

Оригинальная статья

УДК 504.064.43+628.31

<https://doi.org/10.35885/1684-7318-2022-3-322-335>

НОВЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ БИОСОРБЕНТОВ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ *CHLORELLA KESSLERI* (CHLORELLACEAE, CHLORELLALES)

Н. А. Политаева [✉], И. В. Ильин, А. М. Опарина, А. С. Донецкова

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

Поступила в редакцию 20.07.2022 г., после доработки 16.08.2022 г., принята 22.08.2022 г.

Аннотация. Рассматривается использование микроводорослей *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 ARM (РФ, НПО «Алгобиотехнология») для экологических и энергетических целей. Приводятся результаты исследования применения биомассы микроводоросли *C. kessleri* в качестве биосорбента для очистки модельных сточных вод от ионов Cu^{2+} в статических условиях. Биосорбция – перспективная технология очистки промышленных стоков, содержащих в себе различные соединения тяжелых металлов, однако вопросы экономической выгоды использования биосорбентов, их экологическая безопасность и стоимость утилизации отработанных сорбентов подвергаются большому обсуждению. Предлагается утилизировать отработанный биосорбент, образующийся после очистки сточных вод от меди как дополнительное топливо. Концентрация меди в фильтрате определена методом колориметрического анализа с диэтилдитиокарбаматом натрия. Эффективность очистки и сорбционная емкость сухой массы *C. kessleri* получена расчетным путем. Максимальная сорбционная емкость к ионам Cu^{2+} составила 4.2 мг/г. Эффективность очистки достигала 87% при начальной концентрации ионов Cu^{2+} = 97 мг/л. Испытания по определению удельной теплоты сгорания биомассы *C. kessleri* и отработанных биосорбентов на ее основе проведены калориметрическим методом при помощи калориметра бомбы. Удельная теплота сгорания равна 22125 и 21674 кДж/кг соответственно. Приведено сравнение данных величин с традиционными энергоносителями. Разработана технологическая схема безотходного цикла использования *C. kessleri* для очистки сточных вод промышленных предприятий с получением в качестве конечных продуктов нескольких ценных ресурсов, таких как очищенная вода, энергетические ресурсы, удобрения, вторично извлеченные металлы. Полученные результаты исследования могут быть применены в технологиях по доочистке сточных вод различных промышленных предприятий с применением биологических безотходных ресурсов.

Ключевые слова: микроводоросль *Chlorella*, тяжелые металлы, сточные воды, биосорбция, безотходное использование

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта «Технологические вызовы и социально-экономические преобразования в контексте зеленых переходов» (Соглашение № 75-15-2022-1136 от 01.07.2022).

[✉] Для корреспонденции. Высшая школа гидротехнического и энергетического строительства Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

ORCID и e-mail адреса: Политаева Наталья Анатольевна: <https://orcid.org/0000-0002-5914-6210>, politaevana1971@gmail.com; Ильин Игорь Васильевич: <https://orcid.org/0000-0002-1834-4894>, igor.ilin@spbstu.ru; Опарина Анна Михайловна: <https://orcid.org/0000-0002-2043-1866>, annaoparina93@gmail.com; Донецкова Анастасия Сергеевна: <https://orcid.org/0000-0002-3702-9945>, donetsckova.anastasia@yandex.ru.

Для цитирования. Политаева Н. А., Ильин И. В., Опарина А. М., Донецкова А. С. Новые энергетические подходы использования отработанных биосорбентов микроводорослей *Chlorella kessleri* (Chlorellaceae, Chlorellales) // Поволжский экологический журнал. 2022. № 3. С. 322 – 335. <https://doi.org/10.35885/1684-7318-2022-3-322-335>

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение водных объектов в результате недостаточной очистки сбрасываемых промышленных вод является серьезной проблемой многих стран, в особенности тех, которые имеют высокие мощности различных производств (Pattnaik et al., 2018; Islam et al., 2016). В результате токсичные вещества, такие как тяжелые металлы, попадают в водные системы крупных городов, где они могут представлять опасность для здоровья человека и объектов животного и растительного мира (Banfalvi, 2011). Например, медь, содержащаяся в концентрациях, превышающих допустимые показатели, может вызывать расстройство желудка и кишечника, угнетение функции почек, анемию и токсическое поражение клеток всего организма (Abu Al-Rub et al., 2006; Li et al., 2019; Malhotra et al., 2020).

Сегодня в широком применении известны многочисленные способы очистки сточных вод, которые подразделяются на первичные, вторичные и третичные технологии, в которые входит адсорбция (Gupta et al., 2012). Адсорбция является популярным методом получения чистой воды, пригодной для дальнейшего использования человеком, являясь эффективным физико-химическим процессом для удаления тяжелых металлов из водных растворов (Ольшанская и др., 2015; Worch, 2012).

В настоящее время популярно использование биосорбентов, которые способны поглощать органические и неорганические соединения, в том числе тяжелые металлы (Papirio et al., 2017; Rissoni et al., 2021; Politaeva, Badenko, 2021). Особый интерес вызывает использование в качестве биосорбента микроводорослей рода *Chlorella* (Смятская и др., 2019а, б; Зибарев и др., 2021; Gupta et al., 2016; Petrovič, Simonič, 2016). Например, биосорбция меди измельченными в порошок клетками *Chlorella vulgaris* изучена в статье Ф. А. Abu Al-Rub с соавторами (2006), их результаты показали, что клетки эффективно удаляют ионы меди из водных растворов. Биосорбция меди зависит от величины pH и дозы биосорбента.

Поскольку экологическая безопасность и стоимость утилизации отработанных сорбентов вызывает много вопросов у современных исследователей (Vardhan et al., 2019), остаточную биомассу хлореллы предлагается использовать для применения в качестве биотоплива (Politaeva et al., 2020; Makareviciene, Sendzikiene, 2022; Sarwer et al., 2022). Коллективная работа А. Tawfik с соавторами (2022) подтверждает эффективность и целесообразность использования микроводорослей в качестве потенциального сырья для различных процессов производства биоэнергии с одновременной очисткой сточных вод и снижении выбросов CO₂.

Исследования, касающиеся изучения особенностей накопления микроэлементов микроводорослями, описывают факт высокой биоаккумуляционной способности хлореллы. Альгиновая кислота, содержащаяся в ней, является биоактивным

компонентом, обеспечивающим превращение металлов из неорганической формы в органическую путем комплексообразующего процесса (Milinki et al., 2011).

Целью нашей работы явилось изучение биомассы *Chlorella kessleri* ВКПМ А1-11 АРМ (РФ, НПО «Алгобиотехнология») (*C. kessleri*) для использования её в качестве биосорбента для экологических целей, а также применение её как источника альтернативного топлива в энергетических целях, по принципу биоэкономики замкнутого цикла.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Сорбционные свойства биомассы микроводоросли C. kessleri. В нашем исследовании в качестве биосорбента использована биомасса микроводоросли *C. kessleri*, которую культивировали методом, детально описанным в статье Politaeva et al., 2018. Культивированную биомассу центрифугировали на лабораторной центрифуге Laboratory centrifuge PE-6900 (ЭКРОСХИМ, Россия) в течение 10 мин, со скоростью 3500 об/мин. Полученную концентрированную биомассу замораживали при температуре -18°C , затем высушивали, используя лиофильную сушку АК-50Н (ПрофЛаб, Россия) в течение 24 ч. Далее обезвоженную биомассу измельчали до однородного состояния (рис. 1, а), ее сорбционные свойства определяются наличием пористой структуры клеток (см. рис. 1, б). Для микроструктурных исследований использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM 7001F (JEOL, Japan), оснащенный системой энергодисперсионного (ЭДС) детектора для проведения рентгеноспектрального микроанализа INCA PentaFETx фирмы Oxford Instruments (England). Режим получения фото: вторичные электроны, ток пучка 12 пкА, ускоряющее напряжение – 5кэВ.

Сорбционную емкость отобранной биомассы изучали в модельном растворе сточной воды, с начальной концентрацией катионов меди $\text{Cu} = 97$ мг/л. Модельный раствор сточной воды готовили из дистиллированной воды и соли меди двухлористой, 2-водной ($\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) (Ленреактив, Россия). К модельному раствору сточной воды добавляли лиофилизированную сухую биомассу *C. kessleri* в количестве 20 г на литр раствора (Смятская и др., 2019б). Далее полученную суспензию помещали на лабораторный шейкер LOIP LS-110 (ЛАБ-ПУ-01) (Россия) и перемешивали со скоростью 150 оборотов в минуту. А. Petrović и М. Simonić в своем исследовании сорбционной способности иммобилизованной альгинатом биомассы *Chlorella sorokiniana* в 2016 г. отмечали, что 180 мин считается достаточным для биосорбции металлов из раствора, так как к этому времени достигаются равновесные условия. Исходя из этого выбрано оптимальное максимальное время сорбции для нашего эксперимента. Сорбцию осуществляли при комнатной температуре $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$, так как температурный диапазон в $20 - 30^{\circ}\text{C}$ позволяет обеспечить достаточно эффективность удаления меди из раствора.

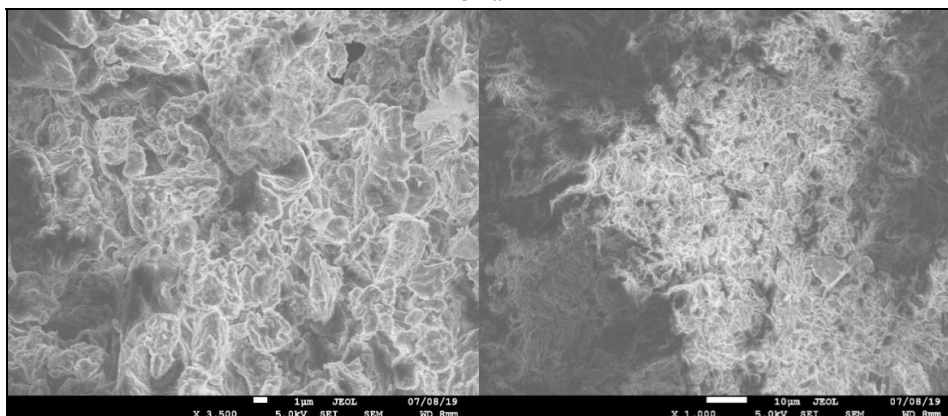
pH водного раствора считается одним из наиболее важных факторов биосорбции тяжелых металлов, поскольку он влияет на заряд поверхности биосорбентов и химический состав металлов в воде и, следовательно, на растворимость ионов металлов (Politaeva et al., 2019). Согласно этим же исследованиям, наилучшие показатели сорбционной способности биомассы микроводорослей рода *Chlorella*

НОВЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

наблюдались при рН 6. Это значение водородного показателя мы использовали в нашей работе. Требуемое значение рН контролировали с помощью лабораторного иономера И-160МИ (ООО «Измерительная техника», Россия).



a / a



б / б

Рис. 1. Лиофилизированная и измельченная биомасса *Chlorella kessleri*: *a* – общий вид, *б* – микроструктура поверхности

Fig. 1. Lyophilized and crushed biomass of *Chlorella kessleri*: *a* – general view, *b* – surface microstructure

По истечении сорбции биосорбент отделяли от раствора фильтрацией через бумажный фильтр «синяя лента». Остаточную концентрацию катионов меди в фильтрате измеряли методом колориметрического анализа с диэтилдитиокарбаматом натрия. Измерения производились по Межгосударственному стандарту ГОСТ 4388-72 «Методы определения массовой концентрации меди» (1986), с использованием спектрофотометра ПромЭкоЛаб ПЭ-5400В/PromEcoLab PE-5400V (Россия). Эксперимент проводился в 3 повторностях.

На основании полученных данных расчетным путем определяли эффективность очистки и сорбционную емкость. Эффективность очистки рассчитывали по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{C_n - C_p}{C_n} \times 100, \quad (1)$$

где \mathcal{E} – эффективность очистки, %; C_n – начальная концентрация раствора, мг/л; C_p – равновесная (остаточная) концентрация в растворе, мг/л.

Сорбционную емкость определяли, используя значения начальной и конечной концентраций раствора, по формуле:

$$A = \frac{(C_n - C_p) \times V_{p-ра}}{m}, \quad (2)$$

где A – сорбционная емкость, мг/г; C_n – начальная концентрация раствора, мг/л; C_p – равновесная (остаточная) концентрация в растворе, мг/л; $V_{p-ра}$ – объем раствора, л; m – масса сорбента (биомасса), г.

*Определение удельной теплоты сгорания отработанных сорбентов на основе биомассы *C. kessleri*.* Испытания по определению удельной теплоты сгорания отработанных сорбентов проводили с использованием зарубежной инфраструктуры в лаборатории Гамбургского университета технологии (Германия) на калориметре ИКА С 5000 (ИКА-WERKE GmbH & Co. KG, Германия). Это устройство представляет собой калориметр бомбы с адиабатической рубашкой согласно DIN EN 51900-3. Биомассу предварительно высушивали при температуре 45°C до постоянной массы, затем измельчали < 0.25 мм. Согласно DIN EN 51900-1 теплотворная способность $H_{o,v}$ определяется как отношение количества тепла, выделяемого в случае полного сгорания, и массы образца при следующих предположениях:

- сжигание происходит при постоянном объеме;
- температура топлива перед сжиганием и температура его продуктов сгорания составляет 25°C;
- вода, присутствующая в топливе перед горением, и вода, образующаяся, когда водородсодержащие соединения горючего топлива присутствуют в жидком состоянии после сгорания;
- продукты сгорания углерода и серы присутствуют в виде двуокиси углерода и двуокиси серы в газообразном состоянии;
- окисления азота не происходило.

Теплотворная способность определяется с помощью метода, описанного ниже, с помощью калориметра бомбы. Калориметрическая бомба помещается в водонаполненный калориметрический сосуд, расположенный в адиабатической изолирующей рубашке. После времени уравнивания температуры между калориметрической бомбой и водой в калориметрическом сосуде зажигается образец топлива. Регистрируется ход повышения температуры. Из разности температур теплотворная способность образца рассчитывалась с учетом теплоемкости калориметра по уравнению:

$$H_{o,v} = \frac{C \times \Delta T - (Q_N + Q_S + Q_Z)}{m_p}, \quad (3)$$

где $H_{o,v}$ – калорийность образца, Дж/г; ΔT – изменение температуры, К; Q_N – эволюция тепла путем образования азотной кислоты, Дж; генерация тепла Q_S путем

образования SO_2 , Дж; Q_z – количество внешнего тепла, Дж; m_p – масса образца, г; C – определяет теплоемкость калориметрической системы, Дж/К, согласно уравнению:

$$C = \frac{H_{o,v} \times m_B + Q_z}{\Delta T}, \quad (4)$$

где $H_{o,v}$ – теплота сгорания эталонного вещества, Дж/г; m_B – масса эталонного вещества, г; Q_z – количество внешнего тепла, Дж; ΔT – повышение температуры, определенное в калибровке, К.

Измерение происходило в два этапа, сначала начиналась температурная компенсация между калориметрической бомбой и калориметрической водой. Это время компенсации называется предварительным экспериментом. Впоследствии основной эксперимент начинался с воспламенения образца сгорания и определения увеличения температуры.

Из заданного значения теплоты сгорания и содержания элемента теплотворная способность рассчитывалась с использованием уравнений:

$$H_{u,p} = H_{o,v} - [k \times H + 0.8 \times (N+O) + k_1 \times w], \quad (5)$$

$$N+O = 100 - (w+A+C+H+S), \quad (6)$$

где k – теплота испарения с учетом объемных работ воды, образующейся из водорода при горении при $25^\circ C = 23.727$ Дж/%; k_1 – удельная теплота испарения воды при постоянном давлении при $25^\circ C = 24.4$ Дж/%; w – аналитическая влажность топлива, мас.%; A – зольность топлива, мас.%; C – содержание углерода в топливе, мас.%; H – содержание водорода в топливе, мас.%; S – содержание серы в топливе, мас.%.

Подготовительную обработку и анализ данных проводили в приложении Microsoft Office Excel 2010 (Microsoft Corp.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования сорбционных свойств биомассы микроводоросли *C. kessleri* были заданы следующие параметры времени сорбции: 10, 20, 30, 60, 180 мин. Навеска биомассы была одинакова для всех точек – 20 г/л. Значение использованного водородного показателя pH 6 ± 0.2 . Все исследования проводились в статических условиях.

На рис. 2 представлены сравнительные данные по результатам определённой эффективности очистки и сорбционной емкости биомассы *C. kessleri* в статических условиях (начальная концентрация ионов Cu^{2+} 97 мг/л).

Максимальная биосорбционная емкость биомассы *C. kessleri* к ионам Cu^{2+} составила 4.2 мг/л. Эффективность очистки модельного раствора достигла 87%. Проведенный эксперимент показал высокую сорбционную способность микроводоросли *C. kessleri* по отношению к ионам меди при довольно высокой концентрации её в растворе (97 мг/л). Высокая сорбционная способность биомассы *C. kessleri* по отношению к ионам Cu^{2+} в статических условиях объясняется пористой поверхностью клеток, а также наличием активных функциональных ОН-групп, образующих комплексы с ионами металлов в процессе химической сорбции (Poli-taeva et al., 2020). Клеточные стенки микроводоросли хлореллы имеют следующие

функциональные группы: карбоксильные, аминогруппы, гидроксильные, фосфаты, имидазол и сульфаты (Javanbakht et al., 2014). Они заряжены отрицательно и привлекают положительные ионы металлов. Зеленые микроводоросли способны поглощать тяжелые металлы из растворов за счет различных механизмов: используя внеклеточную биосорбцию, ЭПС-комплексобразование, внутриклеточную биоаккумуляцию и компарментализацию, ферментативную редукцию, биометилирование и улетучивание (Физическая энциклопедия, 1988 – 1999).

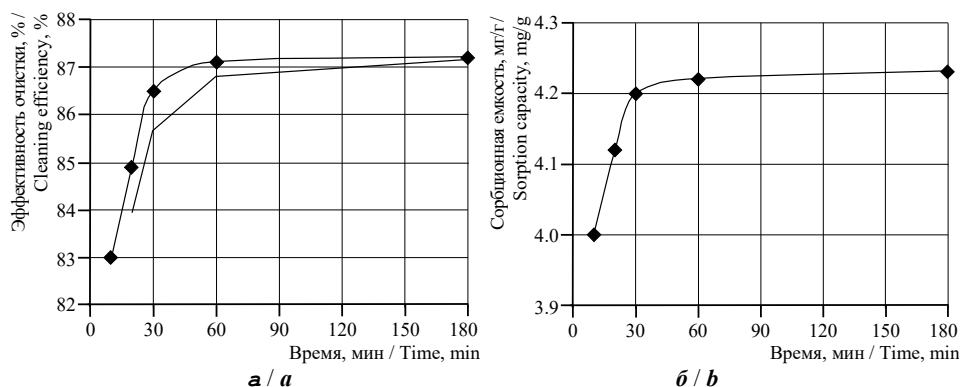


Рис. 2. Кинетические кривые биосорбции по эффективности очистки (а) и сорбционной емкости (б) биомассы *Chlorella kessleri* в статических условиях

Fig. 2. Kinetic biosorption curves for purification efficiency (a) and sorption capacity (b) of *Chlorella kessleri* biomass under static conditions

После проведения процесса очистки сточных вод образуется отход – отработанный биосорбент, регенерация которого усложнена. Поэтому нами предлагается его утилизация в качестве дополнительного источника энергии. Для этого необходимо определить удельную теплоту сгорания отработанных биосорбентов, а также сравнить ее с классическими энергоносителями. На основании формул (3) – (6) определена удельная теплота сгорания чистой биомассы *C. kessleri* и биомассы *C. kessleri* после очистки растворов от ионов меди. ($C_{нач. Cu^{2+}} = 50$ мг/л, $t_{сорб} = 1$ ч, соотношение сорбента к раствору – 20 г/л). Полученные результаты удельной теплоты сгорания отработанных сорбентов на основе биомассы *C. kessleri*, а также сравнительные данные с показателями удельной теплоты сгорания для классических видов топлива (Danouche et al., 2019) приведены в таблице.

Таким образом, величина удельной теплоты сгорания сорбентов на основе биомассы микроводоросли *C. kessleri* не уступают классическим видам топлива – каменным и древесным углям. В результате проведенного анализа можно рекомендовать использование отработанных сорбентов из биомассы в качестве дополнительного топлива.

На основании проведенных теоретико-экспериментальных исследований была предложена технологическая схема безотходного использования биомассы *C. kessleri* по принципу циркулярной экономики (рис. 3).

НОВЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Сравнительные данные удельной теплоты сгорания отработанных сорбентов и классического топлива

Table. Comparative data on the specific heat of combustion of used sorbents and classic fuel

№ / No.	Состав сорбента / Sorbent composition	Удельная теплота сгорания, кДж/кг / Specific heat of combustion, kJ/kg
1	Биомасса микроводорослей <i>C. kessleri</i> / Biomass of microalgae <i>C. kessleri</i>	22125
2	Биомасса микроводорослей <i>C. kessleri</i> после очистки вод от катионов меди / Biomass of microalgae <i>C. kessleri</i> after water purification from copper cations	21674
Сравнительные данные / Comparison data		
Вид топлива / Fuel type	Удельная теплота сгорания, кДж/кг / Specific heat of combustion, kJ/kg	
3	Уголь древесный / Charcoal	29600
4	Уголь каменный / Black coal	20200
5	Уголь бурый, лигнит / Brown coal, lignite	16300

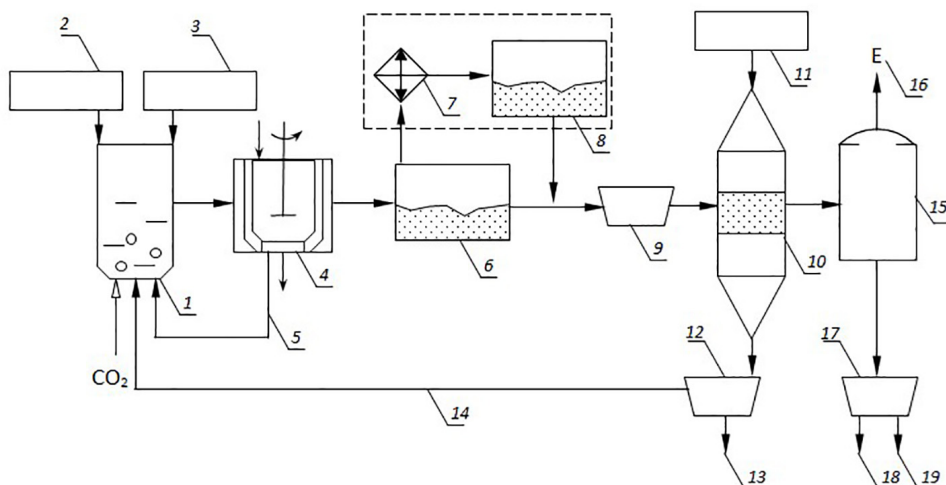


Рис. 3. Технологическая схема безотходного цикла использования *C. kessleri*: 1 – культиватор, 2 – маточная культура, 3 – питательная среда, 4 – центрифуга, 5 – возврат воды в культиватор, 6 – сушильный аппарат, 7 – холодильник (замораживание, при $T = -18^{\circ}\text{C}$), 8 – лиофильная сушка, 9 – сухая биомасса *C. kessleri*, 10 – адсорбер, 11 – сточные воды, 12 – емкость для сбора очищенной воды, 13 – чистая вода на хозяйственные нужды, 14 – возврат чистой воды на выращивание микроводорослей, 15 – печь, 16 – дополнительный источник энергии, 17 – емкость для сбора зольного остатка, 18 – зола на удобрения, 19 – возврат извлеченных металлов в производство

Fig. 3. Technological scheme of the zero-waste cycle of using *C. kessleri*: 1 – cultivator, 2 – mother culture, 3 – nutrient medium, 4 – centrifuge, 5 – return of water to the cultivator, 6 – dryer, 7 – refrigerator (freezing at $T = -18^{\circ}\text{C}$), 8 – lyophilic drying, 9 – dry biomass of *C. kessleri*, 10 – adsorbent, 11 – waste water, 12 – container for collecting purified water, 13 – clean water for household needs, 14 – return of clean water for growing microalgae, 15 – furnace, 16 – additional source of energy, 17 – tank for collecting ash residue, 18 – ash for fertilizers, 19 – return of extracted metals to production

Данная схема включает в себя несколько ключевых этапов:

1) производство и подготовка (культивирование, центрифугирование, лиофильная сушка) сухой биомассы *C. kessleri* – пункты 1 – 9;

2) очистка сточных вод: биосорбция меди и возврат в производство чистой воды для выращивания новой биомассы и на другие хозяйственные нужды – пункты 10 – 14;

3) сжигание остаточной биомассы для получения энергии и конечного ценного продукта – золы, из которой можно вернуть в производство извлечённые металлы, при условии их высокой концентрации, или получить удобрения, если содержание металлов в золе не превышает допустимых к использованию на полях сельхозугодий – пункты 15 – 19.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование биомассы микроводоросли *C. kessleri* в экологических целях для очистки сточных вод промышленных предприятий является целесообразным ввиду высокого процента эффективности очистки по ионам меди – 87% (при начальной концентрации ионов Cu^{2+} 97 мг/л). Микроструктурные исследования лиофилизированной биомассы подтверждают наличие пористой поверхности клеток, что является одним из определяющих факторов сорбционной активности биомассы.

Удельная теплота сгорания остаточной биомассы *C. kessleri* составила 21674 кДж/кг, что не уступает удельной теплоте сгорания классических видов топлива и подтверждает целесообразность применения этого материала для получения биотоплива.

Безотходный замкнутый цикл использования биомассы *C. kessleri* для очистки сточных вод промышленных предприятий с получением в качестве конечных продуктов нескольких ценных ресурсов, таких как очищенная вода, энергетические ресурсы, удобрения, вторично извлеченные металлы, является перспективным к применению в реальных технологиях. Данная схема проста в применении и может быть дополнена и адаптирована для одновременного использования совместно с другими технологическими операциями, учитывая необходимые экономические затраты и выгоды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди. М. : Изд-во стандартов, 1986. 12 с.

Зибарев Н. В., Политаева Н. А., Андрианова М. Ю. Использование микроводорослей *Chlorella sorokiniana* (Chlorellaceae, Chlorellales) для очистки сточных вод пивоваренной промышленности // Поволжский экологический журнал. 2021. № 3. С. 262 – 271. <https://doi.org/10.35885/1684-7318-2021-3-262-271>

Ольшанская Л. Н., Собгайда Н. А., Валиев Р. Ш. Извлечение тяжелых металлов из загрязненных стоков с использованием адсорбентов и фитосорбентов // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19, № 11. С. 18 – 23. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2015-11-18-23>

Смятская Ю. А., Фазуллина А. А., Политаева Н. А., Жажков В. В., Павлушкина Ю. Е., Долбня И. В. Использование и утилизация сорбентов хитозан – остаточная биомасса микроводорослей *Chlorella sorokiniana* // Экология и промышленность России. 2019 а. Т. 23, № 9. С. 18 – 23. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-9-18-23>

Смятская Ю. А., Фазуллина А. А., Политаева Н. А., Чусов А. Н., Безбородов А. А. Очистка сточных вод от ионов железа(III) остаточной биомассой микроводорослей *Chlorella sorokiniana* // Экология и промышленность России. 2019 б. Т. 23, № 6. С. 22 – 27. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-6-22-27>

Физическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. А. М. Прохоров. М. : Советская энциклопедия, 1988 – 1990. Т. 1 – 2; Большая Российская энциклопедия, 1992 – 1998. Т. 3 – 5.

Abu Al-Rub F. A., El-Naas M. H., Ashour I., Al-Marzouqi M. Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions // Process Biochemistry. 2006. Vol. 41, iss. 2. P. 457 – 464. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.07.018>

Banfalvi G. Cellular Effects of Heavy Metals. Dordrecht : Springer, 2011. 348 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-0428-2>

Danouche M., El Ghachtouli N., El Arroussi H. Phycoremediation mechanisms of heavy metals using living green microalgae: Physicochemical and molecular approaches for enhancing selectivity and removal capacity // Heliyon. 2021. Vol. 7, iss. 7. Article number e07609. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07609>

Gupta S. K., Ansari F. A., Shriwastav A., Sahoo N. K., Rawat I., Bux F. Dual role of *Chlorella sorokiniana* and *Scenedesmus obliquus* for comprehensive wastewater treatment and biomass production for biofuels // Journal of Cleaner Production. 2016. Vol. 115. P. 255 – 264. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.040>

Gupta V. K., Ali I., Saleh T. A., Nayak A., Agarwal S. Chemical treatment technologies for waste-water recyclingan overview // RSC Advances. 2012. Vol. 16. P. 6380 – 6388. <https://doi.org/10.1039/c2ra20340e>

Islam S. M. D., Huda M. E. Water Pollution by industrial effluent and phytoplankton diversity of Shitalakhya River, Bangladesh // Journal of Scientific Research. 2016. Vol. 8, no. 2. P. 191 – 198. <https://doi.org/10.3329/jsr.v8i2.26402>

Javanbakht V., Alavi S. A., Zilouei H. Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent // Water Science & Technology. 2014. Vol. 69, no. 9. P. 1775 – 1787. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.718>

Li R., Wen Y., Lin G., Meng C., He P., Wang F. Different sources of copper effect on intestinal epithelial cell: Toxicity, oxidative stress, and metabolism // Metabolites. 2019. Vol. 10, no. 1. Article number 11. <https://doi.org/10.3390/metabo10010011>

Makareviciene V., Sendzikiene E. Application of microalgae biomass for biodiesel fuel production // Energies. 2022. Vol. 15, no. 11. P. 1 – 33. <https://doi.org/10.3390/en15114178>

Malhotra N., Ger T. R., Uapipatanakul B., Huang J. C., Chen K. H., Hsiao C. D. Review of copper and copper nanoparticle toxicity in fish // Nanomaterials. 2020. Vol. 10, iss. 6. Article number 1126. <https://doi.org/10.3390/nano10061126>

Milinki E., Molnár S., Kiss A., Virág D., Péntes-Kónya E. Study of microelement accumulating characteristics of microalgae // Acta Botanica Hungarica. 2011. Vol. 53, iss. 1-2. P. 159 – 167. <https://doi.org/10.1556/ABot.53.2011.1-2.15>

Papirio S., Frunzo L., Mattei M. R., Ferraro A., Race M., D'Acunto B., Pirozzi F., Esposito G. Heavy metal removal from wastewaters by biosorption: Mechanisms and modeling // Sustainable Heavy Metal Remediation. Environmental Chemistry for a Sustainable World. Cham : Springer, 2017. Vol. 8. P. 25 – 63. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58622-9_2

Pattnaik P., Dangayach G. S., Bhardwaj A. K. A review on the sustainability of textile industries wastewater with and without treatment methodologies // Reviews on Environmental Health. 2018. Vol. 33, iss. 2. P. 163 – 203. <https://doi.org/10.1515/revh-2018-0013>

Petrovič A., Simonič M. Removal of heavy metal ions from drinking water by alginate-immobilised *Chlorella sorokiniana* // International Journal of Environmental Science and Technology. 2016. Vol. 13, iss. 7. P. 1761 – 1780. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1015-2>

Politaeva N., Kuznetsova T., Smyatskaya Y., Atamaniuk I., Trukhina E. *Chlorella microalga* biomass cultivation for obtaining energy in climatic conditions of St. Petersburg // International Scientific Conference Energy Management of Municipal Transportation Facilities and Transport EMMFT 2017 : Conference Proceedings. Series : Advances in Intelligent Systems and Computing. Cham : Springer, 2018. Vol. 692. P. 555 – 562. https://doi.org/10.1007/978-3-319-70987-1_59

Politayeva N. A., Smyatskaya Y. A., Dolbnya I. V., Kasobov L. S., Rakhimov D. B., Zaripova D. A. Research of pH influence on sorption properties of sorbents on a basis of residual biomass of microalgae *Chlorella sorokiniana* and duckweed *Lemna minor* // E3S Web of Conferences : International Scientific and Technical Conference Smart Energy Systems 2019 (SES-2019). 2019. Vol. 124. Article number 01050. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912401050>

Politaeva N. A., Smyatskaya Y. A., Tatarintseva E. A. Using adsorption material based on the residual biomass of *Chlorella sorokiniana* microalgae for wastewater purification to remove heavy metal ions // Chemical and Petroleum Engineering. 2020. Vol. 55, no. 11-12. P. 907 – 912. <https://doi.org/10.1007/s10556-020-00712-z>

Politaeva N., Badenko V. Magnetic and electric field accelerate Phytoextraction of copper *Lemna minor* duckweed // PLoS ONE. 2021. Vol. 16, no. 8. Article number e0255512. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0255512>

Risconi Toledo A. G., Reyes Andrade J. C., Palmieri M. C., Bevilaqua D., Pombeiro Sponchiado S. R. Innovative method for encapsulating highly pigmented biomass from *Aspergillus nidulans* mutant for copper ions removal and recovery // PLoS ONE. 2021. Vol. 16, no. 11. Article number e0259315. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0259315>

Sarwer A., Hamed S. M., Osman A. I., Jamil F., Al-Muhtaseb A. H., Alhajeri N. S., Rooney D. W. Algal biomass valorization for biofuel production and carbon sequestration: A review // Environmental Chemistry Letters. 2022. Vol. 20, iss. 5. P. 2797 – 2851. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01458-1>

Tawfik A., Ismail S., Elsayed M., Qyyum M. A., Rehan M. Sustainable microalgal biomass valorization to bioenergy: Key challenges and future perspectives // Chemosphere. 2022. Vol. 296. Article number 133812. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133812>

Vardhan K. H., Kumar P. S., Panda R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives // Journal of Molecular Liquids. 2019. Vol. 290. Article number 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>

Worch E. Adsorption Technology in Water Treatment : Fundamentals, Processes, and Modeling. Berlin ; Boston : De Gruyter, 2012. 332 p. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>

New energy approaches to the use of waste biosorbents of microalgae *Chlorella kessleri* (Chlorellaceae, Chlorellales)

N. A. Politaeva [✉], I. V. Illin, A. M. Oparina, A. S. Donetskova

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Polytechnicheskaya St., Saint Petersburg 195251, Russia


Received: 20 July 2022 / revised: 16 August 2022 / accepted: 22 August 2022

Abstract. The use of microalgae *Chlorella kessleri* VKPM A1-11 ARM (RF, NPO Algobiotechnology) for environmental and energy purposes is considered. The results of our study of the use of *C. kessleri* microalgae biomass as a biosorbent to purify model wastewater from Cu^{2+} ions under static conditions are presented. Biosorption is a promising technology for the treatment of industrial effluents containing various heavy metal compounds, but the issues of economic benefits of using biosorbents, their environmental safety and the cost of disposal of used sorbents are subject to much discussion. The paper proposes to dispose the used biosorbent formed after wastewater treatment from copper as an additional fuel. The copper concentration in the filtrate was determined by colorimetric analysis with sodium diethyldithiocarbamate. The cleaning efficiency and sorption capacity of the dry mass of *C. kessleri* were obtained by calculation. The maximum sorption capacity for Cu^{2+} ions was 4.2 mg/g. The purification efficiency reached 87% at the initial concentration of Cu^{2+} ions being 97 mg/l. Tests to estimate the specific heat of combustion of *C. kessleri* biomass and used biosorbents based thereon were carried out by the calorimetric method using a bomb calorimeter. The specific heats of combustion were 22,125 kJ/kg and 21,674 kJ/kg, respectively. A comparison of these values with traditional energy carriers is given. A technological scheme has been developed for a waste-free cycle of using *C. kessleri* to treat wastewater from industrial enterprises with the production of several valuable resources as end products, such as purified water, energy resources, fertilizers, and recycled metals. The obtained results of our study can be applied in technologies for post-treatment of wastewater from various industrial enterprises using biological non-waste resources.

Keywords: microalgae *Chlorella*; heavy metals; wastewater; biosorption; waste-free use

Funding: The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the project “Technological Challenges and Socioeconomic Transformation in the Context of Green Transitions” (Agreement No. 75-15-2022-1136 dated 01.07.2022).

For citation: Politaeva N. A., Illin I. V., Oparina A. M., Donetskova A. S. New energy approaches to the use of waste biosorbents of microalgae *Chlorella kessleri* (Chlorellaceae, Chlorellales). *Povolzhskiy Journal of Ecology*, 2022, no. 3, pp. 322–335 (in Russian). <https://doi.org/10.35885/1684-7318-2022-3-322-335>

[✉] *Corresponding author.* Higher School of Hydraulic and Power Engineering Construction, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia.

ORCID and e-mail addresses: Natalia A. Politaeva: <https://orcid.org/0000-0002-5914-6210>, politaevana1971@gmail.com; politaevana1971@gmail.com; Igor V. Illin: <https://orcid.org/0000-0002-1834-4894>, igor.illin@spbstu.ru; Anna M. Oparina: <https://orcid.org/0000-0002-2043-1866>, annaoparina93@gmail.com; Anastasia S. Donetskova: <https://orcid.org/0000-0002-3702-9945>, donetskova.anastasia@yandex.ru.

REFERENCES

- GOST 4388-72. *Drinking water. Methods for determination of copper content*. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1986. 12 p. (in Russian).
- Zibarev N. V., Politaeva N. A., Andrianova M. Yu. Use of *Chlorella sorokiniana* (Chlorellaceae, Chlorellales) microalgae for purification of waste water from the brewing industry. *Povolzhskiy Journal of Ecology*, 2021, no. 3, pp. 262–271 (in Russian). <https://doi.org/10.35885/1684-7318-2021-3-262-271>
- Ol'shanskaya L. N., Sobgayda N. A., Valiyev R. Sh. Extraction of heavy metals from polluted waters with adsorbents and phytosorbents. *Ecology and Industry of Russia*, 2015, vol. 19, no. 11, pp. 18–23 (in Russian). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2015-11-18-23>
- Smyatskaya Yu. A., Fazullina A. A., Politaeva N. A., Zhazhkov V. V., Pavlushkina Yu. E., Dolbnya I. V. The use and utilization of chitosan sorbents – The residual biomass of microalgae *Chlorella sorokiniana*. *Ecology and Industry of Russia*, 2019 a, vol. 23, no. 9, pp. 18–23 (in Russian). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-9-18-23>
- Smyatskaya Yu. A., Fazullina A. A., Politaeva N. A., Chusov A. N., Bezborodov A. A. Wastewater treatment of iron(III) ions with residual biomass of microalgae *Chlorella sorokiniana*. *Ecology and Industry of Russia*, 2019 b, vol. 23, no. 6, pp. 22–27 (in Russian). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-6-22-27>
- Fizicheskaya entsiklopediya*: v 5 t. *Gl. red. A. M. Prokhorov* [Prokhorov A. M., ed. The Physical Encyclopedia: in 5 volumes]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1988–1990, vol. 1–2; Bol'shaia Rossiiskaia entsiklopediya Publ., 1992–1998, vol. 3–5 (in Russian).
- Abu Al-Rub F. A., El-Naas M. H., Ashour I., Al-Marzouqi M. Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions. *Process Biochemistry*, 2006, vol. 41, iss. 2, pp. 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.07.018>
- Banfalvi G. *Cellular Effects of Heavy Metals*. Dordrecht, Springer, 2011. 348 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-0428-2>
- Danouche M., El Ghachtouli N., El Arroussi H. Phycoremediation mechanisms of heavy metals using living green microalgae: Physicochemical and molecular approaches for enhancing selectivity and removal capacity. *Heliyon*, 2021, vol. 7, iss. 7, article number e07609. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07609>
- Gupta S. K., Ansari F. A., Shrivastava A., Sahoo N. K., Rawat I., Bux F. Dual role of *Chlorella sorokiniana* and *Scenedesmus obliquus* for comprehensive wastewater treatment and biomass production for biofuels. *Journal of Cleaner Production*, 2016, vol. 115, pp. 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.040>
- Gupta V. K., Ali I., Saleh T. A., Nayak A., Agarwal S. Chemical treatment technologies for waste-water recycling overview. *RSC Advances*, 2012, vol. 16, pp. 6380–6388. <https://doi.org/10.1039/c2ra20340e>
- Islam S. M. D., Huda M. E. Water Pollution by industrial effluent and phytoplankton diversity of Shitalakhya River, Bangladesh. *Journal of Scientific Research*, 2016, vol. 8, no. 2, pp. 191–198. <https://doi.org/10.3329/jsr.v8i2.26402>
- Javanbakht V., Alavi S. A., Zilouei H. Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent. *Water Science & Technology*, 2014, vol. 69, no. 9, pp. 1775–1787. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.718>
- Li R., Wen Y., Lin G., Meng C., He P., Wang F. Different sources of copper effect on intestinal epithelial cell: Toxicity, oxidative stress, and metabolism. *Metabolites*, 2019, vol. 10, no. 1, article number 11. <https://doi.org/10.3390/metabo10010011>
- Makareviciene V., Sendzikiene E. Application of microalgae biomass for biodiesel fuel production. *Energies*, 2022, vol. 15, no. 11, pp. 1–33. <https://doi.org/10.3390/en15114178>

Malhotra N., Ger T. R., Uapipatanakul B., Huang J. C., Chen K. H., Hsiao C. D. Review of copper and copper nanoparticle toxicity in fish. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, iss. 6, article number 1126. <https://doi.org/10.3390/nano10061126>

Milinki E., Molnár S., Kiss A., Virág D., Péntes-Kónya E. Study of microelement accumulating characteristics of microalgae. *Acta Botanica Hungarica*, 2011, vol. 53, iss. 1-2, pp. 159–167. <https://doi.org/10.1556/ABot.53.2011.1-2.15>

Papirio S., Frunzo L., Mattei M. R., Ferraro A., Race M., D'Acunto B., Pirozzi F., Esposito G. Heavy metal removal from wastewaters by biosorption: Mechanisms and modeling. *Sustainable Heavy Metal Remediation. Environmental Chemistry for a Sustainable World*. Cham, Springer, 2017, vol. 8, pp. 25–63. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58622-9_2

Pattanaik P., Dangayach G. S., Bhardwaj A. K. A review on the sustainability of textile industries wastewater with and without treatment methodologies. *Reviews on Environmental Health*, 2018, vol. 33, iss. 2, pp. 163–203. <https://doi.org/10.1515/reveh-2018-0013>

Petrovič A., Simonič M. Removal of heavy metal ions from drinking water by alginate-immobilised *Chlorella sorokiniana*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, vol. 13, iss. 7, pp. 1761–1780. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1015-2>

Politaeva N., Kuznetsova T., Smyatskaya Y., Atamaniuk I., Trukhina E. *Chlorella microalga* biomass cultivation for obtaining energy in climatic conditions of St. Petersburg. *International Scientific Conference Energy Management of Municipal Transportation Facilities and Transport EMMFT 2017: Conference Proceedings. Series: Advances in Intelligent Systems and Computing*. Cham, Springer, 2018, vol. 692, pp. 555–562. https://doi.org/10.1007/978-3-319-70987-1_59

Politayeva N. A., Smyatskaya Y. A., Dolbnya I. V., Kasobov L. S., Rakhimov D. B., Zaripova D. A. Research of pH influence on sorption properties of sorbents on a basis of residual biomass of microalgae *Chlorella sorokiniana* and duckweed *Lemna minor*. *E3S Web of Conferences: International Scientific and Technical Conference Smart Energy Systems 2019 (SES-2019)*, 2019, vol. 124, article number 01050. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912401050>

Politaeva N. A., Smyatskaya Y. A., Tatarintseva E. A. Using adsorption material based on the residual biomass of *Chlorella sorokiniana* microalgae for wastewater purification to remove heavy metal ions. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2020, vol. 55, no. 11-12, pp. 907–912. <https://doi.org/10.1007/s10556-020-00712-z>

Politaeva N., Badenko V. Magnetic and electric field accelerate Phytoextraction of copper *Lemna minor* duckweed. *PLoS ONE*, 2021, vol. 16, no. 8, article number e0255512. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0255512>

Rissoni Toledo A. G., Reyes Andrade J. C., Palmieri M. C., Bevilacqua D., Pombeiro Sponchiado S. R. Innovative method for encapsulating highly pigmented biomass from *Aspergillus nidulans* mutant for copper ions removal and recovery. *PLoS ONE*, 2021, vol. 16, no. 11, article number e0259315. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0259315>

Sarwer A., Hamed S. M., Osman A. I., Jamil F., Al-Muhtaseb A. H., Alhajeri N. S., Rooney D. W. Algal biomass valorization for biofuel production and carbon sequestration: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, vol. 20, iss. 5, pp. 2797–2851. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01458-1>

Tawfik A., Ismail S., Elsayed M., Qyyum M. A., Rehan M. Sustainable microalgal biomass valorization to bioenergy: Key challenges and future perspectives. *Chemosphere*, 2022, vol. 296, article number 133812. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133812>

Vardhan K. H., Kumar P. S., Panda R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 290, article number 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>

Worch E. *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Berlin, Boston, De Gruyter, 2012. 332 p. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>