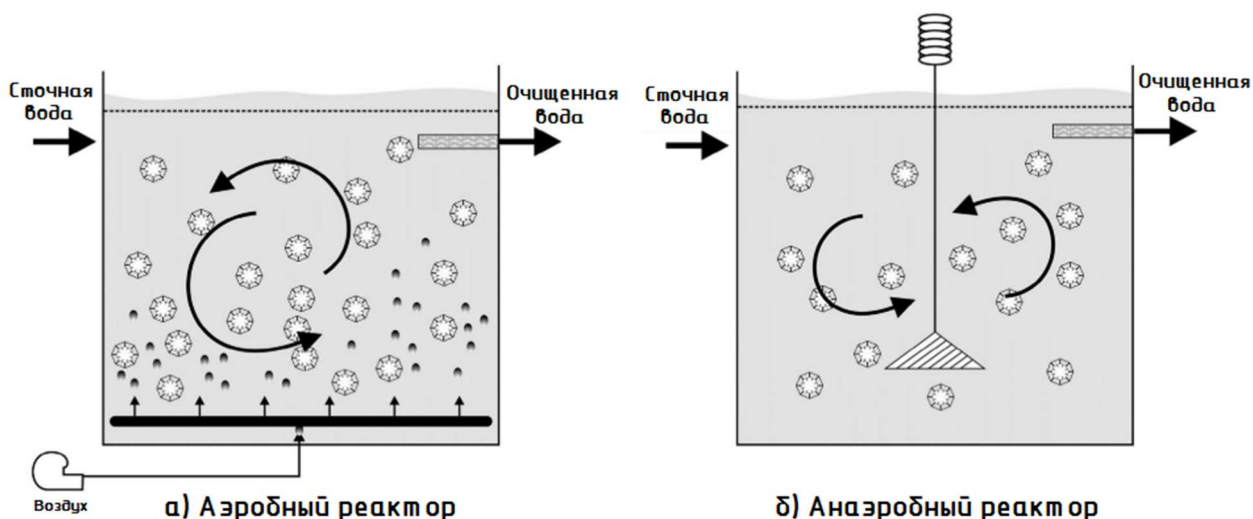


Рисунок 1.4 – Схема реактора с биопленкой с неподвижной загрузкой [66]

Система MBBR характеризуется непрерывным режимом работы в связи с отсутствием необходимости обратной промывки и технического обслуживания из-за засорения. В связи с высокой удельной площадью поверхности для развития биопленки такие реакторы характеризуются компактными размерами и низким образованием осадка. Стоит отметить, что в некоторых случаях запуск системы MBBR, а также выход на заявленную эффективность очистки происходит в течение долгого периода из-за продолжительного времени развития биопленки на загрузке.

Процесс анаэробного окисления аммония (Anammox)

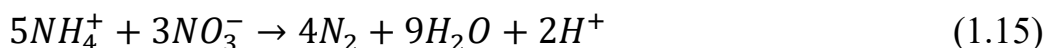
Анаэробное окисление аммония (Anammox) представляет собой процесс биологической очистки сточных вод от соединений азотной группы и заключается в экзотермической реакции между ионами аммония и нитрита с образованием газообразного азота, осуществляемой при участии литотрофных групп бактерий, использующих бикарбонат в качестве источника углерода, аммоний – источника энергии и нитрит – акцептора электронов.

Различают несколько литотрофных групп бактерий, участвующих в процессе анаэробного окисления:

- planctomycete: *Candidatus "Brodia anammoxidans"* (*B. anammoxidans*) и *Kuenenia stuttgartiensis* (*K. stuttgartiensis*);
- *Nitrosomonas*: *N. Eutropha* [7, 13].

B. Anammoxidans и *Nitrosomonas* используют различные азотсодержащие соединения в качестве субстрата – нитритный азот и диоксид азота соответственно, однако данные группы бактерий конкурируют за источник углерода. Тем не менее, в ходе исследований было обнаружено, что бактерии данных литотрофных групп могут сосуществовать в единой водной системе. Это объясняется тем, что в результате Анаммох-процесса бактерии *Nitrosomonas* производят нитритный азот, который в последствие используется *B. Anammoxidans* в качестве субстрата [7].

Как было сказано выше, в результате Анаммох-процесса происходит окисление аммонийного азота. Изначально аммонийный и нитратный азот преобразуется в нитритную форму, который взаимодействуя с аммоний-ионами приводит к образованию газообразного азота. Многие исследования демонстрируют, что окисление может происходить в анаэробных условиях даже при наличии нитритного азота. Данный процесс отличается тем, что отсутствует потребность в органическом субстрате, а также характеризуется низкой скоростью роста бактерий [13, 53, 86, 140]. Общая кинетика реакции Анаммох-процесса приведена ниже (уравнение 1.15 и 1.16) [170]:



К преимуществам Анаммох-процесса по сравнению с традиционными процессами нитрификации и денитрификации можно отнести снижение концентрации нитритной и аммонийной форм азота без одновременного увеличения концентрации нитратной формы в очищаемых сточных водах [34]. Несомненным достоинством является отсутствие необходимости во внешних источниках углерода, меньшая потребность в кислороде, а также низкое энергопотребление [145]. Также при протекании Анаммох происходит образование меньшего количества биомассы, что обуславливает низкие расходы на ее удаление и утилизацию [53, 140].

Эффективность процесса Анаммох зависит от различных внешних факторов, таких как температура, рН, состав сточных вод, содержание металлов и концентрация растворенного кислорода. Например, уровень рН оказывает влияние на концентрацию нитратов и аммоний-ионов, которые в свою очередь влияют на активность бактерий. Показано, что оптимальные условия определяются температурой 20–40 °С и рН 6,7-8,3 [7, 140].

Из-за высокой чувствительности анаэробных бактерии к окружающим условиям может возникнуть сложность в контроле условий реакции для эффективного проведения процесса Анаммох. Проблемы, связанные с низкой скоростью роста бактерий и сложностью их удержания внутри очистного сооружения, также могут оказывать существенное влияние на протекание данного процесса [140, 160]. При наличии в сточных водах высоких концентраций органического вещества может происходить конкуренция гетеротрофных бактерий и Анаммох-бактерий, что приводит к снижению эффективности очистки аммонийного азота, а присутствие метанола в концентрации 16 мг/дм³ может привести к полному замедлению процесса [5, 137].

На основании того, что Анаммох-бактерии подвержены влиянию широкого ряда ингибирующих факторов значения эффективности очистки в разных источниках разнятся. Присутствие двухвалентных ионов железа и марганца концентрацией 4 мг/дм³ и 2 мг/дм³ соответственно способствовали удалению аммонийного азота с эффективностью 95%, а концентрация кадмия и серебра свыше 11 мг/дм³ уменьшала скорость его удаления вдвое [5].

Поскольку нитритный азот используется бактериями в качестве акцепторов электронов, в большинстве случаев Анаммох-процесс внедряется в систему очистки после стадии нитрификации. Например, на станции очистки городских сточных вод в Китае вклад Анаммох в удаление соединений азота составил 15,9%, в Сингапуре – 37,5%, при этом эффективность стадии нитрификации/денитрификации в последнем случае составила 27,1% [93].

Фито-очистные системы

В настоящее время фито-очистные системы становятся экономичной и экологичной альтернативой традиционным методам очистки сточных вод от азотных соединений. Данные системы представляют собой естественные или искусственно созданные заболоченные участки местности, в которых снижение концентрации загрязняющих веществ осуществляется на основе природных механизмов очистки с помощью водно-болотной растительности и ассоциированных с ней сообществ микроорганизмов [55, 152].

В мире подобные системы очистки носят разные названия: биопруд, биоплато, биоинженерные сооружения и сконструированные водно-болотные угодья (constructed wetlands). Наибольшее распространение среди ученых всего мира получил термин «constructed wetlands» [19].

На протяжении нескольких десятков лет ученые исследуют эффективность использования сконструированных водно-болотных угодий как в составе, так и в качестве самостоятельной системы очистки [106]. Такие системы все чаще применяются для удаления загрязняющих веществ из сельскохозяйственных, промышленных, городских и ливневых сточных вод от субарктического до тропического климатических поясов [139, 167].

В горной отрасли сконструированные системы стали применяться еще в 1980-х годах. В США данный метод использовался для снижения негативного воздействия кислых стоков шахт. Кроме того, было построено свыше трехсот систем с целью понижения кислотности сточных вод, а также снижения концентрации железа и марганца на угольных шахтах [106].

Одной из особенностей сконструированных водно-болотных угодий является возможность сочетания переходных, а в некоторых ситуациях, противоположных условий окружающей среды. Так, в одном водоеме могут сочетаться олиготрофные и эвтрофные условия или застойные и проточных зоны. Кроме того, в ограниченной области системы возможно наличие

разнообразных градиентов температуры, кислотности и окислительно-восстановительного потенциала [162].

Как было сказано выше, сконструированные водно-болотные угодья являются искусственно созданными водно-болотными угодьями, основными компонентами которых являются вода, подающаяся на очистку, субстрат и водно-болотная растительность. В зависимости от типа используемой растительности и гидрологических характеристик различают несколько типов угодий, представленных на рисунке 1.5.

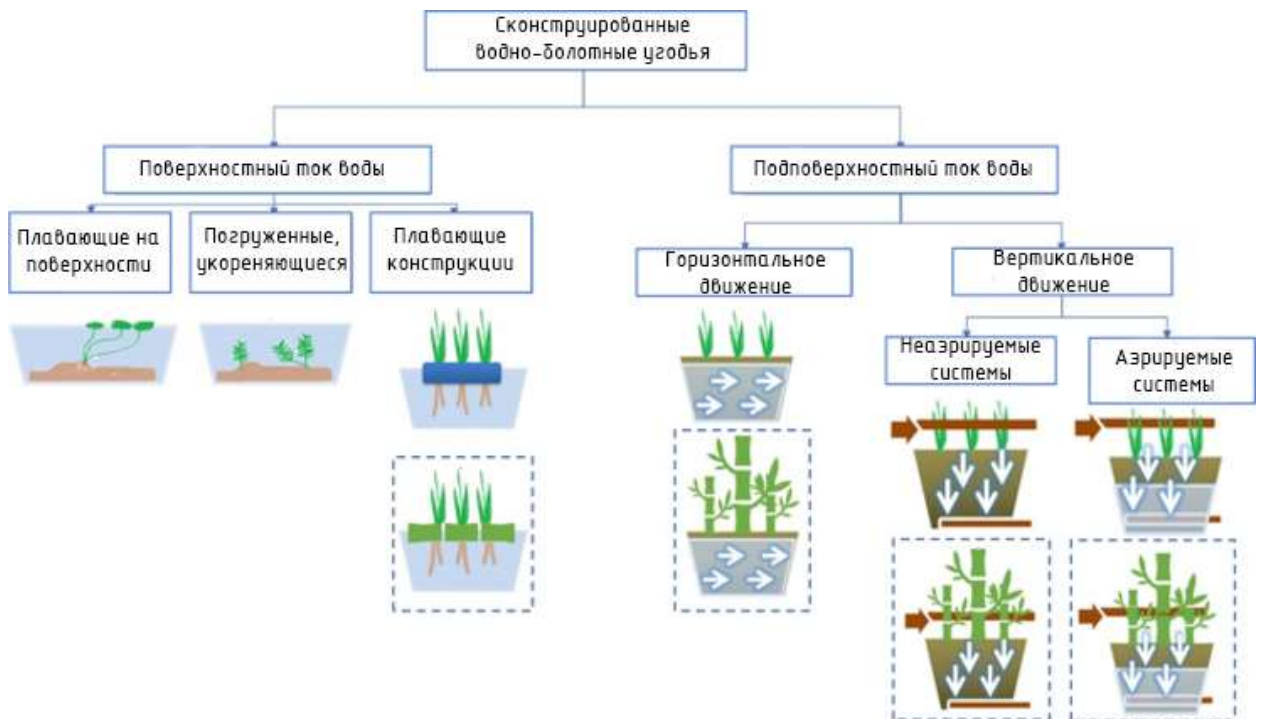


Рисунок 1.5 – Разновидности сконструированных водно-болотных угодий [97]

Биогеохимический цикл азота в сконструированных водно-болотных угодьях является сложным процессом, состоящим из цепочек взаимосвязанных химических превращений форм азота. Механизмы удаления азотных соединений в системе разнообразны и включают процессы нитрификации и денитрификации, испарения аммиака, а также поглощение растениями [136].

Растения поглощают загрязняющие вещества из системы для поддержания метаболизма. В большинстве случаев поглощение осуществляется через корневую систему, находящуюся в загрузке или, в

некоторых случаях, непосредственно из водной толщи. В некоторых случаях осуществляется поглощение загрязняющих веществ частями стеблей и листьев, находящихся в водной толще [106].

Водно-болотная растительность обычно высаживается по определенной схеме и представлена камышом (*Scirpus* spp.), тростником (*Phragmites* spp.), рогозом (*Typha* spp.), рдестом (*Potamogeton* spp.), телорезом (*Stratiotes* spp.) и другими представителями высшей водной растительности, также называемыми макрофитами. Они выполняют фильтрационную, поглотительную, накопительную, окислительную и детоксикационную функции [23, 48].

Водно-болотные угодья характеризуются значительным приростом биомассы и минерализации, тем самым поддерживая осуществление биохимических циклов в системе. В связи с этим такие сконструированные системы характеризуются наличием персистентных циклов питательных веществ, что способствует поддержанию высокой степени микробиологической активности [83, 162]. Такая разнообразная экосистема формирует предпосылки для протекания окислительно-восстановительных процессов, необходимых для связывания металлов и других загрязняющих веществ [162].

Стоит отметить, что почвы и донные отложения, являющиеся частью сконструированных водно-болотных угодий, характеризуются анаэробными условиями. Тем не менее, различные биотические сообщества, обитающие в этой системе, адаптировались к данным условиям, что позволяет им успешно поддерживать жизнедеятельность [139].

В системе создаются благоприятные условия для развития сообщества микроорганизмов [162]. Немногие представители обитают непосредственно в водной толще, большинство из них предпочитают прикрепляться к поверхностям [106]. Развитая корневая система и погруженные в воду растительные ткани обеспечивают подходящую среду и площадь для развития

биоленки, что благоприятно сказывается на микробиологической активности и разнообразии [162].

Микробиологические процессы играют важную роль в преобразовании загрязняющих веществ в результате катаболизма и анаболизма. Для осуществления данных процессов необходима энергия, которую в зависимости от типа питания бактерии получают из различных источников. Стоит отметить, что в водно-болотных системах хемоавтотрофные бактерии занимают первостепенное место среди микробиологического сообщества, поэтому они используют энергию, полученную в процессе окисления неорганических соединений. К ним относятся бактерии рода *Nitrosomonas* и *Nitrobacter*, которые окисляют аммоний и нитрит до нитрата соответственно [106]. Бактерии рода *Nitrosomonas* и *Nitrobacter* являются аэробами, поэтому процесс нитрификации протекает только в системах с достаточным содержанием кислорода. В условиях дефицита кислорода для водно-болотных угодий характерен процесс денитрификации, при котором в качестве акцептора электронов микроорганизмами используется нитратный азот [136].

Эффективность очистки в сконструированных водно-болотных угодий зависит от разновидности применяемой системы, а также качественного и количественного состава сточных вод.

Учеными Австралии, Ирана, Канады, Чехии и США совместно был проведен масштабный обзор степени очистки фильтрата полигонов ТБО в водно-болотных системах Азии, Америки и Европы. Осуществлялась оценка очистки по ряду загрязняющих веществ, в том числе аммонийному и общему азоту. Средние значения начальной концентрации в поступающих сточных водах на очистку составляли для NH_4^+ – 340 мг/дм³, 137 мг/дм³, 331 мг/дм³ и TN – 76 мг/дм³, 384 мг/дм³, 280 мг/дм³ для каждого региона соответственно. Средние значения эффективности снижения концентрации для сконструированных водно-болотных угодий с горизонтальным током, вертикальным током, гибридных систем, а также со свободной водной

поверхностью были на уровне 67,2 / 66,7 / 68,9 / 70,0% и 72,1 / 88,2 / 67,3 / 81,7% для аммонийного и общего азота соответственно [80].

Системы микроводорослей

Многие российские и зарубежные исследователи предлагают производить очистку сточных вод от широкого спектра органических и неорганических загрязнителей при помощи различных видов низшей водной растительности или микроводорослей [38, 50, 115, 118].

Микроводоросли представляют собой одноклеточные фотосинтезирующие организмы, не имеющие вегетативных органов. Они распространены и размножаются повсеместно, могут удваивать свою биомассу в течение двух суток. Данные организмы можно встретить как в пресноводных и морских водных системах, так и в сточных водах предприятий различных отраслей промышленности и сельского хозяйства [105, 135].

В настоящее время микроводоросли все чаще применяются при очистке сточных вод различного происхождения. Для очистки хозяйственно-бытовых и городских сточных вод активно применяются такие штаммы микроводорослей как *Scenedesmus abundans*, *Botryococcus* sp., *Chlorella variabilis*, *Scenedesmus obliquus*, *Chlorella vulgaris* и *Chlorella sorokiniana* [114, 116].

Очистка сточных вод при помощи микроводорослей основана на естественном росте популяций микроорганизмов в результате поглощения различных элементов из сточных вод [143]. Рост популяции микроводорослей приводит к увеличению биомассы, которая характеризуется многоцелевым применением в различных отраслях, таких как медицина, сельское хозяйство, животноводство и пищевая промышленность. Например, биомасса микроводорослей может быть использована в качестве удобрения для повышения плодородия почвы нарушенных земель в процессе рекультивации [116].

Соединения азота, фосфора, углерода и других загрязняющих веществ, содержащиеся в сточных водах, используются микроводорослями в процессе фотосинтеза [98, 139, 167]. Первые три элемента являются основными макроэлементами, необходимыми в значительных количествах для роста микроводорослей, т.к. участвуют в синтезе нуклеиновых кислот и белков [98]. Кроме того, Mg, Ca, а также некоторые металлы (Mn, Zn, Cu, Mo, Ni), которые являются эссенциальными микрокомпонентами, необходимы для роста микроводорослей [143].

Азот из сточных вод поглощается микроводорослями преимущественно в виде неорганических соединений. Поступившие соединения азота преобразуются в органические посредством ассимиляции. Аммонийная форма азота напрямую участвует в образовании аминокислот под воздействием глутаминсинтетазы (при высоких концентрациях) или цикла глутаминсинтетазы / глутаматсинтазы (при низких концентрациях аммония) [105, 137], в то время как нитратная и нитритная формы подвергается поэтапному восстановлению до аммонийной за счет действия нитратредуктазы и нитритредуктазы (рисунок 1.6) [158].

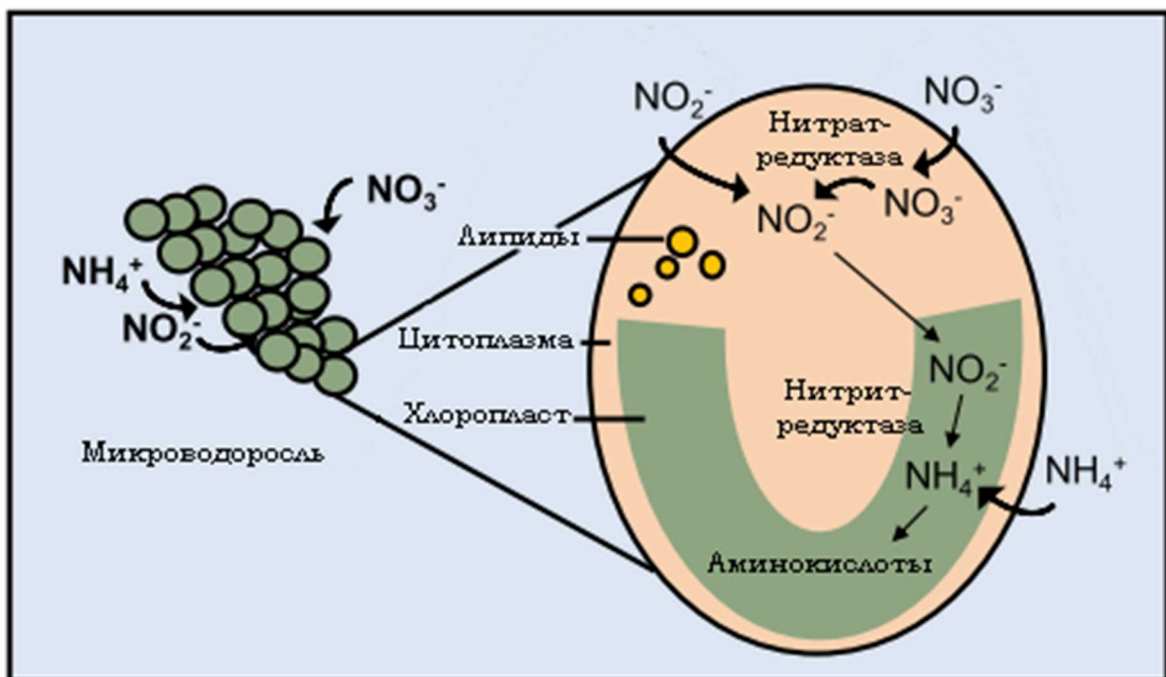


Рисунок 1.6 – Механизм удаления азотных соединений микроводорослями [137]

Преобразование нитратной и нитритной форм азота задействует дополнительную энергию из-за осуществления окислительно-восстановительных реакций, что делает аммонийную форму предпочтительнее для усвоения в связи с меньшими энергозатратами [158]. Однако, в работе [61] показано, что высокие концентрации аммония, а именно более 2,0 мМ при $\text{pH} > 8,0$, негативно сказываются на жизнедеятельность микроводорослей, подавляя фотосинтез и рост.

Исходя из того, что основными компонентами, необходимыми для функционирования микроводорослей являются азот, фосфор и углерод, сточные воды представляют собой благоприятную среду для культивирования. Стоит отметить, что эффективность поглощения питательных элементов зависит от молярного соотношения азота и фосфора в сточных водах, так как данное соотношение оказывает влияние на производство биомассы микроводорослей. Соотношение N:P ниже 5:1 ограничивает усвоение азотных соединений из сточных вод, а больше 30:1 – соединений фосфора [98].

Микроводоросли отличаются высокой фотосинтетической активностью, значения которой в 10 раз превышает аналогичные у наземных растений, что и способствует значительным темпам роста и приросту биомассы [138, 146]. Скорость выработки кислорода равняется 2-10 $\text{O}_2/\text{м}^2/\text{ч}$ и зависит от освещенности окружающей среды, достигая максимальных значений в полуденное время [89, 90, 129]. Помимо солнечной энергии максимальное насыщение кислородом обуславливается соотношением глубины очистного сооружения к площади водной поверхности, видом микроводоросли, а также значением pH водной среды [143].

Увеличение концентрации растворенного кислорода в воде в процессе фотосинтеза способствует протеканию аэробных реакций, в том числе нитрификации. При увеличении глубины очистного сооружения (свыше 2

метров) может возникать бескислородная зона, в которой протекают такие реакции, как денитрификация, ферментация и анаэробное дыхание [143].

Многие исследования показывают эффективность применения микроводорослей при очистке сточных вод различного происхождения. Проводились исследования по изучению влияния штамма *Crorella vulgaris* на эффективность очистки сточных вод автозаправочной станции города Санкт-Петербург. Анализ экспериментальных данных показал, что эффективность очистки от аммонийного азота составила 53%, а также происходило снижение концентраций и других загрязнителей [24].

Эффективность снижения концентрации загрязняющих веществ отличается в зависимости от применяемых видов микроводорослей, а также типа сточных вод, подаваемых на очистку. Например, микроводоросли *Chlorella* spp. при очистке городских сточных вод снижали концентрацию аммонийного и общего азота на 93,9% и 89,1% при начальной концентрации 82,5-85,9 мг/дм³ и 116,1-132,2 мг/дм³ соответственно [115]. В другой работе отмечалась эффективность удаления аммонийного азота 82,4% и 74,7% из сточных вод до и после первичного отстаивания соответственно и нитратного азота 62,5% из сточных вод, прошедших стадию очистки активным илом [84].

Ряд исследований доказывает эффективность использования консорциумов микроводорослей и/или бактерий при очистке сточных вод, так как они направлены на создание устойчивой системы. Микроводоросли синтезируют органические вещества, ассимилирующиеся бактериями. Некоторые виды бактерий, в свою очередь, могут выделять гормоны, способствующие росту водорослей. Например, род бактерий *Azospirillum brasilense* значительно увеличивал популяцию штамма микроводоросли *Chlorella vulgaris*, а также размеры ее колоний [98].

Существует ряд абиотических и биотических параметров, ограничивающих жизнедеятельность микроводорослей. В первую очередь концентрация взвешенных веществ в сточных водах влияет на доступность

света, что сказывается на скорость роста [158]. Освещенность важна для фотоавтотрофных микроводорослей, поскольку она влияет на преобразование неорганического углерода в органический в процессе фотосинтеза [98].

Другим лимитирующим параметром является температура. Для многих штаммов микроводорослей оптимальная температура роста варьируется в диапазоне от 22 до 35 °С [158]. Тем не менее, есть ряд работ, в которых показано, что микроводоросли обладают способностью выживать в суровых условиях окружающей среды, при температуре ниже 10 °С. Например, в работе [103] показано, что оптимальная температура для роста штаммов микроводорослей *Chlorella* UMACC 234 и *Stichococcus* UMACC 238 варьируется в широких диапазонах и составляет от 6 до 20 °С и от 4 до 14 °С соответственно.

Стоит отметить, что кислотность среды оказывает влияние на жизнедеятельность микроводорослей, достигая оптимума при значениях pH 7-9. Тем не менее, ряд таких микроводорослей как *Spirulina platensis* и *Chlorococcum littorale* предпочитают щелочную (pH 9-10) и кислую (5-6) среды соответственно [98].

Исходя из приведенной информации о методах очистки сточных вод от азотных соединений была составлена сводная таблица 1.1 с выделенными преимуществами и недостатками использования каждого, указанного выше метода.

Таблица 1.1 – Сводная таблица достоинств и недостатков рассмотренных методов очистки сточных вод от азотных соединений

Способ очистки	Достоинства	Недостатки
Физико-химические методы		
Ионный обмен Обратный осмос Нуль-валентные металлы Наночелччтрация Электрочимический метод	1. Высокая эффективность очистки (до 98%) 2. Нет необходимости в химических реагентах 3. Низкая зависимость от температуры окружающей среды	1. Высокие капитальные и эксплуатационные затраты 2. Образование больших объемов высококонцентрированных растворов

Продолжение таблицы 1.1.

Химические методы		
Озонирование Хлорирование	<ol style="list-style-type: none"> 1. Высокая эффективность очистки (99-100%) 2. Уничтожение патогенных бактерий и вирусов наряду с процессом очистки 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Увеличение концентрации нитратного азота пропорционально уменьшению аммонийной и нитритной форм 2. Образование высокосоленых растворов (при хлорировании)
Биологические методы		
Нитрификация и денитрификация	<ol style="list-style-type: none"> 1. Отсутствие неприятных запахов 2. Долгий срок службы сооружений 3. Независимость от температуры окружающей среды и состава сточных вод. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Образование избыточного количества активного ила 2. Высокие энергозатраты, связанные с необходимостью аэрации 3. Недостаточная производительность для очистки больших объемов сточных вод
Анаэроб-процесс	<ol style="list-style-type: none"> 1. Уменьшение концентрации аммонийного и нитритного азота без одновременного увеличения концентрации нитратной формы 2. Экономия электроэнергии за счет отсутствия необходимости в аэрации 3. Образование меньшего количества активного ила по сравнению с аэротенками и биофильтрами 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Необходимость контроля возраста ила и его удержания в очистном сооружении 2. Необходимость поддержания высокой концентрации ила для обеспечения эффективной очистки
Фито-очистные системы: Биоплато Биопруды Сконструированные водно-болотные угодья	<ol style="list-style-type: none"> 1. Использование только солнечной энергии для процесса очистки 2. Отсутствие необходимости в химических реагентах 3. Отсутствие отходов, требующих утилизации и обезвреживания 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Необходимость значительных площадей для проведения очистки 2. Эффективность очистки зависит от расхода сточных вод
Системы микроводорослей	<ol style="list-style-type: none"> 1. Комплексная очистка загрязняющих веществ 2. Минимизация капитальных и эксплуатационных затрат 3. Не образуется отходов, требующих утилизации или обезвреживания 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Часть штаммов не эффективна при низких температурах

1.3 Мониторинговые исследования карьерных вод на опытном горнопромышленном полигоне

В полевой сезон 2021 и 2022 годов были проведены мониторинговые исследования на горнопромышленных предприятиях с целью установления причин азотного загрязнения карьерных сточных вод. В рамках исследований осуществлялось определение уровня загрязнения, а также выявление потенциальных источников и механизмов попадания азотных соединений в карьерные воды.

Одно из рассматриваемых предприятий располагается на территории Республики Хакасия и занимается разработкой каменноугольного месторождения. Ведение горных работ предусматривается до 2040 года с выходом на максимальную мощность добычи в 6,0 млн тонн с 2026 года.

Климат района расположения предприятия резко континентальный и характеризуется морозной зимой и теплым летом. Диапазон температур в летние месяцы варьируется от 9,8 до 25,2 °С со средней месячной температурой 16,8 °С, в зимние месяцы – от -7,2 до -20,2 °С со средней месячной температурой -14,2°С. Среднегодовое значение относительной влажности воздуха составляет 68%, среднегодовая скорость ветра – 2,4 м/с. Ближайший населенный пункт расположен на расстоянии 1,4 км южнее рассматриваемого предприятия.

Отработка месторождения ведется открытым способом при помощи гидравлических экскаваторов типа «прямая» и «обратная» лопата и ковшовыми погрузчиками. В связи с тем, что породы вскрыши и угля на месторождении относятся к III категории по трудности экскавации, предварительное дробление породы осуществляется при помощи буровзрывных работ. В качестве взрывчатых веществ на предприятии используются гранулированное промышленное ВВ гранулит ПС-2, а также эмульсионные ВВ березит П-90(120)-Х, березит Э-70 и березит П-60.

На площади карьерного поля выделяется четыре водоносных горизонта и комплекса, три из которых разгружаются непосредственно в карьер, а именно

водоносный средне-верхнеолейстоценовый аллювиально-пролювиальный горизонт, среднекаменноугольный горизонт и ниже-среднекаменноугольный горизонт. По своему химическому составу подземные воды относятся к гидрокарбонатному, сульфатно-гидрокарбонатному, хлоридно-карбонатному, сульфатно-хлоридному и хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатному типам, что обуславливает качественный и количественный составы, представленные в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Усреднённый химический состав подземных вод на территории карьерного поля

Загрязняющее вещество	Концентрация, мг/дм ³	ПДК*, мг/дм ³
Взвешенные вещества	23,0	+0,25 к фону
Нитрат-ион	3,9	45,0
Сульфат-ион	476,0	500,0
Хлорид-ион	226,0	350,0
Марганец	0,0342	0,1
Медь	0,0046	1,0
Никель	0,0049	0,02
Общая минерализация	977,0	1000,0
Нефтепродукты	0,0122	0,3

* СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания»

Карьерные воды формируются также за счет стока с внутренних отвалов, где складывается вскрышная порода, представленная супесчано-дресвяно-щебнисто-глыбовой смесью алевролитов, песчаников и аргиллитов. На данный момент объем годового водопритока в карьер по проекту составляет около 500-600 м³/ч, повышаясь с увеличением глубины карьера.

На рассматриваемом горнопромышленном предприятии эксплуатируются очистные сооружения, технологическая схема которых представлена на рисунке 1.7.

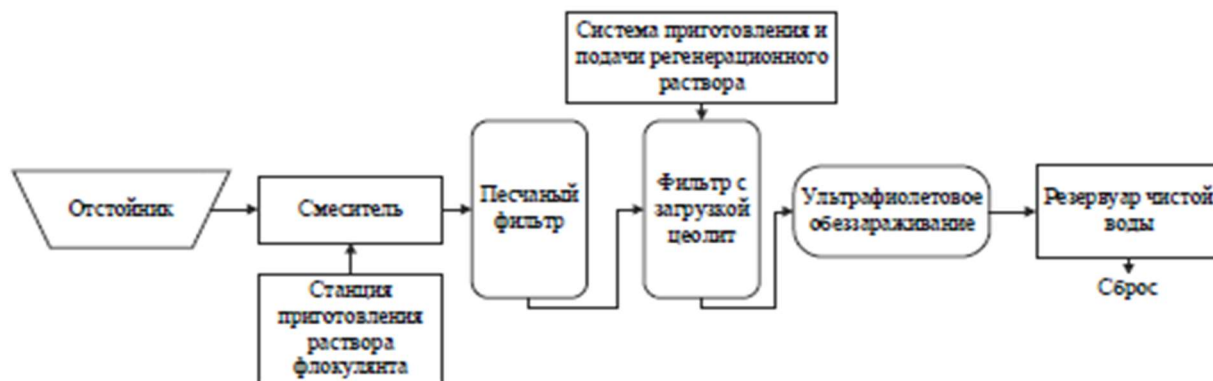


Рисунок 1.7 – Схема очистных сооружений на предприятии

На предприятии применяется открытый карьерный водоотлив, что обусловлено расположением водосборника. Поверхностные и подземные воды на площади карьерного поля собираются при помощи дренажных канавок и самотеком направляются в зумпф глубиной 12 метров. Карьерные воды из зумпфа при помощи мобильной насосной станции перекачиваются по трубопроводу диаметром 159 мм в пруд-отстойник, где происходит осаждение взвешенных веществ. Одновременно с механическим этапом очистки пруд-отстойник служит для регулирования колебаний суточного притока вод, поступающих на очистку.

По мере заполнения объема пруда-отстойника очищаемые воды по трубопроводу подаются на участок двухступенчатой фильтрации. Перед фильтром первой ступени располагается смеситель, где осуществляется добавление флокулянта в воду для интенсификации процесса удаления мелкодисперсных твердых примесей на песчаном фильтре. После этого очищаемые воды подаются на фильтр второй ступени, который является основной стадией очистки за счет применения цеолита для снижения концентрации основных загрязняющих веществ, в том числе и соединений азотной группы, главным образом – аммонийного азота.

После этапа фильтрации очищаемая вода проходит участок ультрафиолетового обеззараживания, где в фильтрах тонкой очистки осуществляется очистка от микробиологического загрязнения, и направляется на сброс. Сброс сточных вод производится через дренажные

трубы в колодец с водосливом-аэратором и далее в нижнюю часть водоносного средне-верхнеоплейстоценового аллювиально-пролювиального горизонта подземных вод, воды которого разгружаются в реки Абакан и Енисей.

На рассматриваемом предприятии, на стадии рекогносцировки, проводился визуальный осмотр территории с выбором точек отбора проб, исходя из предполагаемых мест загрязнения вод соединениями азота. Точки отбора 1-4 выбирались для оценки возможности загрязнения вод в результате сельскохозяйственной и животноводческой деятельности местного населения. Выбор точек 5-14 обуславливался выявлением очагов загрязнения вод на площади карьерного поля. Отбор проб в точках 15 и 16 проводился с целью оценки эффективности работы существующих очистных сооружений.

Отбор проб воды проводился в течение недели с регулярностью один раз в три дня. Дни мониторинговых исследований обуславливались периодичностью ведения взрывных работ на предприятии. Отбор проб природных вод осуществлялся согласно требованиям ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб [8]. Отбор проб карьерных вод на очистных сооружениях регламентировался ПНД Ф 12.15.1-08 Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод [37].

Руководствуясь критериями для выбора ёмкостей, используемых для отбора проб и их хранения до начала проведения анализов, были использованы герметичные ёмкости из полиэтилена различного объема. Каждая отобранная проба помещалась в подготовленную ёмкость, маркировалась и транспортировалась до места анализа. В связи с тем, что пробы не консервировались, определение концентрации соединений азотной группы осуществлялось в течение 2-5 часов, обуславливаясь рекомендованным временем хранения проб после отбора согласно Р

52.24.353-2012. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод [45].

Метод определения содержания аммонийного азота основан на реакции его взаимодействия с реактивом Несслера (тетра йодомеркуратом) с образованием окрашенного в желтый цвет соединения с последующим фотометрическим определением и расчетом массовой концентрации аммония в пробе исследуемой воды.

Сущность метода определения содержания нитритного азота заключается в его взаимодействии с реактивом Грисса (смесью сульфаниловой и винной кислотой и α -нафтиламина) с образованием азотокрасителя красно-фиолетовой окраски с последующим фотометрическим определением и расчетом массовой концентрации нитритов в пробе исследуемой воды. Для определения содержания нитратного азота необходимо предварительно его восстановить цинковым восстановителем до нитритного азота с дальнейшим использованием метода определения концентрации нитритов.

Анализ массовой концентрации соединений азотной группы производился по ГОСТ 33045-2014 «Вода. Методы определения азотсодержащих веществ» [9]. Определение концентрации осуществлялось при помощи универсального переносного спектрофотометра DR-1900. Перед использованием проводилась проверка его работоспособности в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

На следующем этапе осуществлялась калибровка прибора. Для каждого определяемого азотного соединения (NH_4^+ , NO_3^- и NO_2^-) путем последовательного разбавления подготавливались пять градуировочных растворов из исходных растворов массовой концентрацией 1 г/дм³, приготовленных из стандартных образцов ГСО 7747-99, ГСО 7820-2000 и ГСО 7753-2000 соответственно. Пробоподготовка каждого

градуировочного раствора проводилась аналогично подготовке пробы для анализа.

Ближайшая жилая зона находится на расстоянии менее 1,5 км к югу от карьера, жители которого занимаются сельским хозяйством и животноводством, что является потенциальным источником загрязнения вод азотными соединениями. В таблице 1.3 представлены результаты химического анализа проб воды точек 1-4.

Таблица 1.3 – Концентрация соединений азотной группы в водных объектах

№ точки отбора		Концентрация, мг/дм ³		
		NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
Озеро №1 до перелива	1	0,58±0,12	< 0,01	< 0,05
Перелив между озерами №1 и №2	2	0,31±0,06	< 0,01	0,66±0,07
Озеро №1 после перелива	3	0,33±0,07	< 0,01	0,27±0,07
Озеро №2	4	0,11±0,02	< 0,01	1,08±0,11
ПДК_{р.х.}		0,5	0,08	40

Отбор проб воды проводился из озер, которые находятся в непосредственной близости с хозяйственной деятельностью населения. Как видно из таблицы, незначительное превышение нормативных значений наблюдается только по аммоний-иону в пробе воды с Озера №1, в остальных точках отбора по всем загрязняющим веществам требования по ПДК соблюдаются. Можно сделать вывод, что хозяйственная деятельность жителей близлежащего населенного пункта не является источником повышения концентрации азотных соединений как в близлежащих водных объектах, так и в карьерных сточных водах на предприятии.

Больше половины водопритока в карьер происходит за счет разгрузки подземных вод в выработку. При визуальном осмотре были определены три точки выхода подземных вод через рабочий борт карьера. В таблице 1.4 представлены результаты химического анализа проб воды точек №№5-7.

Таблица 1.4 – Концентрация азотных соединений в подземных водах, разгружающихся в карьер

№ точки отбора		Концентрация, мг/дм ³								
		NH ₄ ⁺			NO ₂ ⁻			NO ₃ ⁻		
День отбора		1	2	3	1	2	3	1	2	3
Выход подземных вод на рабочем борту карьера	5	3,43± 0,48	3,12± 0,44	3,26± 0,46	<0,01	<0,01	0,021± 0,001	4,68± 0,25	4,53± 0,24	4,89± 0,26
	6	1,71± 0,34	1,65± 0,33	1,31± 0,26	<0,01	<0,01	<0,01	5,34± 0,29	2,45± 0,13	<0,05
	7	-	-	1,43± 0,29	-	-	<0,01	-	-	<0,05
ПДК_{р.х.}		0,5			0,08			40		
ПДК_{культ.-быт.}		1,5			3,0			45		

* «-» – здесь и далее отбор проб не производился

** здесь и далее цветное обозначение превышения или соответствия концентраций нормативным значениям с последующим описанием приведено для норматива ПДК_{р.х.}.

Из полученных результатов видно, что наблюдается превышение нормативных значений только для аммонийного азота. Концентрации нитратного и нитритного азота в несколько раз ниже значений предельно допустимой концентрации, что свидетельствует о том, что подземные воды не являются источником загрязнения карьерных вод.

В период проведения мониторинговых исследований на карьере осуществлялись взрывные работы, поэтому были выбраны точки отбора в непосредственной близости от места их проведения.

В течение исследования карьерные воды в точках №8 и №9 забирались для полива технологических автодорог, что привело к значительному уменьшению их объема. В результате чего во второй день исследования была отобрана проба воды только с одной точки, в третий день отбор проб воды не осуществлялся. Особенность точки отбора №11 заключалась в ее расположении по направлению распространения пылегазового облака взрыва

№3. В таблице 1.5 представлены результаты химического анализа проб воды точек №№8-12.

Таблица 1.5 – Концентрация азотных соединений в карьерных водах в период ведения взрывных работ

№ точки отбора		Концентрация, мг/дм ³								
		NH ₄ ⁺			NO ₂ ⁻			NO ₃ ⁻		
День отбора		1	2	3	1	2	3	1	2	3
Скопление вод рядом с местом взрыва №1	8	51,2 ± 7,2	28,9 ± 4,1	-	3,34 ± 0,18	0,12 ± 0,03	-	137,2 ± 7,4	196,8 ± 10,6	-
	9	43,6 ± 6,1	-	-	2,21 ± 0,12	-	-	126,3 ± 6,8	-	-
Скопление вод рядом с местом взрыва №2	10	-	-	1,23± 0,25	-	-	<0,01	-	-	<0,05
Скопление вод рядом с местом взрыва №3	11	1,63 ± 0,33	2,01 ± 0,40	3,27± 0,46	0,27 ± 0,07	1,87 ± 0,10	0,02 ± 0,01	20,7± 1,1	31,2± 1,7	4,01± 0,22
Канавка для отвода вод с растворенным ВВ с обводненных скважин	12	-	-	151,6 ± 21,2	-	-	0,75 ± 0,08	-	-	323,0 ± 17
ПДК_{р.х.}		0,5			0,08			40		
ПДК_{культ.-быт.}		1,5			3,0			45		

На протяжении мониторингового исследования во всех точках отбора проб карьерных вод наблюдалось постоянное превышение концентрации аммоний-иона. В точке отбора №11 после проведения взрыва отмечено возрастание концентраций аммонийной, нитритной и нитратной форм азота в 1,2, 1,5 и 7 раз соответственно (взрыв осуществлялся между первым и вторым днем отбора проб).

Наибольшее превышение концентрации азотных соединений наблюдается в точках отбора №№8, 9 и 12. Карьерные воды, отобранные из отводящей канавки (точка №12), характеризуются максимальными

значениями аммонийной, нитритной и нитратной форм азота, более чем в 300, 8 и 9 раз превышающими значения предельно допустимых концентраций данных веществ. Единственной причиной таких многократных превышений может стать растворение используемого взрывчатого вещества на предприятии в результате его закачки в обводненные скважины.

Взрыв № 1 осуществлялся за полторы недели до первого дня отбора проб, поэтому многократное увеличение концентрации азотных соединений в точках №8 и №9 не связано с растворением взрывчатого вещества в обводненных скважин из-за длительного времени прошедшего после взрыва, но обуславливается вымыванием в карьерные воды сорбированных на горной породе оксидов азота из пылегазового облака.

Для подтверждения попадания азотных соединений в карьерные воды при растворении используемых взрывчатых веществ были проведены две качественные реакции на аммоний-ион и нитрат-ион.

Гранулы аммиачной селитры в объеме 2 мл, помещались в два лабораторных стакана и растворялись в 100 мл воды. Реакция на аммоний-ион проводилась с добавлением реактива Несслера, на нитрат-ион – цинкового восстановителя и реактива Грисса. Наличие аммонийного азота в водном растворе обуславливается окрашиванием от желтого до оранжевого цвета, нитратного азота – от фиолетового до малинового. После взаимодействия с данными реактивами, раствор в первом лабораторном стакане приобрел ярко-малиновый цвет с появлением хлопьевидного осадка, во втором стакане – темно-оранжевый с образованием на поверхности ярко-оранжевых хлопьев. И в первом и во втором случае появление ярко выраженной окраски, а также хлопьев в растворе свидетельствует о значительных концентрациях данных азотных соединений.

На следующем этапе мониторингового исследования производился отбор проб карьерных вод непосредственно в месте их сбора в карьере. В

таблице 1.6 представлены результаты химического анализа проб воды точек №13 и №14.

Таблица 1.6 – Концентрация азотных соединений в карьерных водах в зумпфе

№ точки отбора		Концентрация, мг/дм ³								
		NH ₄ ⁺			NO ₂ ⁻			NO ₃ ⁻		
День отбора		1	2	3	1	2	3	1	2	3
Скопление воды перед зумпфом	13	15,1±	5,4±	9,3±	1,89±	1,99±	0,67±	46,1±	65,1±	34,8±
		2,1	0,8	1,3	0,10	0,11	0,07	2,5	3,5	1,9
Зумпф	14	18,2±	12,1±	14,9±	1,32±	1,41±	0,90±	116,3±	56,8±	37,0±
		2,5	1,7	2,1	0,07	0,08	0,05	6,3	3,1	2,0
ПДК_{р.х.}		0,5			0,08			40		
ПДК_{культ.-быт.}		1,5			3,0			45		

На протяжении всего мониторингового исследования концентрация аммоний-иона в карьерных водах в обеих точках отбора более чем в 10 раз превышала значение предельно допустимой концентрации, достигая наибольшего превышения в 36 раз в первый день отбора в зумпфе. Концентрации аммонийного и нитратного азота во второй день отбора по отношению к первому снизилась более чем на 30% и 50% соответственно, что связано с разбавлением карьерных вод атмосферными осадки в виде дождя. Кроме того, напрямую поступающие подземные воды в зумпф, способствуют снижению концентрации азотных соединений.

Для определения эффективности снижения концентрации азотных соединений на действующих очистных сооружениях предприятия были отобраны пробы воды до (пруд-отстойник) и после (выход с узла ультрафиолетового обеззараживания) их прохождения. В таблице 1.7 представлены результаты химического анализа проб воды точек №15 и №16.

Результаты показывают, что существующая система очистки не позволяет достичь нормативных значений по всем загрязняющим веществам. Концентрации аммонийной, нитритной и нитратной форм азота на выходе

очистных сооружений систематично превышала установленные нормативные значения. Для нитратного азота в третий день отбора наблюдалось вторичное загрязнение очищенных карьерных вод.

Таблица 1.7 – Концентрация азотных соединений в карьерных водах на очистных сооружениях

№ точки отбора		Концентрация, мг/дм ³								
		NH ₄ ⁺			NO ₂ ⁻			NO ₃ ⁻		
День отбора		1	2	3	1	2	3	1	2	3
До очистных сооружений	15	13,5±	16,0±	17,2±	3,15±	2,24±	0,99±	54,8±	54,0±	43,7±
		1,9	2,2	2,4	0,17	0,12	0,10	3,0	2,9	2,4
После очистных сооружений	16	13,5±	6,5±	16,0±	0,61±	0,60±	0,97±	58,6±	63,3±	76,8±
		1,9	0,9	2,2	0,06	0,06	0,10	3,2	3,4	4,1
ПДК_{р.х.}		0,5			0,08			40		
ПДК_{культ.-быт.}		1,5			3,0			45		

В ходе проведения мониторинговых исследований в районе горнопромышленного предприятия выявлено, что сельскохозяйственная и животноводческая деятельность не является источником загрязнения вод соединениями азота.

Подземные воды, разгружающиеся в карьер, характеризуются превышениями только по аммонийному азоту, концентрации нитратного и нитритного азота находятся ниже значений предельно допустимой концентрации. Это свидетельствует о том, что подземные воды не являются основным источником поступления азотных соединений в карьерные воды.

В таблице 1.8 представлены сводные данные по значениям коэффициентов контрастности азотных соединений относительно предельно допустимой концентрации в воде водных объектов рыбохозяйственного водопользования.

Таблица 1.8 – Значения коэффициентов контрастности азотных соединений относительно ПДК в воде водных объектов рыбохозяйственного водопользования

№ точки отбора		Коэффициенты контрастности								
		NH ₄ ⁺			NO ₂ ⁻			NO ₃ ⁻		
День отбора		1	2	3	1	2	3	1	2	3
Выход подземных вод на рабочем борту карьера	5	6,7	6,2	6,5	0,0	0,0	0,3	0,1	0,1	0,1
	6	3,4	3,3	2,6	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
	7	-	-	2,9	-	-	0,0	-	-	0,0
Скопление вод рядом с местом взрыва №1	8	102,4	57,8	-	41,8	1,5	-	3,4	4,9	-
	9	87,2	-	-	27,6	-	-	3,2	-	-
Скопление вод рядом с местом взрыва №2	10	-	-	2,5	-	-	0,0	-	-	0,0
Скопление вод рядом с местом взрыва №3	11	3,3	4,0	6,5	3,4	23,4	0,3	0,5	0,8	0,1
Канавка для отвода вод с растворенным ВВ с обводненных скважин	12	-	-	303,2	-	-	9,4	-	-	8,1
Скопление воды перед зумпфом	13	30,2	10,8	18,6	23,6	23,8	8,4	1,2	1,6	0,9
Зумпф	14	36,4	24,2	29,8	16,5	17,6	11,3	2,9	1,4	0,9
До очистных сооружений	15	27,0	32,0	34,4	39,4	28,0	12,4	1,4	1,4	1,1
После очистных сооружений	16	27,0	13,0	32,0	7,6	7,5	12,1	1,5	1,6	1,9

Наибольшие значения концентрации азотных соединений в водах наблюдалось в непосредственной близости от места осуществления взрывных работ. Превышение концентраций аммонийной, нитритной и нитратной форм азота более чем в 300, 8 и 9 раз соответственно отмечалось в канавке для отвода вод из обведённых скважин. Единственным возможным источником такого высокого уровня азотного загрязнения может быть растворение используемых взрывчатых веществ на предприятии в результате их закачки в обводненные скважины, что было подтверждено проведенной с ВВ качественной реакцией на аммоний-ион и нитрат-ион.

1.4 Проблема загрязнения сточных вод соединениями азотной группы на производственных объектах МСК

Проблема загрязнения карьерных вод соединениями азотной группы характерна для многих предприятий горнопромышленного сектора. Ниже приведена информация по ряду предприятий для оценки образования высококонтрастных вод по содержанию соединений азота и существующей очистке на данных предприятиях.

Одним из таких предприятий является АО «Оленегорский горно-обогатительный комбинат» (АО «Олкон»), располагающийся в центральной части Кольского полуострова Мурманской области. Комбинат входит в состав ПАО «Северсталь» и занимается добычей и обогащением железистых кварцитов с выделением железорудного концентрата.

Добыча полезного ископаемого ведется на Кировогорском месторождении, отработка которого осуществляется открытым способом с использованием буровзрывных работ. За год в карьере образуется от 1200 до 1900 тыс.м³ сточных вод, особенностью которых является превышение концентрации соединений азотной группы в результате использования аммиачной селитры при производстве массовых взрывов.

Следует отметить, что на предприятии имеется система очистки образующихся карьерных вод, включающая в себя механический и биологический этапы. Данные этапы осуществляются в пруду-отстойнике, который поделен на две части фильтрующей дамбой. В первой части происходит осаждение механических примесей, во второй – доочистка вод от азотных соединений при помощи плавающих биоплато.

Несмотря на существующую очистку карьерных вод результаты химического анализа на предприятии показывают превышение концентрации аммоний-иона, нитрат-иона и нитрит-иона в сбрасываемых водах в 3,8, 1,5 и 25,4 раза соответственно [3].

Помимо предприятия АО «Олкон» на Кольском полуострове осуществляет свою деятельность АО «Ковдорский горно-обогатительный комбинат», который является крупнейшим горнопромышленным предприятием по производству железорудного, апатитового и бадделеитового концентратов в составе компании «ЕвроХим».

Добыча руды на предприятии осуществляется на открытом руднике «Железный» и сопровождается ведением буровзрывных работ. Предусмотрена только механическая очистка образующихся карьерных вод в отстойнике производительностью 23,1 млн. м³/год. Поступающие сточные воды на очистку характеризуются превышением концентраций по нитрат-иону (1,1 раза) и нитрит-иону (17,4 раза) [25].

АО «Карельский окатыш» располагается в республике Карелия и занимается производством железорудных окатышей с содержанием железа 65-66%. Многолетние наблюдения за химическим составом сточных вод на выпуске очищенных карьерных вод Корпангского месторождения показывают превышения концентрации по определенным загрязняющим веществам, в том числе и соединениям азотной группы. Превышения по аммонийному, нитратному и нитритному азоту достигают 50,4, 6,1, и 14,9 раз соответственно. В определенные периоды наблюдений превышения концентраций для данных загрязняющих веществ достигали 120,1, 10,3 и 45,4 раза. Главной причиной таких превышений называется использование эмульсионных взрывчатых веществ на основе аммиачной селитры.

На предприятии предусмотрена многостадийная система очистки карьерных вод. Образующиеся сточные воды из карьера направляются в буферный водоем, где происходит их механическая очистка. Далее воды проходят дамбу, состоящую из крупно дробленной породы, где осуществляются процессы осаждения, фильтрации и адсорбции, и поступают в основную часть отстойника на доочистку.

Эффективность такой системы в летний период достигает 30% для нитрат- и нитрит-иона и 65% для аммоний-иона, а затем снижается в 2 раза в осенний период. Данная система очистки не позволяет достичь нормативных значений по рассматриваемым загрязняющим веществам, поэтому в настоящее время ведутся работы по искусственному заболачиванию основной части отстойника, направленные на интенсификацию процессов очистки от соединений азотной группы [29].

Проблема загрязнения карьерных вод свойственна и предприятиям по добыче неметаллических полезных ископаемых.

Предприятие ПАО «Ураласбест» занимается разработкой Баженовского месторождения хризотил-асбеста в Свердловской области. Месторождение отрабатывается открытым способом с применением буровзрывных работ с взрывчатыми веществами на основе аммиачной селитры. Данные отчетных документов показывают, что в карьерных водах существует превышение концентраций соединений азотной группы относительно ПДК в 37,0, 207,0 и 3,4 раз для аммонийного, нитритного и нитратного азота соответственно.

Для очистки образующихся карьерных вод Баженовского месторождения Г.А. Студенком была предложена двухстадийная система, включающая отстаивание сточных вод в отработанной горной выработке с дальнейшей биологической очисткой на специализированных очистных сооружениях по технологии Anammox [57].

В ходе теоретических исследований горнопромышленных предприятий, сталкивающихся с проблемой азотного загрязнения карьерных сточных вод, был сформирован их перечень с выделением коэффициентов контрастности соединений азота (таблица 1.9).

Таблица 1.9 – Коэффициенты контрастности соединений азота в карьерных сточных водах горнопромышленных предприятий относительно ПДК_{р.х.}

Наименование предприятия	Сфера деятельности	Коэффициенты контрастности			Источник
		NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	
АО «Оленегорский ГОК»	Добыча и переработка железной руды	3,8	25,4	1,5	[3]
АО «Ковдорский ГОК»		-	17,4	1,1	[25]
АО «Карельский окатыш»		50,4	6,1	14,9	[29]
АО «Коршуновский ГОК»		2,0	-	-	[46]
ООО «Якутская рудная компания» (Сиваглинское месторождение)	Добыча железной руды	1,1	52,1	-	[41]
АО «Святогор» (Волковское месторождение)	Добыча ванадиево-железно-медных руд	13,4	17,9	7,0	[27]
АО «Новоорловский ГОК»	Добыча и переработка вольфрамовой руды	48,6	-	9,6	[1]
ООО «Нерюнгри-Металлик» (месторождение Гросс)	Добыча и переработка золоторудного месторождения	3,6	-	-	[43]
АО «Северо-Западная Фосфорная Компания» (Месторождение «Олений ручей»)	Добыча апатит-нефелиновой руды	7,5	93,4	2,0	П.Д.
ОАО «РУСАЛ Ачинск» (Кия-Шалтырский нефелиновый рудник)	Добыча нефелиновой руды	23,6	15,0	1,6	[47]
«Уральский асбестовый ГОК»	Добыча хризотил-асбеста	37,0	207,0	3,4	[54]
АО «Малышевское рудоуправление» (Месторождение «Кедровое»)	Добыча полевошпатовой руды	-	27,5	-	[40]
АО «Боксит Тимана»	Добыча бокситов	6,0	8,8	-	[41]
Разрез «Назаровский» (до 2022 г.)	Добыча угля	1,9	-	-	П.Д.
ООО «Берингпромуголь» (Фандюшкинское месторождение)		1,3	-	-	[44]
ООО «Разрез ТалТЭК»		-	31,2	4,6	[26]
АО «СУЭК-Кузбасс»		8,0	9,0	2,0	[51]
АО «УК «Кузбассразрезуголь»					
АО «Кузбасская Топливная Компания»					

*«-» - нет данных о превышениях

П.Д. – здесь и далее проектная документация

1.5 Проблема загрязнения сточных вод железом на производственных объектах МСК

Дополнительно к выявленному во время мониторинговых исследований загрязнению карьерных сточных вод соединениями азотной группы было установлено превышение в сточных водах концентрации железа.

Железо является одним из наиболее распространенных химических элементов в природной среде и присутствует в различных формах и соединениях в горных породах, минералах, поверхностных и подземных водах. В зависимости от геологических и гидрологических условий, определяющих региональные особенности формирования химического состава горных пород и водных объектов, а также других условий отрабатываемого месторождения в карьерных водах может наблюдаться превышение концентрации железа относительно допустимых значений.

Данная проблема характерна для множества горнопромышленных предприятий, особенно отрабатывающих месторождения железных руд. В ходе теоретических исследований горнопромышленных предприятий, сталкивающихся с проблемой загрязнения карьерных сточных вод железом, был сформирован их перечень с выделением коэффициентов контрастности (таблица 1.10).

Таблица 1.10 – Коэффициенты контрастности железа общего в карьерных сточных водах горнопромышленных предприятий относительно ПДК_{р.х.}

Наименование предприятия	Сфера деятельности	Коэффициент контрастности	Источник
АО «Карельский окатыш»	Добыча и переработка железной руды	4,1	[29]
АО «Коршуновский ГОК»		9,0	[46]
АО «Стойленский ГОК»		5,2	П.Д.
ООО «Якутская рудная компания» (Сиваглинское месторождение)	Добыча железной руды	9,0	[42]
АО «Святогор» (Волковское месторождение)	Добыча ванадиево-железно-медных руд	1,1	[27]
ООО «Башкирская медь» (до 2018 г.)	Добыча и переработка медно-колчедановых руд	2,0	[52]
ОАО «Сибайский ГОК» (до 2019 г.)			

Продолжение таблицы 1.10.

АО «Учалинский ГОК» (Западно-Озерное месторождение)		52,0	[28]
АО «Учалинский ГОК» (Учалинское месторождение)		2400,0	
ЗАО «Шемур» (Шемурское месторождение)	Добыча серно-колчедановых руд	1245,0	
ООО «Ловозерский ГОК»	Добыча и обогащение лопарита	4,4	[21]
ГРК Быстринское	Добыча и переработка полиметаллических руд		П.Д.
ООО «Нерюнгри-Металлик» (месторождение Гросс)	Добыча и переработка золоторудного месторождения	2,6	[43]
АО «Северо-Западная Фосфорная Компания» (Месторождение «Олений ручей»)	Добыча апатит-нефелиновых руд	3,5	П.Д.
АО «Малышевское рудоуправление» (Месторождение «Кедровое»)	Добыча полевошпатовых руд	3,0	[40]
АО «Боксит Тимана»	Добыча бокситов	79,0	[41]
ООО «Разрезуголь» (Зашуланское каменноугольное месторождение)	Добыча угля	14,0	[39]
АО «УК Кузбассразрезуголь» (Угольный разрез «Калтанский»)		7,8	[31]
ООО Приморскуголь» (разрез «Северная Депрессия»)		7,4	[22]
ООО «Берингпромуголь» (Фандюшкинское месторождение)		2,9	[44]
АО «СУЭК-Кузбасс»		12,0	[51]
АО «УК «Кузбассразрезуголь»			
АО «Кузбасская Топливная Компания»			

В ходе оценки данных таблиц 1.9 и 1.10 было определено, что порядка 65% предприятий с проблемой азотного загрязнения карьерных вод также сталкиваются с превышениями нормативных значений по железу, что обуславливает актуальность совместного удаления данных загрязняющих веществ в системе очистки.

В настоящее время для очистки сточных вод от железа применяются реагентный, сорбционный, электрохимический и ионный методы, а также нанофильтрация [2].

Один из наиболее часто используемых методов удаления железа из воды – реагентный метод, который включает процессы нейтрализации, окислительно-восстановительные реакции и химическое осаждение. Преимуществом данного метода является его применимость при очистке сточных вод в широком диапазоне концентраций железа. Однако, значительный расход химических реагентов и отсутствие возможности повторного использования очищенной воды в производственном цикле являются главными недостатками данного метода.

Сорбционный метод характеризуется высокой степенью очистки и селективностью поглощения загрязняющих веществ. Тем не менее, эффективность данного метода определяется соответствием сорбента определенным критериям, а именно обладанием высокой поглотительной способностью, легкостью регенерации, селективностью и низкой стоимостью. Кроме того, применение сорбционных методов наиболее целесообразно при низких концентрациях железа [2, 56].

Принцип действия электрохимического и ионного методов, а также нанофильтрации при очистке сточных вод от железа аналогичен принципу действия при очистке от азотных соединений и характеризуется теми же достоинствами и недостатками.

1.6 Выводы к первой главе

1. Образующиеся карьерные сточные воды на горнопромышленных предприятиях характеризуются многокомпонентным составом, что обуславливается спецификой отработки месторождений, а также геологическими и гидрогеологическими особенностями. Одним из наиболее распространенных компонентов в составе карьерных вод являются соединения азотной группы, что объясняется применением взрывчатых

веществ на основе аммиачной селитры, и железа, что связано с его присутствием в составе подземных вод, формирующих карьерный водоприток, и растворимостью из горных пород.

2. В настоящее время выделяют несколько методов очистки сточных вод от азотных соединений и железа. Физико-химические методы отличаются надежностью и простотой, но неэффективны и дороги для существующих концентраций загрязняющих веществ в карьерных сточных водах. Химические методы характеризуются быстротой процесса, но приводят к вторичному загрязнению очищенных вод. Наиболее эффективным методом на основе выделенных достоинств и недостатков была признана биологическая очистка, основанная на удалении загрязняющих веществ за счет деятельности живых организмов.

3. По результатам проведенных мониторинговых исследований были определены основные места загрязнения карьерных сточных вод на горнопромышленных предприятиях соединениями азота. Выявлено, что концентрации аммонийного, нитратного и нитритного азота в карьерных водах в период ведения взрывных работ, а также зумпфе карьера на всем протяжении полевых работ в несколько раз превышают предельно допустимые значения.

4. На сегодняшний день многие горнопромышленные предприятия сталкиваются с проблемой загрязнения карьерных сточных вод соединениями азота и железом. На большинстве из них осуществляется только механическая очистка образующихся вод, которая не эффективна при удалении данных загрязняющих веществ, поэтому их концентрации остаются на прежнем уровне. При этом свыше половины предприятий, сталкивающихся с проблемой азотного загрязнения карьерных вод, также имеют превышение нормативных значений по железу, что делает совместное удаление данных загрязняющих веществ актуальным.

ГЛАВА 2 СИСТЕМА СКОНСТРУИРОВАННЫХ ВОДНО-БОЛОТНЫХ УГОДИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

2.1 Виды сконструированных водно-болотных угодий

Укрупненно сконструированные водно-болотные угодья разделяются согласно гидродинамической характеристике на две категории: водно-болотные угодья со свободной водной поверхностью и водно-болотные угодья с подповерхностным стоком. В зависимости от подачи сточных вод последние подразделяются на системы с горизонтальным и вертикальным движением воды. Каждый вид сконструированных систем подразумевает собственный вариант планировки, загрузки (среды для укоренения) и схем подачи сточных вод в систему (рисунок 2.1) [106].

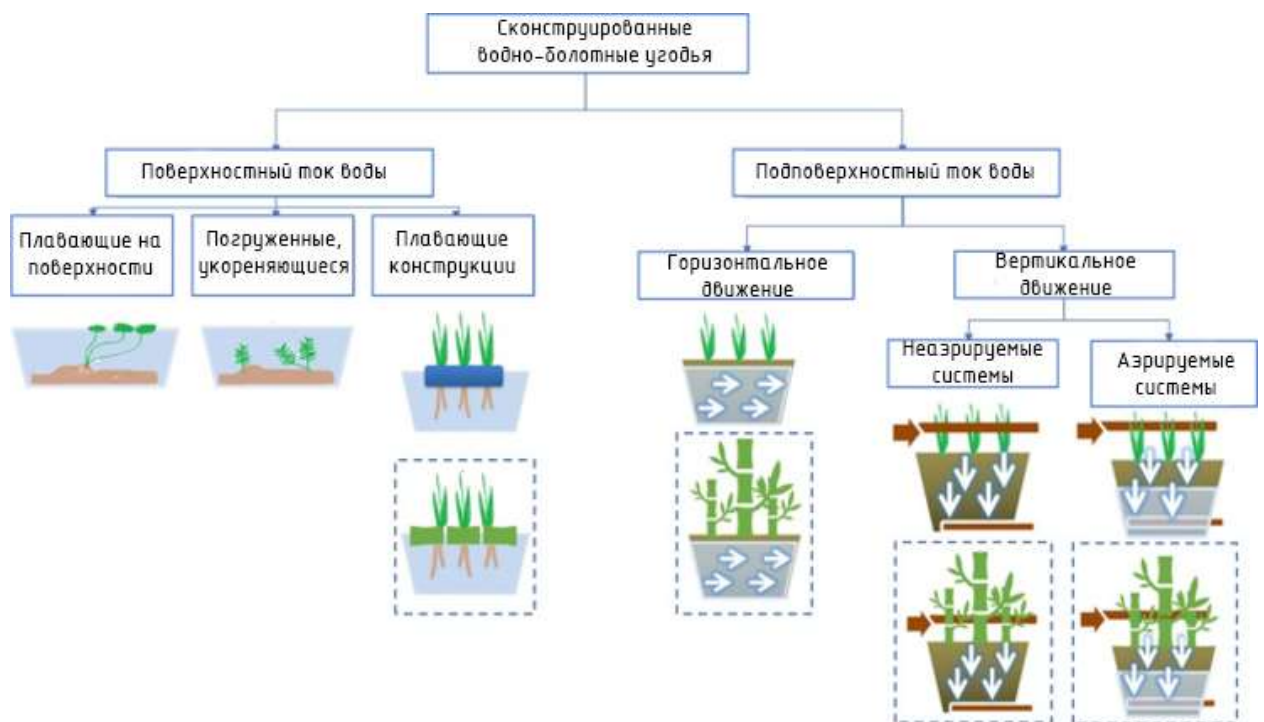


Рисунок 2.1 – Разновидности сконструированных водно-болотных угодий [97]

2.1.1 Водно-болотные угодья со свободной водной поверхностью

Сконструированные водно-болотные угодья со свободной водной поверхностью (англ. FWS) являются наиболее экономичным вариантом рассматриваемых систем с точки зрения капитальных и эксплуатационных затрат и представляют собой открытую систему, в которой обеспечивается

уровень воды до 40 см, а в некоторых случаях до 80 см [154]. В качестве среды для укоренения растений используется почва, песок и другие виды загрузки, которые могут обеспечить поддержание роста используемой высшей водной растительности (макрофитов) [168].

В водно-болотных угодьях такого типа в качестве макрофитов может выступать растительность разных экологических групп, а именно плавающая, полупогружная и погружная, при этом занимая более 50% площади поверхности [167]. Основные компоненты сконструированных водно-болотных угодий со свободной водной поверхностью показаны на рисунке 2.2 [106].

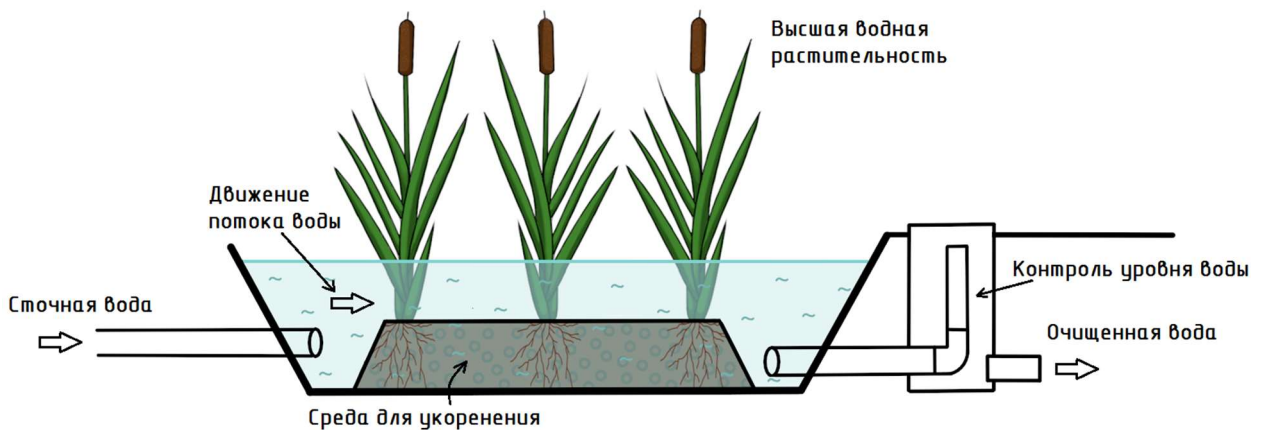


Рисунок 2.2 – Сконструированные водно-болотные угодья со свободной поверхностью

В процессе протекания сточных вод через систему происходит удаление загрязняющих веществ с помощью процессов осаждения, фильтрации, окисления, восстановления и адсорбции. Особенностью системы является объединение анаэробных (вблизи дна) и аэробных (вблизи поверхности) условий, что способствует протеканию процесса нитрификации в толще воды и денитрификации в слое подстилки [154, 167].

Сконструированные водно-болотные угодья могут эксплуатироваться на территориях с любыми климатическими характеристиками. Тем не менее, образование ледяного покрова в зимнее время может ограничивать эксплуатацию очистной системы, что связано со снижением переноса

кислорода из атмосферы в систему. Кроме того, при низких температурах снижается скорость химических реакций, что приводит к уменьшению эффективности удаления загрязняющих веществ.

Преимуществом эксплуатации данных систем называется способность справляться с изменяющимся объемом подачи сточных вод на очистку и как следствие уровнем воды в системе [106]. Однако для осуществления очистки сконструированных водно-болотных угодьях со свободной водной поверхностью требуется большая площадь поверхности по сравнению с другими типами водно-болотных угодий [154].

2.1.2 Водно-болотные угодья с горизонтальным подповерхностным током

Сконструированные водно-болотные угодья с горизонтальным подповерхностным стоком (англ. HSSF) представляют собой систему, в которой в качестве поверхностного слоя преимущественно используется гравий, его смесь с песком или порода размером 10-20 мм [154, 167], а движение сточной воды организовывается горизонтально от входного отверстия к выходному за счет уклона 1-3 %. Сточная вода, подающаяся в систему, протекает внутри загрузки через корни и корневища высаженной водно-болотной растительности в поверхностном слое [106, 154].

HSSF обычно состоят из впускных трубопроводов, глиняной или синтетической облицовки, фильтрующих материалов, водно-болотной растительности, ограждений и выпускных трубопроводов с регулировкой уровня воды [106]. В данной системе существует необходимость равномерного распределения поступающих сточных вод через всю ширину слоя загрузки, что реализуется за счет использования дополнительных трубопроводов по всей ширине поверхностного слоя [154].

Схема традиционного водно-болотного угодья с горизонтальным подповерхностным током изображена на рисунке 2.3.

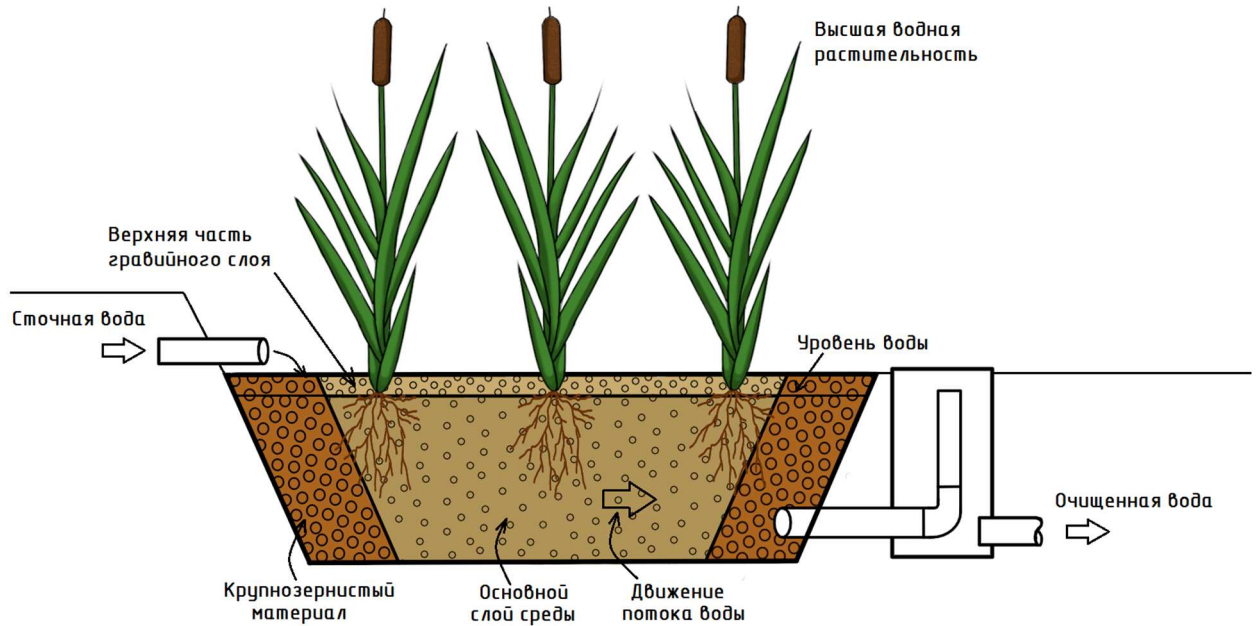


Рисунок 2.3 – Сконструированные водно-болотные угодья с горизонтальным подповерхностным током

Несмотря на то, что данные системы задействуют меньшую площадь для реализации процесса очистки, их строительство и эксплуатация требует более высоких затрат по сравнению с системами со свободной водной поверхностью. Сконструированные водно-болотные угодья с горизонтальным подповерхностным током могут эксплуатироваться в более холодных климатических условиях по сравнению с вышеназванными системами за счет изолированного поверхностного слоя [106].

В HSSF удаление загрязняющих веществ реализуется за счет химических и физических процессов, а также микробиологического разложения. Наличие изолированного поверхностного слоя приводит к образованию анаэробных условий во всем объеме фильтрующего материала [167]. Тем не менее, за счет наличия пор материала и развития корней создаются условия для образования биопленки и, как следствие, аэробных зон. Совместно с током воды происходит привнесение в загрузку симбиотических микроорганизмов, что в совокупности увеличивает разнообразие сообщества микроорганизмов в системе [106].

2.1.3 Водно-болотные угодья с вертикальным подповерхностным током

Сконструированные водно-болотные угодья с вертикальным подповерхностным стоком (англ. VF) представляют собой систему идентичной конструкции вышеназванной за исключением направления движения сточной воды, которое в данной системе является вертикальным (рисунок 2.4). Удаление загрязняющих веществ осуществляется по мере того, как из сточные воды проходят сверху вниз через загрузку и расположенную в ней корневую зону высшей водной растительности.

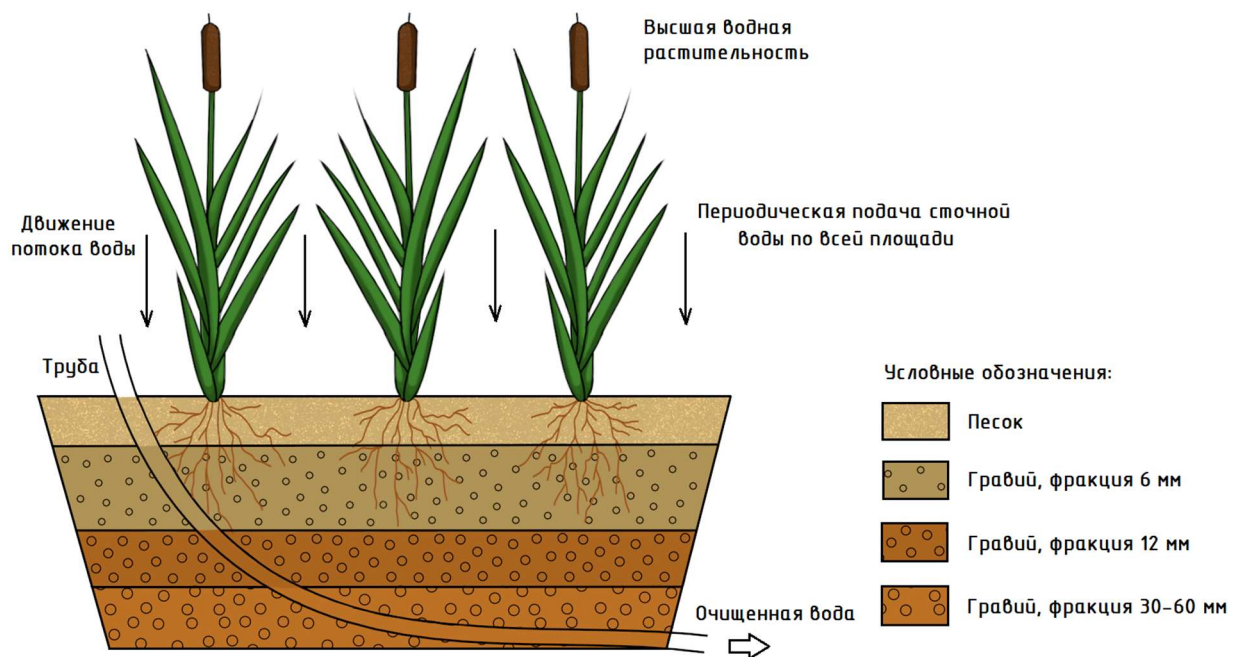


Рисунок 2.4 – Сконструированные водно-болотные угодья с вертикальным подповерхностным током

Подача сточных вод осуществляется на всю площадь поверхностного слоя, в результате чего образуется слой воды толщиной 3-5 см, который фильтруется через загрузку за счет действия силы тяжести. Вертикальное движение воды приводит к созданию аэробных условий в системе из-за всасывания воздуха в верхние слои загрузки.

Растения в системах с подповерхностным током гораздо меньше участвуют в процессе очистки по сравнению с системами со свободной водной поверхностью. Воздействие на эффективность очистки оказывают те растения, которые характеризуются развитой корневой системой с ее

значительным проникновением в загрузку, как и в случае систем с горизонтальным током воды [106].

2.1.4 Гибридные водно-болотные угодья

Гибридные сконструированные водно-болотные угодья представляют собой совокупность последовательно расположенных различного типа сконструированных водно-болотных систем, описанных выше. Их объединение обуславливается желаемым увеличением эффективности очистки сточных вод от загрязняющих веществ, в частности азотных соединений, за счет использования преимуществ одних систем для минимизации недостатков других [154].

Наиболее распространенной гибридной системой является одностадийная система VF-HSSF [171]. В системах с вертикальным движением воды устанавливается аэробная обстановка, которая обеспечивает высокую эффективность процесса нитрификации. В то же время процесс денитрификации загрязняющих веществ в таких системах замедляется за счет использования в качестве акцепторов кислород воздуха, а не нитратов. Напротив, в системах с горизонтальным током создаются условия, благоприятствующие процессу денитрификации. Для комбинирования достоинств данных систем осуществляется их расположение друг за другом [166].

В зависимости от поставленных задач очистки может осуществляться добавление других типов систем, а также возврат очищенной воды в предыдущий тип системы. Например, при расположении системы HSSF до VF в последней происходит увеличение концентрации нитратов в процессе нитрификации, поэтому для достижения большей эффективности снижения концентрации азота сточные воды из этой системы могут быть возвращены на доочистку [154].

На рисунке 2.5 представлены возможные разновидности гибридных сконструированных водно-болотных угодий.

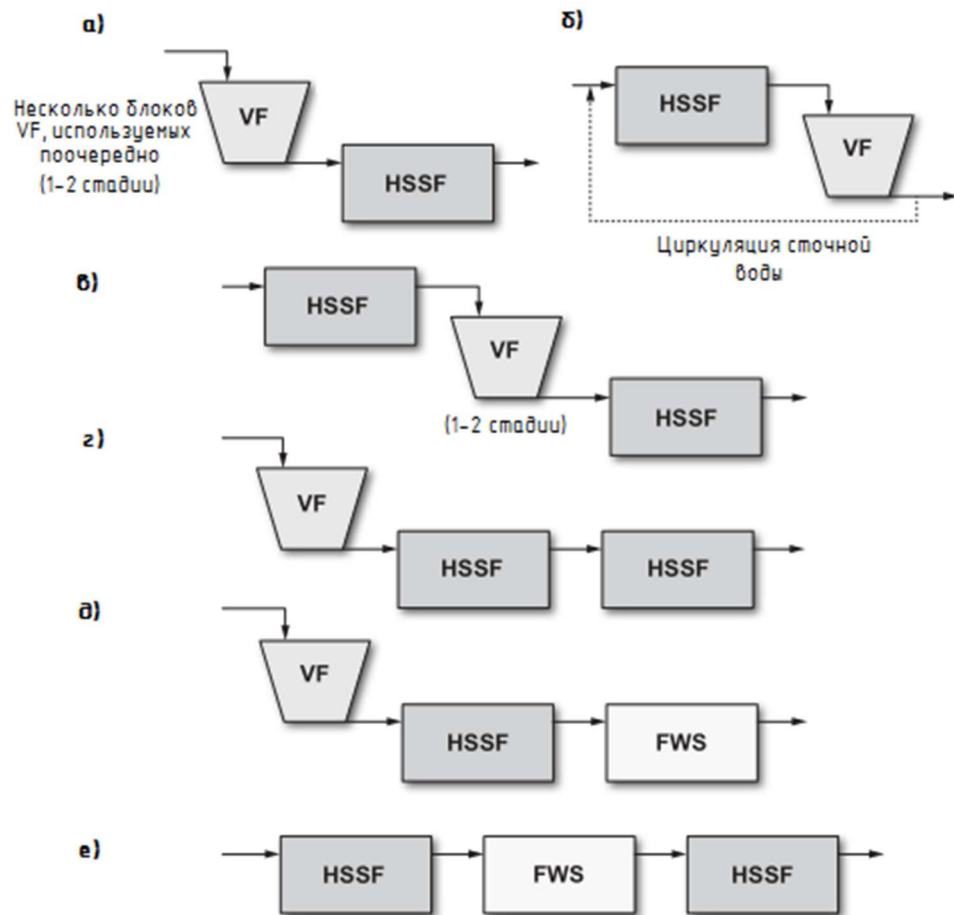


Рисунок 2.5 – Разновидности гибридных систем очистки сточных вод

2.1.5 Плавающие водно-болотные угодья

Сконструированные плавающие водно-болотные угодья (англ. CFW) начали использоваться повсеместно около 20 лет назад и являются новой разработкой в области сконструированных водно-болотных угодий [111].

Структура CFW во многом схожа со структурой вышеописанных сконструированных водно-болотных угодий. Основная разница заключается в том, что растения в данных системах высажены на плавающей конструкции, которая способствует поддержанию экземпляров водно-болотной растительности над уровнем воды, в то время как их корни находятся в водной толще. Происходит прямое поглощение загрязняющих веществ из объема сточных вод, так как растения растут гидропонически (рисунок 2.6) [124].

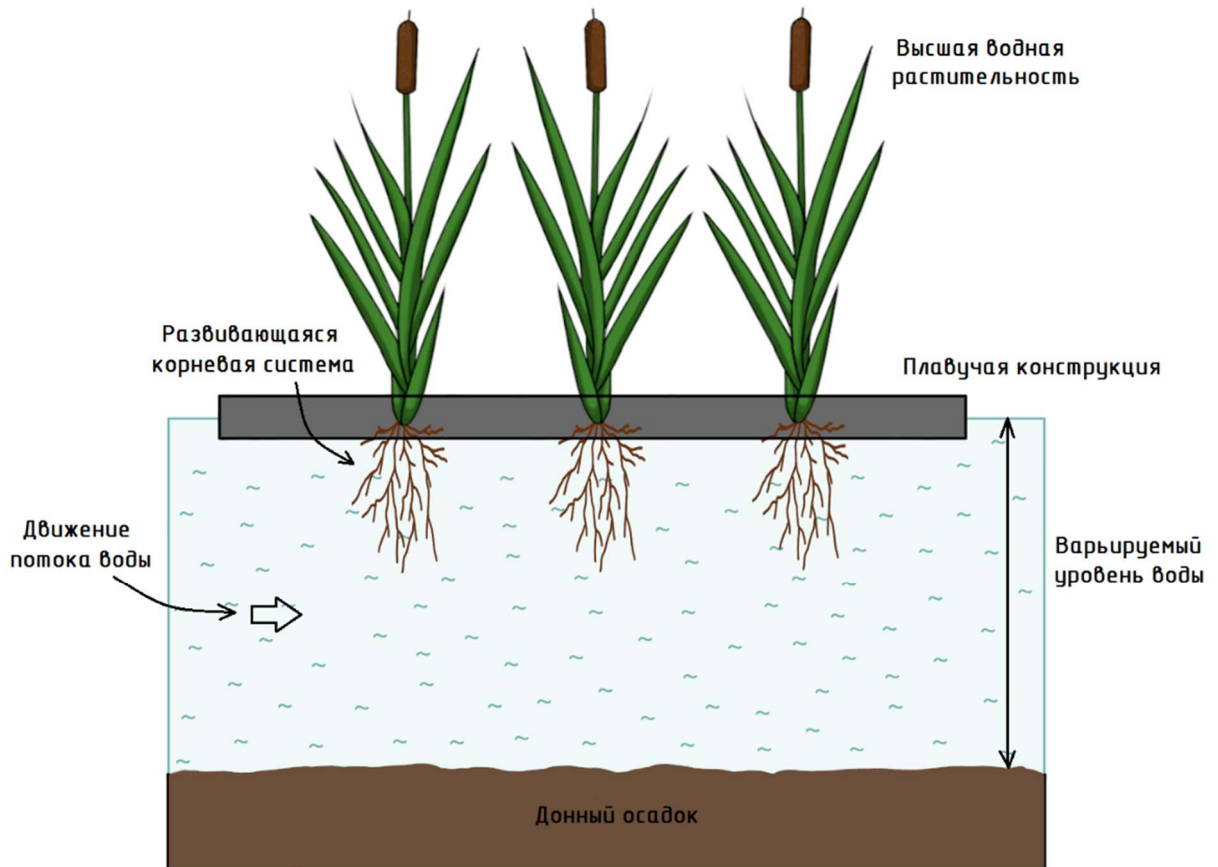


Рисунок 2.6 – Конструкция плавучих водно-болотных угодий

Каркас плавучей системы CFW может быть представлен различного вида материалами, такими как дерево, пластик или стекловолокно. Для поддержания данной конструкции на плаву может использоваться пенополиуретан, полые пластиковые трубы и другие пустотелые устройства [124, 154].

Данные плавучие конструкции засаживаются эмерджентными видами растений, например представителями рода рогоз (*Typha* spp.), тростником обыкновенным (*Phragmites australis*), папирусом (*Cyperus papyrus*) [172]. В процессе жизнедеятельности макрофитов их корни прорастают сквозь плавучие маты и погружаются в воду. По мере их роста площадь поверхности увеличивается, способствуя развитию численного сообщества микроорганизмов. Происходит формирование биологической пленки, которая действует как механический фильтр, а также осуществляет преобразование микроорганизмами загрязняющих веществ в форму, напрямую усвояемую

растениями [96, 111]. Кроме того, наличие такой пленки способствует улавливанию взвешенных частиц в сточных водах. Биопленка является средой обитания многих бактерий, в особенности тех, которые преобразуют форму азотных соединений посредством процессов нитрификации и денитрификации, при этом часть азота в доступной форме усваивается высшей водной растительностью.

Стоит отметить, что расположение плавучих конструкций на водной поверхности может оказывать влияние на эффективность очистки. При хаотичном расположении плавучих растительных систем движение сточной воды может осуществляться вокруг них, не попадая в зону корней, что приводит к снижению времени контакта и степени очистки [111].

Описанные типы систем сконструированных водно-болотных угодий характеризуются совместным протеканием физических, химических и биологических процессов, направленных на очищение сточных вод от широкого спектра загрязняющих веществ. Однако, в зависимости от условий, созданных в системе, эффективность удаления различных загрязняющих веществ, например форм азота, может отличаться. Для выбора типа системы сконструированного водно-болотного угодья для очистки карьерных сточных вод необходимо в полной мере проанализировать основные механизмы удаления, поглощения и преобразования загрязняющих веществ.

2.2 Механизмы удаления ряда загрязняющих веществ в сконструированных водно-болотных системах

2.2.1 Удаление соединений азота

Азот в сточных водах может находиться в виде органического азота, аммиака, аммония, нитритов, нитратов, газообразного азота и оксидов азота [170]. Данные соединения участвуют в биохимическом цикле азота и являются взаимопревращаемыми. Ряд химических реакций осуществляется при помощи энергии, источником которой служит органическая форма углерода, в то время

как некоторые, напротив, протекают с выделением энергии, которая используется организмами в процессе жизнедеятельности.

Удаление азотных соединений в сконструированных водно-болотных угодьях осуществляется при помощи ряда механизмов, а именно испарения, аммонификации, нитрификации, денитрификации; адсорбции на субстрате, анаммокса и поглощения растениями и микроорганизмами (рисунок 2.7) [106].

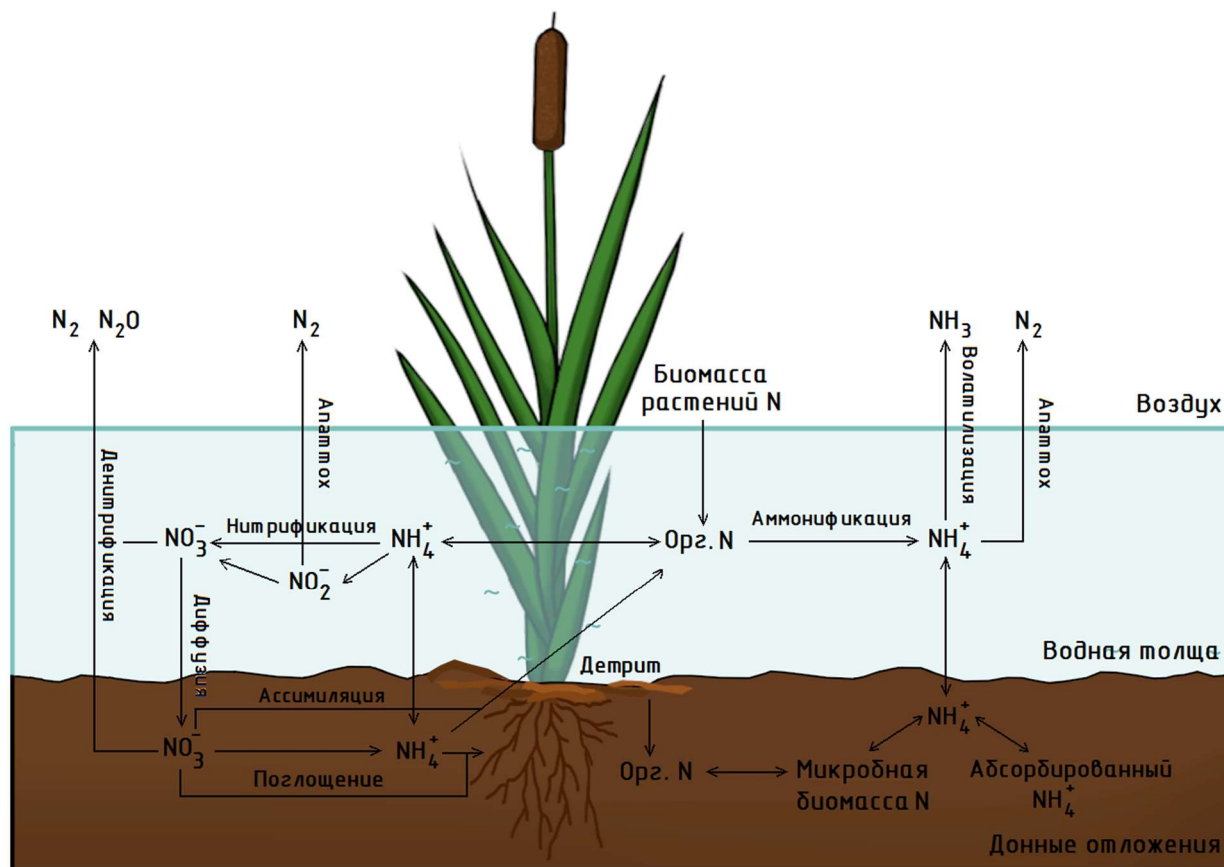
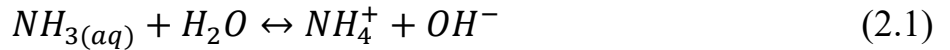


Рисунок 2.7 – Биохимический цикл превращения азота в сконструированных водно-болотных угодьях

Как показано на рисунке 2.7 азот в сконструированных водо-болотных угодьях находится во всех компонентах: воде, укореняющейся среде (донных отложениях) и растениях. В системах со свободной водной поверхностью наблюдается вертикальная стратификация в зависимости от содержания кислорода, способствующая протеканию реакций превращения азотных соединений в различных кислородных условиях [106].

Испарение аммиака

Испарение аммиака является физическим процессом его удаления преимущественно в сконструированных водно-болотных угодьях со свободной водной поверхностью. В связи с тем, что аммиак представляет собой слабое основание, большая его часть не превращается в ион аммония, а находится в равновесии (уравнение 2.1):



Процесс испарения зависит от таких факторов как температура и кислотность сточных вод в системе, при этом последнее играет важную роль для численного значения концентрации аммиака в воде [145]. В системах с подповерхностным стоком при рН менее 7,5-8 интенсивность данного процесса существенно снижается. При рН = 9,3 наблюдается обратная ситуация, так как соотношение между аммиаком и ионом аммония равняется 1:1 в связи с интенсификацией превращения иона аммония в газообразный аммиак [68], а при рН = 12 происходит полный переход в форму NH_3 [113].

Адсорбция аммонийного азота

Адсорбция аммония является физико-химическим методом снижения его концентрации в системах сконструированных водно-болотных угодий и обуславливается его способностью к адсорбции с помощью механизмов ионного обмена на почвенном катионообменном комплексе, донных отложениях, а также пористых материалах с высокой способностью к обмену катионов, а именно цеолите, гравии, шлаке доменных печей [139, 154, 170].

Отмечается, что адсорбированный аммоний может легко десорбироваться при изменении концентрации аммония в водной толще для восстановления равновесия. В то же время увеличение концентрации аммония в сточных водах интенсифицирует процесс адсорбции [170].

Снижение концентрации при помощи данного механизма незначительно в системах с вертикальным подповерхностным током из-за короткого времени контакта сточных вод и пористой среды в виду быстрого гравитационного

потока [154]. Адсорбированный аммонийный азот в таких системах под воздействием аэробной обстановки может участвовать в процессе нитрификации и окисляться до нитратной формы [170].

Аммонификация

Процесс аммонификации заключается в преобразовании органического азота, входящего в состав азотсодержащих органических соединений, в неорганический (аммонийный азот) путем ферментативного гидролиза аммонифицирующими микроорганизмами. В системах водно-болотных угодий с подповерхностным стоком данный процесс является первым этапом преобразования азота.

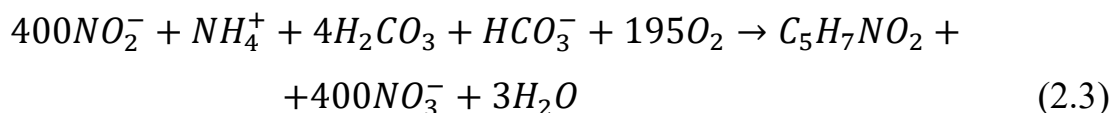
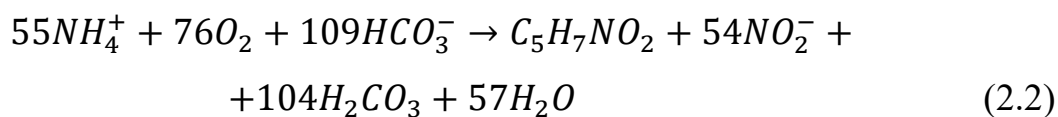
Скорость протекания процесса аммонификации наиболее высока в насыщенной кислородом среде, и снижается по мере уменьшения его концентрации. Поэтому данный процесс протекает с большей скоростью в поверхностной зоне водно-болотных угодий. Помимо данного фактора на скорость аммонификации влияют температура, рН, соотношение C/N, концентрация доступных питательных веществ, а также физические свойства субстрата (текстура, структура). Отмечается, что оптимальный диапазон рН для реакции аммонификации варьируется в диапазоне от 6,5 до 8,5 [145].

Образовавшийся аммонийный азот преобразуется в аэробных условиях в процессе нитрификации. В результате того, что аммонификация и нитрификация протекают при доступе кислорода, эти процессы являются конкурирующими, однако аммонификация протекает кинетически быстрее [170].

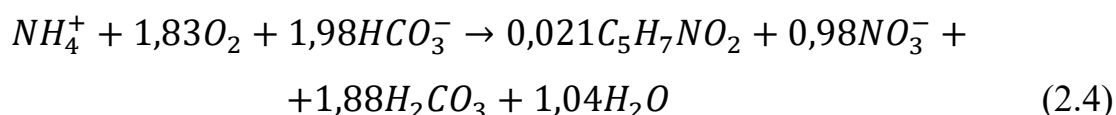
Нитрификация

Процесс нитрификации в системах сконструированных водно-болотных угодий основывается на естественных биологических процессах и осуществляется в две стадии аналогично данному процессу в аэротенках (уравнения 1.10 и 1.11). Однако, принимая во внимание азот, усваиваемый

бактериями для синтеза собственной биомассы, уравнения нитрификации переписываются в следующем виде (уравнения 2.2 – 2.4) [110, 145]:



Общая реакция:



Отмечается, что процесс нитрификации лимитируется следующими факторами: температура, значение рН поступающих на очистку вод, количество источника углерода, уровень растворенного кислорода, а также концентрация аммонийного азота и популяция микробиологического сообщества [170].

Оптимальная температура для протекания процесса нитрификации находится в пределах 25°C до 35°C, в почвах – от 30°C до 40°C. Граничными температурными условиями для роста бактерий родов *Nitrosomonas* и *Nitrobacter* является 5°C и 4°C соответственно. Значение рН очищаемых вод для благоприятного протекания процессов окисления варьируется в диапазоне от 7,0 до 9,5, максимальная эффективность реакции отмечается при значении 8,5. При достижении рН ниже 7,0 наблюдается выраженное неблагоприятное воздействие на первую стадию процесса нитрификации [154].

Уровень растворенного кислорода становится лимитирующим фактором при значении ниже 1 мг/дм³. Для систем, в которых между частицами субстрата обеспечивается высокая пористость, процесс нитрификации протекает более эффективно в связи с переносом кислорода внутрь пор, а также накоплением и развитием большого количества биомассы между частицами субстрата.

В системах сконструированных водно-болотных угодий наблюдается «эффект корневой зоны», который заключается в переносе кислорода в прикорневой зоне растительности. Однако, приспособившись к условиям обитания, водно-болотная растительность характеризуется минимизацией потерь кислорода через корни, поэтому вероятность создания такого эффекта мала. Помимо этого, наличие аэробных условий лимитировано микрозонами у боковых корней из-за чего большая часть корневой зоны растительности характеризуется анаэробными условиями [145].

Денитрификация

В сконструированных водно-болотных угодьях денитрификация считается основным механизмом удаления нитратного азота [80, 145]. Данный процесс осуществляется в две стадии аналогично процессу денитрификации в аэротенках (уравнения 1.14) [110].

На эффективность протекания процесса оказывают влияние такие факторы как наличие или отсутствие O_2 , температура, величина рН и вид органического субстрата.

Температура и рН среды играют значительную роль в эффективности протекания реакции. При увеличении температуры на 4 °С отмечается удвоение скорости денитрификации [70]. Также замечено, что оптимальный рН находится в диапазоне от 6 до 8, при этом при его снижении скорость денитрификации замедляется [170].

Концентрация растворенного кислорода в воде является одним из основных лимитирующих параметров процесса. Использование нитратов в качестве доноров кислорода происходит при достижении значений растворенного кислорода $<0,3-0,5$ мг/дм³ [67]. Согласно общей реакции денитрификации конечным продуктом является образование газообразного азота. Тем не менее в реальных условиях часть нитратного и нитритного азота восстанавливается до N_2O [82].

В системах сконструированных водно-болотных угодий в качестве органического субстрата помимо общеизвестных соединений могут использоваться твердые частицы органического углерода в воде и донных отложениях, образующиеся в результате разложения растительности [126, 162]. Например, в системах со свободной водной поверхностью органический углерод может поступать в достаточном количестве в результате разложения наземной биомассы растений [81]. Помимо этого, в работе [149] было показано, что вид растения оказывает влияние на эффективность протекания процесса денитрификации. В водно-болотных угодьях с горизонтальным подповерхностным стоком, засаженных *Typha domingensis*, отмечался уровень денитрификации равный 19,3% по сравнению с системой с *Phragmites Mauritanus*, которая показала значение 15,03%.

Вид применяемой системы напрямую влияет на протекания процесса. В сконструированных водно-болотных угодьях со свободной водной поверхностью денитрификация является важным процессом удаления нитратного азота при наличии в ней растительности и осуществляется пропорционально количеству высаженных побегов. В связи с аэробной обстановкой в системах с вертикальным подповерхностным стоком воды скорость процесса ограничена, в то время как условия в системах с горизонтальным движением являются наилучшими для процессов денитрификации [73].

Anammox

Процесс Anammox был открыт в качестве механизма удаления аммонийного азота при исследовании активного ила с очистных сооружений в Нидерландах только в конце XX века и немногим позже был обнаружен в системах сконструированных водно-болотных угодий [139, 172].

Большая часть задействованного в данном процессе аммонийного азота, около 85%, преобразуется в газообразный азот, 15% – в нитратный азот и <0,1% в оксид азота (I). Anammox-процесс возможно применять в системах с

вертикальным подповерхностным током для полного удаления аммония при его комбинировании с другими процессами очистки, например денитрификацией.

Несмотря на существенные плюсы данного процесса очистки некоторыми учеными высказываются сомнения по поводу вклада этого механизма в снижение концентрации из-за масштабов процесса реакции [139].

Поглощение растениями

Высшая водная растительность играет важную роль в сконструированных водно-болотных угодьях. Как отмечалось ранее, они выполняют ряд функций, направленных как на создание благоприятной среды для развития микробиома, так и на прямое снижение концентрации загрязняющих веществ в воде за счет физических и биологических процессов. Несмотря на то, что эффективность поглощения загрязняющих веществ растениями обуславливается рядом факторов: объемом сточных вод, концентрацией загрязняющих веществ, временем гидравлического удержания и условиями окружающей среды, многочисленные исследования показывают, что использование растительности в системах водно-болотных угодий увеличивает качество и степень очистки [78].

Поглощение соединений азотной группы растениями обусловлено тем, что азот в системе питания растений играет роль макроэлемента наряду с фосфором и углеродом, благодаря которым осуществляется механизм фотосинтеза. Неорганические соединения азота являются строительным материалом в процессе синтеза моно- и биополимеров. Азот в составе аминокислот является составной частью аминокислот, образующих белки, что обуславливает их наличие в клетке.

Процесс поглощения, преобразования и использования азота в процессе азотного обмена в клетках высшей и низшей водной растительности протекает по одному механизму.

Азот из сточных вод поглощается преимущественно в виде неорганических соединений, а именно аммонийного и нитратного азота. Предпочтительной формой является аммонийная в связи с меньшими энергетическими затратами, необходимыми для ее поглощения и усвоения, поэтому присутствие в составе сточных вод аммонийного азота ингибирует поглощение нитратного [155]. Поглощенный аммонийный азот напрямую включается в синтез органических соединений: аминокислот и амидов. Образование аминокислот осуществляется под воздействием глутаминсинтетазы или цикла глутаминсинтетазы / глутаматсинтазы [105, 137].

Нитратный азот подвергается поэтапному восстановлению: первоначально до нитритной формы в цитозоле клетки и далее до аммонийной в хлоропласте за счет действия нитратредуктазы и нитритредуктазы. Образовавшийся аммонийный азот также участвует в синтезе аминокислот и амидов. Избыточное количество нитратного азота, не используемое для биосинтеза, запасается в вакуоле клетки [125, 155].

В связи с тем, что нитратредуктаза является субстратиндуцируемым ферментом, то у большинства низших водных растений отмечается его экспрессия в клетках, где внешним источником азота является нитратная форма, и подавление в системах с избытком аммонийной формы или ее совместным содержанием с вышеупомянутой [99]. Отмечается, что поглощенный азот используется микроводорослями для синтеза белков, РНК и ДНК в количестве 70-90%, 10-15% и 1-2% соответственно [155].

В зависимости от присутствия в среде сопутствующих катионов и анионов происходит смещение равновесия поглощения между аммиачным или нитратным азотом, которые являются взаимозаменяемыми источниками азотного питания для растений. При наличии кальция, магния или калия приоритетно поглощается аммиачный азот, а при достаточном количестве фосфора – нитратный.

Существуют факторы, лимитирующие усвоение той или иной формы азота растениями, например, уровень освещенности [155]. Ассимиляция данных ионов в основном происходит при наличии света с линейной скоростью, что в случае с нитратным азотом связано с процессом фотохимического восстановления, и подавляется в его отсутствие. В условиях ограниченного содержания аммония в клетке его поглощение из среды может происходить с одинаковой скоростью при любых световых условиях [99].

Отмечается, что высшая водная растительность способна поглощать азотные соединения как из донных отложений, так и из водной среды через погруженные в нее вегетативные органы [18, 170]. Авторами, на основе проведенных исследований [102], отмечается, что эффективность поступления нитратного азота в корни растительности из водной среды выше, чем из донных отложений. Также они отмечают, что на поглощение нитратного азота в большей степени оказывает влияние денитрификационная активность микроорганизмов, скорость которой особенно велика в ризосфере.

Степень извлечения азотных соединений зависит как от внешних, так и внутренних факторов системы очистки. Климатические условия окружающей среды, вид системы сконструированного водно-болотного угодья, качественный и количественный состав сточных вод, поступающих на очистку, концентрация азота в тканях растений, плотность посадки и количество биомассы обуславливают эффективность снижения концентрации [139, 154].

Удаление азотных соединений из системы при помощи аккумуляции высшей водной растительностью может считаться эффективным механизмом только в том случае, если производится своевременный сбор и удаление биомассы для предотвращения высвобождения азота и его вторичного возврата в систему [80, 170].

2.2.2 Удаление железа

Поглощение высшей водной растительностью

Железо относится к микроэлементам и содержится в клетке растений в исключительно малых количествах, однако играет важную роль в процессе жизнедеятельности, так как входит в состав биологически активных веществ, необходимых для нормального развития и функционирования клеточных структур [64].

Железо является эссенциальным элементом, что обуславливается его наличием в составе активного центра ферментов, катализирующих биохимические реакции. В негемовой форме оно входит в состав органических соединений (ферредоксинов), которые участвуют в дыхании и фотосинтезе за счет процесса фосфорилирования. В гемовой форме железо в составе ферментов (каталазы и пероксидазы) принимает участие в синтезе хлорофилла. Способность железа участвовать в подобного рода процессах определяется его высокой каталитической способностью [14, 58].

Первоначально аккумуляция высоких концентраций металлов растениями в тканях не являлось их естественной реакцией на превышение содержания загрязняющих веществ в окружающей среде. Однако, растения выработали защитные механизмы, позволяющие вести жизнедеятельность при высоких концентрациях металлов в среде, которые заключаются в регулировании потока воды и минеральных элементов через подземную часть, быстрое перемещение металлов в надземные органы для детоксикации или накопления для предотвращения их токсического действия на основные метаболические процессы [78].

Высшая водная растительность может напрямую накапливать металлы, в том числе и железо, в свои ткани в результате протекания внутренних фитологических процессов [16, 162]. Применение метаболического потенциала растений для снижения концентраций загрязняющих веществ в различных средах описывается термином «фиторемедиация», которая в

зависимости от механизма поглощения и вида загрязняющего вещества подразделяется на несколько видов (рисунок 2.8). При снижении концентрации металлов растения используют следующие процессы: фитофильтрация, фитоволатилизация, фитостабилизация и фитоэкстракция [17, 33, 62, 133].

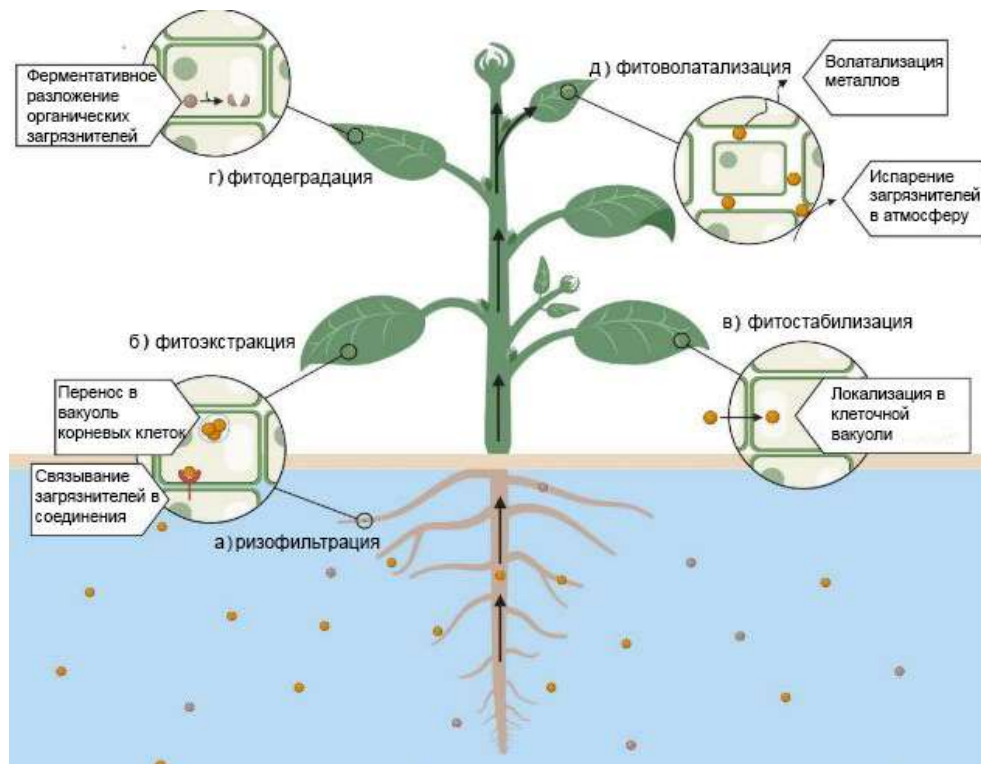


Рисунок 2.8 – Различные механизмы фиторемедиации

В результате фитоволатилизации металлы в органах растений не аккумулируются, так как происходит их трансформация в летучую форму с дальнейшим выделением в атмосферный воздух.

Фитостабилизация направлена на иммобилизацию металлов в почвенной среде. Это достигается за счет густой корневой системы растений, которая способствует уменьшению распространения за счет снижения миграционной способности и биодоступности металлов [62, 131]. Процесс фитостабилизации может достигаться за счет осаждения или снижения валентности металла, связывания в тканях корня, а также сорбции на его поверхности [134].

Преимущественно накопление металлов в органах растений реализуется в процессе фитоэкстракции, который осуществляется в несколько стадий. Изначально происходит поглощение металлов из окружающей среды, которое ограничивается их биодоступностью. Далее металлы транспортируются по ксилеме в надземную часть, связываются в хелаты и накапливаются в клеточных вакуолях.

Фитофльтрация основана на поглощении и адсорбции металлов из водной среды с помощью корней. Процесс осуществляется аналогично механизму фитоэкстракции за исключением того, что накопление металлов преимущественно происходит в вакуолях клеток корневой системы [62, 131].

Эффективность поглощения железа из окружающей среды корнями напрямую зависит от биодоступности металла. Железо может находиться в окружающей среде в виде свободных ионов, а также органических и неорганических соединений, и доступны для поглощения растениями оказываются только те, которые существуют в растворимой форме. Однако у растений есть естественный механизм, благодаря которому они могут усваивать нерастворимые металлы. Выделяющиеся корневые экссудаты восстанавливают металлоорганические комплексы до свободных ионов или комплексов металлов, что способствует их поглощению растениями.

Помимо корневых экссудатов биодоступность железа может быть повышена в результате деятельности микроорганизмов, а также микоризных грибов. Так, почвенные микробы выделяют в окружающую среду органические кислоты и другие виды природных хелатов, способствующих переводу железа в более доступную форму для поглощения растениями.

За транспорт металлов от подземной части растений к надземной отвечают транспортные белки, которые поддерживают количество поглощаемого металла на определенном уровне, что помогает растениям адаптироваться к условиям повышенного содержания металла [131].

Для эффективного протекания процесса фитоэкстракции растения должны обладать определенными характеристиками. Высокая скорость роста и прироста биомассы являются необходимыми параметрами, так как способствуют эффективному транспорту металлов в органы растений [20]. Немаловажным фактором является возможность адаптации к абиотическим и биотическим факторам, изменение которых может вызывать стресс [131].

Помимо непосредственного поглощения железа, высшая водная растительность создает условия, способствующие интенсификации процессов удаления. Как известно, в прикорневой зоне растительности создается аэробная обстановка. В результате обеспечения подходящей среды и площади поверхности для развития биопленки в систему очистки выделяется дополнительный кислород в результате жизнедеятельности микроорганизмов, например микроводорослей [15]. Вследствие этого железо, являясь гидролизуемым металлом, эффективнее удаляется в результате окисления и осаждения особенно в сконструированных системах с открытой водной поверхностью [85, 162].

Поглощение низшей водной растительностью

Помимо использования металла в качестве питательных соединений при жизнедеятельности низшей водной растительности, снижение его концентрации может происходить посредством перевода в менее токсичные формы в процессе метаболизма.

Процесс биодegradации (биоремедиации) происходит в несколько этапов, первый из которых – биосорбция. Данный процесс имеет возможность протекать в связи с тем, что клеточная стенка микроводорослей имеет отрицательный заряд из-за наличия на поверхности таких функциональных групп, как карбоксильные, гидроксильные, сульфатные, фосфатные и другие функциональные групп [116].

В результате биосорбции отрицательно заряженные функциональные группы взаимодействуют с загрязняющими веществами за счет

электростатического взаимодействия полярных молекул на компонентах клеточной стенки или внеклеточных органических веществах, например полисахаридах EPS. Количество адсорбированных загрязняющих веществ определяется площадью и химическим составом клеточной стенки микроводоросли. На скорость протекания биосорбции на поверхности клетки влияют температура, pH и окислительно-восстановительные процессы в окружающей среде [75, 157, 158].

В связи с тем, что биоадсорбция является неметаболическим процессом, то при наличии в сточных водах нескольких загрязняющих веществ их сорбция может быть неизбирательной. Однако данная характеристика делает возможным протекание процесса сорбции на поверхности неживых клеток, т.к. большинство функциональных групп на поверхности клетки остаются жизнеспособными. В результате чего происходит концентрирование металла на поверхности клетки микроводоросли, что способствует эффективному протеканию процессов второго этапа.

На втором этапе сорбированные вещества в результате хемосорбции через мембрану поступают в цитоплазму клетки, где подвергаются процессу биоаккумуляции [75]. Данный процесс в отличие от вышеназванного протекает только в живых клетках и заключается в связывании адсорбированных загрязняющих веществ внутриклеточными белками [116, 157].

На третьем этапе аккумулированные вещества подвергаются биодеградации за счет трехстадийной ферментативной реакции с получением более простых соединений. Кроме метаболической деградации, аккумулированные загрязняющие вещества могут быть преобразованы в результате действия ферментов, катализированных присутствующими субстратами [157].

Хотя в сконструированных водно-болотных угодьях существует множество механизмов удаления и трансформации азотных соединений и

железа, их осуществление может ограничиваться значениями концентраций данных загрязняющих веществ, превышение которых оказывает токсическое воздействие на водную растительность и экосистему в целом. Для установления диапазонов концентраций аммонийной, нитритной и нитратной форм азота, а также железа, не оказывающих негативного воздействия на функционирование системы, были проведены теоретические исследования и сформированы сводные таблицы по каждому загрязняющему веществу (таблица 2.1-2.4).

Таблица 2.1 – Перечень концентраций аммонийного азота в сточных водах, подлежащих очистке в системах сконструированных водно-болотных угодий

Концентрация в сточных водах, мг/дм ³	Эффективность очистки, %	Коэффициент контрастности	Источник
0,6	53	1,2	[173]
1,6	94	3,2	[127]
1,9	16	3,8	[121]
2,0	4	4,0	[104]
3,7	84	7,4	[128]
5,3	96	10,6	
9,1	98	18,2	[127]
13,6	79	27,2	[85]
15,0	52	30,0	[163]
21,8	66	43,6	[91]
23,0	48	46,0	[128]
25,6	78	51,2	[91]
26,7	73	53,4	[59]
26,7	34	53,4	[92]
27,7	48	55,4	[95]
28,0	55	56,0	[151]
29,6	98	59,2	[127]
35,5	86	71,0	[95]
38,7	60	77,4	
50,0	32	100,0	[92]
53,6	42	107,2	[95]
59,3	77	118,6	[148]
67,6	24	135,2	[107]
74,5	19	149,0	
76,2	38	152,4	[77]
84,2	29	168,4	[107]
116,2	61	232,4	[101]
188,0	93	376,0	[87]
225,0	73	450,0	[127]

Таблица 2.2 – Перечень концентраций нитритного азота в сточных водах, подлежащих очистке в системах сконструированных водно-болотных угодий

Концентрация в сточных водах, мг/дм ³	Эффективность очистки, %	Коэффициент контрастности	Источник
0,3	94	3,6	[104]
0,4	94	4,4	[59]
0,4	89	4,5	
0,8	5	9,5	[156]
0,8	81	9,9	[121]
27,0	63	337,5	[88]
37,0	59	462,5	

Таблица 2.3 – Перечень концентраций нитратного азота в сточных водах, подлежащих очистке в системах сконструированных водно-болотных угодий

Концентрация в сточных водах, мг/дм ³	Эффективность очистки, %	Коэффициент контрастности	Источник
32,7	99	0,8	[95]
100,0	64	2,5	[120]
200,0	80	5,0	
300,0	83	7,5	
400,0	67	10,0	
500,0	61	12,5	

Таблица 2.4 – Перечень концентраций железа в сточных водах, подлежащих очистке в системах сконструированных водно-болотных угодий

Концентрация в сточных водах, мг/дм ³	Эффективность очистки, %	Коэффициент контрастности	Источник
0,27	74	2,7	[165]
0,99	71	9,9	[85]
2,50	72	25,0	[122]
2,60	50	26,0	[162]
2,96	100	29,6	[156]
5,00	29	50,0	[132]
6,05	70	60,5	[173]
6,75	12	67,5	[109]
7,25	43	72,5	
7,73	97	77,3	[104]
10,00	13	100,0	[132]
13,70	97	137,0	[121]
15,00	3	150,0	[132]
17,86	96	178,6	[142]
22,60	10	226,0	[71]
103,60	34%	1035,5	[130]

2.3 Выбор системы сконструированного водно-болотного угодья

В пункте 2.2 рассмотрены основные механизмы трансформации азотных соединений в сконструированных системах водно-болотных угодий. Следует отметить, что не все механизмы направлены на удаление загрязняющих веществ из системы. Например, в процессе аммонификации и нитрификации происходит преобразование одной формы азота в другую. Кроме того, в зависимости от вида системы осуществление того или иного механизма может быть лимитировано или ограничено по масштабу.

Наиболее благоприятные условия для испарения аммиака создаются в системах со свободной водной поверхностью, что обуславливается повышением рН среды в результате жизнедеятельности микроводорослей. Процесс адсорбции во всех видах систем не обладает высоким потенциалом снижения концентрации азотных соединений в связи с недостаточным временем контакта с субстратом, особенно в системах с подповерхностным движением сточных вод. В результате аммонификации достигается значительная эффективность в преобразовании органического азота в аммонийную форму, в том числе образующегося при разложении растений. В связи с тем, что данный процесс осуществляется как в аэробной, так и анаэробной обстановке, то он свойственен всем видам сконструированных систем.

Протекание процесса нитрификации в сочетании с денитрификацией позволяет достигать большой эффективности удаления соединений азотной группы. Стоит отметить, что данные процессы характерны для всех видов систем, но их эффективность во многом обуславливается наличием доступного кислорода. Исходя из этого, наиболее благоприятны для нитрификации системы с вертикальным подповерхностным током и далее со свободной водной поверхностью, наименее – с горизонтальным подповерхностным током.

Денитрификация с наибольшей эффективностью снижает концентрацию нитратного азота в системах с горизонтальным подповерхностным током, с наименьшей – с вертикальным. Сконструированные водно-болотные угодья со свободной водной поверхностью и с плавающими конструкциями показывают эффективность в широком диапазоне, не достигая крайних значений лимитирования. В системах со свободной водной поверхностью могут одновременно осуществляться нитрификация (в верхних слоях воды) и денитрификация (в нижних слоях воды и донных отложениях).

Аккумуляция загрязняющих веществ высшими и низшими водными растениями наиболее результативна в системах, обеспечивающих их длительный контакт со сточными водами. Наибольшие значения накопления достигаются в водно-болотных угодьях со свободной водной поверхностью и с плавающими конструкциями при условии своевременного удаления биомассы. В системах с подповерхностным током высшие водные растения в большей степени играют роль физического барьера и не определяют значительного снижения концентрации в сточных водах.

Помимо эффективности действия основных механизмов снижения концентрации азотных соединений при выборе типа системы необходимо принять во внимание экономическую и техническую сторону исполнения.

Благодаря простой, относительно других систем, конструкции и эксплуатации сконструированные водно-болотные угодья с открытой водной поверхностью минимально подвержены конструктивным и экологическим изменениям и способны принимать идентичный объем сточных вод на очистку в течение продолжительного срока службы. В случае водно-болотных систем с горизонтальным подповерхностным током требуется регулярное техническое обслуживание входной зоны сточных вод, а для систем с вертикальным током сточных вод необходимы определенные режимы подачи

и покоя для поддержания установленного времени гидравлического удержания.

Исходя из вышесказанного, а также приняв во внимание экономическую и технологическую сторону реализации системы на горнопромышленном предприятии, моделирование системы очистки карьерных сточных вод в экспериментальном исследовании будет производиться по примеру системы сконструированных водно-болотных угодий со свободной водной поверхностью.

2.4 Выбор видов растений для системы сконструированного водно-болотного угодья

Водная растительность является неотъемлемой частью экосистемы сконструированных водно-болотных угодий, сочетая в себе ряд функциональных характеристик, поэтому выбор подходящих видов растений играет значительную роль для достижения оптимальной производительности и эффективности системы [78].

Растительность служит механическим барьером для взвешенных частиц, находящихся в водной среде, увеличивая время удержания, что способствует их осаждению. Кроме того, путём увеличения плотности посадки растений можно контролировать гидравлическое время удержания воды, что также положительным образом сказывается на эффективности очистки [106].

Помимо интенсификации физических процессов водно-болотная растительность напрямую участвует в снижении загрязняющих веществ, трансформируя их в результате химических реакций и используя для поддержания процессов жизнедеятельности. Погруженные в воду органы растений способствуют трансформации загрязняющих веществ в результате протекания микробиологических процессов. Развитая корневая система создает благоприятную среду для закрепления и развития микробиологической пленки: микроорганизмы, относящиеся к

нитрификаторам и денитрификаторам, участвуют в изменении формы азотных соединений на доступную для поглощения растениями [32, 106, 108].

Содержание органического вещества в сконструированных водно-болотных угодьях также регулируется за счет водно-болотной растительности, произрастающей в системе. В результате отмирания надземной части растений (фаза отмирания) и последующим разложением в водной среде происходит автохтонный ввод в систему органического вещества.

Органическое вещество, попавшее в систему в результате разложения растительности, используется в качестве источника энергии микроорганизмами для стабилизации металлов в виде сульфидов преимущественно в бентической зоне [162]. Данный процесс может лимитироваться такими физическими и химическими свойствами воды как температура, рН, окислительно-восстановительные условия и другими характеристиками.

В настоящее время существует несколько классификаций водно-болотной растительности по морфолого-экологическим, эколого-физиологическим и экологическим характеристикам. Укрупненно макрофиты по физиологическим и морфологическим особенностям подразделяются на следующие группы (рисунок 2.9) [49, 106]:

- Плавающие на поверхности воды растения
- Погруженные в воду растения, не укореняющиеся
- Погруженные в воду растения, укореняющиеся
- Надводные растения с поднимающимися над поверхностью вегетативными органами, укореняющиеся (эмерджентные растения)

В системах сконструированных водно-болотных угодий может присутствовать растительность различных групп. К концу XX века согласно североамериканской базе данных более 80% растений, используемых в системах, были представлены эмерджентными растениями, 1,5% – погруженными укореняющимися растениями и 5% – растениями двух

оставшихся групп. 13,5% представлены кустарниками, деревьями и выющимися растениями [106].

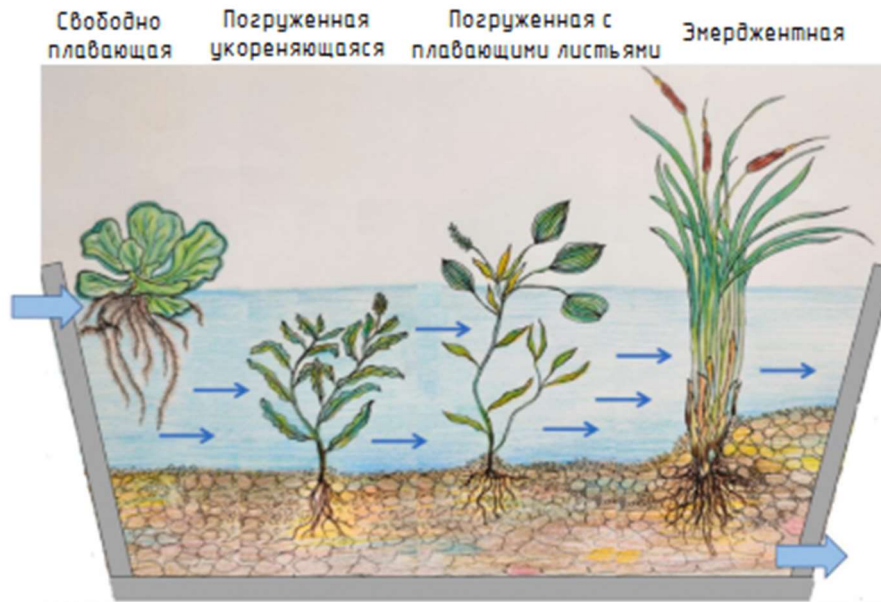


Рисунок 2.9 – Группы высшей водной растительности [78]

В таблице 2.5 перечислены наиболее распространенные виды и рода растений, используемые в различных типах сконструированных водно-болотных угодий [106, 168].

Таблица 2.5 – Перечень распространенных видов и родов высшей водной растительности

Общее название	Научное название
Камыш	<i>Scirpus</i> spp.
Рогоз	<i>Typha</i> spp.
Тростник обыкновенный	<i>Phragmites australis</i>
Осока	<i>Carex</i> spp.
Роголистник	<i>Ceratophyllum demersum</i>
Стрелолист	<i>Sagittaria</i> spp.
Ряска	<i>Lemna</i> spp.
Рдест	<i>Potamogeton</i> spp.
Канареечник тростниковидный	<i>Phalaris arundinacea</i>
Ситник	<i>Juncus</i> spp.
Кубышка желтая	<i>Nuphar luteum</i>
Эйхория толстая	<i>Eichhornia crassipes</i>
Элодея	<i>Elodea</i> spp.

В системе сконструированных водно-болотных угодий со свободной водной поверхностью растения занимают центральное место, поэтому при выборе видов растений для обеспечения эффективного процесса очистки

должны учитываться следующие требования: толерантность к климатическим условиям произрастания и загрязняющим веществам в составе сточных вод, адаптивность к условиям гипертрофированного переувлажнения, высокая скорость роста и размножения, а также способность к интенсификации микробиологических процессов [60, 147].

Выбор растений, в первую очередь, зависит от климатических характеристик района, где осуществляется очистка, а также ареала распространения определенного вида. Например, такие виды как *Phalaris*, *Cyperus*, *Canna* и *Iris* преимущественно высаживаются в районах, где средняя годовая температура не опускается ниже +4 °С [162, 144]. В условиях отрицательных температур могут применяться *Typha* spp. [130], а также аборигенные виды, характерные для региона очистки [36, 102].

Климат района произрастания обуславливает сезонные закономерности роста растительности. В северных широтах процесс роста водно-болотной растительности начинается после заморозков преимущественно в конце апреля, а этап старения – ранней осенью (в начале сентября). Для субтропического климата характерна большая продолжительность вегетационного периода. Прирост надземной биомассы может происходить уже в конце февраля, достигая своего пика в конце лета – начале осени. В середине лета наблюдается дополнительный рост новых побегов, что увеличивает биомассу растительности [106].

Доминирующий вид водно-болотной растительности в системах во многом обуславливается произрастанием на территории строительства системы. Однако, согласно многим исследованиям, наибольшее распространение получили три рода эмерджентных растений – рогоз (*Typha* spp.), камыш (*Scirpus* spp.) и тростник (*Phragmites* spp.) [72, 168]. Распространенность представителей данных родов в сконструированных системах обусловлена их значительной скоростью вегетативного роста и размножения [104]. У представителей данных родов отмечается высокая

продукция биомассы, толерантность к высоким концентрациям металлов и эффективность в очистке сточных вод от азота [78].

Учитывая все вышесказанное, растения в сконструированных системах водно-болотных угодий со свободной водной поверхностью выполняют следующие функции:

1. Аккумуляция загрязняющих веществ в подземной и надземной частях;
2. Создание дополнительной поверхности в водной толще для формирования биомассы биопленки;
3. Насыщение системы кислородом;
4. Увеличение осаждения взвешенных частиц за счет повышения времени гидравлического удержания сточных вод;
5. Интенсификация процесса осаждения взвешенных частиц за счет флокуляции мелких коллоидных частиц в более крупные.

Кроме отмеченных функций немаловажным фактором является способность растений создавать устойчивый растительный покров для обеспечения круглогодично доступной площади для формирования биопленки и, как следствие, протекания микробиологических преобразований загрязняющих веществ в системе.

Выбор видов высшей водной растительности для системы сконструированного водно-болотного угодья осуществлялся исходя из наличия у них совокупности необходимых характеристик, а именно широкого ареала распространения на территории Российской Федерации, неприхотливости к условиям окружающей среды, скорости и эффективности размножения и толерантности к условиям произрастания на заболоченной территории.

В качестве потенциальной водно-болотной растительности рассматривались рода растений, наиболее распространенные в России, которые включают камыши (*Scirpus* spp), рогозы (*Typha* spp.), тростники (*Scirpus* spp.), осоки (*Carex* spp.), кувшинки (*Nymphaea* spp.), рдесты (*Potamogeton* spp.),

ситники (*Juncus* spp.) и др. Некоторые из наиболее распространенных видов, принятых к рассмотрению, представлены рогозом широколистным (*Typha latifolia* L.), камышом озерным (*Scirpus lacustris* L.), тростником обыкновенным (*Phragmites australis*), кувшинкой белой (*Nymphaea alba*) и рдестом плавающим (*Potamogeton natans*).

Кроме вышеупомянутых разновидностей для сравнительной характеристики были выбраны виды и рода растений, которые зарекомендовали себя или потенциально могут использоваться в системе сконструированного водно-болотного угодья, а именно представители родов Канна (*Canna* spp.), Циперус (*Cyperus* spp.), Ирис (*Iris* spp.), белокрыльник болотный (*Calla palustris* L.), телорез алоэвидный (*Stratiotes aloides*) и сусак зонтичный (*Butomus umbellatus* L.). Помимо этого, рассматривались виды растений, которые являются индикаторами высоких концентраций соединений азотной группы в водоемах, поэтому толерантны к произрастанию в данных условиях, в том числе аир обыкновенный (*Acorus calamus* L.), частуха обыкновенная (*Alisma plantago-aquatica* L.), рдест курчавый (*Potamogeton crispus* L.), водокрас обыкновенный (*Hydrocharis morsus-ranae*), ряска горбатая (*Lemna gibba*) и ряска малая (*Lemna minor*).

В первую очередь в процессе выбора видов растений оценивалась их экологическая совместимость. Например, представители таких родов как *Scirpus*, *Typha* и *Phragmites*, характеризующаясь произрастанием на сходных глубинах и находясь в одной системе, могут подавлять друг друга в борьбе за территорию и препятствовать совместному разрастанию. Поэтому в качестве доминирующего вида в системах с небольшими и средними размерами следует отдавать предпочтение представителю одного из вышеуказанных родов.

Следует отметить, что необходимость рассмотрения возможности вытеснения одних видов растений другими также обуславливается тем, что поликультура в сконструированных системах является предпочтительнее монокультуры в связи с лучшей приспособленностью к изменяющимся

характеристикам водной среды [169], что во многом определяется наличием вспомогательных видов растений, определяющих структуру и экологическую сущность сообщества сконструированной системы.

Принимались во внимание также особенности размножения, а именно ее скорость и эффективность. Выделяют три способа размножения высшей водной растительности: генеративный, вегетативный и смешанный. Предпочтение отдавалось тем родам и видам растений, например, кувшинки, рдесты, рогозы, сусак, стрелолист, для которых характерен смешанный способ размножения, так как он способствует распространению на большей территории за меньшее количество времени. Также рассматривалась способность растений в ходе созревания семян создавать несколько различных генераций, способных прорасти в разное время и в разных условиях, что также способствует эффективности размножения и выживаемости вида. Этот процесс характерен, например, для частухи обыкновенной (*Alisma plantago-aquatica* L.).

При выборе видов растений учитывалось требование к совместному пребыванию видов высшей и низшей водной растительности в системе, которое не оказывало бы негативное влияние на процессы жизнедеятельности последней. Соответственно, представители родов *Nymphaea*, *Lemna*, *Potamogeton* и других плавающих на поверхности или находящихся в толще воды видов исключались из дальнейшего рассмотрения в связи с их способностью затенять водную поверхность и толщу, ограничивая газообмен между водой и атмосферой и уменьшая проникновение солнечного света, необходимого для осуществления процесса фотосинтеза низшей водной растительности.

Таким образом, на основе обзора и сравнительной характеристики видов высшей водной растительности, которые потенциально могут быть использованы в системе сконструированного водно-болотного угодья, были отобраны 3 вида, обладающие совокупностью необходимых характеристик.

В качестве доминирующего вида водно-болотной растительности был выбран рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.), характеризующийся высоким фиторемедиационным потенциалом. Данный вид является многолетним растением высотой до 4 м, преимущественно размножающимся за счет разветвленной горизонтальной системы корневищ со скоростью около 4 м/год и более [147]. Рогоз широколистный может быть постоянно затоплен, при этом переносит засуху и толерантен к колебаниям уровня воды. Отличается высокой морозостойкостью и холодоустойчивостью.

В качестве вспомогательных видов для интенсификации процесса очистки карьерных сточных вод, а также увеличения поверхности закрепления доминантного вида микроорганизма за счет развитой высокой удельной площади поверхности корневой системы были подобраны такие виды аборигенной растительности как частуха обыкновенная (*Alisma plantago aquatica* L.) и ситник членистый (*Juncus articulatus* L.).

Частуха обыкновенная является многолетним стержнекорневым растением высотой 50-70 см с мочковатой корневой системой. Размножение осуществляется при помощи семян (до 20 тысяч на одном растении) и вегетативно. Ситник членистый является травянистым многолетним растением высотой до 50 см с коротким корневищем. Размножение осуществляется аналогично частухе обыкновенной.

2.5 Выводы ко второй главе

1. Азот в сточных водах находится в различных формах, которые участвуют в биохимическом цикле азота и являются взаимопревращаемыми, что обуславливает их трансформацию и удаление при помощи различных механизмов. Снижение концентрации железа в системах сконструированных водно-болотных угодий осуществляется в результате жизнедеятельности высшей и низшей водной растительности, в том числе путем его использования в метаболических процессах.

2. На основе многочисленных исследований выявлено, что при установленных концентрациях соединений азотной группы в карьерных водах процесс очистки в системах сконструированных водно-болотных угодьях не лимитирован. При этом снижение концентрации железа отмечается при значении до 100 мг/дм^3 в поступающих карьерных водах на очистку (коэффициент контрастности 1000).

3. Применение системы сконструированных водно-болотных угодий для очистки сточных вод отличается сравнительно низкими затратами, простотой эксплуатации и техническим обслуживанием, а также позволяет очищать сточные воды от большого спектра загрязняющих веществ, в том числе азотных соединений и железа. Эффективность снижения их концентрации варьируется и зависит от разновидности применяемой системы. Исходя из сути механизмов удаления загрязняющих веществ, а также экономической составляющей, реализацию системы очистки карьерных сточных вод предлагается осуществлять на базе сконструированного водно-болотного угодья с открытой водной поверхностью.

4. Растения в сконструированных водно-болотных угодьях выполняют функции аккумуляции загрязняющих веществ, создания дополнительной поверхности для биопленки, насыщения системы кислородом и осаждения взвешенных веществ. Применяемые виды растений в системе должны обладать совокупностью необходимых характеристик, а именно широкий ареал распространения, высокий фиторемдиационный потенциал, неприхотливость к условиям окружающей среды и толерантность к условиям произрастания на заболоченной территории. Руководствуясь вышеизложенным, были отобраны 3 вида высшей водной растительности: рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.), частуха обыкновенная (*Alisma plantago-aquatica* L.) и ситник членистый (*Juncus articulatus* L.).

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФИТОРЕМЕДИАЦИИ КАРЬЕРНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

3.1 Первый этап экспериментального исследования

Нитратная форма азота является конечной при последовательном окислении аммонийной и нитритной форм азота в водной среде при наличии достаточного количества кислорода, что обуславливает увеличение ее концентрации в растворе, а также необходимость проведения очистки вод непосредственно от нитратов [35].

Для количественной оценки способности видов высшей водной растительности поглощать нитратную форму азота были использованы три модели водно-болотных угодий: одна модель для каждого вида растения. В каждую модель были посажены растения в размере шести экземпляров частухи обыкновенной (*Alisma plantago aquatica* L.) и ситника членистого (*Juncus articulatus* L.) и четырех экземпляров рогоза широколистного (*Typha latifolia* L.), которые были отобраны из естественной среды обитания (рисунок 3.1) и акклиматизированы к условиям экспериментального исследования в течение нескольких недель.



Рисунок 3.1 – Семьи отобранной водно-болотной растительности: рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.), частуха болотная (*Alisma plantago aquatica* L.) и ситник членистый (*Juncus articulatus* L.) слева направо соответственно

Экземпляры растений размещались в цилиндрических емкостях из пластиковой сетки диаметром 15 см и высотой 25 см. Для обеспечения укоренения, развития корневой системы и эффективного газообмена использовалась смесь щебня и керамзита с фракциями 5-20 и 10-20 мм соответственно (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Цилиндрические ячейки с загрузкой для укоренения растительности

В качестве модельного раствора использовался раствор с известной концентрацией нитратного азота равной 100 мг/дм^3 . Дополнительно был использован четвертый резервуар с раствором идентичного состава для контроля фонового значения нитратного азота и возможного концентрирования водного раствора из-за испарения (рисунок 3.3).

Пробы модельного раствора отбирались два раза в неделю из объема каждой модели и фонового резервуара дважды в неделю в течение 34 дней для отслеживания долгосрочной динамики. Концентрация нитратного азота в растворе определялась при помощи жидкостного хроматографа LC-20 Shimadzu.



Рисунок 3.3 – Модели водно-болотных угодий с видами растений: ситник членистый (*Juncus articulatus* L.), частуха обыкновенная (*Alisma plantago aquatica* L.) и рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.), фоновый резервуар слева направо соответственно

В связи с концентрированием раствора из-за процесса испарения, концентрация нитратной формы азота показана относительно изменяющейся концентрации фонового модельного раствора (рисунок 3.4).

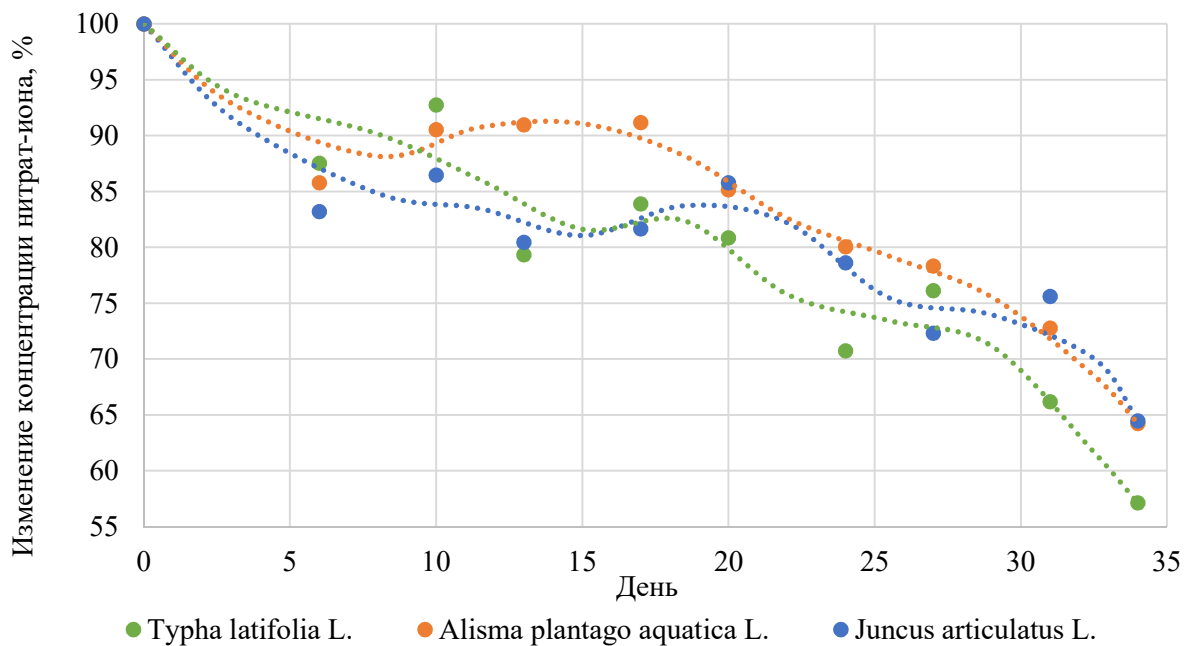


Рисунок 3.4 – График снижения концентрации нитратной формы азота в модельных растворах

Концентрация нитратного азота на протяжении всего времени экспериментального исследования имела тенденцию к снижению. Эффективность снижения к концу экспериментального исследования была наивысшей в модели с рогозом широколистным (*Typha latifolia* L.), составив около 40%. Модели с частухой обыкновенной (*Alisma plantago aquatica* L.) и ситником членистым (*Juncus articulatus* L.) показали одинаковое снижение концентрации к последнему дню исследования, равное 35%. Следует отметить, что максимальное снижение концентрации железа среди трех моделей составило 8,3% в модели с рогозом широколистным.

Несмотря на протекание процесса поглощения нитратного азота из модельного раствора, его интенсивность на протяжении исследования была незначительной. Указанная эффективность очистки достигалась спустя месяц пребывания модельного раствора в установке, что не может быть обеспечено в условиях реального предприятия.

3.2 Второй этап экспериментального исследования

На втором этапе экспериментального исследования для интенсификации процесса удаления загрязняющих веществ из модельного раствора карьерных сточных вод было принято решение внести в установку штамм низшей водной растительности. В связи с тем, что микроводоросль способствует насыщению кислородом водной среды, а также использует азотные соединения и железо для поддержания метаболической активности, ее внесение в систему должно способствовать увеличению эффективности их удаления.

На данном этапе исследования изучалось влияние различных значений начальной плотности культуры микроводоросли в растворе на эффективность снижения концентрации азотных соединений и железа, а также насыщения водной среды кислородом.

В рамках исследования в качестве низшей водной растительности был выбран штамм микроводоросли *Chlorella kessleri* ВКПМА1-11ARW (патентообладатель НПО «Альгобиотехнология»), который характеризуется

высоким значением пластичности культивирования как в природных, так и в искусственных системах. Помимо этого, данный штамм сохраняет численность популяции в зимний период и имеет наибольшую продуктивность по сравнению с другими штаммами микроводорослей *Chlorella* ИФР № С-111 (RU 17511981), BIN (RU 2192459) и KIEG (CZ 301670).

В связи с тем, что суспензия микроводоросли поставляется в питательной среде, в составе которой присутствует азот в аммонийной, нитратной и нитритной формах, перед проведением исследования осуществлялось измерение их концентрации в исходной суспензии потенциометрическим методом при помощи ионометра Эксперт-001-3.

В результате измерений были получены концентрации ионов, в несколько раз превышающие значения предельно допустимых концентраций. Руководствуясь полученными данными, был определен верхний предел количества вносимой микроводоросли, который не приводит к повышению концентрации азотных соединений в модельном растворе.

На основе теоретических и натурных исследований были определены качественный и количественный составы модельного раствора карьерных сточных вод, для создания которого использовались различные соли: нитрат натрия, нитрит натрия, хлорид кальция, железо серноокисное (II) 7-водное, сульфат калия, магний хлористый 6-водный, гидрокарбонат натрия, хлорид натрия и калий фосфорнокислый 1-замещенный. Также был использован водный раствор необходимых для роста растений микрокомпонентов, таких как Mn, B, Mo, Cu, Zn, Co, с концентрациями, соответствующими содержанию данных элементов в сточной воде предприятия. Для дозирования приготовленных концентрированных растворов солей отбирались аликвоты в зависимости из общего объема исходного раствора, который поступал в экспериментальную установку на очистку за один цикл. Состав модельного раствора приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Качественный и количественный составы модельного раствора

Загрязняющее вещество (ЗВ)	Концентрация ЗВ в растворе, мг/дм ³	ПДК _{р.х.} , мг/дм ³	ПДК _{культ.-быт.} , мг/дм ³
Аммоний-ион	10	0,5	1,5
Нитрат-ион	100	40	45
Нитрит-ион	6,0	0,08	3,0
Железо	0,4	0,1	0,3
Кальций	76,8	180	–
Гидрокарбонат-ион	656,8	–	–
Фосфат-ион (по фосфору)	0,05	0,15	3,5
Марганец	0,01	0,01	0,1
Бор	0,004	0,5	0,5
Молибден	0,001	0,001	0,07
Цинк	0,001	0,01	5,0
Кобальт	0,0004	0,01	0,1
рН, ед	7-8	Фоновое значение	–

Для проведения экспериментальных исследований в лабораторных условиях было приготовлено 3 л модельного раствора карьерных сточных вод с заданным качественным и количественным составом, который в равной степени разливался в 6 конических колб объемом 500 мл каждая. В 5 модельных растворов добавлялся раствор штамма микроводоросли *Chlorella* с оптической плотностью 1,6 с достижением начальной плотности культуры в системе 1,6 г/дм³ (раствор №1), 0,32 г/дм³ (раствор №2), 0,16 г/дм³ (раствор №3), 0,032 г/дм³ (раствор №4), 0,016 г/дм³ (раствор №6), 6^{ой} модельный раствор (раствор №6) принималась за фоновую.

Модельные растворы помещались на фитостеллаж, оснащенный лампой для имитации 10-часового светового дня (рисунок 3.5). Во время исследования в дневное время производилось регулярное измерение таких показателей как: температура раствора, концентрация растворенного кислорода, оптическая плотность, а также концентрация азотных соединений и железа.

Определение оптической плотности исходной суспензии микроводоросли, а также модельных растворов с микроводорослью в течение всего исследования осуществлялось на измерителе плотности суспензии

ИПС-03, работающего по принципу измерения светового потока, прошедшего через кювету с раствором.

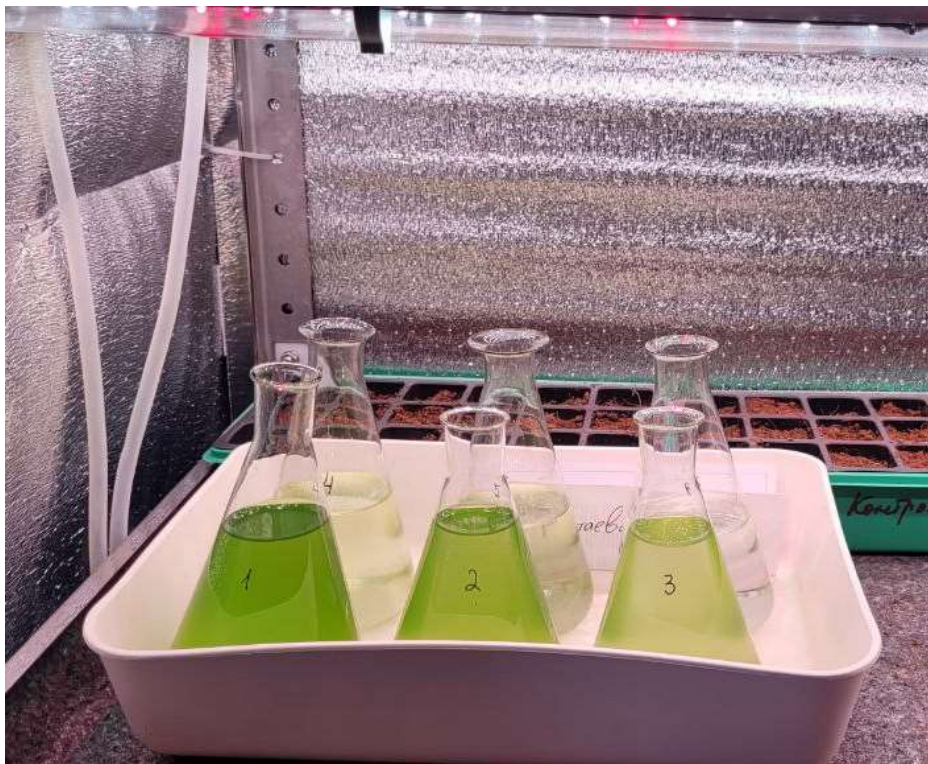


Рисунок 3.5 – Модельные растворы с введенной суспензией микроводоросли *Chlorella*

Определение растворенного кислорода в экспериментальных растворах выполнялось при помощи анализатора растворенного кислорода Марк-302. Перед использованием проводилась проверка его работоспособности, заключающаяся в проведении предварительной градуировки по кислороду в атмосферном воздухе с дальнейшей проверкой в «нулевом» растворе.

Для осуществления градуировки по атмосферному воздуху анализатор помещался на 10 минут в закрытый сосуд на влажную ткань для достижения относительной влажности воздуха 100%. Проверка показаний в «нулевом» растворе заключалась в выдерживании анализатора в растворе в течение 10 минут с достижением диапазона значений в пределах $\pm 0,05$ мг/дм³. Для приготовления «нулевого» раствора в 100 см³ дистиллированной воды поэтапно растворялись 1 г соли натрия сернистокислого и 2 см³ раствора кобальта хлористого 6-водного с массовой концентрацией 2 г/дм³.

Проведение измерений осуществлялось в лабораторной посуде, которая герметизировалась для минимизации воздействия кислорода воздуха на анализируемую среду и устанавливалась на магнитную мешалку для достижения движения анализируемой среды относительно датчика 5 см/с.

Концентрация металлов в растворе устанавливалась при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 (Shimadzu). Определение концентрации соединений азота происходило на фотоколориметре «ЭКОТЕСТ-2020». Для определения концентрации азотных соединений в пробах модельного раствора выполнялась последовательность действий аналогично проведенной при мониторинговом исследовании и описанной в пункте 1.3 главы 1. Предварительно отобранные пробы для анализа центрифугировались на высокоскоростной лабораторной центрифуге ЦЛн-16 для минимизации воздействия цветности раствора на результаты.

Определение характеристических особенностей динамики роста культуры микроводоросли

Культура микроводоросли в исследовании выращивалась накопительным способом в течение 24 дней для отслеживания долговременной динамики. Динамика роста культуры в таких условиях описывается S-образной кривой, которая разделена на несколько фаз роста: лаг-период, логарифмическая фаза, линейная фаза, фаза замедления, стационарная фаза и фаза отмирания, описываемых определенными величинами кинетических параметров. На рисунке 3.6 представлены кривые роста штамма микроводоросли *Chlorella*, полученные в результате проведенного исследования.

Для каждой кривой роста определялись границы основных фаз развития, числовые значения которых приведены в таблице 3.2. Скорость роста микроводоросли оценивалась по увеличению или уменьшению количества клеток, т.е. плотности суспензии в модельном растворе. Следует отметить, что

для лаг-фазы характерно уменьшение плотности клеток микроводоросли из-за ее адаптации к условиям эксперимента. Установление длительности и, как следствие, границы лаг-фазы в проведенном исследовании не представлялось возможным в связи с отсутствием измерений в течение первых суток (по истечению этого времени зафиксировано увеличение плотности клеток).

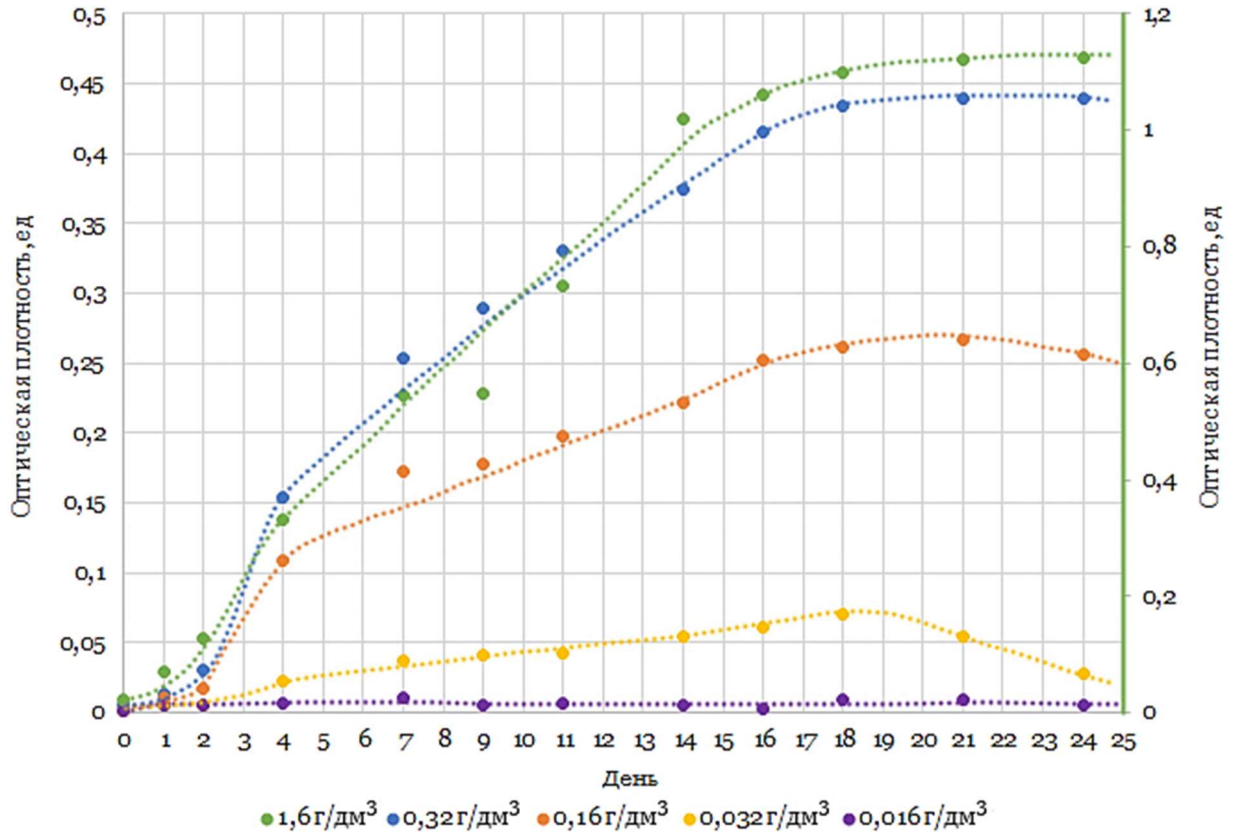


Рисунок 3.6 – Кривые роста штамма микроводоросли в зависимости от начальной плотности в модельном растворе (значения кривой роста для культуры с начальной плотностью 1,6 г/дм³ относятся к правой вертикальной оси)

Таблица 3.2 – Продолжительность фаз роста микроводоросли в днях

Начальная плотность микроводоросли, г/дм ³	Логарифмическая фаза	Линейная фаза	Фаза замедления	Стационарная фаза	Фаза отмирания
1,60	4	10	10	-	-
0,32	4	10	7	3	-
0,16	4	10	7	-	3
0,032	4	10	4	-	6
0,016	-	-	-	-	-

Исходя из продолжительности основных фаз роста микроводоросли *Chlorella* в модельных растворах количественно определялись ростовые показатели, представленные в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Значения ростовых показателей микроводоросли в фазы роста

Начальная плотность микроводоросли, г/дм ³	Значение показателя	
	Максимальная удельная скорость, сут ⁻¹	Максимальная продуктивность, ед.Д/сут
1,6	0,650	0,07
0,32	0,844	0,02
0,16	0,943	0,01
0,032	0,693	0,003
0,016	-	-

Как видно, при начальной плотности культуры микроводоросли в модельном растворе равной 0,016 г/дм³ не отмечалось увеличение плотности клеток суспензии, что свидетельствует об отсутствии роста. Можно сделать вывод, что в данном случае не произошла успешная адаптация клеток к условиям раствора, концентрация и состав загрязняющих веществ произвели токсическое воздействие на культуру микроводоросли.

Определение концентрации кислорода в модельном растворе

На рисунке 3.7 представлены результаты измерений концентрации растворенного кислорода в модельных растворах на протяжении экспериментального исследования.

Микроводоросль вида *Chlorella* обладает высокой фотосинтетической активностью, которая зависит от освещенности окружающей среды, температуры воды, концентрации питательных веществ и достигает максимальных значений в дневное время.

При начальной плотности культуры микроводоросли в модельном растворе равной 0,016 г/дм³ не наблюдалось изменения концентрации растворенного кислорода, что обуславливается отсутствием роста культуры. Значения концентрации соответствовали показателям концентрации в фоновом растворе равным $8,8 \pm 1,0$ мг/дм³, изменения которых

обуславливались колебаниями атмосферного давления и температуры раствора. В остальных модельных растворах отмечено возрастание концентрации растворенного кислорода в течение логарифмической фазы роста.

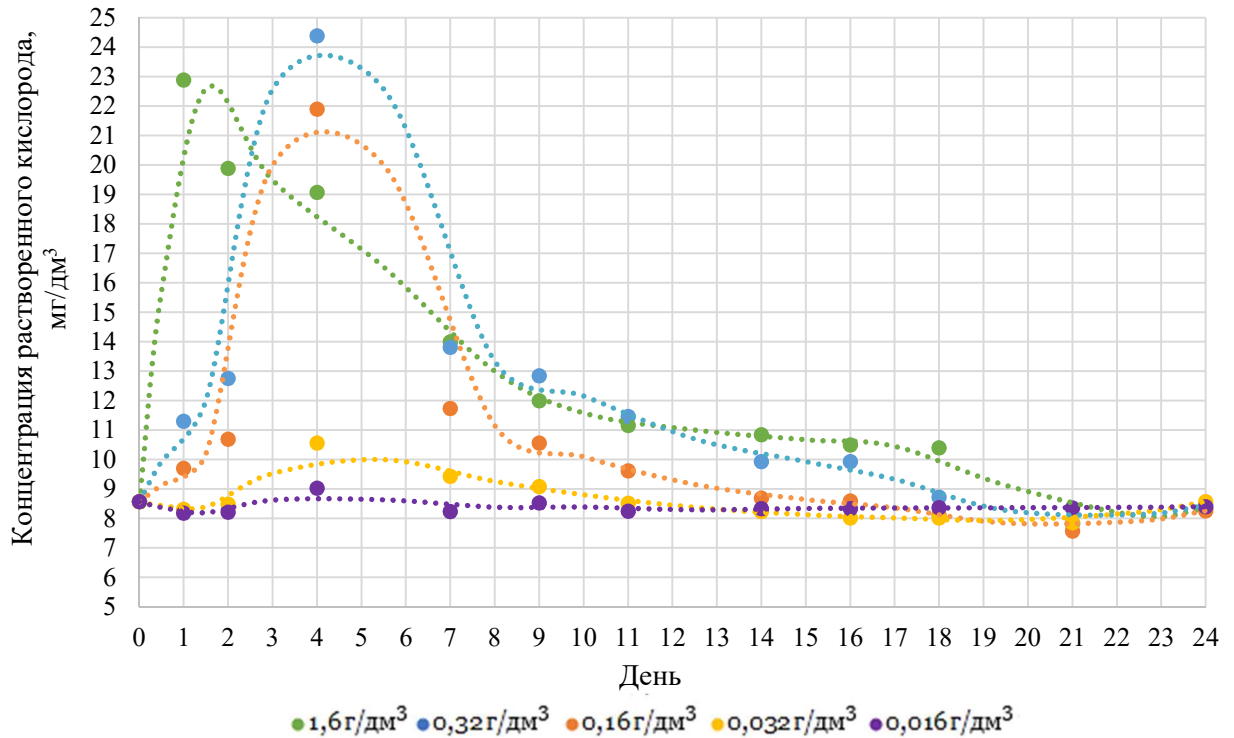


Рисунок 3.7 – График изменения концентрации растворенного кислорода в модельных растворах

В растворах с начальными плотностями штамма микроводоросли 0,32 г/дм³ и 0,16 г/дм³ происходило постепенное увеличение концентрации с достижением максимума в конце логарифмической фазы роста. В растворе с плотностью 1,6 г/дм³ отмечалось резкое возрастание концентрации растворенного кислорода до максимального значения в течение первых суток экспериментального исследования.

Как было сказано выше, растворимость кислорода в воде зависит от значений атмосферного давления и температуры воды, наибольшее значение которой равняется 12 мг/дм³ при давлении 750,1 мм.рт.ст и температуре 8°C. Для модельных растворов с начальными плотностями микроводоросли 1,6 г/дм³, 0,32 г/дм³ и 0,16 г/дм³ концентрация растворенного кислорода в

течение 9 дней, 10 дней и 7 дней соответственно превышала данное значение. Происходило перенасыщение кислородом водного раствора (рисунок 3.8) в результате увеличения интенсивности фотосинтеза, обусловленной установившимися благоприятными условиями, скоростью роста и концентрацией питательных веществ.

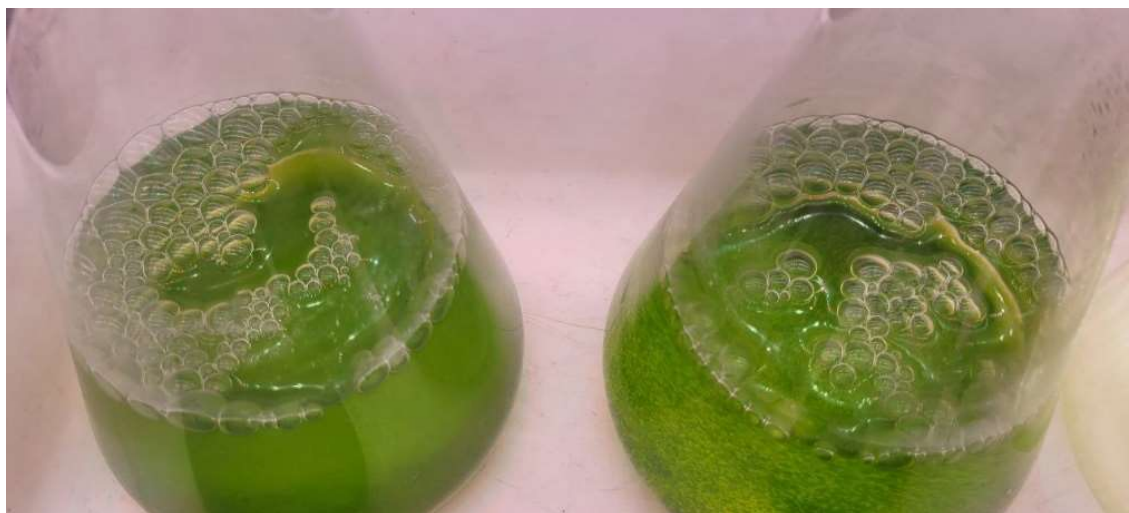


Рисунок 3.8 – Образование пузырьков воздуха (перенасыщение) на водной поверхности модельных растворов

Определение концентрации соединений азота и железа в модельных растворах

На рисунке 3.9 представлены результаты измерений концентрации аммонийного азота в модельных растворах на протяжении экспериментального исследования.

Снижение концентрации аммонийного азота происходило в растворах с начальными плотностями штамма микроводоросли 1,6 г/дм³, 0,32 г/дм³ и 0,16 г/дм³, в модельных растворах с начальными плотностями 0,032 г/дм³ и 0,016 г/дм³ значительного снижения концентрации не наблюдалось. Эффективность удаления для первых трех растворов достигала 91%, 85% и 33% соответственно, при этом в течение логарифмической фазы роста микроводоросли отмечалось наиболее существенное снижение на 77%, 33% и 20% соответственно.

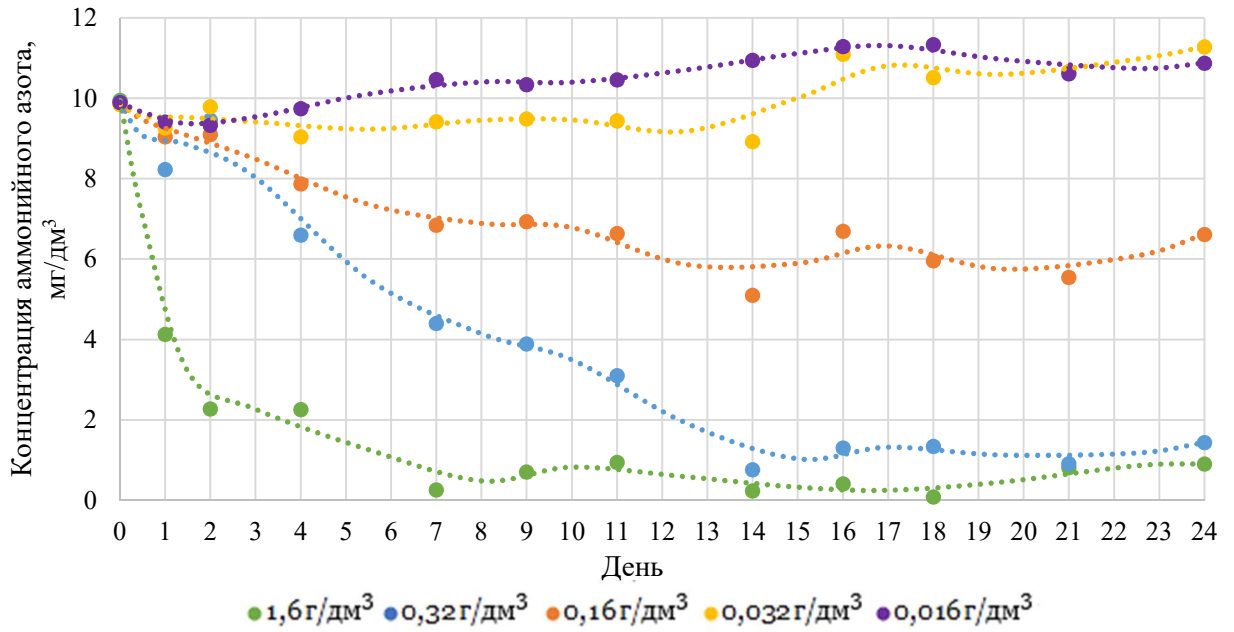


Рисунок 3.9 – График снижения концентрации аммонийного азота в модельных растворах

На рисунке 3.10 представлены результаты измерений концентрации нитратного азота в модельных растворах на протяжении экспериментального исследования.

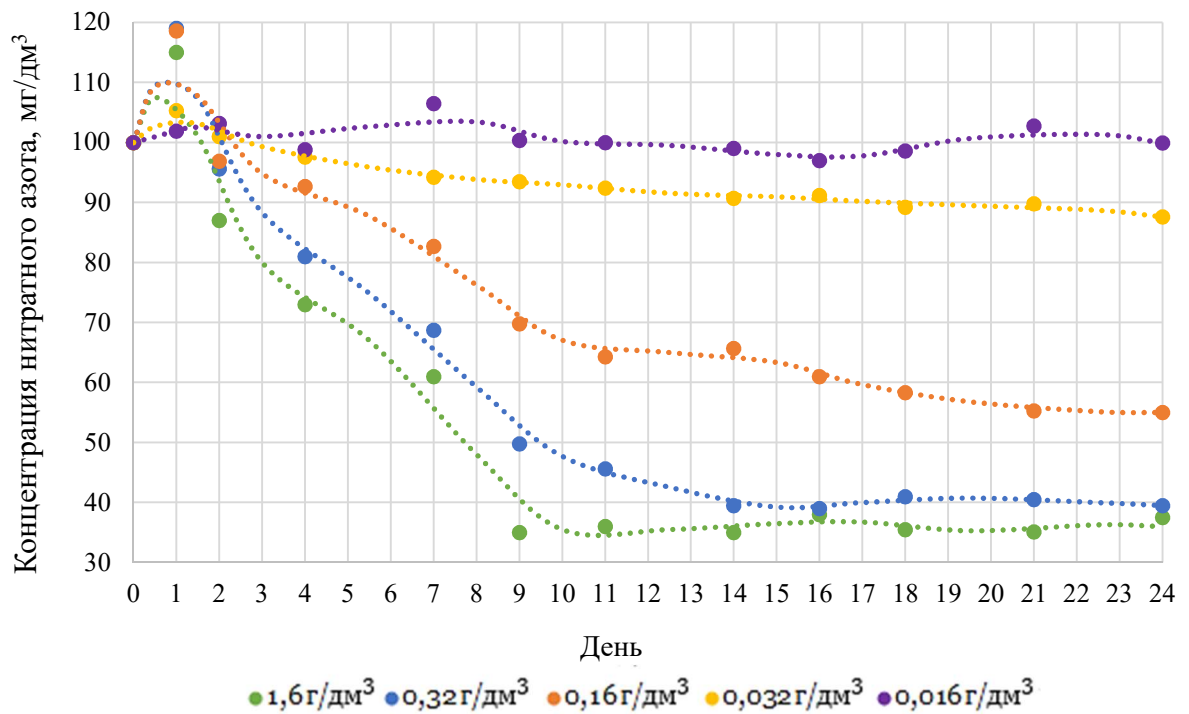


Рисунок 3.10 – График снижения концентрации нитратного азота в модельных растворах

Снижение концентрации нитратного азота, как и аммонийного, происходило в растворах с начальными плотностями штамма микроводоросли 1,6 г/дм³, 0,32 г/дм³ и 0,16 г/дм³, в модельных растворах с начальными плотностями 0,032 г/дм³ и 0,016 г/дм³ значительного снижения концентрации не наблюдалось.

В течение первых суток с начала проведения экспериментального исследования было отмечено возрастание концентрации нитратного азота в растворах с начальными плотностями штамма микроводоросли 1,60 г/дм³, 0,32 г/дм³ и 0,16 г/дм³ на 15%, 19% и 18%, что связано с осуществлением процесса нитрификации в водном растворе в результате насыщения среды кислородом. Однако, начиная со второго дня происходило уменьшение концентрации в каждом из вышеперечисленных растворов, достигая 65%, 61% и 59% эффективности снижения соответственно от первоначального значения.

На рисунке 3.11 представлены результаты измерений концентрации железа в модельных растворах на протяжении экспериментального исследования.

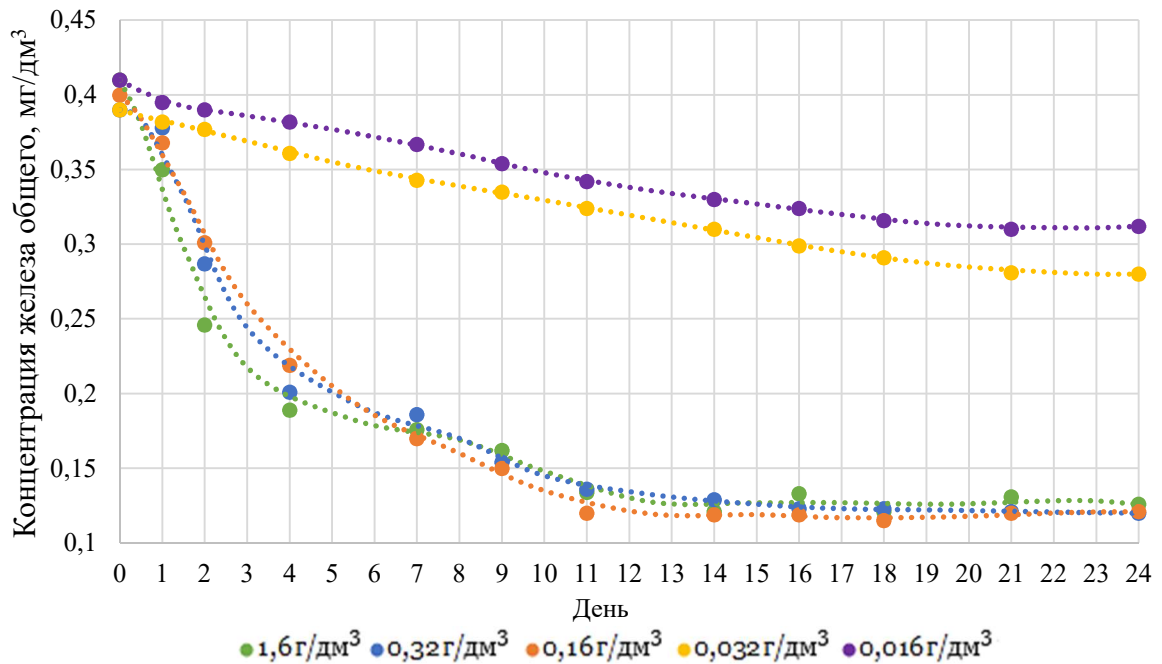


Рисунок 3.11 – График снижения концентрации железа в модельных растворах

Снижение концентрации железа происходило во всех растворах с начальными плотностями штамма микроводоросли 1,6 г/дм³, 0,32 г/дм³, 0,16 г/дм³, 0,032 г/дм³ и 0,016 г/дм³ с 70%, 69%, 70%, 28% и 24% эффективностью соответственно. Уменьшение концентрации железа в растворе с начальной плотностью 0,016 г/дм³ в виду отсутствия роста микроводоросли связано с осаждением железа в составе нерастворимых соединений.

На основе полученных скоростей роста микроводоросли в модельных растворах с различными начальными плотностями штамма, а также данных об изменении концентрации растворенного кислорода, азотных соединений и железа общего было определено, что эффективность очистки модельного раствора карьерных сточных вод повышается с достижением плотности культуры в системе от 0,16 г/дм³ до 1,6 г/дм³.

3.3 Третий этап экспериментального исследования

Для выявления сочетаний высшей и низшей водной растительности наиболее эффективных с позиции очистки карьерных сточных вод от аммонийной, нитратной и нитритной форм азота, а также железа была смоделирована экспериментальная установка по примеру системы сконструированного водно-болотного угодья с открытой водной поверхностью (рисунок 3.12) [123].

В экспериментальную установку для очистки модельного раствора входили следующие компоненты: высшая водная растительность (4) с загрузкой для укоренения (6), определенная норма штамма микроводоросли *Chlorella* (8), стеклянный резервуар для очистки (5) и лампа полного спектра (3) для имитации 10-часового светового дня. В качестве модельного раствора карьерных сточных вод использовался раствор идентичного качественного и количественного состава, указанного в п. 3.2. Перед установкой находился пластиковый контейнер (1) объемом 60 л, который служил в качестве распределительного резервуара для модельного раствора карьерных сточных

вод. Металлический контейнер объемом 65 л (7) использовался для сбора очищенного раствора.

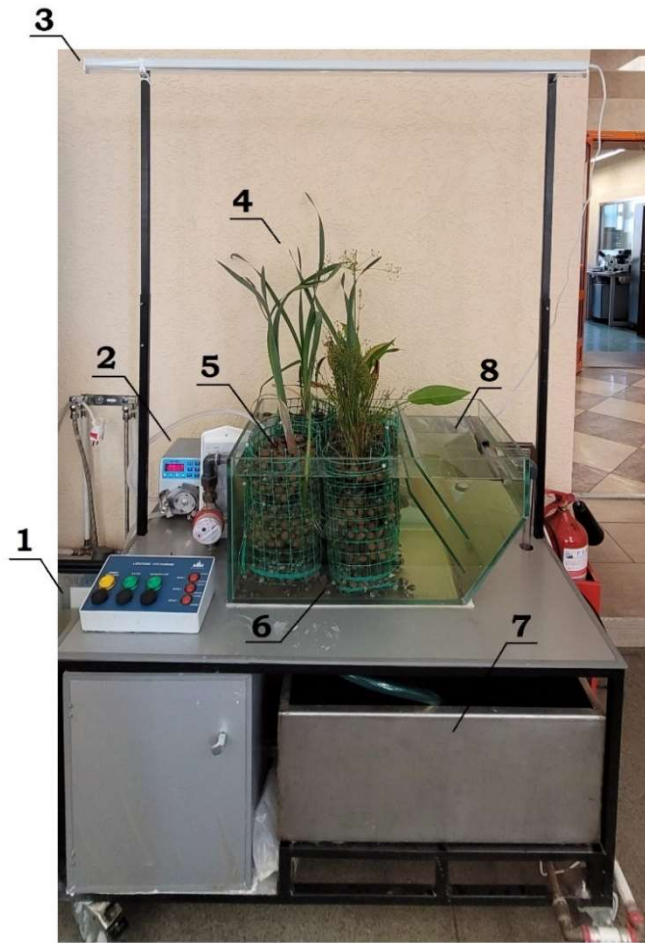


Рисунок 3.12 – Вид экспериментальной установки

Акклиматизированные экземпляры растений были разделены на две одинаковые группы: одна не участвовала в эксперименте, поэтому концентрации загрязняющих веществ в их тканях считались фоновыми. Вторая группа растений помещалась в экспериментальную установку, где виды растений распределялись с соотношением проективного покрытия 60:20:20 соответственно указанной далее последовательности видов рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.), частуха болотная (*Alisma plantago aquatica* L.) и ситник членистый (*Juncus articulatus* L.). Для посадки растений использовались цилиндрические емкости из пластиковой сетки, заполненные смесью щебня и керамзита для укоренения, аналогично описанной в пункте 3.1.

Выбор соотношения проективного покрытия осуществлялся исходя из обеспечения экологической устойчивости сконструированной системы, а также эффективности очистки. На основе научных исследований, а также визуальной оценки естественных и сконструированных водно-болотных угодий было установлено, что при проективном покрытии доминирующего вида рогоз широколистный около 60% достигается стабильное функционирование экосистемы водно-болотного угодья [83, 104]. В результате серии экспериментов с вариациями соотношений проективного покрытия 60:20:20, 60:10:30 и 60:30:10 согласно вышеперечисленной последовательности видов было выявлено, что соотношение 60:20:20 является наиболее перспективным для использования в данном экспериментальном исследовании.

Модельный раствор непрерывно подавался в экспериментальную установку с помощью перистальтического насоса (2). Скорость подачи раствора рассчитывалась на основе среднего гидравлического времени удержания карьерных сточных вод в сооружении очистки равного 3-4 дням.

Пробы модельного раствора отбирались на входе в экспериментальную установку, на выходе из нее и непосредственно из объема очищаемого раствора. Всего было проведено 9 последовательных циклов очистки модельного раствора в течение 31 дня, при этом для каждого цикла готовился новый модельный раствор карьерных сточных вод. Отобранные пробы помещались в стерильные пластиковые пробирки объемом 50 мл, маркировались и хранились при температуре 4°C до проведения анализа.

Для контроля кислотности модельного раствора измерялись значения рН с помощью ионметра Эксперт-001-3. Нитратная и нитритная форм азота определялись методом жидкостной хроматографии на приборе LC-20 Shimadzu. Для определения содержания металлов в растворе применялся атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 (Shimadzu).

В конце эксперимента для оценки концентрации загрязняющих веществ в тканях растений были отобраны образцы растений каждого вида из установки таким образом, что их суммарная биомасса обеспечивала достоверность результатов проводимых анализов.

Подготовка отобранных растений включала следующие этапы:

- 1) разделение на надземную и подземную части;
- 2) высушивание до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре;
- 3) измельчение с использованием лабораторного блендера Waring LB20EG;
- 4) просеивание измельченной пробы через сито диаметром 2 мм;
- 5) доизмельчение остатка на сите.

Развитие растений в период экспериментального исследования

В течение первых дней после того, как растения были помещены в экспериментальную установку, наблюдалось их увядание. У рогоза широколистного проявлялся краевой некроз листьев, у частухи обыкновенной – краевой вид некроза, переходящий в обширный некроз с последующим отмиранием. Однако, уже к концу периода акклиматизации у частухи обыкновенной отмечено появление новых листьев (рисунок 3.13а). Образование побегов у рогоза широколистного происходило уже в течение периода начального поглощения загрязняющих веществ (рисунок 3.13б).

Все три вида растений, используемые в эксперименте, обладают развитой корневой системой с большой площадью поверхности, что положительно влияет на скорость поглощения загрязняющих веществ из водного раствора [164]. Для наглядности представления полученных результатов развитие корневой системы растений рассмотрено на примере вида рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.) (рисунок 3.14).

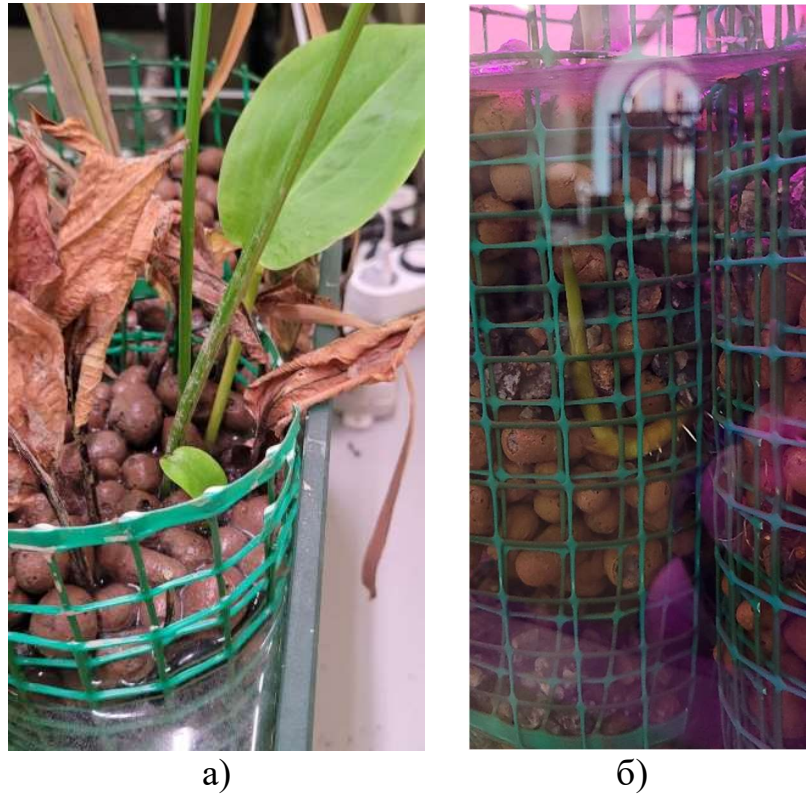


Рисунок 3.13 – Образование вегетативных органов у экспериментальной высшей водной растительности а) частуха обыкновенная; б) рогоз широколистный

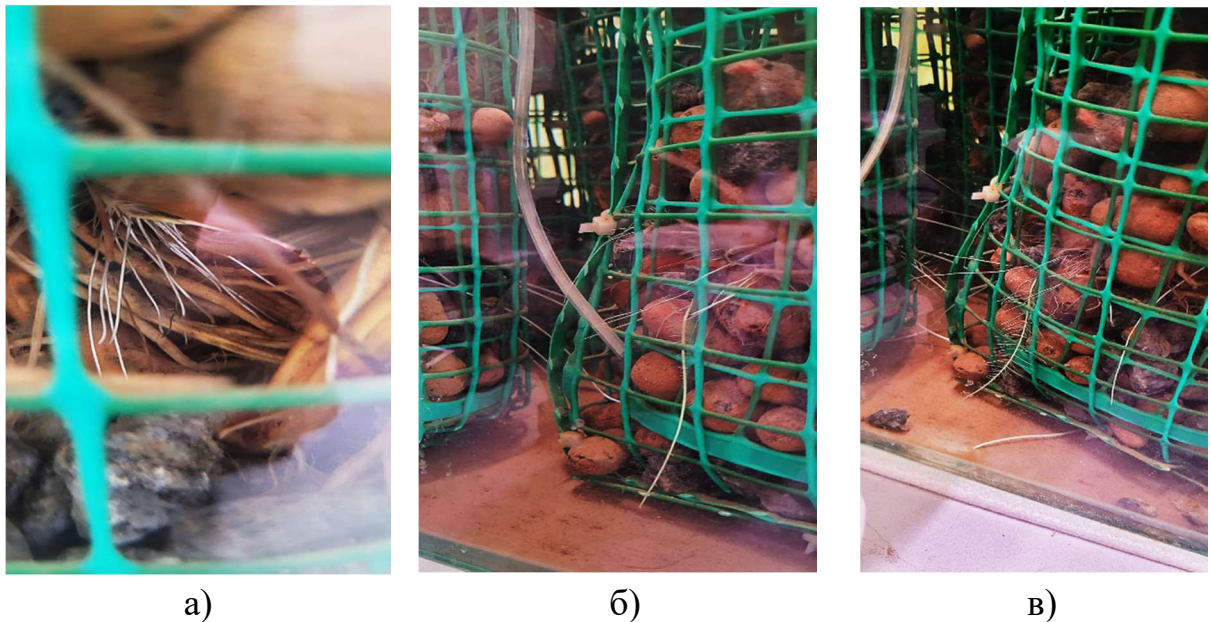


Рисунок 3.14 – Развитие корневой системы рогоза широколистного (*Typha latifolia* L.)

В начале эксперимента наблюдалось угнетение корневой системы высаженных видов растений, однако к концу периода их адаптации к

условиям экспериментальной установки был зафиксирован небольшой рост молодых корешков у каждого вида (рисунок 3.14а). В течение периода начального поглощения загрязняющих веществ наблюдалось увеличение размеров и рост новых корней (рисунок 3.14б). Уже в начале периода устойчивого поглощения отмечено активное ветвление образовавшихся корней (рисунок 3.14в).

При высаживании корневая система находилась на расстоянии 10 см от дна установки. К концу экспериментального исследования корни проросли через загрузку для укоренения до дна конструкции, что привело к увеличению площади корневой системы в среднем на 85% от первоначального размера. Это свидетельствует о практически полном восстановлении корневой системы и успешной адаптации растений к концентрациям загрязняющих веществ в модельном растворе.

По завершении экспериментального исследования у всех видов высшей водной растительности наблюдался прирост биомассы. При этом визуально активное развитие вегетативных органов отмечалось у экземпляров вида рогоз широколистный (рисунок 3.15).

Для динамики прироста биомассы видов растений, а также дальнейшей оценки аккумуляции азота и железа осуществлялось измерение массы экземпляров растений с помощью электронных весов ЕК-6100i.

Акклиматизированные экземпляры растений, не участвующие в эксперименте, разделялись на надземную и подземную части и взвешивались во влажном и далее воздушно-сухом состояниях после высушивания при комнатной температуре. По определенным значениями определялось отношение массы отдельных тканей экземпляров к их общей массе для использования в дальнейших вычислениях (таблица 3.4 и 3.5).



Рисунок 3.15 – Развитие вегетативных органов к концу экспериментального исследования у рогоза широколистного, а) корневая система, б) надземная часть (левый побег)

Таблица 3.4 – Масса тканей фоновых растений во влажном состоянии

Вид растения	Масса, г				Процентное соотношение		
	Растение (Р)	Листья (Л)	Стебли (С)	Корни (К)	Л:Р	С:Р	К:Р
Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i> L.)	127,0±0,01	46,5±0,01	-	80,5±0,01	36,6	-	63,4
Частуха обыкновенная (<i>Alisma plantago aquatica</i> L.)	239,4±0,01	27,7±0,01	64,1±0,01	127,6±0,01	12,6	29,2	58,2
Ситник членистый (<i>Juncus articulatus</i> L.)	202,1±0,01	70,2±0,01	-	131,9±0,01	34,7	-	65,3

Таблица 3.5 – Масса тканей фоновых растений в воздушно-сухом состоянии

Вид растения	Масса, г				Процентное соотношение		
	Растение (Р)	Листья (Л)	Стебли (С)	Корни (К)	Л:Р	С:Р	К:Р
Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i> L.)	15,8±0,01	9,2±0,01	-	6,6±0,01	58,2	-	41,8
Частуха обыкновенная (<i>Alisma plantago aquatica</i> L.)	25,8±0,01	3,5±0,01	7,1±0,01	15,2±0,01	13,6	27,5	58,9
Ситник членистый (<i>Juncus articulatus</i> L.)	40,1±0,01	10,6±0,01	-	29,5±0,01	26,4	-	73,6

Вторая группа растений, используемая в экспериментальном исследовании, помещалась в установку с суммарной массой экземпляров видов рогоз широколистный – 261,8±0,01 г, частуха обыкновенная – 96,1±0,01 г и ситник членистый – 97,2±0,01 г соответственно. После проведения экспериментального исследования экземпляры растений извлекались из установки и взвешивались во влажном и далее воздушно-сухом состояниях после высушивания при комнатной температуре (таблица 3.6 и 3.7).

Таблица 3.6 – Масса тканей экспериментальных растений во влажном состоянии после проведения экспериментального исследования

Вид растения	Масса, г				Процентное соотношение		
	Растение (Р)	Листья (Л)	Стебли (С)	Корни (К)	Л:Р	С:Р	К:Р
Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i> L.)	229,6±0,01	87,2±0,01	-	142,4±0,01	38,0	-	62,0
Частуха обыкновенная (<i>Alisma plantago aquatica</i> L.)	104,6±0,01	16,5±0,01	29,1±0,01	59,0±0,01	15,8	27,8	56,4
Ситник членистый (<i>Juncus articulatus</i> L.)	105,9±0,01	41,5±0,01	-	64,4±0,01	39,0	-	60,8

Таблица 3.7 – Масса тканей экспериментальных растений в воздушно-сухом состоянии после проведения экспериментального исследования

Вид растения	Масса, г				Процентное соотношение		
	Растение (Р)	Листья (Л)	Стебли (С)	Корни (К)	Л:Р	С:Р	К:Р
Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i> L.)	25,6±0,01	13,5±0,01	-	12,1±0,01	52,7	-	47,3
Частуха обыкновенная (<i>Alisma plantago aquatica</i> L.)	9,5±0,01	2,7±0,01	1,6±0,01	5,2±0,01	28,4	17	54,7
Ситник членистый (<i>Juncus articulatus</i> L.)	22,5±0,01	10,6±0,01	-	11,9±0,01	47,1	-	52,9

Для количественной оценки динамики прироста биомассы и аккумуляции азота, а также железа за период проведения экспериментального исследования необходимо знать массу отдельных частей растений, изначально помещенных в установку. В связи с тем, что до проведения эксперимента измерение массы без разделения тканей экземпляров растений не представлялось возможным, ее определение осуществляется исходя из среднеарифметического значения отношений массы отдельных тканей к общей массе растений во влажном состоянии, рассчитанных для фоновых и экспериментальных растений (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Масса тканей экспериментальных растений во влажном состоянии перед проведением экспериментального исследования

Вид растения	Масса, г				Процентное соотношение		
	Растение (Р)	Листья (Л)	Стебли (С)	Корни (К)	Л:Р	С:Р	К:Р
Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i> L.)	205,4±0,01	75,2±0,01	-	130,2±0,01	37	-	63
Частуха обыкновенная (<i>Alisma plantago aquatica</i> L.)	96,1±0,01	12,1±0,01	28,1±0,01	55,9±0,01	14	29	57
Ситник членистый (<i>Juncus articulatus</i> L.)	95,8±0,01	33,3±0,01	-	62,5±0,01	37	-	63

На основе данных таблиц 3.6 и 3.8 был определен прирост биомассы экспериментальных растений (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Прирост биомассы растений в течение экспериментального исследования

Вид растения	Масса, г			
	Растение	Листья	Стебли	Корни
Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i> L.)	23,0±0,02	16,3±0,02	-	6,7±0,02
Частуха обыкновенная (<i>Alisma plantago aquatica</i> L.)	9,7±0,02	5,4±0,02	3,4±0,02	1,0±0,02
Ситник членистый (<i>Juncus articulatus</i> L.)	8,7±0,02	7,6±0,02	-	1,1±0,02

Поскольку расчет общего азота и концентрации нитратного азота в тканях растений осуществляется в пересчете на сухую массу для определения изменения данных параметров у растений в течение экспериментального исследования определялась масса помещенных в установку растений в воздушно-сухом состоянии.

Исходя из данных таблиц 3.4 и 3.5 для фоновых растений и таблиц 3.6 и 3.7 для экспериментальных растений после проведения экспериментального исследования были определены отношения массы растений в воздушно-сухом состоянии к массам растений во влажном состоянии и найдены их среднеарифметические значения (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Процентное отношение масс растений в воздушно-сухом к массам растений во влажном состоянии

Вид растения		Фоновое значения	Экспериментальное значения	Среднее значение
Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i> L.)	Листья	19,8	15,5	17,6
	Корни	8,2	8,5	8,3
	Растение	12,4	11,1	11,8
Частуха обыкновенная (<i>Alisma plantago aquatica</i> L.)	Листья	12,6	16,4	14,5
	Стебли	11,1	5,5	8,3
	Корни	11,9	8,8	10,4
	Растение	11,8	9,1	10,4
Ситник членистый (<i>Juncus articulatus</i> L.)	Листья	15,1	14,9	15,0
	Корни	22,4	10,0	16,2
	Растение	19,8	12,3	16,1

Исходя из полученных значений, а также данных таблицы 3.8 определялись массы тканей растений в воздушно-сухом состоянии, помещенных в экспериментальную установку (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Масса тканей растений в воздушно-сухом состоянии перед проведением экспериментального исследования

Вид растения	Масса, г			
	Растение	Листья	Стебли	Корни
Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i> L.)	24,2	13,3	-	10,9
Частуха обыкновенная (<i>Alisma plantago aquatica</i> L.)	10,0	1,8	2,3	5,8
Ситник членистый (<i>Juncus articulatus</i> L.)	15,4	5,0	-	10,1

Определение содержания общего азота в тканях растений

Определение процентного содержания азота в предварительно подготовленных растительных образцах осуществлялось при помощи элементного анализатора CHN628. Для корректировки результатов анализа предварительно осуществлялось измерение влажности растительных образцов на влагомере весомом МХ-50. Результаты определения содержания азота в тканях растений представлены на рисунке 3.16.

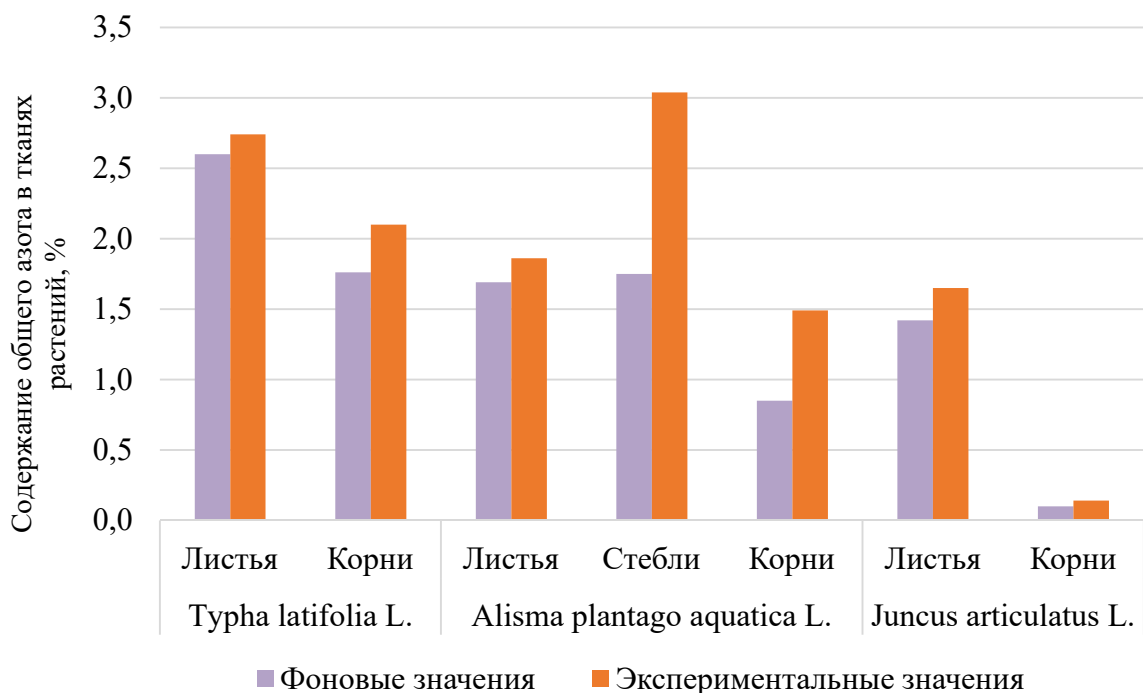


Рисунок 3.16 – Содержание общего азота в различных тканях растений

Во всех тканях исследуемых видов растений процентное содержание азота увеличилось к концу эксперимента по сравнению с фоновыми

значениями. Наибольшее возрастание отмечается в стеблях и корнях частухи обыкновенной (*Alisma plantago aquatica* L.) – примерно в 1,7 раза.

На основании таблиц 3.7 и 3.11 было рассчитано содержание по массе общего азота в тканях растений (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Изменение содержания общего азота в тканях растений в результате проведения экспериментального исследования

Вид растения		Перед проведением экспериментального исследования, мг	После проведением экспериментального исследования, мг	Изменение содержания общего азота, мг
Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i> L.)	Листья	344,8	369,9	25,1
	Корни	191,3	254,1	62,8
Частуха обыкновенная (<i>Alisma plantago aquatica</i> L.)	Листья	29,7	50,2	20,5
	Стебли	40,7	48,6	7,9
	Корни	49,2	77,5	28,2
Ситник членистый (<i>Juncus articulatus</i> L.)	Листья	70,8	174,9	104,1
	Корни	10,1	16,7	6,5

Из таблицы видно, что наибольшее возрастание содержания общего азота отмечено в листьях ситника членистого (*Juncus articulatus* L.) – 104,1 мг и в корнях рогоза широколистного (*Typha latifolia* L.) – 62,8 мг.

Определение концентрации нитратного азота в тканях растений

Известно, что азот в форме нитрата и аммония, попадая в клетку растений, претерпевает последовательное превращение в рамках азотного обмена. Аммонийный азот непосредственно участвует в синтезе аминокислот и амидов, в то время как нитратный поэтапно восстанавливается в цитозоле и далее в хлоропласте клетки до нитритной и аммонийной формы соответственно, последняя из которых также участвует в синтезе аминокислот и амидов. Избыток нитратного азота, который не используется для биосинтеза, накапливается в вакуоле клетки [125]. Поэтому для оценки количества азота, запасенного в тканях растений в ходе экспериментального исследования, была проанализирована концентрация нитратного азота.

Определение концентрации нитратной формы азота в тканях растений проводился согласно методическим указаниям по определению нитратов и нитритов в продукции растениеводства.

Для анализа концентрации нитратного азота в растительных образцах каждая предварительно подготовленная проба массой 1,0 г помещалась в колбу, куда добавлялось 50 мл 1%-ного раствора алюмокалиевых квасцов. Полученные растворы перемешивались на магнитной мешалке в течение 3 минут, затем фильтровались для получения прозрачного фильтрата, который использовался для измерений. Концентрация нитратного азота определялась ионометрическим методом с использованием ионометра Эксперт-001-3 (рисунок 3.17).

Перед началом измерений ионометр был откалиброван. Полученные значения массовой концентрации нитратного азота в водной вытяжке пересчитывались в мг/кг на сухую массу образца по формуле 3.1:

$$x = \frac{\left(V + \frac{\omega H}{100 \cdot I}\right) \cdot 10^{-pC_{\text{NO}_3^-}} \cdot 62 \cdot 10^6}{1000 \cdot H} \quad (3.1)$$

где x – массовая концентрация нитратного азота в растительной пробе, мг/кг;

V – объем экстрагирующего раствора, см³;

ω – массовая доля воды в пробе, %;

H – масса пробы, взятой для анализа, г;

100 – коэффициент перевода % в доли единиц;

I – плотность воды, г/см³;

$10^{-pC_{\text{NO}_3^-}}$ – концентрация нитрата в вытяжке, моль/дм³;

62 – молярная масса иона нитрата, г/моль;

10^6 – коэффициент перевода долей единицы в миллионные доли (млн⁻¹, мг/кг);

1000 – коэффициент перевода дм³ в см³.

Результаты расчета концентрации нитратного азота в тканях растений представлены на рисунке 3.18.

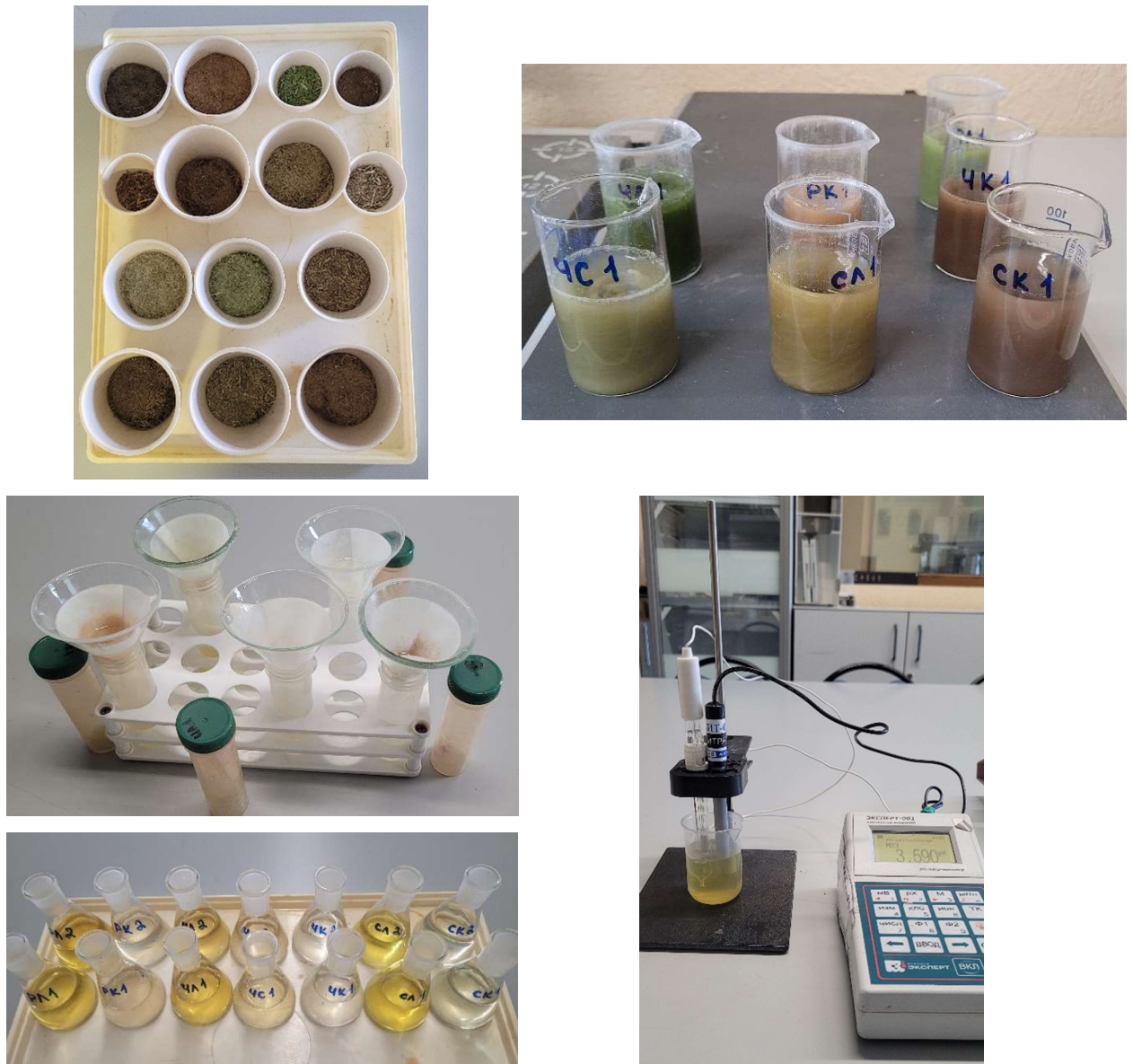


Рисунок 3.17 – Основные этапы проведение анализа по определению концентрации нитратной формы азота

Отмечается различная интенсивность накопления азота в видах растений, что связано с их различающейся физиологией и морфологией. В листьях рогоза широколистного (*Typha latifolia* L.), частухи обыкновенной (*Alisma plantago aquatica* L.) и ситника членистого (*Juncus articulatus* L.) наблюдалась тенденция к большему содержанию нитратного азота по сравнению с корнями. Концентрация нитратного азота в листьях в конце экспериментального исследования в 2,6, 1,8 и 13,2 раза превосходила концентрацию в корнях соответственно вышеописанной последовательности видов.

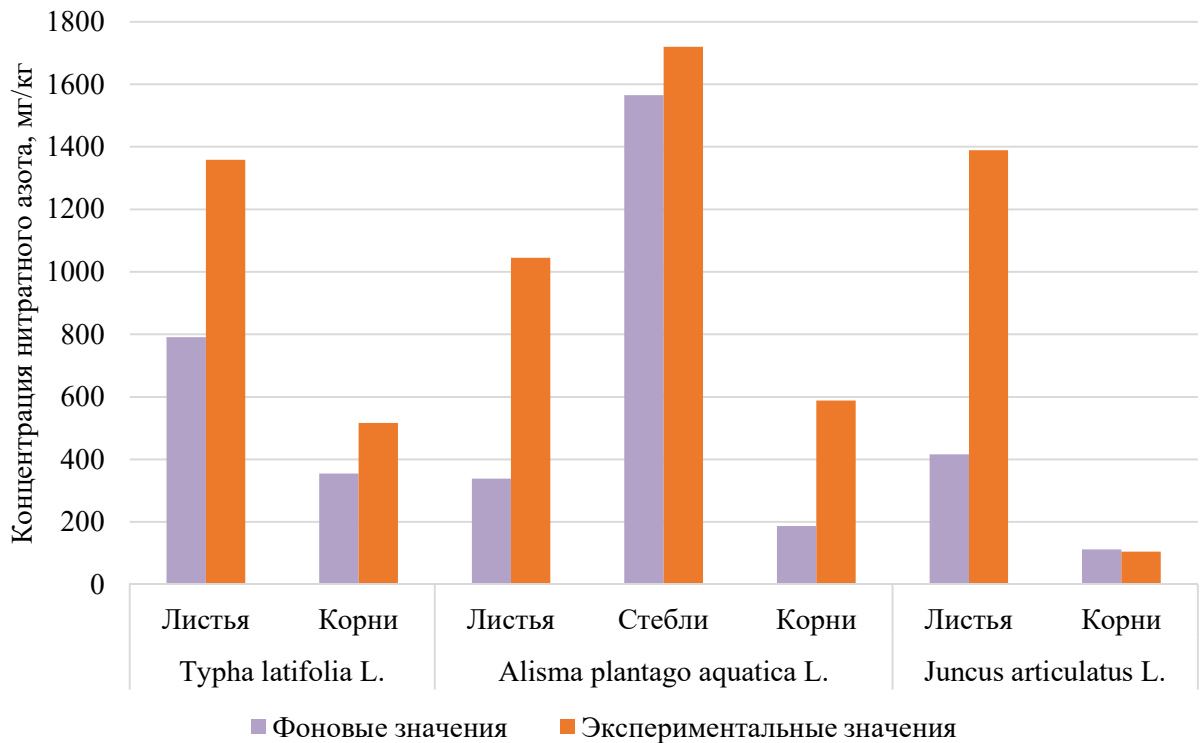


Рисунок 3.18 – Концентрация нитратного азота в различных тканях растений

Концентрация нитратного азота в тканях исследуемых видов растений значительно увеличилась к концу экспериментального исследования по сравнению с фоновыми значениями кроме корней ситника членистого (*Juncus articulatus* L.), где отмечено снижение концентрации на 3%.

На основании таблиц 3.7 и 3.11, а также рисунка 3.18 было рассчитано содержание по массе нитратного азота в тканях растений (таблица 3.135).

Таблица 3.13 – Изменение содержания нитратного азота в тканях растений в результате проведения экспериментального исследования

Вид растения		Перед проведением экспериментального исследования, мг	После проведением экспериментального исследования, мг	Изменение содержания нитратного азота, мг
Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i> L.)	Листья	10,5	18,3	+7,8
	Корни	3,9	6,2	+2,4
Частуха обыкновенная (<i>Alisma plantago aquatica</i> L.)	Листья	0,6	2,8	+2,2
	Стебли	3,6	2,8	-0,9
	Корни	3,1	3,1	+2,0
Ситник членистый (<i>Juncus articulatus</i> L.)	Листья	2,1	14,7	+12,6
	Корни	1,1	1,2	+0,1

Наибольшее возрастание содержания общего азота отмечено в листьях ситника членистого (*Juncus articulatus* L.) – 104,1 мг и в корнях рогоза широколистного (*Typha latifolia* L.) – 62,8 мг. Из таблицы видно, что во всех тканях растений происходит увеличение содержания нитратного азота, кроме стеблей частухи обыкновенной (*Alisma plantago aquatica* L.). Снижение содержания нитратного азота можно объяснить использованием накопленного нитратного азота в процессе азотного метаболизма для роста и приращения биомассы растения. Следует отметить, что в корнях ситника членистого произошло возрастание содержания нитратного азота, несмотря на снижение его концентрации по сравнению с фоновым значением, что объясняется приростом биомассы в течение экспериментального исследования.

Определение концентрации азотных соединений в модельном растворе

В течение экспериментального исследования в установке поддерживалась аэробная среда благодаря выделению кислорода растениями и микроводорослями в процессе фотосинтеза. Во многих сконструированных водно-болотных угодьях в ночное время наблюдается меньшее потребление кислорода, производимого днем [139], что приводит к повышению содержания растворенного кислорода в воде. В такой среде происходило окисление нитритного азота в процессе нитрификации [101], и к концу четвертого цикла очистки концентрация данной формы азота в модельном растворе устойчиво снижалась на 99%.

Кроме того, на данном этапе экспериментального исследования за счет аддитивного эффекта высшей и низшей водной растительности наблюдалось устойчивое снижение концентрации аммонийной формы азота до 96% и нитратной формы азота до 80%, начиная с конца четвертого цикла очистки (рисунок 3.19).

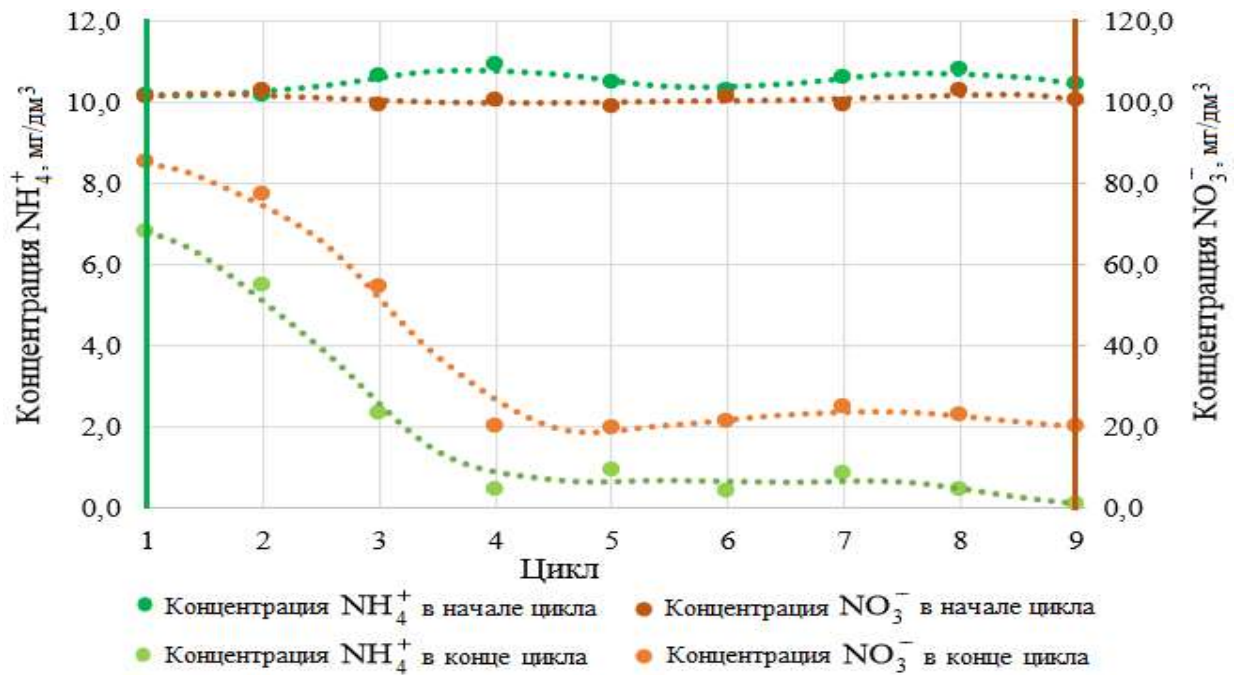


Рисунок 3.19 – График снижения концентраций аммонийной и нитратной форм азота в модельных растворах (значения концентраций аммонийной формы азота относятся к левой, нитратной формы азота – к правой вертикальной оси)

Определение концентрации железа в тканях растений и модельном растворе

Определение концентрации железа в тканях растений проводилось согласно методическим указаниям по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (издание 2-е, переработанное и дополненное).

Осуществлялось озоление предварительно подготовленных растительных проб в муфельной печи Nabertherm LT 15/11 при 550 °С в течение 10 часов. Извлечение металлов из золы в раствор проводилось методом кислотной экстракции с добавлением 33% HNO_3 . Концентрация металла в растворе определялась при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 (Shimadzu).

Полученные значения массовой концентрации в растворе пересчитывались в мг/кг на сухую массу пробы по формуле 3.2:

$$x = \frac{V \cdot (C_1 - C_0) \cdot \text{Зольность}}{m_{\text{зола}}} \quad (3.2)$$

где x – массовая концентрация определяемого металла в растительной пробе, мг/кг;

V – объем исследуемого раствора золы, см³;

C_1 – концентрация металла в растворе золы, мг/дм³;

C_0 – концентрация металла в холостой пробе, мг/дм³;

Зольность – масса золы растительной пробы, доли;

$m_{\text{зола}}$ – масса золы растительной пробы, г;

Для проведения расчетов дополнительно проводились измерения зольности в соответствии с ГОСТ Р 56881-2016 «Биомасса. Определение зольности стандартным методом» [10]. Сначала тигли прокаливались в муфельной печи Nabertherm LT 15/11 при 550 °С в течение 3 часов, затем охлаждались в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивались. После этого в прокаленные и взвешенные тигли добавлялись предварительно подготовленные растительные пробы массой 1,0 г каждая. Тигли с пробами помещались обратно в муфельную печь, где выдерживались при 550 °С до исчезновения видимых следов углеродных соединений. Зольности растительных образцов рассчитывалась согласно формуле 3.3:

$$\text{Зольность} = \frac{m_{\text{ash}} - m_{\text{cont}}}{m_{\text{od}} - m_{\text{cont}}} \cdot 100, \quad (3.3)$$

где зольность – массы золы, выраженная в процентах;

m_{ash} – массы тигля с золой, г;

m_{cont} – массы пустого тигля, г;

m_{od} – начальная масса тигля с навеской пробы, г.

Результаты расчета концентрации железа в тканях растений представлены на рисунке 3.20.

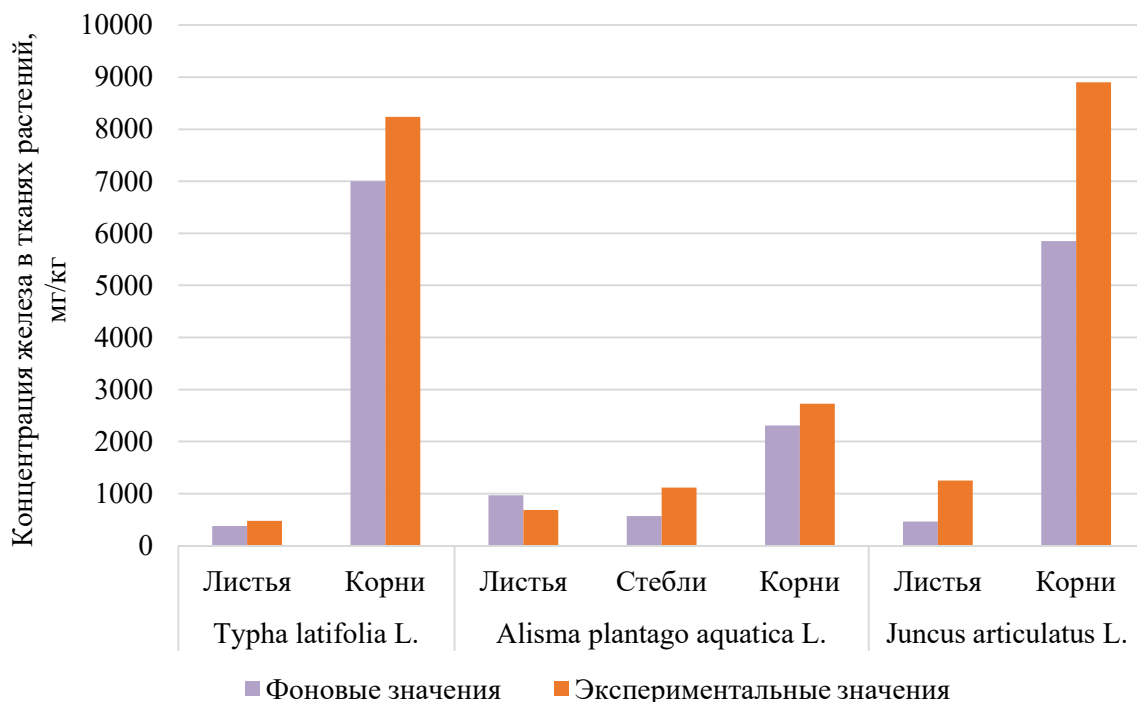


Рисунок 3.20 – Концентрация железа в различных тканях растений

Аккумуляция металлов в растительности, как и нитратного азота, определяется ее физиологическими и морфологическими особенностями. Результаты данного исследования демонстрируют увеличение концентрации железа во всех тканях растений, кроме листьев частухи обыкновенной (*Alisma plantago aquatica* L.), где произошло снижение в 0,7 раза. Наибольшее изменение концентрации железа выявлено в листьях и корнях ситника членистого (*Juncus articulatus* L.) – в 2,7 и 1,5 раза соответственно.

На основании таблиц 3.7 и 3.11, а также рисунка 3.20 было рассчитано содержание по массе железа в тканях растений (таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Изменение содержания железа в тканях растений в результате проведения экспериментального исследования

Вид растения		Перед проведением экспериментального исследования, мг	После проведением экспериментального исследования, мг	Изменение содержания общего азота, мг
Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i> L.)	Листья	5,0	6,4	+1,4
	Корни	76,1	89,5	+13,4
Частуха обыкновенная	Листья	1,7	1,8	+0,1
	Стебли	1,3	1,8	+0,5

Продолжение таблицы 3.14.

<i>(Alisma plantago aquatica L.)</i>	Корни	13,4	14,2	+0,8
Ситник членистый <i>(Juncus articulatus L.)</i>	Листья	2,3	13,2	+10,9
	Корни	59,2	105,9	+46,8

Наибольшее возрастание содержания железа отмечено в листьях и корнях ситника членистого (*Juncus articulatus L.*) – 10,9 мг и 46,8 мг соответственно. Из таблицы видно, что во всех тканях растений происходит увеличение содержания железа. Несмотря на то, что концентрация железа в листьях частухи обыкновенной после проведения экспериментального исследования уменьшилась общее содержание железа увеличилось за счет прироста растительной биомассы.

После поглощения корнями растений металлов последние могут накапливаться непосредственно в корнях и/или транспортироваться в надземные органы. Эффективность переноса металлов от подземных к надземным частям характеризуется соотношением концентрации металлов в побегах к корням больше 1 [134]. В условиях экспериментального исследования ни у одного вида растения не было отмечено данного показателя (таблица 3.15). Тем не менее, значение меньше 1 может косвенно указывать на протекание процесса стабилизации металла в корневой зоне.

Таблица 3.15 – Концентрация железа в тканях растений после экспериментального исследования

Вид растения		Концентрация, мг/кг	Кратность, раз
Рогоз широколистный <i>(Typha latifolia L.)</i>	Листья	4942	0,6
	Корни	8237	
Частуха обыкновенная <i>(Alisma plantago aquatica L.)</i>	Листья	683	0,3 0,4
	Стебли	1114	
	Корни	2728	
Ситник членистый <i>(Juncus articulatus L.)</i>	Листья	1249	0,1
	Корни	8900	

За счет аддитивного эффекта высшей и низшей водной растительности в модельном растворе карьерных сточных вод отмечено снижение концентрации железа с эффективностью до 50,4%, начиная с первого цикла очистки.

3.4 Выводы к третьей главе

1. В результате проведенного экспериментального исследования была продемонстрирована практическая применимость комплексного метода биологической очистки с использованием системы сконструированных водно-болотных угодий открытого типа для условий горнопромышленных предприятий.

2. На основе скоростей роста микроводорослей в модельных растворах с разными начальными плотностями клеток, а также изменения концентрации растворенного кислорода, соединений азота и железа можно заключить, что эффективность очищения модельного раствора сточных вод повышается по мере увеличения плотности культуры в системе, начиная с 0,16 г/дм³ до 1,60 г/дм³.

3. Проведенные исследования доказывают, что комплексное снижение концентрации аммонийной (до 96%), нитритной (до 99%) и нитратной (до 80%) форм азота, а также железа (до 50%) в карьерных сточных водах достигается за счет совместного использования видов высшей водной растительности: рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.), частуха обыкновенная (*Alisma plantago aquatica* L.) и ситник членистый (*Juncus articulatus* L.) и низшей водной растительности (*Chlorella* sp.).

4. Аддитивный эффект очистки обеспечивается за счет формирования высшей водной растительностью дополнительной площади для развития микроводоросли, что ведет к увеличению клеток культуры и, как следствие, интенсивной выработке кислорода и поглощению азотных соединений и железа. В свою очередь, высокая концентрация кислорода в среде способствует интенсификации корневой системы растений в поглощении загрязняющих веществ из модельного раствора карьерных сточных вод.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ КАРЬЕРНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

4.1 Разработка системы комплексной очистки по типу сконструированных водно-болотных угодий с комплексным применением видов высшей и низшей водной растительности

Создание системы по типу сконструированного водно-болотного угодья на предприятии можно разделить на три основных этапа:

- 1) проектирование конструкции системы и конструктивных параметров элементов;
- 2) строительство системы;
- 3) создание устойчивого растительного покрова.

В зависимости от климатических, геологических и гидрологических условий, а также существующей структуры очистных сооружений на горнопромышленном предприятии реализация данных этапов может сопровождаться различными трудозатрами и капитальными вложениями. При разработке системы на рассматриваемом угледобывающем предприятии для минимизации данных издержек уделялось особое внимание применению имеющихся технологических мощностей и характеристик местности.

4.1.1 Проектирование конструкции системы и конструктивных параметров элементов

На рассматриваемом предприятии существует пруд-отстойник, который потенциально может использоваться в качестве основы для формирования системы комплексной очистки. Однако, объем и интенсивность поступающих карьерных сточных вод не позволяет вывести его из эксплуатации на необходимое время для проведения работ по его модернизации. Поэтому было принято решение организовать дополнительное сооружение для реализации системы комплексной очистки, которое в будущем будет способствовать

эксплуатационной гибкости в режиме параллельной работы с существующим объектом.

Установленная эффективность снижения концентраций соединений азотной группы и железа достигается при гидравлическом времени удержания модельного раствора карьерных сточных вод в сконструированной системе в течение 3 суток, поэтому проектирование конструктивных особенностей системы осуществлялось с целью обеспечения удержания объема поступающих на очистку карьерных сточных вод горнопромышленных предприятий в течение этого времени.

При проектировании конструктивных особенностей будущей системы необходимо обращать внимание на следующие составляющие:

- 1) соотношение сторон сооружения очистки;
- 2) распределение потока воды в сооружении;
- 3) особенности сооружения насыпи и гидроизоляции;
- 4) устройства для регулирования и распределения воды;
- 5) формирование среды для укоренения и создания растительного покрова.

Выбор верного соотношения длины и ширины системы помогает избегать образования как застойных зон, так и вихревых течений воды, негативно сказывающихся на эффективности очистки. Существуют различные рекомендации относительно оптимального значения, но большинство исследований указывают на следующие пределы $2 < Д:Ш < 10$, обусловленные, в первую очередь, экономическими соображениями.

Траектория потока воды оказывает значительное воздействие на длительность нахождения вод в системе и, как следствие, степень очистки. Хотя создание внутренних барьеров или насыпей будет способствовать увеличению пути прохождения сточных вод и времени их пребывания в системе, однако за счет частого изменения направления потока будет происходить образование застойных зон в углах сооружения. Свести к

минимуму их количество возможно за счет равномерного распределения потока поступающих сточных вод по длине сооружения, а также распределения входного потока из стороны в сторону.

В системе сконструированных водно-болотных угодий с открытой водной поверхностью обеспечение бокового движения воды с низким сопротивлением, дополнительное время удержания воды, а также эффективное перемешивание вод за счет захвата воды застойных зон водами с более быстрым течением может достигаться с помощью создания зон глубиной 1 метр и более относительно основного дна системы. Помимо этого, в данных зонах увеличивается вероятность аэроперемешивания верхних слоев воды, что в совокупности с вышеназванными достоинствами увеличивает эффективность очистки в системе. Наличие таких заглубленных зон также предусматривается для реализации технического обслуживания системы и проведения мониторинговых исследований.

Одной из важных функций данных зон является увеличение полезного объема системы, а также осаждение взвешенных частиц для предотвращения их попадания в основную часть очистной системы. Исследователями отмечается, что от 10% до 45% площади сконструированного водно-болотного угодья может отводиться только под входную зону с увеличенной глубиной дна.

Структура посадки растений в системе оказывает значительное влияние на степень очистки. В связи с тем, что максимальная эффективность достигается при взаимодействии с наибольшей площадью, засаженной растениями, предпочтение в расположении высшей водной растительности отдается в системе поперек направления потока, что также благоприятно сказывается и на его гидравлических характеристиках.

Проектирование насыпи откосов сооружения осуществляется исходя из гидравлических и геотехнических особенностей системы. Высота насыпи рассчитывается как сумма следующих видов высот: среднего уровня воды в

системе, высоты предотвращения перелива воды из сооружения во время паводков и высоты потери насыпи в течение срока эксплуатации.

Помимо значения высоты следует обратить внимание на уклон насыпи. Его значение определяется исходя из геотехнических особенностей, которые должны обеспечивать устойчивость склона. Значение уклона для сконструированных систем варьируется в широком диапазоне, начиная с 2:1 (минимальное значение) и достигая 20:1, при необходимости создания мелководных зон для увеличения разнообразия зон в системе.

Для предотвращения инфильтрации сточных вод в грунтовые необходимо производить гидроизоляцию дна и стенок сооружения. В зависимости от геологических условий местности изоляция может осуществляться за счет природных глинистых материалов при их наличии на площадке строительства. В ином случае можно воспользоваться синтетическими материалами, типа геомембран на основе полиэтилена низкой или высокой плотности, а также линейного полиэтилена низкой плотности.

Устройства для регулирования и распределения воды в системе отвечают за регулирование потока сточной воды на входе и выходе системы и направлены на поддержание необходимого уровня сточной воды в сооружении.

Регулирование расхода воды на входе в сооружение обуславливается необходимостью поддержания необходимого гидравлического времени удержания сточных вод в системе для протекания эффективной очистки. Для этого могут использоваться устройства различного типа, начиная с простых дроссельных конструкций и заканчивая сложными затворами с дистанционным управлением для систем с большим расходом сточных вод.

Распределение сточной воды на входе в систему осуществляется путем впускного устройства, главное назначение которого состоит в обеспечении равномерного распределения поступающего потока. Для данной цели могут

использоваться различные устройства, в том числе труба для точечного ввода, распределительные и перфорированные трубы.

Следует отметить, что точечный выпуск сточной воды не является приоритетным в связи с тем, что понижается гидравлическая эффективность потока. Во многих системах используются распределительные трубы с многочисленными отверстиями, которые контролируют подачу сточной воды из стороны в сторону. При наличии зон с увеличенной глубиной на входе может обеспечиваться выравнивание поступающего потока воды за счет расположения распределительной трубы в данной зоне. Сбор воды на выходе из системы также эффективнее осуществлять при помощи трубы, расположенной в такой зоне.

Регулировка уровня воды, в пределах сконструированного водно-болотного угодья, может осуществляться как на входе, так и на выходе из системы при помощи расходомеров и регулируемых заслонок. Одной из наиболее важных функций устройств регулировки на выпуске является обеспечение необходимого (среднего) уровня воды в системе водно-болотного угодья, который определяется требованиями к обеспечению роста растений, гидравлическому времени удержания вод в системе и техническому обслуживанию.

Как было сказано выше, уровень воды в системе является важной характеристикой, оказывающей влияние на рост и выживание растений. Каждый вид растения в зависимости от экологической группы может расти на различной глубине. Однако, объединяющей характеристикой для всех экологических групп растений является то, что растения при постоянном затоплении могут выдерживать меньшую глубину, чем при коротких периодах поднятия уровня, например, в период паводка.

Для рогоза широколистного и частухи обыкновенной рекомендуемый уровень воды достигает 30 см, который в паводковый период может увеличиваться до 60 см, для ситника обыкновенного – 8-15 см и 25 см

соответственно. Кроме того, следует иметь в виду, что при постоянном уровне воды в системе 1 метр и выше вновь посаженные или выросшие экземпляры растений в большинстве случаев характеризуются минимальной степенью выживаемости.

Для сконструированных водно-болотных угодий с открытой водной поверхностью рекомендуется использовать 0,3-0,4 метра питательной среды для укоренения растений, состав которой обеспечивает создание подходящих условий для укоренения, поддержания роста, размножения и дальнейшего развития. В зависимости от условий местности, снимаемый почвенно-растительный слой может использоваться в качестве данной среды.

Суглинистые и песчаные грунты обеспечивают достаточный газообмен и не препятствуют развитию корневой системы растений. При наличии глин на участке строительства системы водно-болотного угодья они не рекомендуются к использованию в связи с ограничением поступления воды к корням растений и плохой способностью к обеспечению газообмена. Тем не менее, при смешении с песком и биоорганическим грунтом глины могут стать потенциально пригодной средой для обеспечения роста растений.

Формирование растительного покрова является важным этапом при создании системы очистки. В зависимости от вида и характеристик посадочного материала существует несколько вариантов по созданию растительного покрова в начале эксплуатации системы водно-болотного угодья: посадка готовых саженцев растений или засеивание семенами.

Одним из вариантов получения готового посадочного материала является покупка саженцев растений в коммерческих питомниках, которая является наиболее распространенным для систем небольших размеров.

Саженцы растений также могут отбираться из естественных условий произрастания при наличии большого количества водно-болотных угодий рядом с территорией строительства. Данный метод является достаточно трудоемким, так как задействуется ручной труд при сборе и сортировке

растений, и не гарантирует получения необходимого количества экземпляров растений для системы. Тем не менее, он имеет ряд преимуществ, так как собранные растения адаптированы к местным климатическим условиям и, как следствие, характеризуются более быстрым ростом и появлением дочерних растений по сравнению с посаженными саженцами.

При наличии расположенных рядом сконструированных водно-болотных угодий с быстро размножающимися растениями экземпляры данных видов могут использоваться в качестве растений-доноров для строящихся систем. Для сконструированных систем большого размера могут организовываться питомники по выращиванию саженцев непосредственно на месте строительства.

Формирование растительного покрова может осуществляться в результате засеивания системы семенами растений вручную или с помощью специализированных сеялок. Для реализации данного метода необходимо иметь подходящий качественный и количественный составы семян, а также ориентироваться на влажность почвы, освещенность и температурные условия, в которых находится система.

Виды растений характеризуются различной степенью всхожести семян, что может затруднить создание растительного покрова за короткий промежуток времени. Также нужно принимать во внимание, что саженцы высотой 20-50 см характеризуются большей приживаемостью, которая может достигать 80% по сравнению с появившимися растениями при проращивании семян.

Наилучшее время для посадки растений на сконструированном водно-болотном угодье – начало или середина вегетационного периода, который обычно приходится на весну или раннее лето. Посадка в этот период обеспечивает достаточно времени для полного развития растений и формирования растительного покрова до наступления холодов и снижения темпов роста растений.

Руководствуясь вышеприведенными требованиями к проектированию системы сконструированного водно-болотного была предложена следующая конструкция (рисунок 4.1 и 4.2).

Соотношение длины к ширине системы равняется 3:1 и составляет 180 метров и 60 метров соответственно, что также пропорционально данному значению у эксплуатирующегося пруда-отстойника с аналогичными параметрами. Предлагается расположить систему в 155 метрах от эксплуатирующегося пруда-накопителя для максимального использования существующих технологических мощностей системы очистки.

В системе предусматривается наличие четырех зон с увеличенной глубиной дна относительно основного дна системы: две зоны протяженностью 18 метров – на входе и выходе системы, а также две – длиной 9 метров, поперек движению потока воды, глубина которых равняется 1 метр. В первой зоне с увеличенной глубиной дна на высоте 0,3 метра от дна располагается распределительная труба \varnothing 110 мм и длиной 40 метров с отверстиями \varnothing 50 мм для выпуска сточной воды. Сбор воды на выходе из системы будет осуществляться при помощи распределительного желоба \varnothing 125 мм и длиной 30 метров с заслонками шандорного типа с фильтрующим материалом, использующимся для удержания клеток низшей водной растительности в системе.

На входе в систему устанавливается расходомер и регулирующая заслонка дроссельного типа для контроля расхода поступающей воды. На выходе из системы используется уровнемер для регулирования необходимого уровня сточной воды.

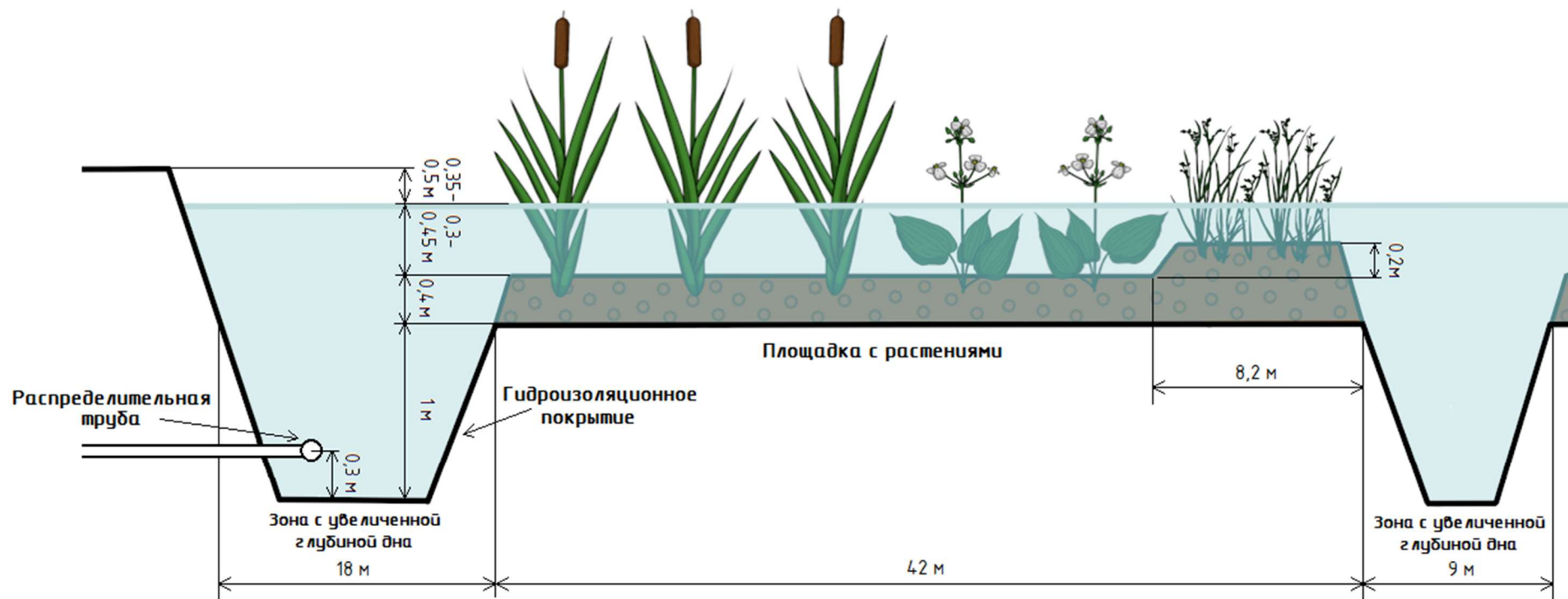


Рисунок 4.1 – Схематичное изображение основных составляющих системы сконструированного водно-болотного угодья

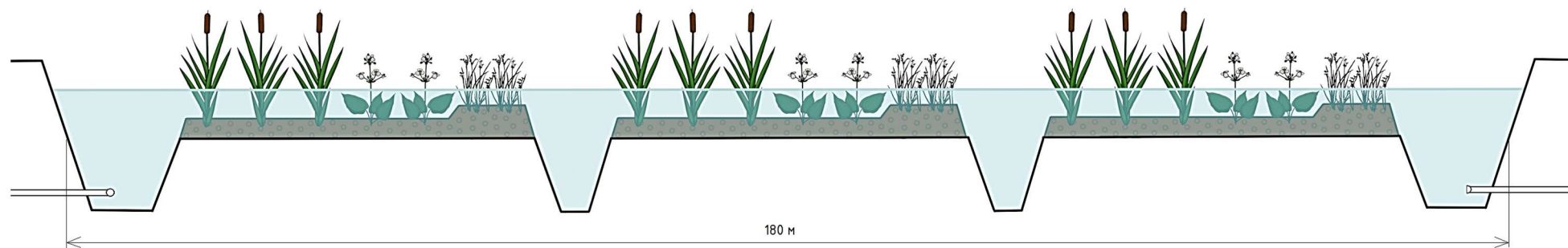


Рисунок 4.2 – Схематичное изображение общего вида системы сконструированного водно-болотного угодья
(вспомогательные конструкция и устройства не отражены)

Уклон насыпи выбран 3:1, высота – 2,2 метра (1,2 метра от дна площадок с растениями), которая складывается из расчета обеспечения высоты зон с увеличенной глубиной дна (1 метр), максимальной высоты среды укоренения (0,6 метра), среднего уровня воды в системе над растениями (0,3 метра), максимально возможного уровня воды в системе над растениями (0,45 метра) и высоты снижения насыпи в течение срока эксплуатации со скоростью 1 см/год (0,18 метра). Кроме того, был заложен запас высоты 0,17 метра при необходимости увеличения высоты снижения насыпи в связи с его увеличением эксплуатации очистного сооружения.

Для обеспечения гидроизоляционных свойств системы на всей площади дна и уклонов, в том числе и заглубленных зон, последовательно укладывается геотекстиль и геомембрана. Для предотвращения повреждения материалов во время установки предварительно будет насыпаться песчаная подушка высотой 0,1 метр.

Предполагается наличие трех площадок длиной 42 метра и шириной 60 метров, суммарно занимающих 70% площади системы и засаженных высшей водной растительностью с проективным покрытием 60:20:20 соответственно указанной далее последовательности видов рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.), частуха болотная (*Alisma plantago aquatica* L.) и ситник членистый (*Juncus articulatus* L.). На данных площадках осуществляется укладка 0,4 метра среды укоренения под посадку рогоза широколистного и частухи болотной и 0,6 метра – под посадку ситника членистого.

Перед системой сконструированного водно-болотного угодья формируется пруд-усреднитель с параметрами длины, ширины и глубины 65 метров, 35 метров и 4 метра соответственно для обеспечения регулирования необходимого расхода сточных вод в систему за счет накопления и усреднения поступающих карьерных вод. Помимо этого, данное сооружение направлено на осаждение взвешенных частиц, предотвращая их попадания с высокими концентрациями в систему очистки. Выбор уклона насыпи и обеспечение

гидроизоляционных свойств осуществляется аналогично вышеописанному варианту.

Производительность системы комплексной очистки по типу сконструированного водно-болотного угодья при среднем уровне воды в системе составит 3330 м³/сут, при максимальном уровне воды – 3840 м³/сут. Годовой объем образования карьерных сточных вод равняется 911,1 тыс. м³, с учетом расхода воды на испарение, а также использование на технологические нужды, в т.ч. гидрообеспыливание отвалов, полив автодорог, орошение зон экскавации и буровзрывных работ, на очистку поступает 461,6 тыс. м³.

В связи с практическим отсутствием водопритока в зимнее время очистка образующихся сточных вод в холодное время года не производится, организовывается только их накопление. Процесс очистки реализуется в вегетационный период, который для республики Хакасия в среднем равен 155 дней. Сброс очищенных вод осуществляется в теплое время года в период с середины-конца мая по середину-конец октября.

4.1.2 Строительство системы комплексной очистки по типу сконструированного водно-болотного угодья

Первым этапом строительства системы сконструированного водно-болотного является проведение земляных работ. В первую очередь, осуществляется выемка почвенного слоя, который в среднем составляет 0,3 метра для условий местности строительства, затем основного объема грунта. Выемка грунта ИГЭ-3 (супесь аллювиальная твёрдая слабо набухающая) осуществляется на 0,1 метр ниже конечного запланированного уровня высоты для обеспечения пространства для размещения гидроизоляционных материалов.

С учетом обеспечения геометрических параметров системы: длины (180 метров), ширины (60 метров), высоты зоны с увеличенной глубиной дна (2,2 метра) и глубины площадок с растениями от горизонтальной поверхности (1,2 метра), уклона насыпи 3:1 объем извлекаемой почвы составит 4600 м³, грунта

– 15110 м³. При формировании пруда-усреднителя с параметрами длины, ширины и глубины 65 метров, 35 метров и 4 метра, объем извлекаемой почвы составит 683 м³, грунта – 8780 м³. Общий объем извлеченной почвы равняется 5283 м³, грунта – 23890 м³.

Выемку предлагается осуществлять при помощи имеющегося на предприятии экскаватора фирмы Komatsu с объемов ковша 4,5 м³. Исходя из прочих факторов, влияющих на производительность, а именно коэффициента наполнения ковша (0,95-1,02 для супесей, 1,15-1,23 для почвенно-растительного слоя), коэффициента использования машины по времени (0,9-0,95), коэффициента рыхления (1,00-1,09 для супесей, 1,13-1,15 для почвенно-растительного слоя) и время цикла (16-21 с) производительность экскаватора равняется в среднем 920 м³/ч. Исходя из этого на осуществление выемки потребуется около 32 часов (6 смен по 6 часов), а при среднем расходе дизельного топлива равном 20 л/час потребуется 640 литров.

Извлеченная почва и песчаный грунт частично используется при дальнейшем строительстве системы, поэтому будет производиться их транспортировка в отвалы неполностью, а в объеме 4303 м³ и 20505 м³ соответственно. Данный процесс будет осуществляться при помощи взятых в аренду самосвалов Volvo грузоподъемностью 25 т. В зависимости от средней плотности грунта (2,68 т/м³) и почвы (1,2 т/м³) вмещаемый объем одним самосвалом составит около 9,5 м³ и 21 м³ соответственно.

Транспортировка до отвала будет производиться на расстояние 2,5 км со скоростью 50 км/час. Для обеспечения непрерывной работы экскаватора потребуется 10 единиц автосамосвалов. Расход топлива на 100 км для Volvo равняется 40 л. Для перевозки необходимого объема грунта и почвы суммарно всем автосамосвалам необходимо проехать 12024 км, исходя из этого общее количество потребляемого топлива составит 4810 л, а время, затраченное на выполнение транспортировки, будет равняться 27 часам для каждого автосамосвала (5 смен по 6 часов).

Планировка откосов осуществляется при помощи экскаватора фирмы Komatsu с учетом смены навесного оборудования: ковша 4,5 м³ на планировочный ковш объемом 1,22 м³ и шириной 2000 мм. Исходя из факторов, влияющих на производительность, в том числе ширины и длины планируемой полосы, средней скорости перемещения ковша при планировании, числа повторений планировки по одному участку (2-3), перекрытии следа (0,3 м), времени перехода к следующему участку и подготовки к планировке (0,01 ч), времени перехода с одной стоянки на другую (0,9 или 1,0) и других коэффициентов производительность экскаватора-планировщика составляет в среднем 200 м³/ч. Исходя из общей площади откосов 2055 м² (суммарно для системы сконструированного водно-болотного угодья и пруда-усреднителя) на осуществление планировочных работ потребуется около 11 часов (2 смены по 6 часов), а при среднем расходе дизельного топлива равном 20 л/час потребуется 220 литров.

Перед проведением гидроизоляционных работ производится укладка песчаной подушки. Для системы сконструированного водно-болотного угодья потребуется 820 м³ песка, для пруда-усреднителя – 205 м³. При использовании имеющегося экскаватора потребуется около 2 часов, при среднем расходе дизельного топлива равном 20 л/час потребуется 40 литров. Для создания песчаной подушки используется извлеченная супесь на предыдущем этапе работ.

Гидроизоляция грунта от сточных вод предлагается выполнять путем последовательной укладки геотекстиля и геомембраны. Геотекстиль используется для обеспечения эрозионной устойчивости откосов, а также защиты геомембраны от механических воздействий. С учетом площади дна и откосов, а также дополнительного покрытия 60-70 см по периметру для ее удержания, площадь покрытия составит 12930 м² для системы сконструированного водно-болотного угодья и 2940 м² для пруда-усреднителя.

Сточные воды из карьера частично будут подаваться на участок системы очистки водно-болотных угодий по существующему самотечному трубопроводу. На входе в существующий пруд-накопитель будет сделано ответвление от основной магистрали трубопровода при помощи переходного тройника к строящемуся пруду-усреднителю. На выходе из строящейся системы очистки также будет проложен трубопровод, который аналогичным образом подсоединяться к существующему трубопроводу после эксплуатирующегося пруда-накопителя.

Для прокладки трубопроводов потребуется 156 труб Ø 110 мм, длиной 2 м. Укладка труб будет осуществляться в две траншеи длиной 155 метров, шириной 0,55 метров и глубиной 1,5 метра. Выемку предлагается осуществлять при помощи использующегося выше экскаватора фирмы Komatsu с учетом смены навесного оборудования на траншейный ковш объемом 0,5 м³ и шириной 550 мм. Исходя из среднего значения производительности экскаватора 80 м³/ч и объема извлекаемого грунта 260 м³ на работу потребуется около 4 часов, при среднем расходе дизельного топлива равном 20 л/час потребуется 80 литров. Укладку труб планируется осуществлять вручную.

На входе в систему очистки планируется установить расходомер и регулирующую заслонку дроссельного типа для контроля расхода сточных вод, подающихся на очистку, на выходе – уровнемер, для поддержания необходимого уровня воды в системе. Распределение воды на входе в систему осуществляется с помощью распределительной трубы Ø 110 мм и длиной 40 метров (20 двухметровых труб) с отверстиями Ø 50 мм. Для фиксирования трубы в горизонтальной плоскости будут использоваться металлоконструкции.

Сбор воды на выходе из системы будет осуществляться при помощи желоба Ø 125 мм и длиной 30 метров (30 метровых труб) с заслонками шандорного типа, устанавливающимися каждые 2 метра (15 заслонок) и

использующимися для удержания клеток низшей водной растительности в системе. Данные заслонки будут снабжены геотекстилем с порами меньше размера клеток микроводоросли. При снижении пропускной способности заслонки с геотекстилем будет производиться замена фильтрующего материала. Исходя из геометрических параметров желоба необходимо $2,5 \text{ м}^2$ геотекстиля, а с учетом его полной смены для регенерации и 5% запаса потребуется $5,25 \text{ м}^2$. Для фиксирования желоба в горизонтальной плоскости будут использоваться металлоконструкции.

После подготовки гидроизоляции в системе очистки производится укладка соответствующей среды для укоренения и роста растений на площадке с растениями на предварительно нанесенный песчаный слой высотой 0,1 метра. В качестве среды будет использоваться смесь извлеченного грунта и почвы в соотношении 2:1 соответственно. Слой высотой 0,3 метра будет засыпаться на протяжении 33,8 метров для высадки рогоза широколистного и частухи обыкновенной и 0,6 метра – на протяжении 8,2 метров для высадки ситника членистого на каждой площадке с растениями.

Засыпку предлагается осуществлять при помощи экскаватора фирмы Komatsu с учетом смены навесного оборудования на стандартный ковш объемом $1,95 \text{ м}^3$. Исходя из геометрических параметров системы и высоты слоев потребуется 2620 м^3 песчаного грунта и 980 м^3 почвы. Исходя из средней производительности экскаватора с данным типом ковша $300 \text{ м}^3/\text{ч}$, для засыпки потребуется 12 часов (2 полные смены по 6 часов), а при среднем расходе дизельного топлива равном 20 л/час потребуется 240 литров.

Плотность посадки при запуске новой системы варьируется в пределах 0,1-4,0 растений на м^2 и зависит от скорости роста и распространения определенного вида растения. В связи с тем, что рогоз широколистный характеризуется высокой скоростью вегетативного размножения, которая достигает 10-20 м/год, предлагается высаживание его саженцев плотностью 4

растения на м². Для частухи обыкновенной и ситника членистого плотность посадки будет составлять 2 растения на м².

Исходя из плотности посадки и площади системы требуется по 738 саженцев частухи обыкновенной и ситника членистого и 1152 саженцев рогоза широколистного. Приняв во внимание возможность гибели саженцев во время транспортирования и на этапе высаживания, количество саженцев берется с запасом 5% и, в конечном счете, составляет по 775 штук и 1210 штук соответственно.

Растения для посадки будут отбираться из естественной среды произрастания в связи с их лучшей адаптацией к местным климатическим условиям в конце мая – начале июня и помещаться в контейнеры для дальнейшей транспортировки на место строительства системы. В течение транспортировки растения должны защищаться от чрезмерно высоких или низких температур, а также содержаться во влажном состоянии.

В настоящее время на территории республики Хакасия насчитывается три крупных водохранилища Саяно-Шушенской, Майнской и Красноярской ГЭС; четыре крупные реки – Енисей, Абакан, Томь и Чулым, 320 малых рек протяженностью от 10 до 200 км, 22 крупных естественных и искусственных озера, более 60 прудов и малых, а также каналы оросительно-обводнительных систем, которые являются местом произрастания высшей водной растительности и могут использоваться для забора экземпляров растений.

Пересадка растений будет производиться вручную в течение нескольких дней после доставки для минимизации гибели. Для эффективной акклиматизации и дальнейшей приживаемости рекомендуется поддержание высокой влажности слоя для укоренения без поверхностного затопления, поэтому уровень воды в системе будет постепенно повышаться в соответствии с ростом растений.

Функционирование системы сконструированного водно-болотного угодья с полной эффективностью очистки сточных вод достигается после

формирования 60-80% проективного покрытия на площадках в течение первого вегетационного периода после посадки, поэтому на следующий год ввод системы очистки не планируется в связи с формированием устойчивого растительного покрова.

Внесение низшей водной растительности планируется производить на второй год после высаживания высшей водной растительности. Исходя из того, что *Chlorella* обитает в слое воды высотой 0,2-0,4 метра от поверхности и, приняв во внимание геометрические параметры системы и значение определенной начальной плотности суспензии, потребуется 3240 литров исходной суспензии штамма *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARW производства НПО «Альгобиотехнология». Доставка суспензии хлорелла будет производиться с производственных мощностей компании в г. Нововоронеж в пятилитровых пластиковых емкостях.

В период начала первых заморозков будет производиться откачка суспензии *Chlorella* из поверхностного слоя системы сконструированного водно-болотного угодья при помощи двух имеющихся на предприятии насосов Грундфос для сохранения популяции микроводоросли в зимнее время. Хранение суспензии до повторного внесения будет осуществляться в еврокубах объемом 1 м³ при комнатной температуре на участке действующих очистных сооружений. Для поддержания численности культуры необходимо производить ежемесячную подкормку из расчета 0,5 кг нитрата калия (13 кг на один год) и 0,1 кг фосфата калия однозамещенного (2,69 кг на один год) в каждый еврокуб.

4.2 Эколого-экономическая оценка организации предлагаемой комплексной системы очистки по типу сконструированных водно-болотных угодий

4.2.1 Расчет затрат на реализацию системы комплексной очистки

Затраты на выемку под систему сконструированного водно-болотного угодья и пруда-усреднителя включают в себя затраты на топливо и заработную плату машиниста экскаватора. При средней стоимости дизельного топлива 65 руб. и часа работы машиниста 400 руб. затраты рассчитываются по формуле 4.1:

$$Z_{\text{выемка}} = 65 \cdot 640 + 400 \cdot 32 = 54\,400 \text{ руб} \quad (4.1)$$

Затраты на транспортировку извлеченной почвы и грунта рассчитываются исходя из затрат на топливо и аренду автосамосвалов с водителями. При средней стоимости дизельного топлива 65 руб. и аренды автосамосвала на полную рабочую смену 10 000 руб. затраты составляют 812,65 тыс. руб. (формула 4.2).

$$Z_{\text{транспортировка}} = 65 \cdot 4\,810 + 10\,000 \cdot 10 \cdot 5 = 812,65 \text{ тыс.руб} \quad (4.2)$$

Затраты на планировку откосов системы сконструированного водно-болотного угодья и пруда-усреднителя включают в себя затраты на топливо и заработную плату машиниста экскаватора. При средней стоимости дизельного топлива 65 руб. и часа работы машиниста 400 руб. затраты определяются по формуле 4.3:

$$Z_{\text{планировка}} = 65 \cdot 220 + 400 \cdot 11 = 18\,700 \text{ руб} \quad (4.3)$$

Затраты на укладку песчаной подушки в систему сконструированного водно-болотного угодья и пруда-усреднителя включают в себя затраты на топливо и заработную плату машинисту экскаватора. При средней стоимости дизельного топлива 65 руб. и часа работы машиниста 400 руб. затраты рассчитываются по формуле 4.4:

$$Z_{\text{планировка}} = 65 \cdot 40 + 400 \cdot 2 = 3\,400 \text{ руб} \quad (4.4)$$

Затраты на организацию гидроизоляции системы сконструированного водно-болотного угодья и пруда-усреднителя состоят из затрат на покупку геотекстиля и геомембраны, а также их укладку. При средней стоимости геотекстиля 20 руб/м², стоимости геомембраны 120 руб/м², стоимости укладки 30 руб/м² затраты составляют 3 174 тыс. руб. (формула 4.4).

$$\begin{aligned} Z_{\text{гидроизоляция}} &= 20 \cdot (12930 + 2940) + 120 \cdot (12930 + 2940) + \\ &+ 30 \cdot 2 \cdot (12930 + 2940) = 3\,174 \text{ тыс.руб} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Затраты на реализацию трубопровода на входе и выходе из системы сконструированного водно-болотного угодья определяются затратами на покупку двухметровых труб, затратами на тройник переходный, затратами на топливо и заработную плату машиниста экскаватора. При средней стоимости двухметровой трубы 790 руб., стоимости тройника переходного 4200 руб., стоимости дизельного топлива 65 руб. и часа работы машиниста 400 руб. затраты рассчитываются по формуле 4.5:

$$Z_{\text{трубы}} = 790 \cdot 156 + 2 \cdot 4200 + 65 \cdot 80 + 400 \cdot 4 = 138,44 \text{ тыс.руб} \quad (4.5)$$

Затраты на создание регулирующей и распределительной системы сточных вод в очистном сооружении рассчитываются исходя из затрат на покупку регулирующей заслонки дроссельного типа, распределительной трубы, желоба, геотекстиля, расходомера и уровнемера. Устройство для регулирования уровня воды имеется на предприятии, поэтому затраты на его покупку в расчет не входили. При средней стоимости регулирующей заслонки дроссельного типа 4 800 руб., двухметровой трубы 790 руб., метрового желоба 360 руб., геотекстиля 20 руб/м² и расходомера 100 000 руб. затраты определяются по формуле 4.6:

$$\begin{aligned} Z_{\text{расход}} &= 4\,800 + 790 \cdot 20 + 360 \cdot 30 + 20 \cdot 5,25 + \\ &+ 100\,000 \cdot 1 = 131\,505 \text{ руб} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Затраты на формирование среды для укоренения растений состоят из затрат на топливо и заработную плату машиниста экскаватора. При средней

стоимости дизельного топлива 65 руб. и часа работы машиниста 400 руб. затраты составляют 20 400 руб. (формула 4.7).

$$Z_{\text{среда_укоренение}} = 65 \cdot 240 + 400 \cdot 12 = 20\,400 \text{ руб} \quad (4.7)$$

Затраты на создание растительного покрова в системе сконструированного водно-болотного угодья включают в себя затраты на оплату труда по ручному выкапыванию, разделению и пересадке экземпляров растений в полевых условиях в контейнеры для транспортировки, затраты на пересадку доставленных растений в систему, затраты на покупку контейнеров и необходимого оборудования для сбора, транспортные расходы, включающие аренду грузовой машины и расходы на топливо. При средней стоимости одного саженца, исходя из затраченных средств, 500 руб и транспортных расходов 464 тыс. рублей, затраты на создание растительного покрова составят 1 844 тыс.руб.

Затраты на низшую водную растительность определяются исходя из затрат на покупку суспензии, ее транспортировку и закупку еврокубов. При средней стоимости суспензии 800 руб/л, доставки 117 000 руб. и еврокуба 10 000 руб затраты определяются по формуле 4.8:

$$Z_{\text{хлорелла}} = 800 \cdot 3240 + 117\,000 + 4 \cdot 10\,000 = 2\,749 \text{ тыс.руб} \quad (4.8)$$

В таблице 4.1 представлены общие затраты на реализацию системы комплексной очистки по типу сконструированных водно-болотных угодий с комплексным применением видов высшей и низшей растительности.

Таблица 4.1 – Затраты на реализацию системы комплексной очистки

Наименование компонента затрат	Единицы измерения	Значение
Выемочные работы	рубль	54 400
Транспортировка	тыс. рублей	812,65
Планировочные работы	рубль	18 700
Формирование песчаной подушки	рубль	3 400
Гидроизоляционные работы	тыс. рублей	3 174
Создание трубопровода	тыс. рублей	138,44
Регулирующая и распределительная системы	рубль	131 505
Среда для укоренения	рубль	20 400
Высшая водная растительность	тыс. рублей	1 844
Низшая водная растительность	тыс. рублей	2 749
Итого	рубль	8 946 495

4.2.2 Эколого-экономическая эффективность организации предлагаемой системы комплексной очистки

Сброс очищенных вод на предприятии с 2006 года осуществлялся через дренажные трубы в колодец с водосливом-аэратором и далее самотеком на поля фильтрации, откуда через подстилающие грунты инфильтрационного бассейна в нижнюю часть водоносного средне-верхнеплейстоценового аллювиально-пролювиального горизонта подземных вод, который разгружается в реки Абакан и Енисей.

Согласно статьям 1 и 77 №7-ФЗ от 10/01/2002 «Об охране окружающей среды», приказа Минприроды России от 08.07.2010 № 238 «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды», а также судебной практике, в частности решению № 2-125/2015 2-125/2015~М-8/2015 М-8/2015 от 11 февраля 2015 г. по делу № 2-125/2015 с 2016 года сброс сточных вод на рельеф был запрещен, в связи с чем сточные воды на предприятии с этого момента стали напрямую закачиваться в подземный водоносный горизонт.

Возможность осуществления данной системы водоотведения была согласована с Управлением Роспотребнадзора по Республике Хакасия, которая обуславливается отсутствием технической возможности и альтернативных путей сброса сточных вод в поверхностные водные объекты.

Ближайшие водные объекты, которые потенциально могут использоваться в качестве приемника сточных вод, располагаются на расстоянии более двух километров от предприятия на местности со сложным рельефом. Проведение работ по прокладке инженерных коммуникаций, монтаж технологического оборудования, а также осуществление сопутствующих строительных работ и дальнейших мониторинговых исследований на данной местности признано затруднительным, экологически и экономически нецелесообразным.

При сбросе сточных вод в подземные горизонты плата за сброс не взимается, поэтому произвести расчет эколого-экономической эффективности организации комплексной очистки по типу сконструированного водно-болотного угодья по данному компоненту не предоставляется возможным. В данном случае, экономический эффект при реализации системы может быть получен в результате сокращения затрат на годовое обслуживание внедренной системы очистки.

Несмотря на отсутствие возможности расчета экономического эффекта снижения платы за сброс необходимо акцентировать внимание на экологической составляющей вопроса. Увеличение степени очистки карьерных вод позволит снизить концентрации соединений азотной группы и железа ниже нормативных значений, вследствие чего в подземный горизонт будут отводиться очищенные воды. Внедренная технология очистки обеспечивает минимизацию длительного загрязнения подземных вод, а с учетом высокой растворимости и миграционной способности азотных соединений, загрязнения поверхностных водных объектов, в результате их разгрузки.

В настоящее время годовые эксплуатационные расходы на проведение очистки карьерных сточных вод без учета расходов на оплату труда заключаются в затратах на электроэнергию, расходуемую в том числе на обеспечение работы фильтров и насосов на участке двухступенчатой очистки, амортизационных отчислениях на оборудование, затратах на химические реагенты для регенерации фильтрационной загрузки, затратах на покупку фильтрационной загрузки и прочих комплектующих.

Снижение эксплуатационных затрат на электроэнергию, потребляемую четырнадцатью фильтрами на участке двухступенчатой фильтрации, исходя из среднего значения годового времени работы одного фильтра 3720 ч, потребляемой электроэнергии 5,8 кВт/ч, а также тарифа на электроэнергию по Республике Хакасия 2,67 руб/кВт·ч составит 806 511 рублей (формула 4.11).

$$Э_{\text{электроэнергия}} = 3\,720 \cdot 5,8 \cdot 14 \cdot 2,67 = 806\,511 \text{ руб/год} \quad (4.10)$$

В период проведения очистки карьерных сточных вод 1 раз в 2-3 дня на шести фильтрах производится регенерация цеолита 1%-ным раствором хлорида натрия. С учетом затрачиваемого объема раствора на промывку одного фильтра 70 м^3 , а также средней стоимостью хлорида натрия 150 руб/кг , годовые затраты на приобретение составляют $78\,750$ рублей.

Снижение эксплуатационных затрат на электроэнергию, потребляемую насосом при подачи воды на промывку фильтров исходя из среднего значения годового времени работы $187,5 \text{ ч}$, потребляемой электроэнергии $63,8 \text{ кВт/ч}$, а также тарифа на электроэнергию по Республике Хакасия $2,67 \text{ руб/кВт}\cdot\text{ч}$ равняется в среднем $31\,940$ рублей.

С учетом затрат на частичную смену цеолита равных около 880 тыс. рублей, а также приняв во внимание прочие затраты на обслуживание оборудования эксплуатационные расходы в настоящее время составляют примерно $2\,234$ тыс. рублей в год.

Эксплуатационные затраты после внедрения системы комплексной очистки заключаются в затратах на поддержание численности культуры в зимний период и включают в себя затраты на обеспечение жизнедеятельности суспензии (покупка нитрата калия и фосфата калия однозамещенного), а также затраты на электроэнергию для насосов при перекачивании суспензии в еврокубы и освещение. При средней стоимости нитрата калия 450 руб/кг и фосфата калия однозамещенного 850 руб/кг затраты на сохранение популяции культуры низшей водной растительности составят $8\,400$ рублей.

Эксплуатационные затраты на электроэнергию, исходя из среднего времени работы каждого насоса 108 часов, потребляемой мощности $2,7 \text{ кВт/ч}$, а также тарифа на электроэнергию по Республике Хакасия $2,67 \text{ руб/кВт}\cdot\text{ч}$ равняются $1\,558$ рублей.

С учетом затрат на освещение и амортизационные отчисления эксплуатационные расходы при реализации системы комплексной очистки по

типу сконструированного водно-болотного угодья без учета расходов на оплату труда составят около 22 200 рублей в год, при этом себестоимость очистки 1 м³ карьерных сточных вод по сравнению с существующей системой очистки уменьшится в 100 раз. Приняв во внимание объем карьерных сточных вод, поступающих на очистку, годовой экономический эффект, основанный на снижении годовых эксплуатационных расходов, составит 2 211,8 тыс. рублей.

Срок окупаемости затрат на организацию системы комплексной очистки на предприятии рассчитывается исходя из величины первоначальных затрат и полученного годового экономического эффекта и составляет 4 года и 1 месяц (формула 4.9).

$$T = \frac{8\,946\,495}{2\,211\,846} = 4 \text{ года } 1 \text{ месяц} \quad (4.9)$$

Дисконтированный срок окупаемости системы комплексной очистки с начала функционирования системы равен 5 лет и 3 месяца.

4.3 Выводы к четвертой главе

1. Ликвидация последствий загрязнения карьерных сточных вод горнопромышленного предприятия должна производиться путем реализации системы комплексной очистки по типу сконструированного водно-болотного угодья с открытой водной поверхностью с совместным применением видов высшей и низшей водной растительности.

2. Очистка карьерных вод проводится в течение вегетационного периода видов растений: рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.), частуха болотная (*Alisma plantago aquatica* L.) и ситник членистый (*Juncus articulatus* L.), при необходимости организовывая накопление образующихся карьерных вод в холодное время года.

3. Сохранение популяции культуры *Chlorella* в системе в теплое время года будет осуществляться путем использования фильтрующего материала в заслонках шандорного типа, в холодное время года – путем ее хранения в еврокубах объемом 1 м³ при комнатной температуре с ежемесячным

добавлением нитрата калия и фосфата калия однозамещенного для поддержания жизнеспособности культуры.

4. Затраты на реализацию системы комплексной очистки по типу сконструированного водно-болотного угодья на предприятии составят около 8 947 тыс.руб., позволяя при этом снизить эксплуатационные затраты на очистку в среднем на 2 212 тыс.руб/год и уменьшить себестоимость очистки в 100 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации предлагается комплексное решение актуальной научной задачи снижения техногенной нагрузки на водные объекты при ведении взрывных работ на горнопромышленных предприятиях.

По результатам выполнения диссертационного исследования сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Установлено, что попадание взрывчатых веществ, азотсодержащих продуктов взрыва и частиц горной породы в карьерные сточные воды горнопромышленных предприятий приводит к формированию высококонтрастных вод по содержанию соединений азотной группы и железа.

2. На основе теоретических исследований установлено, что система сконструированного водно-болотного угодья с открытой водной поверхностью является наиболее эффективной разновидностью системы для очистки карьерных сточных вод с использованием в ней растений с широким ареалом распространения, неприхотливостью к условиям окружающей среды и толерантностью к условиям произрастания на заболоченной территории.

3. Экспериментальным путем определена норма внесения штамма микроводоросли для интенсификации процесса очистки при совместном использовании видов высшей и низшей водной растительности в системе по типу сконструированного водно-болотного угодья с достижением снижения концентраций аммонийной (до 96%), нитритной (до 99%) и нитратной (до 80%) форм азота, а также железа (до 50%) в карьерных сточных водах.

4. Разработано конструктивное решение для реализации средозащитного мероприятия на предприятии, заключающееся в комплексной очистке карьерных сточных вод в системе по типу сконструированного водно-болотного угодья с использованием видов высшей водной растительности: рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.), частуха обыкновенная (*Alisma plantago aquatica* L.) и ситник членистый (*Juncus articulatus* L.) и низшей водной растительности (*Chlorella* sp.).

Дальнейшее развитие темы диссертации предполагает проведение исследований, направленных на расширение разнообразия видов высшей водной

растительности, пригодных для реализации в системе очистки, а также выявление эффективных сочетаний с другими видами низшей водной растительности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамова, В.А. Соединения азота в техногенных водах рудных месторождений Забайкалья / В.А. Абрамова, Л.В. Замана // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Эволюция биосферы и техногенез», Чита, Бурятский научный центр Сибирского отделения РАН. – 2016. – С. 95-97.
2. Анализ эффективности методов очистки сточных вод угольной промышленности от ионов железа и марганца / Л.А. Иванова, О.В. Беляева, Н.В. Гора [и др.] // Уголь. – 2023. – №11. – С. 81-87. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-11-81-87.
3. Атавина, Т.А. В гармонии с природой // Вода Magazine. – 2018. – №1(125). – С. 8-11.
4. Борьба с ядовитыми газами при взрывных работах и новые методы испытаний промышленных ВВ [Текст] : [Сборник статей] / Под ред. д-ра техн. наук Б. Д. Росси. – Москва : Недра, 1970. – 295 с. : ил.; 22 см. – (Взрывное дело/ Науч.-техн. горное о-во; Сб. 68/25).
5. Бурнашова, Е.Н. Влияние физико-химических факторов на ANAMMOX-процесс / Е.Н. Бурнашова, С.Ю. Семенов // Достижения науки и техники АПК. – 2016. – Т. 30. – №5. – С. 78-81.
6. Гавриленко, А.В. Комплексная очистка сточных вод от нитратов / А.В. Гавриленко, А.А. Степачёва, В.П. Молчанов, М.Г.Сульман // Бюллетень науки и практики. – 2016. – Т. 10. – С. 42-46.
7. Гогина, Е.С. Удаление биогенных элементов из сточных вод: Монография / ГОУ ВПО Моск. гос. строит. ун-т. – М.: МГСУ, 2010. – 120 с.
8. ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб. – Введ. 01.01.2014. – М. : Стандартиформ. – 2013 г.
9. ГОСТ 33045-2014. Вода. Методы определения азотсодержащих веществ. – Введ. 01.01.2016 г. – М.: Стандартиформ. – 2019 г.
10. ГОСТ Р 56881-2016 Биомасса. Определение зольности стандартным

методом. – Введ. 01.07.2017 г. – М.: Стандартиформ. – 2019 г.

11. Долина, Л.Ф. Очистка сточных вод от биогенных элементов: Монография. – Днепропетровск : Континент, 2011. – 198 с.

12. Дубнов, Л.В. Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества / Л.В. Дубнов. 3-е изд. – М.: Недра, 1988. – 358 с.

13. Дубовик, О.С. Совершенствование биотехнологий удаления азота и фосфора из городских сточных вод / О.С. Дубовик, Р.М. Маркевич // Труды БГТУ. – 2016. – №4. – С. 232-238.

14. Иванищев, В.В. Роль железа в биохимии растений / В.В. Иванищев // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2019. – №3. – С. 149-159.

15. **Коротаева, А.Э.** Изучение совместного использования видов высшей водной растительности для очистки сточных вод / А.Э. Коротаева, М.А. Пашкевич // В сборнике: Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем. Материалы XXI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Киров, 2023. – С. 87-90.

16. **Коротаева, А.Э.** Использование высшей водной растительности для целей биоремедиации сточных вод / А.Э. Коротаева // В книге: Актуальные проблемы недропользования. Тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и аспирантов. – Санкт-Петербург, 2022. – С. 261-262.

17. **Коротаева, А.Э.** Исследование потенциала накопления металлов прибрежно-водной растительностью / А.Э. Коротаева, М.А. Пашкевич // В сборнике: Наука и творчество: вклад молодежи. Сборник материалов IV всероссийской молодежной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Махачкала, 2023. – С. 165-167.

18. **Коротаева, А.Э.** Оценка эффективности применения водно-болотной растительности для удаления азотных соединений из карьерных сточных вод / А.Э. Коротаева, М.А. Пашкевич // В сборнике: Динамика и

взаимодействие геосфер земли. Материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию подготовки в Томском государственном университете специалистов в области наук о Земле. В 3-х томах. – Томск, 2021. – С. 242-244.

19. **Коротаева, А.Э.** Применение системы «Constructed wetlands» для очистки карьерных сточных вод в условиях Арктики / А.Э. Коротаева // В книге: Актуальные проблемы недропользования. Тезисы докладов XIX Всероссийской конференции-конкурса студентов и аспирантов. – Санкт-Петербург, 2021. – С. 131-132.

20. **Коротаева, А.Э.** Фиторемедиация водных экосистем от тяжелых металлов высшей водной растительностью / А.Э. Коротаева, М.А. Пашкевич, Д.С. Петров // В сборнике: Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем. Материалы XX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Киров, 2022. – С. 106-109.

21. Красавцева, Е.А. Геоэкологическая оценка влияния отходов обогащения редкометалльных руд на окружающую среду (на примере ООО «Ловозерский ГОК»): дис. ... канд. техн. наук: 1.6.21 / Красавцева Евгения Андреевна. – Москва, 2022. 126 с.

22. Лесин, Ю.В. Сравнительная оценка содержания загрязняющих примесей в карьерных сточных водах при использовании различных методов их очистки / Ю.В. Лесин, М.А. Тюленев, С.Ю. Лукьянова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – №S7. – С. 76-95.

23. Лукьянчиков, Д.И. Использование биологических прудов в процессе промышленных вод от загрязнений и использование их илистых осадков в сельском хозяйстве / Д.И. Лукьянчиков // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. – 2010. – №6. – С. 55-57.

24. Макарычева, О.В. Изучение влияния хлореллы на эффективность очистки ливневых сточных вод от автозаправочных станций / О.В. Макарычева, И.В. Антонов // Сборник научных трудов молодых ученых,

аспирантов, студентов и преподавателей VII молодежного экологического конгресса «Северная пальмира», Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН. – 2016. – С. 92-95.

25. Матвеева, В.А. Оценка и снижение техногенного воздействия ОАО «Ковдорский ГОК» на поверхностные воды: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.36 / Матвеева Вера Анатольевна. – СПб, 2015. – 212 с.

26. Материалы оценки воздействия на окружающую среду хозяйственной и иной деятельности по проектной документации «Технический проект разработки Северо-Талдинского каменноугольного месторождения. Отработка участка Кыргайский Промежуточный ООО «Разрез ТалТЭК» (второй этап) открытым способом. Дополнение №2. – М.: ООО «СИБГЕОПРОЕКТ», 2022. – 211 с.

27. Нестадийная документация АО «Святогор». Месторождение «Волковское». Открытый рудник. Третья очередь. Оценка воздействия на окружающую среду 2138.19-ОВОС1. Книга 1. Текстовая часть. – Екатеринбург: АО «УРАЛМЕХАНОБР», 2020. – 245 с.

28. Орехова, Н.Ю. Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки и утилизации техногенных медно-цинковых вод горных предприятий: дис. ... докт. техн. наук: 25.00.36 / Орехова Наталья Николаевна. – Магнитогорск, 2014. – 388 с.

29. Оценка воздействия на окружающую среду. АО «Карельский окатыш». Строительство рудно-вскрышного комплекса оборудования циклично-поточной технологии для центрального участка карьера Костомукшского месторождения железистых кварцитов. – СПб: ООО «СПб-ГИПРОШАХТ», 2019. – 128 с.

30. Очистка карьерных вод горнорудных предприятий от азотсодержащих соединений с использованием редокс-барьеров / И.С. Глушанкова, Е.Н. Бессонова, С.М. Блинов [и др.] // Горный

информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – №10. – С. 58-68. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_10_0_58.

31. Очистка карьерных сточных вод угольного предприятия в регионах с повышенной антропогенной нагрузкой / Л.А. Иванова, И.В. Тимощук, А.К. Горелкина [и др.] // Вестник НЦ ВостНИИ. – 2022. – №4. – С. 107-114. DOI: 10.25558/VOSTNIИ.2022.60.11.012.

32. Патент № 2796677 Российская Федерация, МПК C02F 3/32 (2006.01), C02F 3/06 (2006.01). Способ биологической очистки сточных вод: № 2022125405: заявл. 28.09.2022: опубл. 29.05.2023 / Пашкевич М.А., **Коротаева А.Э.**, Матвеева В.А., Петров Д.С.; заявитель СПГУ – 10 с.

33. Пашкевич, М.А. Исследование фиторемедиационного потенциала прибрежно-водной растительности / М.А. Пашкевич, **А.Э. Коротаева** // В сборнике: Проблемы геологии и освоения недр. Труды XXVII Международного молодежного научного симпозиума имени академика М.А. Усова, посвященного 160-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 140-летию академика М.А. Усова, основателям Сибирской горно-геологической школы, Томск, ТПУ. – 2023. – С. 230-231.

34. Пашкевич, М.А. Анализ биологических методов для очистки карьерных сточных вод от азотных соединений / М.А. Пашкевич, **А.Э. Коротаева** // Геология и геофизика Юга России. – 2021. – Т.11. – №4. – С. 170-182. DOI: 10.46698/VNC.2021.87.18.014.

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

36. Плавающие биоплато для очистки сточных карьерных вод от минеральных соединений азота в арктических условиях / Г.А. Евдокимова, Л.А. Иванова, Н.П. Мозгова [и др.] // Экология и промышленность России. – 2015. – Т.19. – №9. – С. 35-41. DOI: 10.18412/1816-0395-2015-9-35-41.

37. ПНД Ф 12.15.1-08 Методические указания по отбору проб анализа сточных вод. – Введ. 05.05.2015 г. – М.: ФБУ «ФЦАО», 2015.

38. Культивирование и использование микроводорослей *Chlorella* и высших водных растений ряска *Lemna* / Н.А. Политаева, Ю.А. Смятская, Т.А. Кузнецова [и др.] – СПб: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2017. – 87 с.

39. Проект разработки Зашуланского каменноугольного месторождения. Отработка запасов каменного угля в границах участков недр, предоставленных в пользование по лицензиям ЧИТ02460ТЭ и ЧИТ02548ТЭ. II очередь. Оценка воздействия на окружающую среду 2020-5-К/01-1-О. – Кемерово: ООО «Инжиниринговая компания ЦентрПроект», 2020. – 175 с.

40. Проектная документация «АО «Малышевское рудоуправление». Месторождение «Кедровое». Открытый рудник». Раздел 12 Оценка воздействия на окружающую среду (ОВОС). Текстовая часть. – Екатеринбург: ИГД УРО РАН, 2021. – 169 с.

41. Проектная документация «Система сбора и очистки карьерных вод на северных залежах Верхне-Щугорского месторождения и Верхне-Ворыквинской залежи Вежаю-Ворыквинского месторождения». Раздел 2 Схема планировочной организации земельного участка. Подраздел 2. Система сбора и очистки карьерных вод на Верхне-Ворыквинской залежи Вежаю-Ворыквинского месторождения. Карьер №1. Этап 2. П.0.025-П/2020-00.000-ПЗУ2 Том 2.2. – Ухта: ООО «АСПЕКТ», 2020. – 32 с.

42. Проектная документация «Технический проект разработки Сиваглинского и Пионерского месторождений открытым способом. Участок первоочередной отработки Сиваглинского месторождения». Раздел 13 Иная документация в случаях, предусмотренных законодательными и иными нормативными актами. 13.4 Оценка воздействия на окружающую среду. 13.4.1 Материалы по оценке воздействия на окружающую среду. ЯРК.01.01-ОВОС1.1. Том 13.4.1.1 Часть 1 – Пояснительная записка. – Новосибирск: ООО

«Мечел-Инжиниринг», 2023. – 491 с.

43. Проектная документация ООО «Нерюнгри-Металлик» Проект увеличения объёма переработки горно-обогатительного комбината «ГРОСС» до 26 млн тонн руды в год. 1 этап строительства Раздел 8. Перечень мероприятий по охране окружающей среды Часть 2. Приложения. – СПб: «СПб-ГИПРОШАХТ», 2022. – 146 с.

44. Проектная документация Строительство карьера на месторождении «Фандюшкинское поле» в Анадырском районе Чукотского автономного округа. материалы оценки воздействия объекта размещения отходов на окружающую среду (отвалов вскрышных пород). 4633 ЗП/01-ОВОС. – Магадан: ООО «ВНИИ», 2015. – 110 с.

45. Р 52.24.353-2012 Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. – Введ. 02.04.2012 г. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, ФГБУ «ГХИ». – 2012 г.

46. Российская Федерация. Арбитражный суд Иркутской области. Решение по делу № А19-5191/2020 [резюлютивная часть решения объявлена 10 авг. 2020 г.: решение изготовлено в полном объеме 17 авг. 2020 г.]. – Иркутск, 2020. – 19 с.

47. Российская Федерация. Арбитражный суд Красноярского края. Решение по делу № А33-35470/2018 [резюлютивная часть решения объявлена 29 окт. 2019 г.: решение изготовлено в полном объеме 06 ноя. 2019 г.]. – Красноярск, 2019. – 67 с.

48. Рыбка, К.Ю. Механизмы очистки сточных вод от биогенны элементов (азота и фосфора) в фито-очистных системах / К.Ю. Рыбка, Н.М. Щеголькова // Экосистемы: экология и динамика. – 2018. – Т. 2. – № 4. – С. 144-171. DOI: 10.1017/SBO9781107415324.004.

49. Садчиков, А.П. Гидрботаника: Прибрежно-водная растительность. / А.П, Садчиков, М.А. Кудряшов. – М.: Издательский цент «Академия», 2005. – 240 с.

50. Семенов, Ю.В. Использование микроводоросли - хлореллы для биологической очистки воды от загрязнений нефтепродуктами / Ю.В. Семенов, Т.А. Харламова, А.В. Бодров // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – №11. – С. 169-171.

51. Сравнительная оценка содержания загрязняющих примесей в карьерных сточных водах угольных предприятий Кузбасса / А.Ю. Просеков, И.В. Тимощук, А.К. Горелкина [и др.] // Уголь. – 2023. – №4. – С. 69-73. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-4-69-73.

52. Стефунько, М.А. Обоснование методов предупреждения и ликвидации загрязнения горнопромышленного региона кадмием: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.36 / Стефунько Мария Сергеевна. – М., 2015. – 126 с.

53. Студенок, А.Г. Оценка методов очистки сточных вод от соединений азота для дренажных вод горных предприятий / А.Г. Студенок, Г.А. Студенок, А.В. Ревво // Известия Уральского государственного горного университета. – 2013. – №2(30). – С. 26-30.

54. Студенок, Г.А. Геотехническое обоснование естественной очистки карьерных вод от соединений азота: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.22 / Студенок Геннадий Андреевич. – Екатеринбург, 2018. – 162 с.

55. Тимофеева, С.С. Фитофильтры для очистки сточных вод / С.С. Тимофеева, Д.В. Ульрих, С.С. Тимофеев // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19. – №16. – С. 162-165.

56. Харько, П.А. Ликвидация последствий загрязнения малых природных водотоков в зоне воздействия техногенных массивов минерально-сырьевого комплекса: дис. ... канд. техн. наук: 1.6.21 / Харько Полина Александровна. – СПб, 2023. – 156 с.

57. 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. –

C. 35-37. DOI: 10.21440/2307-2091-2016-4-35-37.

58. Ширяева, О.Ю. Изменение содержания эссенциальных элементов в растениях разных сортов / О.Ю. Ширяева, М.М. Ширяева // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2021. – Т.90. – №4. – С. 93-99. DOI: 10.37670/2073-0853-2021-90-4-93-99.

59. A comparative study of *Cyperus papyrus* and *Miscanthidium violaceum*-based constructed wetlands for wastewater treatment in a tropical climate / J. Kyambadde, F. Kansiime, L. Gumaelius [et al.] // Water Research. – 2004. – Vol. 38. – Iss.2. – PP. 475-485. DOI: 10.1016/j.watres.2003.10.008.

60. A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation / H. Wu, J. Zhang, H.H. Ngo [et al.] // Bioresource Technology. – 2015. – Vol. 175. – PP. 594-601. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.068.

61. Abeliovich, A. Toxicity of ammonia to algae in sewage oxidation ponds / A. Abeliovich, Y. Azov // Applied and Environmental Microbiology. – 1976. – Vol. 31. – Iss.6. – PP. 801-806. DOI: 10.1128/aem.31.6.801-806.1976.

62. Advances and applications of water phytoremediation: A potential biotechnological approach for the treatment of heavy metals from contaminated water / C.R. Delgado-González, A. Madariaga-Navarrete, J.M. Fernández-Cortés [et al.] // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2021. – Vol. 18. – Article number 5215. DOI: 10.3390/ijerph18105215.

63. Anekwe, I.M.S. Bioremediation of acid mine drainage – Review / I.M.S. Anekwe, Y.M. Isa // Alexandria Engineering Journal. – 2023. – Vol. 65. – PP. 1047-1075. DOI: 10.1016/j.aej.2022.09.053.

64. Assessment of heavy metal accumulation potential of aquatic plants for bioindication and bioremediation of aquatic environment / D.S. Petrov, **A.E. Korotaeva**, M.A. Pashkevich [et al.] // Environmental Monitoring and Assessment. – 2023. – Vol. 195. – Article number 122. DOI: 10.1007/s10661-022-10750-0.

65. Atmospheric emission of NO_x from mining explosives: A critical review

/ I. Oluwoye, B.Z. Dlugogorski, J. Gore [et al.] // Atmospheric Environment. – 2017. – Vol. 167. – PP. 81-6. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2017.08.006.

66. Barwal, A. To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: A review / A. Barwal, R. Chaudhary // Reviews in Environmental Science and Biotechnology. – 2014. – Vol. 13. – Iss.3. – PP. 285-299. DOI: 10.1007/s11157-014-9333-7.

67. Bertino, A. Study on one-stage partial nitrification-anammox process in moving bed biofilm reactors: A sustainable nitrogen removal / A. Bertino. Stockholm, 2010. – 193 p.

68. Białowiec, A. Nitrogen removal from wastewater in vertical flow constructed wetlands containing LWA/gravel layers and reed vegetation / A. Białowiec, W. Janczukowicz, P.F. Randerson // Ecological Engineering. – 2011. – Vol. 37. – Iss.6. – PP. 897-902. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2011.01.013.

69. Biessikirski, A. Composition of Fumes and Its Influence on the General Toxicity and Applicability of Mining Explosives / A. Biessikirski, M. Dworzak, M. Twardosz // Mining. – 2023. – Vol. 3. – Iss.4. – PP. 605-617. DOI: 10.3390/mining3040033.

70. Biological removal of nutrients from mine waters. Biologinen ravinteiden poisto kaivosvedestä. Final report – loppuraportti / K. Mattila, G. Zaitsev, J. Langwaldt. – Vantaa: Finnish Forest Research Institute, 2007. – 99 p.

71. Bioremediation of an iron-rich mine effluent by *Lemna minor* / S. Teixeira, M.N. Vieira, J.E. Marques [et al.] // International Journal of Phytoremediation. – 2014. – Vol. 16. – Iss.12. – PP. 1228-1240. DOI: 10.1080/15226514.2013.821454.

72. Brisson J. Maximizing pollutant removal in constructed wetlands: Should we pay more attention to macrophyte species selection? / J. Brisson, F. Chazarenc // Science of the Total Environment. – 2009. – Vol. 407. – Iss.13. – PP. 3923-3930. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.05.047.

73. Chapter 8. Constructed wetlands for industrial wastewater treatment and removal of nutrients / D. De La Varga, M. Soto, C.A. Arias [et al.] // *Technologies for the Treatment and Recovery of Nutrients from Industrial Wastewater*. PA: IGI Global, 2017. – PP. 202-230. DOI: 10.4018/978-1-5225-1037-6.ch008.

74. Chen, Y.M. Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal / Y.M. Chen, C.W. Li, S.S. Chen // *Chemosphere*. – 2005. – Vol. 59. – Iss.6. – PP. 753-759. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.020.

75. Choi, H.-J. Heavy metal removal from acid mine drainage by calcined eggshell and microalgae hybrid system / H.-J. Choi, S.M. Lee // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – Vol. 22. – Iss.17. – PP. 13404-13411. DOI: 10.1007/s11356-015-4623-3.

76. Composition and diversity of ammonia-oxidising bacterial communities in wastewater treatment reactors of different design treating identical wastewater / A.K. Rowan, J.R. Snape, D. Fearnside [et al.] // *FEMS Microbiology Ecology*. – 2003. – Vol. 43. – Iss.2. – PP. 195-206. DOI: 10.1016/S0168-6496(02)00395-1.

77. Constructed floating wetland for the treatment of domestic sewage: A real-scale study / T. Benvenuti, F. Hamerski, A. Giacobbo [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 6. – PP. 5706-5711. DOI: 10.1016/j.jece.2018.08.067.

78. Constructed wetland, an eco-technology for wastewater treatment: A review on types of wastewater treated and components of the technology (macrophyte, biofilm and substrate) / S. Kataki, S. Chatterjee, M.G. Vairale [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2021. – Vol. 283. – Article number 111986. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.111986.

79. Constructed wetlands for agricultural wastewater treatment in northeastern North America: A review / E.R. Rozema, A.C. VanderZaag, J.D. Wood [et al.] // *Water (Switzerland)*. – 2016. – Vol. 8. – Article number 173. DOI: 10.3390/w8050173.

80. Constructed wetlands for landfill leachate treatment: A review /

R. Bakhshoodeh, N. Alavi, C. Oldham [et al.] // *Ecological Engineering*. – 2020. – Vol. 146. – Article number 105725. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2020.105725.

81. Constructed wetlands with subsurface flow for nitrogen removal from tile drainage / J. Vymazal, A. Sochacki, P. Fučík [et al.] // *Ecological Engineering*. – 2020. – Vol. 155. – Article number 105943. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2020.105943.

82. Contaminant removal processes in subsurface-flow constructed wetlands: A review / J. García, D.P.L. Rousseau, J. Morató [et al.] // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2010. – Vol. 40. – Iss.7. – PP. 561-661. DOI: 10.1080/10643380802471076.

83. Creating wetlands: Primary succession, water quality changes and self-design over 15 years / W.J. Mitsch, L. Zhang, K.C. Stefanik [et al.] // *BioScience*. – 2012. – Vol. 62. – Iss.3. – PP. 237-250. DOI: 10.1525/bio.2012.62.3.5.

84. Cultivation of green algae *Chlorella* sp. in different wastewaters from municipal wastewater treatment plant / L. Wang, M. Min, Y. Li [et al.] // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2010. – Vol. 162. – Iss.4. – PP. 1174-1186. DOI: 10.1007/s12010-009-8866-7.

85. Design parameters affecting metals removal in horizontal constructed wetlands for domestic wastewater treatment / A. Pedescoll, R. Sidrach-Cardona, M. Hijosa-Valsero [et al.] // *Ecological Engineering*. – 2015. – Vol. 80. – PP. 92-99. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.10.035.

86. Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: A review / S. Ge, S. Wang, X. Yang [et al.] // *Chemosphere*. – 2015. – Vol. 140. – PP. 85-98. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.02.004.

87. Determination of first order rate constants for wetlands treating livestock wastewater in cold climates / R. Jamieson, R. Gordon, N. Wheeler [et al.] // *Journal of Environmental Engineering and Science*. – 2007. – Vol. 6. – Iss.1. – PP. 65-72. DOI: 10.1139/S06-028.

88. Domestic wastewater treatment performance using constructed wetland / J.S. Sudarsan, R.L. Roy, G. Baskar [et al.] // *Sustainable Water Resources*

Management. – 2015. – Vol. 1. – Iss.2. – PP. 89-96. DOI: 10.1007/s40899-015-0008-5.

89. Doucha, J. Productivity, CO₂/O₂ exchange and hydraulics in outdoor open high density microalgal (*Chlorella* sp.) photobioreactors operated in a Middle and Southern European climate / J. Doucha, K. Lívanský // Journal of Applied Phycology. – 2006. – Vol. 18. – PP. 811-826. DOI: 10.1007/s10811-006-9100-4.

90. Doucha, J. Utilization of flue gas for cultivation of microalgae (*Chlorella* sp.) in an outdoor open thin-layer photobioreactor / J. Doucha, F. Straka, K. Lívanský // Journal of Applied Phycology. – 2005. – Vol. 17. – PP. 403-412. DOI: 10.1007/s10811-005-8701-7.

91. Effect of media variation on the removal efficiency of pollutants from domestic wastewater in constructed wetland systems / M.E. Khalifa, Y.G.A. El-Reash, M.I. Ahmed [et al.] // Ecological Engineering. – 2020. – Vol. 143. – Article number 105668. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2019.105668.

92. Effect of vegetation on the performance of horizontal subsurface flow constructed wetlands with lightweight expanded clay aggregates / M.C. Mesquita A. Albuquerque, L. Amaral [et al.] // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2013. – Vol. 10. – Iss.3. – PP. 433-442. DOI: 10.1007/s13762-012-0119-6.

93. Enhancing nitrogen removal through directly integrating anammox into mainstream wastewater treatment: Advantageous, issues and future study / L. Zhang, L. Jiang, J. Zhang [et al.] // Bioresource Technology. – 2022. – Vol. 362. – Article number 127827. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127827.

94. Evaluation of Moving Bed Biofilm Reactor Technology / J.S. Weiss, M. Alvarez, C. Tang [et al.] // Environment. – 2005. – PP. 2085–2102.

95. Evaluation of the effectiveness of horizontal subsurface flow constructed wetlands for different media / A. Albuquerque, J. Oliveira, S. Semitela, L. Amaral // Journal of Environmental Sciences. – 2010. – Vol. 22. – Iss.6. – PP. 820-825. DOI: 10.1016/S1001-0742(09)60183-2.

96. Exploring hydrobiogeochemical processes of floating treatment wetlands in a subtropical stormwater wet detention pond / N. Chang Bin, Z. Xuan, Z. Marimon [et al.] // *Ecological Engineering*. – 2013. – Vol. 54. – PP. 66-76. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2013.01.019.
97. Floating treatment wetlands: A review and bibliometric analysis / G.S. Colares, N. Dell’Osbel, P.G. Wiesel [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2020. – Vol. 714. – Article number 136776. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136776.
98. Gonçalves, A.L. A review on the use of microalgal consortia for wastewater treatment / A.L. Gonçalves, J.C.M. Pires, M. Simões // *Algal Research*. – 2017. – Vol. 24. – PP. 403-415. DOI: 10.1016/j.algal.2016.11.008.
99. Heterotrophic cultures of microalgae: Metabolism and potential products / O. Perez-Garcia, F.M.E. Escalante, L.E. de-Bashan [et al.] // *Water Research*. – 2011. – Vol. 45. – Iss.1. – PP. 11-36. DOI: 10.1016/j.watres.2010.08.037.
100. Hwang, Y.H. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron / Y.H. Hwang, D.G. Kim, H.S. Shin // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 185. – Iss.2-3. – PP. 1513-1521. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.078.
101. Hybrid constructed wetland to improve organic matter and nutrient removal / M.I. Fernandez-Fernandez, P.T.M. de la Vega, M.A. Jaramillo-Morán [et al.] // *Water*. – 2020. – Vol. 12. – Article number 2023. DOI: 10.3390/w12072023.
102. Importance of plant species for nitrogen removal using constructed floating wetlands in a cold climate / M.I. Choudhury, J. Segersten, M. Hellman [et al.] // *Ecological Engineering*. – 2019. – Vol. 138. – PP. 126-132. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2019.07.012.
103. Influence of culture temperature on the growth, biochemical composition and fatty acid profiles of six Antarctic microalgae / M.L. Teoh, W.L. Chu, H. Marchant [et al.] // *Journal of Applied Phycology*. – 2004. – Vol. 16. – Iss.6. – PP. 421-430. DOI: 10.1007/s10811-004-5502-3.
104. Influence of vegetation on the removal of heavy metals and nutrients in

a constructed wetland / M.A. Maine, N. Suñe, H. Hadad [et al.] // Journal of Environmental Management. – 2009. – Vol. 90. – Iss.1. – PP. 355–363. DOI: 10.1016/j.jenvman.2007.10.004.

105. Jia, H. Removal of nitrogen from wastewater using microalgae and microalgae-bacteria consortia / H. Jia, Q. Yuan // Cogent Environmental Science. – 2016. – Vol. 2. – Iss.1. – Article number 1275089. DOI: 10.1080/23311843.2016.1275089.

106. Kadlec, R.H. Treatment Wetlands / R.H. Kadlec, S.D. Wallace // Soil Science. – 2nd edition. – CRC Press, 2009. – 1016 p. DOI: 10.1097/00010694-199706000-00008.

107. Kansiime, F. Comparative assessment of the value of papyrus and cocoyams for the restoration of the Nakivubo wetland in Kampala, Uganda / F. Kansiime, H. Oryem-Origa, S. Rukwago // Physics and Chemistry of the Earth. – 2005. – Vol. 30. – Iss.11-16 – PP. 698-705. DOI: 10.1016/j.pce.2005.08.010.

108. **Korotaeva, A.E.** Spectrum survey data application in ecological monitoring of aquatic vegetation / A.E. Korotaeva, M.A. Pashkevich // Mining Informational and Analytical Bulletin. – 2021. – Iss.5–2. – PP. 231–244. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_52_0_231.

109. Kumar, V., Chopra A.K. Phytoremediation potential of water caltrop (*Trapa natans* L.) using municipal wastewater of the activated sludge process-based municipal wastewater treatment plant / V. Kumar, A.K. Chopra // Environmental Technology (United Kingdom). – 2018. – Vol. 39. – Iss.1. – PP. 12-23. DOI: 10.1080/09593330.2017.1293165.

110. Lee, C.C. Handbook of Environmental Engineering Calculations, 2-nd edition / Lee, C.C., Lin S.D. – NYC.: McGraw-Hill Companies, 2007. – 1712 p.

111. Lucke, T., Walker C., Beecham S. Experimental designs of field-based constructed floating wetland studies: A review / T. Lucke, C. Walker, S. Beecham // Science of The Total Environment. – 2019. – Vol. 660. – P. 199-208. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.018.

112. Madan, S. Advancement in biological wastewater treatment using hybrid moving bed biofilm reactor (MBBR): A review / S. Madan, R. Madan, A. Hussain // *Applied Water Science*. – 2022. – Vol. 12. – Iss.6. – P. 1–13. DOI: 10.1007/s13201-022-01662-y.

113. Mayo, A.W. Modeling phytoremediation of nitrogen-polluted water using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) / A.W. Mayo, E.E. Hanai // *Physics and Chemistry of the Earth*. – 2017. – Vol. 100. – PP. 170-180. DOI: 10.1016/j.pce.2016.10.016.

114. Microalgae and cyanobacteria modeling in water resource recovery facilities: A critical review / B.D. Shoener, S.M. Schramm, F. Béline [et al.] // *Water Research X*. – 2019. – Vol. 2. – Article number 100024. DOI: 10.1016/j.wroa.2018.100024.

115. Microalgae-based wastewater treatment for nutrients recovery: A review / K. Li, Q. Liu, F. Fang [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2019. – Vol. 291. – Article number 121934. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121934.

116. Microalgae-based wastewater treatment: Mechanisms, challenges, recent advances, and future prospects / Abdelfattah A., Ali S.S., Ramadan H. [et al.] // *Environmental Science and Ecotechnology*. – 2023. – Vol. 13. – Article number 100205. DOI: 10.1016/j.es.2022.100205.

117. Mining wastewater treatment technologies and resource recovery techniques: A review / F. Matebese, A.K. Mosai, H. Tutu [et al.] // *Heliyon*. – 2024. – Vol. 10. – Iss.3. – Article number e24730. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e24730.

118. Multifaceted roles of microalgae in the application of wastewater biotreatment: A review / W.S. Chai, W.G. Tan, H.S. Halimatul Munawaroh [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2021. – Vol. 269. – Article number 116236. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.116236.

119. Municipal wastewater treatment by moving-bed-biofilm reactor with diatomaceous earth as carriers / Y. Zhao, D. Cao, L. Liu [et al.] // *Water Environment Research*. – 2006. – Vol. 78. – Iss.4. – P. 392-396. DOI: 10.2175/106143006x98796.

120. Nitrate removal from synthetic medium and groundwater with aquatic macrophytes / P.M. Ayyasamy, S. Rajakumar, M. Sathishkumar [et al.] // *Desalination*. – 2009. – Vol. 242. – Iss.1-3. – PP. 286-296. DOI: 10.1016/j.desal.2008.05.008.

121. Nutrient and metal removal in a constructed wetland for wastewater treatment from a metallurgic industry / M.A. Maine, N. Suñe, H. Hadad [et al.] // *Ecological Engineering*. – 2006. – Vol. 26. – P. 341-347. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2005.12.004.

122. Optimising operational reliability and performance in aerobic passive mine water treatment: The multistage westfield pilot plant / J. Opitz, M. Bauer, J. Eckert [et al.] // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2022. – Vol. 233. – Iss.2. – Article 66. DOI: 10.1007/s11270-022-05538-4.

123. Pashkevich, M.A. Experimental simulation of a system of swamp biogeocenoses to improve the efficiency of quarry water treatment / M.A. Pashkevich, **A.E. Korotaeva**, V.A. Matveeva // *Journal of Mining Institute*. – 2023. – Vol. 263. – PP. 785–794.

124. Pavlineri, N. Constructed Floating Wetlands: A review of research, design, operation and management aspects, and data meta-analysis / N. Pavlineri, N.T. Skoulikidis, V.A. Tsihrintzis // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Vol. 308. – PP. 1120-1132. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.140.

125. Pearsall, W.H. Nitrogen Metabolism in Plants: Methods and Protocols / W.H. Pearsall. – NY: Humana New York, 2020. – 78 p. DOI: 10.1007/978-1-4939-9790-9.

126. Perdana, M.C. Implementation of a full-scale constructed wetland to treat greywater from tourism in Suluban Uluwatu Beach, Bali, Indonesia / M.C. Perdana, S. Hadisusanto, I.L.S. Purnama // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6. – Iss.10. – Article number e05038. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e05038.

127. Performance of four full-scale artificially aerated horizontal flow constructed wetlands for domestic wastewater treatment / E. Butterworth, A.

Richards, M. Jones [et al.] // *Water (Switzerland)*. – 2016. – Vol. 8. – Iss.9. – PP. 1–15. DOI: 10.3390/w8090365.

128. Performance of seasonally and continuously loaded constructed wetlands treating dairy farm wastewater / J.D. Wood, R.J. Gordon, A. Madani [et al.] // *Journal of Environmental Quality*. – 2015. – Vol. 44. – Iss.6. – PP. 1965-1973. DOI: 10.2134/jeq2014.11.0488.

129. Photosynthetic performance of *Chlorella vulgaris* R117 mass culture is moderated by diurnal oxygen gradients in an outdoor thin layer cascade / T.A. Rearte, P.S.M. Celis-Plá, A. Neori [et al.] // *Algal Research*. – 2021. – Vol. 54. – Article number 102176. DOI: 10.1016/j.algal.2020.102176.

130. Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants / M. Kamal, A.E. Ghaly, N. Mahmoud [et al.] // *Environment International*. – 2004. – Vol. 29. – Iss.8. – PP. 1029-1039. DOI: 10.1016/S0160-4120(03)00091-6.

131. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soil / Z. Ghori, H. Iftikhar, M.F. Bhatti [et al.] // *Plant Metal Interaction*. – 2016. – P. 385-409. DOI: 10.1016/B978-0-12-803158-2.00015-1.

132. Phytoremediation of copper, iron and mercury from aqueous solution by water lettuce (*Pistia stratiotes* L.) / V. Kumar, J. Singh, A. Saini [et al.] // *Environmental Sustainability*. – 2019. – Vol. 2. – Iss.1. – P. 55-65. DOI: 10.1007/s42398-019-00050-8.

133. Phytoremediation. Management of Environmental Contaminants, Volume 7 / L. Newman, A.A. Ansari, S.S. Gill [et al.]. – Cham: Springer International Publishing, 2023. – 609 p. DOI: 10.1007/978-3-031-17988-4.

134. Phytoremediation: A promising approach for revegetation of heavy metal-polluted land / A. Yan, Y. Wang, S.N. Tan [et al.] // *Frontiers in Plant Science*. – 2020. – Vol. 11. – PP. 1–15. DOI: 10.3389/fpls.2020.00359.

135. Pittman, J.K. The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources / J.K. Pittman, A.P. Dean, O. Osundeko // *Bioresource Technology*. – 2011. – Vol. 102. – PP. 17-25. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.035.

136. Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in subarctic conditions / J. Jermakka, L. Wendling, E. Sohlberg [et al.] // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2015. – Vol. 45. – Iss.7. – PP. 703-748. DOI: 10.1080/10643389.2014.900238.

137. Rahimi, S. Technologies for biological removal and recovery of nitrogen from wastewater / S. Rahimi, O. Modin, I. Mijakovic // *Biotechnology Advances*. – 2020. – Vol. 43. – Article number 107570. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2020.107570.

138. Randrianarison, G. Microalgae plant (*Chlorella* sp.) for wastewater treatment and energy production / G. Randrianarison, M.A. Ashraf // *Ekoloji*. – 2018. – Vol. 27. – Iss.106. – PP. 1455-1465.

139. Reddy, K.R. Biogeochemistry of wetlands: Science and applications / K.R. Reddy, R.D. DeLaune, P.W. Inglett. – 2nd edition. – Boca Raton: CRC Press, 2022. – 734 p. DOI: 10.1201/9780429155833.

140. Removal of ammonia nitrogen from wastewater: A review / Y. Dong, H. Yuan, R. Zhang [et al.] // *Transactions of the ASABE*. – 2019. – Vol. 62. – Iss.6. – PP. 1767-1778. DOI: 10.13031/trans.13671.

141. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite / D. Karadag, Y. Koc, M. Turan [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – Vol. 136. – Iss.3. – PP. 604-609. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.042.

142. Review of constructed wetlands for acid mine drainage treatment / A.M. Pat-Espadas, R.L. Portales, L.E. Amabilis-Sosa [et al.] // *Water*. – 2018. – Vol. 10. – Article number 1685. DOI: 10.3390/w10111685.

143. Richmond, A. Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology: Second Edition / A. Richmond, Q. Hu. – 2nd edition. – New Delhi: John Wiley & Sons, Ltd, 2013. – 719 p. DOI: 10.1002/9781118567166.

144. Role of wetland plants and use of ornamental flowering plants in

constructed wetlands for wastewater treatment: A review / L. Sandoval, S.A. Zamora-Castro, M. Vidal-Álvarez, [et al.] // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2019. – Vol. 9. – Article number 685. DOI: 10.3390/app9040685.

145. Saeed, T. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media / T. Saeed, G. Sun // *Journal of Environmental Management*. – 2012. – Vol. 112. – P. 429-448. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.08.011.

146. Santos, F.M. Negative emission technologies / F.M. Santos, A.L. Gonçalves, J.C.M Pires. In book: *Bioenergy with Carbon Capture and Storage: Using Natural Resources for Sustainable Development*. Chapter 1. – London: Elsevier, 2019. – PP. 1-13. DOI: 10.1016/B978-0-12-816229-3.00001-6.

147. Scholz, M. *Constructed Wetlands // Wetlands for Water Pollution Control*. – 2016. – PP. 137-155. DOI: 10.1016/b978-0-444-63607-2.00020-4.

148. Selection of Suitable Filter Materials for Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland Treating Swine Wastewater / B.T.K. Anh, N. Van Thanh, N.M. Phuong [et al.] // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2020. – Vol. 231. – Article number 88. DOI: 10.1007/s11270-020-4449-6.

149. Senzia, M.A. Suitability of constructed wetlands and waste stabilisation ponds in wastewater treatment: Nitrogen transformation and removal / M.A. Senzia, D.A. Mashauri, A.W. Mayo // *Physics and Chemistry of the Earth*. – 2003. – Vol. 28. – Iss.20-27. – PP. 1117-1124. DOI: 10.1016/j.pce.2003.08.033.

150. Sheoran, A.S. Performance of a natural wetland treating acid mine drainage in arid conditions // *Mine Water and the Environment*. – 2005. – Vol. 24. – Iss.3. – PP. 150-154. DOI: 10.1007/s10230-005-0086-y.

151. Skrzypiec, K. The use of constructed wetlands for the treatment of industrial wastewater / K. Skrzypiec, M.H. Gajewska // *Journal of Water and Land Development*. – 2017. – Iss.34. – PP. 233-240. DOI: 10.1515/jwld-2017-0058.

152. Sobolewski, A. Holistic design of wetlands for mine water treatment

and biodiversity: A case study / A. Sobolewski, N. Sobolewski // *Mine Water and the Environment*. – 2022. – Vol. 41. – Iss.1. – PP. 292-299. DOI: 10.1007/s10230-021-00838-3.

153. Solutions for control of nitrogen discharges at mines and quarries / J. Jermakka, E. Merta, U.-M. Mroueh [et al.] ; Kuopio, Finland. *Technology 225: VTT Technical Research Centre of Finland Ltd*, 2015. – 115 p.

154. Stefanakis, A. Vertical flow constructed wetlands: Eco-engineering Systems for wastewater and sludge treatment / A. Stefanakis, C.S. Akkratos, V.A. Tsihrintzis. – Oxford: Elsevier, 2014. – 378 p. DOI: 10.1016/C2012-0-01288-4.

155. Su, Y. Revisiting carbon, nitrogen, and phosphorus metabolisms in microalgae for wastewater treatment // *Science of the Total Environment*. – 2021. – Vol. 762. – Article number 144590. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144590.

156. Sun, L. Nitrogen removal from polluted river by enhanced floating bed grown canna / L. Sun, Y. Liu, H. Jin // *Ecological Engineering*. – 2009. – Vol. 35. – Iss.1. – P. 135-140. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2008.09.016.

157. Sutherland, D.L. Microalgal bioremediation of emerging contaminants - Opportunities and challenges / D.L. Sutherland, P.J. Ralph // *Water Research*. – 2019. – Vol. 164. – Article number 114921. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114921.

158. Tao, R. Nutrient and organic matter removal from wastewaters with microalgae. *Materials Science [cond-mat.mtrl-sci]*. Université Paris-Est; Tampereen yliopisto, 2019. – 153 p.

159. Technical report. Nitrogen compounds at mines and quarries. Sources, behaviour and removal from mine and quarry waters – Literature study / J. Jermakka, L. Wendling, E. Sohlberg [et al.]. – Espoo: VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, 2015. – 144 p.

160. The increase of process stability in removing ammonia nitrogen from wastewater / A. Benáková, I. Johanidesová, P. Kelbich [et al.] // *Water Science and Technology*. – 2018. – Vol. 77. – Iss.9. – PP. 2213-2219. DOI: 10.2166/wst.2018.135.

161. The role of clay minerals in the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron / D.W. Cho, C.M. Chon, B.H. Jeon [et al.] // *Chemosphere*. – 2010. – Vol. 81. – Iss.5. – PP. 611–616. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.08.005.

162. The role of macrophytes in constructed surface-flow wetlands for mine water treatment: A review / J. Opitz, M. Alte, M. Bauer [et al.] // *Mine Water and the Environment*. – 2021. – Vol. 40. – Iss.3. – PP. 587-605. DOI: 10.1007/s10230-021-00779-x.

163. The role of plants in the removal of nutrients at a constructed wetland treating agricultural (dairy) wastewater, Ontario, Canada / N. Gottschall, C. Boutin, A. Crolla [et al.] // *Ecological Engineering*. – 2007. – Vol. 29. – Iss.2. – PP. 154-163. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2006.06.004.

164. Uptake Kinetics of NH_4^+ , NO_3^- and H_2PO_4^- by *Typha orientalis*, *Acorus calamus* L., *Lythrum salicaria* L., *Sagittaria trifolia* L. and *Alisma plantago-aquatica* Linn / K. Wang, Q. Hu, Y. Wei [et al.] // *Sustainability*. – 2021. – Vol. 13. – Article number 434. DOI: 10.3390/su13010434.

165. Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater / S. Khan, I. Ahmad, M.T. Shah [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – Vol. 90. – PP. 3451-3457. DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.05.026.

166. Vymazal, J. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review // *Ecological Engineering*. – 2014. – Vol. 73. – PP. 724-751. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.09.034.

167. Vymazal, J. Constructed wetlands for wastewater treatment // *Water (Switzerland)*. – 2010. – Vol. 2. – PP. 530-549. DOI: 10.3390/w2030530.

168. Vymazal, J. Emergent plants used in free water surface constructed wetlands: A review // *Ecological Engineering*. – 2013. – Vol. 61. – No. of Pages 11. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2013.06.023.

169. Vymazal, J. Recent research challenges in constructed wetlands for wastewater treatment: A review / J. Vymazal, Y. Zhao, Ü. Mander // *Ecological*

Engineering. – 2021. – Vol. 169. – Article number 106318. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2021.106318.

170. Vymazal, J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands // *Science of the Total Environment*. – 2007. – Vol. 380. – P. 48-65. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.09.014.

171. Vymazal, J. The use of hybrid constructed wetlands for wastewater treatment with special attention to nitrogen removal: A review of a recent development // *Water Research*. – 2013. – Vol. 47. – P. 4795-4811. DOI: 10.1016/j.watres.2013.05.029.

172. Vymazal, J. Wastewater treatment in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow / J. Vymazal, L. Kröpfelová. – Springer Science and Business Media B.V, 2008. – 566 p.

173. Younger, P.L. Synergistic wetland treatment of sewage and mine water: Pollutant removal performance of the first full-scale system / P.L. Younger, R. Henderson // *Water Research*. – 2014. – Vol. 55. – PP. 74-82. DOI: 10.1016/j.watres.2014.02.024.

174. Zaitsev, G. Removal of ammonium and nitrate from cold inorganic mine water by fixed-bed biofilm reactors / G. Zaitsev, T. Mettänen, J. Langwaldt // *Minerals Engineering*. – 2008. – Vol. 21. – Iss.1. – PP. 10-15. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.08.014.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации

УТВЕРЖДАЮ

Главный эколог
железнодорожных активов
АО «Северсталь Менеджмент»

М.Ю. Трубавина

08 _____ 2022 год



АКТ

о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертации
Коротаевой Анны Эдуардовны
по научной специальности 1.6.21. Геоэкология

Рабочая комиссия в составе:

Председатель: Талковская П.В., старший менеджер экологической службы;

Члены комиссии: Ефимова А.В., инженер по экологической безопасности (охрана водных объектов); Добрынина Р.В., инженер по экологической безопасности (охрана водных объектов)

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования на тему **«Ликвидация последствий загрязнения сточных вод горных предприятий методами биологической очистки»**, представленной на соискание ученой степени кандидата наук, представляют практический интерес и использованы в производственной деятельности АО «Карельский окатыш» в виде:

- экспериментальных данных по определению эффективности снижения концентрации аммонийной, нитритной и нитратной форм азота в карьерных сточных водах за счет совместного использования видов высшей и низшей водной растительности;
- рекомендаций по технологическому оформлению системы очистки и ее основных конструктивных параметров для реализации комбинированной фиторемедиации.

Использование указанных результатов позволяет снизить негативное воздействие карьерных вод на компоненты окружающей среды и увеличить эффективность осуществляемой биологической очистки.

Результаты использования в производственной деятельности АО «Карельский окатыш» материалов диссертационного исследования Коротаевой Анны Эдуардовны утверждено протоколом № 11/08-2022 от 11.08.2022 при рассмотрении комиссией в составе:

Председатель комиссии:

Старший менеджер экологической службы

П.В. Талковская

Члены комиссии:

Инженер по экологической безопасности
(охрана водных объектов)

А.В. Ефимова

Инженер по экологической безопасности
(охрана водных объектов)

Р.В. Добрынина

ПРИЛОЖЕНИЕ Б**Патент****РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ****ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2796677**СПОСОБ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Пашкевич Мария Анатольевна (RU), Коротаяева Анна Эдуардовна (RU), Матвеева Вера Анатольевна (RU), Петров Денис Сергеевич (RU)*

Заявка № 2022125405

Приоритет изобретения 28 сентября 2022 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 29 мая 2023 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 28 сентября 2042 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

