

Научная статья
УДК 504.062.2

РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА MgNP-УДОБРЕНИЯ

Юлия Вячеславовна Кузнецова¹, Дарья Дмитриевна Нестерова²

^{1,2} Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

¹ yuvkuznetsova@pstu.ru

² dd.nesterova2018@yandex.ru

Аннотация. Исследуется способность дрожжей *Yarrowia lipolytica* к биоконверсии струвита. В ходе исследования было выявлено, что дрожжи способны почти полностью утилизировать биогенные элементы. Рецикл потока не влияет на осаждение струвитной фазы. В результате исследования была разработана ресурсосберегающая технология, позволяющая использовать очищенный фильтрат для последующих циклов синтеза струвита.

Ключевые слова: струвит, биоконверсия струвита, дрожжи, сточная вода, биогенные элементы

Для цитирования: Кузнецова Ю. В., Нестерова Д. Д. Разработка ресурсосберегающей технологии биологической очистки сточных вод производства MgNP-удобрения // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий = Effective reaction to modern challenges of the interaction between human and nature, human and technologies : материалы XVI Международной научно-технической конференции. Екатеринбург : УГЛТУ, 2025. С. 435–442.

Original article

DEVELOPMENT OF RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY OF BIOLOGICAL TREATMENT OF WASTEWATER PRODUCTION FROM MgNP-FERTILIZER

Yulia V. Kuznetsova¹, Darya D. Nesterova²

^{1,2} Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

¹ yuvkuznetsova@pstu.ru

² dd.nesterova2018@yandex.ru

Abstract. The article studies the ability of yeast *Yarrowia lipolytica* to bioconversion of struvite. The study revealed that yeast is able to carry out almost complete utilization of biogenic elements. Flow recycling does not affect struvite phase deposition. As a result, a resource-saving technology was developed, allowing the use of purified filtrate for subsequent cycles of struvite synthesis

Keywords: struvite, struvite bioconversion, yeast, wastewater, nutrients

For citation: Kuznetsova Yu. V., Nesterova D. D. (2025) Razrabotka resur-sosberegayushchej tekhnologii biologicheskoy ochistki stochnyh vod proizvodstva mgnp-udobreniya [Development of resource-saving technology of biological wastewater treatment production from MgNP-fertilizer]. *Effektivnyi otvet na sovremennye vyzovy s uchetom vzaimodeistviya cheloveka i prirody, cheloveka I tekhnologii* [Effective reaction to modern challenges of the interaction between human and nature, human and technologies] : proceedings of the XVI International Scientific and Technical Conference. Ekaterinburg : USFEU, 2025. P. 435–442.

В связи с сокращением запасов невозобновляемых природных ресурсов с каждым годом все актуальнее становится применение принципов экономики замкнутого цикла при производстве минеральных удобрений. Модифицированная технология химического осаждения струвита ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) позволяет решить сразу несколько важных задач: во-первых, целевым продуктом технологии является кристаллогидрат магния-аммония фосфата, который применяется в качестве удобрения пролонгированного действия, во-вторых, синтез проводят без использования избытка компонентов, что исключает возможность попадания в сточные воды производства больших количеств биогенных элементов, таких как фосфор в виде фосфатов (PO_4^{3-}) и аммонийный азот (NH_4^+) [1]. Однако, струвит, полученный по этой технологии, является мелкодисперсным [2], поэтому возможен проскок продукта (не более 1% по массе) в фильтрат на одной из технологических стадий получения твердого осадка. Важно отметить, что 1 % струвита содержит в своем составе аммонийный азот и неорганический фосфат в концентрациях 8,8 и 47,0 мг/л, соответственно. Известно, что фосфор и азот являются ограничивающими макроэлементами для жизнедеятельности фитопланктона в большинстве пресноводных водоемов. Избыток азота и фосфора, попадающий в поверхностные воды, может вызвать их эвтрофикацию [3], поэтому эффективное удаление биогенных элементов из сточных вод играет важную роль в уменьшении объемов пресной воды природных водоемов. Вследствие этого актуальным является разработка ресурсосберегающей технологии биологической очистки фильтрата, содержащего избыточную концентрацию биогенных элементов, в частности азота и фосфора. Для этой цели возможно применение культуры микроорганизмов, способных использовать биогенные элементы в качестве источника питания и энергии. В настоящее время в качестве таких микроорганизмов

применяют зеленые микроводоросли *Chlorella sp.*, *Scenedesmus sp.*, однако их использование ограничено высокими концентрациями фосфора, а также тем, что они не способны утилизировать нерастворимые субстраты, каким является струвит [4]. Ввиду этого, целесообразно изучить возможность применения культуры дрожжей *Yarrowia lipolytica* для биоконверсии мелкодисперсного струвита, так как они наращивают биомассу в достаточно широком диапазоне кислотности среды (от 3,0 до 8,0 ед. рН), а также способны выдерживать высокие концентрации биогенных элементов.

Периодическое культивирование культуры дрожжей *Yarrowia lipolytica* осуществляли в аэробных условиях в течение 11 суток в конических колбах (250 миллилитров) на термостатируемой качалке ЛАБ-ПУ-01 при температуре 32 °С. Культивирование проводили на питательной среде следующего состава (г/л): $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,70; NaCl – 0,50; дрожжевой автолизат – 0,30; KH_2PO_4 – 1,0; K_2HPO_4 – 0,10; микроэлементы (мг/л): KI; Mn^{2+} ; Zn^{2+} ; Cu^{2+} ; Fe^{2+} ; глюкоза – 3 % от объема среды [5]. На основании полученных данных измерения оптической плотности при помощи спектрофотометра КФК-5М была построена кривая роста культуры дрожжей *Yarrowia lipolytica*. В ходе культивирования также измерялся рН культуральной жидкости (рис. 1).

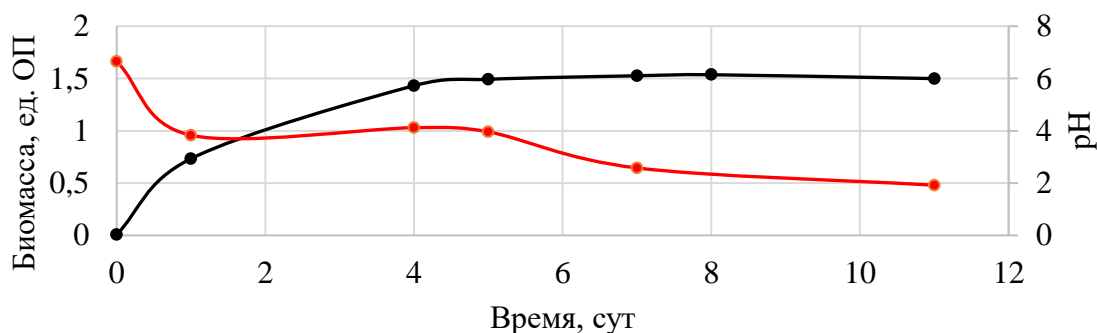


Рис. 1. Кривая роста дрожжей *Yarrowia lipolytica*

Поле математической обработки полученной зависимости была получена удельная скорость роста клеточной популяции (μ): $\mu = 0,232 \text{ сут}^{-1}$, что согласуется с литературными данными [6]. По мере перехода культуры в стационарную фазу роста кислотность культуральной жидкости снижается от 6,5 ед. рН до 2,0 ед. рН в конце стационарной фазы роста. Таким образом, представляется возможным использовать культурные дрожжи для биоконверсии струвита, а именно осуществлять первую стадию утилизации – растворение умереннорастворимого кристаллогидрата.

Кинетику растворения изучали на вторые сутки культивирования дрожжей. Для этого в культуральную жидкость вносили образцы струвита в концентрации 0,5...2,5 г/л и фиксировали изменение кислотности среды при помощи ионометра лабораторного И-160 при температуре 20 °С.

На основании полученных данных (табл. 1) можно сделать вывод, что наблюдается тенденция к увеличению времени растворения по мере увеличения концентрации субстрата. В целом можно сказать, что растворение струвита в изучаемом диапазоне концентраций происходит за короткий промежуток времени, что является преимуществом предлагаемой технологии.

Таблица 1

Время растворения струвита в зависимости от его начальной концентрации в жидкой фазе

Концентрация струвита, г/л	Проскок, %	Время растворения, мин
0,5	4,2	0,64 ± 0,89
1,0	8,3	1,71 ± 1,04
1,5	12,5	2,49 ± 1,26
2,0	16,8	2,49 ± 1,04

Определение прироста биомассы дрожжей на среде со струвитом проводили по прошествии четырех суток культивирования, так как за этот промежуток времени культура переходит в стационарную фазу роста, и дальнейшего накопления биомассы не происходит. Исходя из данных, полученных в результате изучения кинетики растворения, на вторые сутки культивирования в культуральную жидкость добавлялся струвит в концентрациях 0,0...2,0 г/л. При определении кислотности среды было замечено, что в случае добавления в культуральную жидкость 2,0 г/л струвита, рН фильтрата имел высокое значение, что объясняется повышенной концентрацией струвита, близкой к предельной для его растворения. На основании полученных данных была построена графическая зависимость скорости прироста биомассы от логарифма концентрации добавляемого в среду струвита (рис. 2).

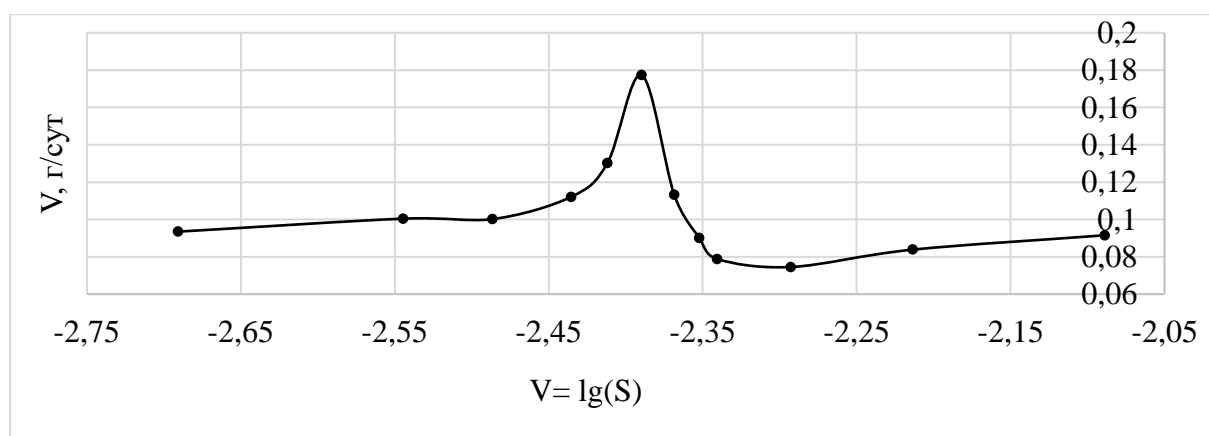


Рис. 2. Зависимость, описывающая скорость прироста биомассы дрожжей *Yarrowia lipolytica* от количества добавленного струвита в среду, $V = \lg(S)$

По полученной зависимости видно, что кривая проходит через максимум (1,0 г/л) и начинает снижаться по мере увеличения концентрации малорастворимого субстрата. Исходя из этого можно сказать, что рост культуры осуществляется согласно модели Андрюса, и проявляется выраженный эффект ингибирования субстратом по механизму полностью неактивного тройного комплекса.

Для определения кинетических параметров были рассмотрены области низких ($S < K_s$) и высоких концентраций ($S > K_s$) малорастворимого субстрата. Методом Лайнуивера-Берка найдены кинетические параметры системы.

Согласно проведенным расчетам было получено кинетическое уравнение, которое позволяет расчетным путем определить скорость роста клеточной популяции в зависимости от концентрации малорастворимого субстрата, что является важным технологическим параметром при проведении процесса утилизации биогенных элементов из водных потоков производства удобрения пролонгированного действия:

$$V = k_2 \times [X] = \frac{0,166 \times S_0}{S_0 + 1,69 \times 10^{-3} + \frac{S_0^2}{2,24 \times 10^{-3}}} \quad (1)$$

Для определения степени биоконверсии биогенных элементов был применен метод капиллярного электрофореза с использованием системы «Капель–205» (ООО «Люмэкс-маркетинг») [2]. Согласно полученным данным (табл. 2) можно сделать вывод, что при культивировании дрожжей на среде, содержащей критическую концентрацию струвита в фильтрате (2,0 г/л) утилизация аммонийного азота составляет 100 %, что указывает на высокую способность дрожжей *Yarrowia lipolytica* поглощать и использовать ионы аммония в качестве азотного источника питания. Биоконверсия фосфат-ионов в этом случае составила 96,7 %, что также говорит о высокой способности дрожжевых клеток использовать струвит в качестве источника фосфора для синтеза необходимых компонентов клетки.

Таблица 2

Остаточная концентрация ионов аммония и фосфат-ионов

Исходная концентрация St_{mod} , Г/Л	Исходная концентрация ионов NH_4^+ , мг/л	Исходная концентрация ионов PO_4^{3-} , мг/л	Конечная концентрация ионов NH_4^+ , мг/л	Конечная концентрация ионов PO_4^{3-} , мг/л
0,5	$0,36 \cdot 10^2$	$0,19 \cdot 10^3$	$0,00 \pm 0,00$	$15,26 \pm 1,88$
1,0	$0,73 \cdot 10^2$	$0,39 \cdot 10^3$	$0,25 \pm 1,09$	$15,28 \pm 1,89$
1,5	$0,11 \cdot 10^3$	$0,58 \cdot 10^3$	$0,15 \pm 0,64$	$23,05 \pm 7,42$
2,0	$0,15 \cdot 10^3$	$0,77 \cdot 10^3$	$0,00 \pm 0,00$	$25,48 \pm 2,79$

Таким образом, использование дрожжей *Yarrowia lipolytica* в качестве основы биологической системы очистки сточных вод производства гранулированного удобрения пролонгированного действия на основе тонкодисперсного струвита является оправданным и перспективным.

Для оценки возможности повторного использования очищенных от биогенных элементов водных потоков для синтеза струвита был использован метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, позволяющий контролировать чистоту кристаллической фазы струвита. В данной работе его проводили с использованием Фурье-спектрометра Nicolet 380 (ThermoScientific). Для навесок использовали прецизионные весы ExcellencePlusXP204S (MettlerToledo), погрешность 0,2 миллиграмм. Образцы для съемки спектров были приготовлены методом прессования таблеток с KBr. ИК-спектры снимают на ИК-Фурье спектрометре в диапазоне частот $4000-400\text{ см}^{-1}$ [1]. По полученному спектру поглощения было определено отсутствие признаков примеси посторонних фаз. В области $3500...3400\text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания связей О-Н в кристаллизационной воде, около 1443 см^{-1} наблюдается полоса, соответствующая колебаниям связей N-H в ионах аммония, а наличие полос поглощения в области 1003 см^{-1} говорит о колебаниях связей P-O в фосфат-ионах, характерных только для гексагидрата магнийаммонийфосфата. Это позволяет говорить, что струвит, синтезированный с использованием очищенного от биогенных элементов фильтрата, получается без примеси посторонних фаз, которые могли бы повлиять на качество целевого продукта – удобрения.

В результате проведения экспериментов была разработана блок-схема ресурсосберегающей технологии биологической очистки водных потоков производства гранулированного удобрения пролонгированного действия на основе струвита (рис. 3).

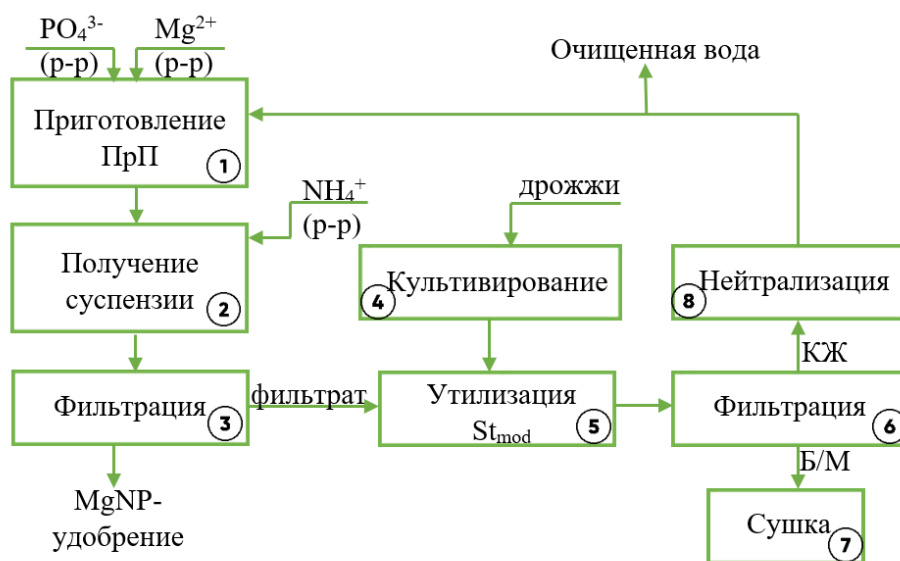


Рис. 3. Блок-схема ресурсосберегающей технологии

Предлагаемая технология включает следующие основные этапы (рис. 3):

1 – получение промежуточного продукта, путем смешения растворов солей Mg^{2+} и PO_4^{3-} при температуре от 20 до 70 °С и рН = 9,5...11,0;

2 – получение суспензии струвита путем добавления промежуточного продукта в раствор, содержащий ионы NH_4^+ при температуре от 18 до 25 °С и рН=9,0...9,5;

3 – фильтрация суспензии струвита при температуре от 18 до 25 °С;

4 – одновременно с этапами 1–3 происходит культивирование дрожжей *Yarrowia lipolytica* при температуре от 28 до 32 °С и рН питательной среды 5,2...5,5;

5 – утилизация биогенных элементов из фильтрата, полученного на этапе 3, при температуре, 25 °С и рН = 2,8...3,2;

6 – отделение культуральной жидкости от биомассы дрожжей при помощи фильтрования, температура процесса 18...25 °С;

7 – сушка отфильтрованной биомассы, полученной на этапе 6, при температуре до 30 °С;

8 – нейтрализация отфильтрованной культуральной жидкости гидроксидом натрия до нейтральной кислотности среды, температура нейтрализации не выше 25 °С.

Таким образом, в результате исследования была разработана ресурсосберегающая технология биологической очистки водных потоков производства струвита, позволяющая не только утилизировать биогенные элементы (азот и фосфор) из фильтрата, но и повторно использовать очищенную воду для последующих циклов получения целевого продукта.

Список источников

1. Кузнецова Ю. В. Модифицированная технология химического осаждения струвита : автореф. ... канд. хим. наук / Кузнецова, Ю. В. ; ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». Пермь, 2023. 18 с.

2. Струвит, полученный по модифицированной технологии, как основа экологически чистого MgNP-удобрения контролируемого действия / Ю. В. Кузнецова, И. А. Пермякова, Е. А. Шергина [и др.] // Экология и промышленность России. 2023. Т. 27, № 6. С. 50–55.

3. Schindler's legacy: from eutrophic lakes to the phosphorus utilization strategies of cyanobacteria / M. Xiao, M. A. Burford, S. A. Wood [et al.] // FEMS Microbiology Reviews. 2022. Vol. 46, № 6. DOI: 10.1093/femsre/fuac029.

4. Nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater effluent using microalgal biofilms / N. C. Boelee, H. Temmink, M. Janssen [et al.] // Water Research. 2011. Vol. 45, № 18. P. 5925–5933. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.044.

5. Kamzolova S. V., Morgunov I. G. Metabolic peculiarities of the citric acid overproduction from glucose in yeasts *Yarrowia lipolytica* // *Bioresource Technology*. 2017. Vol. 243. P. 433–440. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.06.146.

6. Seda Karasu Yalcin M., Tijen Bozdemir Z. Yesim Ozbas. Citric acid production by yeasts: fermentation conditions, process optimization and strain improvement // *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*. 2009. P. 1374–1383.

References

1. Kuznetsova Yu. V. Modified technology of chemical precipitation of struvite : abstract for a candidate of chemical sciences / FSBEI HE “Kazan National Research Technological University”. Kuznetsova Yu. V. ; Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education «Kazan National Research Technological University». Perm, 2023. 18 p.

2. Struvite obtained by modified technology as a basis for environmentally friendly MgNP-fertilizer of controlled action / Yu. V. Kuznetsova, I. A. Permyakova, E. A. Shergina, G.V. Leontieva, V. V. Volkhin [et al.] // *Ecology and Industry of Russia*. 2023. T. 27, № 6. P. 50–55.

3. Schindler's legacy: from eutrophic lakes to the phosphorus utilization strategies of cyanobacteria / M. Xiao, M. A. Burford, S. A. Wood [et al.] // *FEMS Microbiology Reviews*. 2022. Vol. 46, № 6. DOI: 10.1093/femsre/fuac029.

4. Nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater effluent using microalgal biofilms / N. C. Boelee, H. Temmink, M. Janssen [et al.] // *Water Research*. 2011. Vol. 45, № 18. P. 5925–5933. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.044.

5. Kamzolova S. V., Morgunov I. G. Metabolic peculiarities of the citric acid overproduction from glucose in yeasts *Yarrowia lipolytica* // *Bioresource Technology*. 2017. Vol. 243. P. 433–440. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.06.146.

6. Seda Karasu Yalcin M., Tijen Bozdemir Z. Yesim Ozbas Citric acid production by yeasts: fermentation conditions, process optimization and strain improvement // *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*. 2009. P. 1374–1383.