Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal https://esj.today

2023, Tom 15, № 3 / 2023, Vol. 15, Iss. 3 https://esj.today/issue-3-2023.html

URL статьи: <a href="https://esj.today/PDF/06NZVN323.pdf">https://esj.today/PDF/06NZVN323.pdf</a>

### Ссылка для цитирования этой статьи:

Дмитриев, Ю. А. Система биологической очистки морской воды на основе активных элементов из композиционного материала, содержащего добавки биогенных веществ / Ю. А. Дмитриев // Вестник евразийской науки. — 2023. — Т. 15. — № 3. — URL: <a href="https://esj.today/PDF/06NZVN323.pdf">https://esj.today/PDF/06NZVN323.pdf</a>

### For citation:

Dmitriyev Yu.A. Seawater biological treatment system based on active elements from a composite material containing additives of biogenic substances. *The Eurasian Scientific Journal*. 2023; 15(3): 06NZVN323. Available at: <a href="https://esj.today/PDF/06NZVN323.pdf">https://esj.today/PDF/06NZVN323.pdf</a>. (In Russ., abstract in Eng.)

УДК 504.062

## Дмитриев Юрий Анатольевич

ФГБОУ ВО «Сочинский государственный университет», Сочи, Россия Старший научный сотрудник научно-исследовательского центра Кандидат химических наук E-mail: adres11111111@yandex.ru

РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author profile.asp?id=1079401

# Система биологической очистки морской воды на основе активных элементов из композиционного материала, содержащего добавки биогенных веществ

**Аннотация.** Разработка методов очистки морской воды является актуальной задачей, поскольку объем сбросов (в том числе, хозяйственно-бытовых сточных вод) в моря и океаны неуклонно растет вследствие развития промышленного производства и увеличения степени урбанизации побережий.

В настоящее время предлагаются различные варианты систем биологической очистки морской воды при помощи водорослей, культивируемых на поверхности искусственных рифов. Однако, сложности, связанные с организацией и техническим обслуживанием таким систем, а также с их зависимостью от изменений состава морской воды, не способствуют практическому внедрению.

Автором представлена система биологической очистки воды для отдельных морских акваторий, наиболее подверженных антропогенному загрязнению — частично закрытых бухт, марин, портовых акваторий, участков пляжей. Система представляет собой установленный на мелководном участке акватории набор компактных активных элементов с высокой удельной являются носителями микроводорослей, поверхностью, которые поглощающих утилизирующих растворенные загрязняющие вещества. Активные элементы собираются из отдельных пластин квадратной формы, которые закрепляются в кубическом каркасе на определенном расстоянии друг от друга, достаточном для обеспечения тока воды и предотвращения сплошного зарастания водорослями. Пластины изготавливаются из пористого композиционного материала на основе экологически безопасных полимеров (полиэтилена или добавок полипропилена) малорастворимых неорганических пролонгированного действия.

Результаты лабораторных исследований показывают, что пористость материала в сочетании с дополнительными источниками биогенных веществ обеспечивает оптимальные условия развития микроводорослей, иммобилизированных на пластинах активных элементов.

Благодаря концентрированию значительного количества микроводорослей в растущих биопленках система биологической очистки способна эффективно очищать морскую воду даже в тех случаях, когда концентрация загрязняющего вещества в несколько раз превышает нормативное значение.

Положительные результаты исследования, а также экономические и технические преимущества (относительно невысокая стоимость, легкость транспортировки, монтажа и обслуживания) позволяют сделать вывод о возможности практического внедрения разработанных систем биологической очистки морской воды после исследования их эффективности в отношении наиболее широкого круга загрязняющих веществ, поступающих в морские акватории из антропогенных источников.

**Ключевые слова:** системы биологической очистки морской воды; морские акватории; хозяйственно-бытовые сточные воды; микроводоросли; композиционный материал; биогенные вещества; активные элементы; иммобилизация; ионы аммония; предельно-допустимая концентрация

### Актуальность проблемы

Разработка методов очистки морской воды является актуальной задачей, поскольку объем сбросов загрязняющих веществ в моря и океаны неуклонно растет вследствие развития промышленного производства и увеличения степени урбанизации побережий. Особая значимость таких разработок для Черноморского побережья Краснодарского края обусловлена как высокой плотностью населения, так и сосредоточением здесь основных курортов федерального и краевого значения. Основными источниками загрязнения морской воды на черноморских курортах являются хозяйственно-бытовые сточные воды, например, в районе г. Сочи на их долю приходится около 99 % от общего сброса антропогенных загрязняющих веществ [1]. Хозяйственно-бытовые сточные воды поступают в морскую акваторию не только через глубоководные выпуски очистных сооружений, но и через поверхностный сток — речные и ливневые [2] воды за счет сбросов от неканализованного жилого сектора.

В монографии [3, с. 304] отмечено очень сильное антропогенное влияние на реки южной части Черноморского побережья Краснодарского края — Мзымту, Сочи и другие, которое является причиной повышенного содержания загрязняющих веществ в плюмах — зонах смешения речных вод с морскими, формирующихся в устьях рек. Результаты наблюдений показывали, что вследствие загрязнения речной воды зона распространения плюма реки Сочи характеризовалась повышенным содержанием нитратного, нитритного и аммонийного азота [3, с. 310], зона распространения плюма небольшой реки Битха — значительно превышающими фоновые значения концентрациями растворенных органических веществ, фосфат-ионов и ионов аммония [3, с. 312], зона распространения плюма реки Хоста — повышенным содержанием всех форм растворенного азота (нитратов, нитритов и ионов аммония) и фосфат-ионов [3, с. 313].

На Черноморском побережье Краснодарского края достаточно частой является ситуация, когда места курортного отдыха (например, пляжи городов или морских санаториев) расположены непосредственно в зонах смешения речных вод с морскими, и качество морской воды в таких местах может быть значительно ниже нормативного по многим показателям. Основными зонами экологического риска в данном регионе считаются территории, прилегающие к городам Новороссийск, Геленджик, Туапсе и Сочи, а также места якорных стоянок, где в море могут сбрасываться как хозяйственно-бытовые, так и технологические сточные воды [3, с. 678].

### Метод решения проблемы

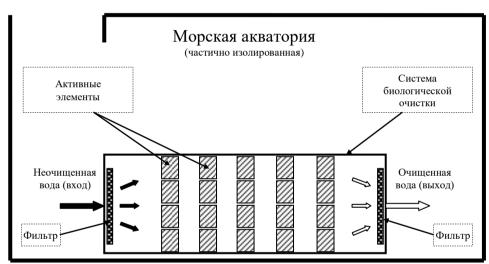
2023, Tom 15, № 3

2023, Vol. 15, Iss. 3

Решением проблемы улучшения качества морской воды в указанных проблемных районах может стать установка локальных систем биологической очистки морской воды в частично изолированных акваториях, где наиболее вероятно концентрирование биогенных загрязняющих веществ, приносимых поверхностным стоком, например, на участках пляжей, огороженных бунами и волнорезами, в портах, маринах, отдельных бухтах.

Биологическая очистка воды, основанная на трансформации биогенных загрязняющих веществ водными микроорганизмами, является широко используемым и наиболее эффективным способом очистки хозяйственно-бытовых сточных вод. Для морской воды перспективными агентами биологической очистки считаются водоросли, поскольку многие виды водорослей способны поглощать и утилизировать значительные количества растворенных загрязняющих веществ [4; 5]. В морских акваториях, обеспеченных достаточным естественным освещением, например, в южной части Черноморского побережья Краснодарского края, могут быть созданы максимально благоприятные условия для роста и развития водорослей (в том числе, одноклеточных микроводорослей) с целью использования их в системах биологической очистки.

Возможный вариант организации системы биологической очистки воды частично изолированной морской акватории при помощи микроводорослей схематически приведен на рисунке 1.

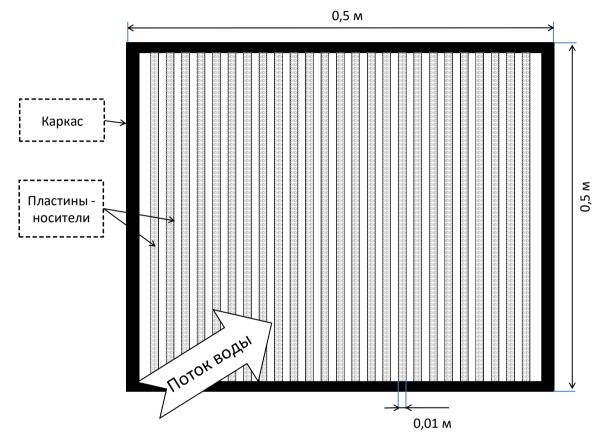


**Рисунок 1.** Система биологической очистки воды частично изолированной морской акватории при помощи микроводорослей (схема) (составлено автором)

Система биологической очистки представляет собой небольшую изолированную часть морской акватории, на входе и выходе которой установлены фильтры механической очистки для исключения выноса плавающих микроводорослей и других твердых частиц в основную акваторию. На небольшой глубине (от 0,5 до 1,0 метра) навстречу потоку входящей воды установлены ряды активных элементов кубической формы размером 0,5\*0,5\*0,5 м и массой около 35 кг каждый. Система, представленная на рисунке 1 и состоящая из 20 активных элементов, будет занимать площадь около  $12 \text{ м}^2$  при установке элементов в один ярус или около  $6 \text{ м}^2$  при установке в два яруса.

Активный элемент представляет собой каркас с вертикально установленными в нем пластинами — носителями морских микроводорослей; общее число пластин — примерно 25 шт.; размеры одной пластины: 0.5\*0.5 м при толщине 1 см (рис. 2).

Пластины изготавливаются методом экструзии или горячего прессования из композиционного материала на основе экологически безопасного полимера (полиэтилена или полипропилена), содержащего небольшие добавки ряда неорганических биогенных веществ, которые методами поверхностной модификации переведены в малорастворимые формы с целью обеспечения их пролонгированного действия и исключения дополнительного загрязнения морской воды.



**Рисунок 2.** Схема активного элемента системы биологической очистки морской воды (вид со стороны входящего потока воды, схема) (составлено автором)

В качестве источников биогенных веществ предполагается использование доступных и недорогих материалов, например, минеральных удобрений, содержащих основные элементы, необходимые для обеспечения жизнедеятельности растений — азот, фосфор и калий, а также микроэлементы. Биогенные вещества вводятся в структуру композиционного материала с целью стабилизации поступления питательных веществ в биопленку микроводорослей, нарастающую на поверхности пластин. Необходимость подобной стабилизации обусловлена возможными резкими изменениями состава морской воды (например, сезонными), результатом которых может стать недостаточность поступающих питательных веществ и угнетение жизнедеятельности микроводорослей.

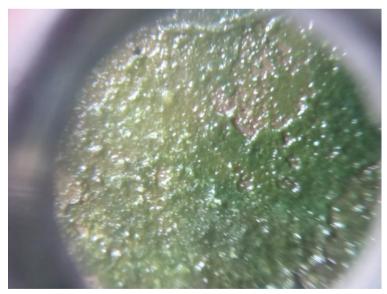
Технология изготовления пластин предполагает введение в исходную смесь специального нетоксичного порообразователя (например, карбоната аммония  $(NH_4)_2CO_3$ ), термическое разложение которого в процессе синтеза позволяет добиваться образования развитой системы открытых пор как в объеме, так и на поверхности пластин. Благодаря высокой пористости поверхности и наличию запаса биогенных веществ пролонгированного действия могут быть обеспечены оптимальные условия развития микроводорослей на поверхности пластин активного элемента.

## Полученные результаты

Для изучения эффективности разработанных активных элементов и расчета их количества, необходимого для очистки воды в той или иной морской акватории, был поставлен лабораторный эксперимент, который показал, что активные элементы, изготовленные из композиционного материала, способны утилизировать примерно половину загрязняющих веществ, присутствующих в морской воде (при том, что вторая половина утилизируется за счет процессов самоочищения).

Лабораторный образец, который представлял собой фрагмент пористой пластины активного элемента и содержал около 10 % неорганических соединений основных биогенных элементов (азота, фосфора и калия) и микроэлементов, в течение года экспонировался в модельной среде, имитирующей условия морской акватории (использовалась естественная морская вода, обеспечивались достаточное искусственное освещение и аэрация). Благодаря высокой пористости лабораторный образец обладал невысокой плотностью (0,55 г/см<sup>3</sup>) и значительным водопоглощением (29 %).

После завершения экспонирования и образования на поверхности лабораторного образца достаточно развитой биопленки микроводорослей (рис. 3) был поставлен опыт по определению вклада иммобилизированных на поверхности морских микроводорослей в процесс очистки воды. Для постановки опыта был выбран один из основных показателей загрязнения морской воды — ион аммония  $NH_4^+$ , по снижению концентрации которого в присутствии лабораторного образца оценивалась эффективность лействия иммобилизированных микроводорослей. Выбор иона аммония обусловлен тем, что в речных водах, поступающих в морскую акваторию Черноморского побережья Краснодарского края, достаточно часто наблюдаются повышенные концентрации неорганических соединений азота (причиной чего является антропогенное загрязнение [3, с. 304–313]). Среди неорганических соединений азота наиболее характерным показателем загрязнения может считаться именно ион аммония, поскольку аммонийная форма азота преобладает в неочищенных хозяйственно-бытовых сточных волах<sup>1</sup>.



**Рисунок 3.** Биопленка микроводорослей на поверхности лабораторного образца через год экспонирования (десятикратное увеличение) (фото автора)

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Азот в сточных водах // Сайт испытательного центра «Hoptect». — URL: <a href="https://nortest.pro/stati/voda/azot-v-stochnyh-vodah.html">https://nortest.pro/stati/voda/azot-v-stochnyh-vodah.html</a> (дата обращения: 26.04.2023).

Вклад иммобилизированных микроводорослей в очистку морской воды от ионов аммония был установлен по разнице показателей, характеризующих процессы очистки в двух параллельных образцах — опытном и контрольном. Опытный образец представлял собой емкость с 1,5 дм<sup>3</sup> морской воды, в которую был погружен лабораторный образец с иммобилизированной на нем биопленкой микроводорослей. Контрольном образцом служила емкость, содержащая только 1,5 дм<sup>3</sup> морской воды, состав которой был идентичен составу морской воды в опытном образце. В оба образца, находящиеся в одинаковых условиях (освещенность, аэрация, температура) были внесены добавки вещества, содержащего ионы аммония — хлорида аммония NH<sub>4</sub>Cl. Количество внесенных добавок было подобрано таким образом, чтобы исходная концентрация ионов аммония Сисх в обоих образцах в четыре раза превышала предельно-допустимую концентрацию (далее — ПДК) в морской воде, которая составляет 0,5 мг/дм3, то есть Сисх принималась равной 2,0 мг/дм3. Изменение концентрации ионов аммония в процессе опыта контролировалось по методике ПНД Ф 14.1:2:4.262-10 (ФР.1.31.2010.07603) «Методика измерений массовой концентрации ионов аммония в питьевых, поверхностных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера».

Снижение концентраций ионов аммония в опытном и контрольном образцах начиналось практически сразу после внесения добавок (рис. 4), что обусловлено действием как иммобилизированных микроводорослей (присутствующих только в опытном образце), так и свободно плавающих микроводорослей, которые изначально содержатся в морской воде и присутствуют в обоих образцах (необходимо также учитывать и другие возможные процессы, которые могут вносить вклад в очистку морской воды от ионов аммония, например, окисление кислородом воздуха в процессе аэрирования).

Для количественной иммобилизированными оценки вклада, вносимого микроводорослями в процесс очистки, необходимо скорректировать полученные данные по опытному образцу таким образом, чтобы вычесть из них вклад, который вносят в общее ионов аммония процессы, связанные снижение концентрации не иммобилизированных водорослей, то есть — вклад плавающих микроводорослей и окисление. Можно полагать, что динамика концентрации ионов аммония в контрольном образце является количественным выражением последних двух процессов. В таком случае вклад иммобилизированных микроводорослей в снижение концентрации ионов аммония может быть рассчитан как разница показателей очистки опытного и контрольного образцов.

Для расчета показателей очистки опытного и контрольного образцов были сформированы приведенные на рисунке 4 аппроксимационные зависимости (в форме экспоненциальных уравнений), которые отражают динамику концентраций ионов аммония в опытном и контрольном образцах (достоверность аппроксимации оценивалась коэффициенту детерминации R2, величина которого находилась на достаточно высоком уровне: от 0,86 до 0,95):

$$y = 1,6324 * e^{-0,005x}$$
 (опытный образец); (1)

$$y_{\kappa} = 1,8344 * e^{-0,002x}$$
 (контрольный образец). (2)

14.04.2023).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Министра сельского хозяйства Российской Федерации от 13.12.2016 г. № 552 (в ред. Приказов Минсельхоза РФ от 12.10.2018 № 454, от 10.03.2020 № 118) // Сайт Справочно-правовой системы «Контур Hopмaтив». — URL: <a href="https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=364518">https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=364518</a> (дата обращения:

Вклад иммобилизированных микроводорослей  $y_{\text{имм}}$  в общее снижение концентрации ионов аммония определяется как разница уравнений (2) и (1):

$$y_{\text{HMM}} = y_{\text{K}} - y = 1,8344e^{-0,002x} - 1,6324e^{-0,005x}.$$
 (3)

Под общим снижением концентрации ионов аммония в данном случае понимается снижение, обусловленное совместным действием всех возможных механизмов — очистки биопленкой микроводорослей, очистки свободно плавающими микроводорослями, окисления и т. д. В таком случае общее снижение у<sub>общ</sub> может быть выражено формулой (4):

$$y_{\text{общ}} = C_{\text{исх}} - y = 2 - 1,6324e^{-0,005x}$$
. (4)

Доля вклада иммобилизированных микроводорослей  $y_{\text{имм}(\%)}$  в общем снижении концентрации ионов аммония, представленная на рисунке 5, может быть рассчитана как отношение уравнений (3) и (4):

$$y_{\text{HMM}(\%)} = 100*(1,8344e^{-0,002x} - 1,6324e^{-0,005x})/(2 - 1,6324e^{-0,005x}).$$
 (5)

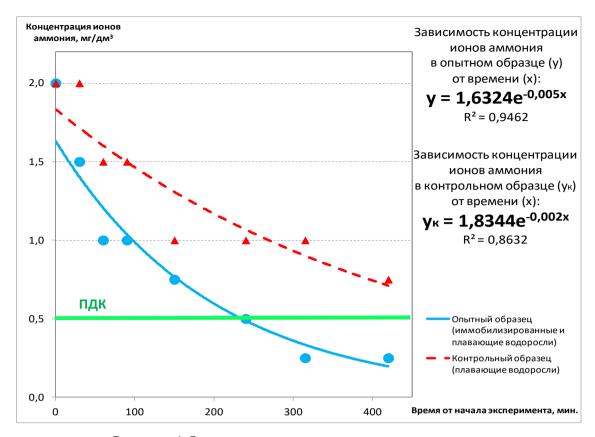
Результаты расчета, представленные на рисунке 5, показывают, что иммобилизированные микроводоросли обеспечивают в среднем около 50 % общего снижения концентрации ионов аммония; при этом их вклад постепенно снижается в процессе опыта. Наиболее вероятными причинами такого снижения могут быть особенности процессов потребления ионов аммония микроводорослями из растворов разных концентраций. В начале опыта, когда концентрация загрязняющего вещества имеет достаточно высокое значение, поток этого вещества к поверхности активного элемента с иммобилизированными на нем микроводорослями значителен, и соответствующее ему значительное количество ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> будет поглощаться именно в биопленке микроводорослей. Эту первую стадию опыта, которой соответствует утилизация большей (около 75 %) доли ионов аммония, можно условно назвать «быстрой».

На второй («медленной») стадии, когда концентрация ионов аммония снижается до минимальных значений, уменьшается их количество, способное достичь поверхности и поглотиться в биопленке. На первый план выходят эффекты поглощения остаточных ионов аммония свободно плавающими микроводорослями, рассредоточенными по всему объему воды, и окисления их кислородом воздуха. Итогом является наблюдаемое снижение вклада иммобилизированных микроводорослей в процесс очистки.

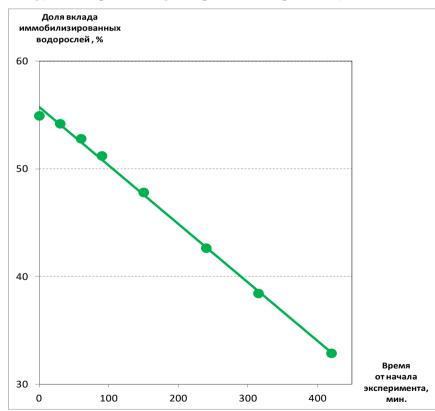
Сделанный вывод подтверждается анализом динамики скоростей уменьшения концентраций ионов аммония в опытном и контрольном образцах (рис. 6). В начале опытный образец, содержащий иммобилизированные и свободно плавающие микроводоросли, демонстрирует в два раза большую скорость снижения концентрации ионов аммония по сравнению с контрольным образцом, в котором присутствуют только свободно плавающие микроводоросли. По мере расходования ионов аммония, скорости снижения их концентраций в обоих образцах постепенно убывают по экспоненциальному закону; при этом наибольшими темпами падает скорость потребления NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в опытном образце.

Несмотря на высокие темпы падения, скорость потребления ионов аммония в опытном образце благодаря иммобилизованным микроводорослям превышает скорость потребления в контрольном образце в среднем в 1,7 раза на протяжении наиболее значимых первых 240 мин. (4 часов) опыта, в течение которых ликвидируется примерно 75 % исходного количества ионов аммония и достигается их концентрация, соответствующая нормативному значению ПДК (рис. 4).

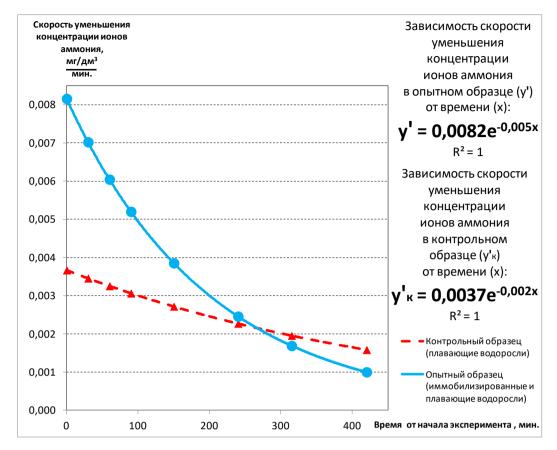
По прошествии четырех часов и до самого конца опыта скорость снижения концентрации в опытном образце становится ниже скорости снижения в контрольном образце, то есть, основную роль в процессе доочистки морской воды в диапазоне концентраций ионов аммония на уровне значений ПДК начинают играть свободно плавающие микроводоросли.



**Рисунок 4.** Зависимости концентраций ионов аммония в опытном (y) и контрольном  $(y_{\kappa})$  образцах от времени (составлено автором)



**Рисунок 5.** Доля вклада иммобилизированных микроводорослей в снижение концентрации ионов аммония в течении опыта (среднее значение — 47 %) (составлено автором)



**Рисунок 6.** Зависимости скоростей уменьшения концентраций ионов аммония в опытном (y') и контрольном  $(y'_{\kappa})$  образцах от времени (скорости рассчитаны как первые производные функций (1) и (2) по времени) (составлено автором)

Необходимо отметить, что активный элемент с иммобилизированными микроводорослями может работать не только как система биологической очистки, но и как генератор дополнительного количества свободно плавающих микроводорослей, поскольку избыточная биомасса, нарастающая на поверхности элемента, может смываться потоком воды в пространство между пластинами и в окружающую морскую воду, тем самым увеличивая в ней концентрацию микроводорослей, ответственных за очистку в диапазоне малых концентраций. В данном опыте использовалась именно такая морская вода, обогащенная свободно плавающими микроводорослями: она была взята из емкости, в которой в течение года экспонировался активный элемент, и разбавлена в два раза свежей морской водой. После завершения опыта избыточная биомасса микроводорослей достаточно легко удалялась с поверхности лабораторного образца активного элемента путем повышения интенсивности аэрирования.

### Обсуждение результатов, выводы

Результаты выполненного эксперимента показали, что иммобилизированные и свободно плавающие микроводоросли составляют единую систему, обеспечивающую очистку морской воды от ионов аммония в разных диапазонах концентраций. При высоких концентрациях ионов аммония, которые могут возникнуть, например, при залповых сбросах в море неочищенных хозяйственно-бытовых сточных вод (что является частой проблемой на Черноморском побережье Краснодарского края), наиболее эффективно действуют иммобилизированные микроводоросли, которые в значительных количествах сконцентрированы в виде биопленок на поверхности пластин активных элементов и способны переработать соответственно большие

потоки интенсивно поступающих загрязняющих веществ. При утилизации основной части загрязнений и снижении концентрации ионов аммония до уровня ПДК доочистка будет осуществляться, в основном, свободно плавающими микроводорослями (при условии обеспечения их достаточного содержания в очищаемой морской воде, в том числе, за счет смывания с поверхности пластин активных элементов).

Для организации системы биологической очистки морской воды отдельной акватории необходимо оценить количество активных элементов, которое будет достаточным для очистки воды данной акватории до уровня нормативных значений концентраций загрязняющих веществ. Такая оценка может быть выполнена путем экстраполяции полученных экспериментальных данных, описывающих поведение небольшого лабораторного фрагмента пластины активного элемента, на отдельный активный элемент.

Поверхность лабораторного образца, который использовался при постановке эксперимента и представлял собой пластину эллиптической формы размерами 10x6x1 см, составляла  $0.012 \text{ m}^2$ , а объем морской воды, в которой осуществлялась очистка от ионов аммония, был равен  $1.5 \text{ дм}^3$ , то есть, теоретически на каждый  $1 \text{ m}^2$  поверхности образца приходилось  $0.125 \text{ m}^3$  ( $125 \text{ дм}^3$ ) очищаемой воды. Время контакта этого объема воды с поверхностью образца, необходимое для четырехкратного снижения концентрации ионов аммония до величины  $\Pi J K$ , составляло четыре часа (рис. 4).

Следовательно, для обеспечения аналогичных показателей очистки на активном элементе, состоящем из 25 пластин размером  $0.5 \times 0.5$  м, его поверхность, равная примерно  $12.5 \text{ m}^2$ , должна контактировать с  $0.125 \text{ m}^3/\text{m}^2*12.5 \text{ m}^2 = 1.6 \text{ m}^3$  очищаемой морской воды, содержащей около  $2 \text{ мг/дм}^3$  ионов аммония, в течение по крайней мере четырех часов (240 мин.). Для обеспечения такого контакта через активный элемент должен проходить поток очищаемой морской воды величиной не более  $1.6 \text{ m}^3/240 \text{ мин.} \sim 6.7 \text{ дм}^3/\text{мин.}$  Столь небольшой поток может быть обеспечен использованием любого естественного перемещения морской воды (например, перенаправлением локальных потоков, вызываемых прибоем в области береговой полосы) и не потребует каких-либо дополнительных затрат энергии на перекачку очищаемой воды. Система биологической очистки морской воды, представленная на рисунке 1 и состоящая из 20-ти активных элементов, при использовании энергии морского прибоя будет способна обеспечивать очистку примерно  $130 \text{ дм}^3$  морской воды в минуту или  $190 \text{ м}^3$  в сутки при четырехкратном избытке ионов аммония по сравнению с ПДК.

Очевидно, что время контакта очищаемой морской воды с поверхностью активного элемента может быть уменьшено при более низких исходных показателях загрязнения и соответственно этому может быть увеличен поток очищаемой воды.

Ориентировочный выход очищенной морской воды при различных исходных концентрациях ионов аммония  $C_{\text{исх i}}$  может быть рассчитан на основании показателя эффективности отдельного активного элемента Э, который определяется по формуле:

Э 
$$M^3/\text{сут.} = 1,6 \, M^3*60 \, \text{мин.}*24 \, \text{час.}/(240 \, \text{мин.} - x \, \text{мин.}),$$
 (6)

где 1,6 — объем очищаемой морской воды, который контактирует с поверхностью пластин отдельного активного элемента; 240 — момент времени, соответствующий достижению значения ПДК; х — момент времени, соответствующий значению  $C_{\text{исх i}}$  и определяемый из уравнения (1):

$$x = -(\ln(y/1,6324)/0,005) \tag{7}$$

В таблице 1 приведены показатели эффективности активного элемента, рассчитанные по уравнениям (6) и (7) для различных значений  $C_{\text{исх i}}$ .

Таблица 1 Показатели эффективности активного элемента при различных значениях С<sub>исх і</sub>

Исходная концентрация ионов	Превышение	Показатель
аммония в морской воде $C_{ucx i}$ , мг/дм <sup>3</sup>	ПДК Сисх і/ПДК, раз	эффективности Э, м <sup>3</sup> /сут.
0,75	1,5	27
1,00	2,0	16
1,25	2,5	12
1,50	3,0	10

Показатели эффективности позволяют оценить предельные возможности системы биологической очистки, когда, например, при залповых выбросах, в акватории наблюдаются концентрации загрязняющих веществ, в разы превышающие нормативные значения. Например, из данных таблицы 1 следует, что рассмотренная выше система биологической очистки морской воды (рис. 1) при трехкратном превышении ПДК способна очистить от ионов аммония  $20*10 \text{ m}^3/\text{сут.} = 200 \text{ m}^3$  морской воды в сутки, а при двукратном превышении ПДК ее возможности возрастают примерно в 1,5 раза — выход очищенной воды составляет  $20*16 \text{ m}^3/\text{сут.} = 320 \text{ m}^3$  в сутки.

Показатель эффективности активного элемента позволяет определить примерное количество активных элементов N, которое необходимо для организации системы биологической очистки морской воды в какой-либо акватории. Величина N будет зависеть как от величины показателя эффективности, соответствующей степени загрязнения акватории, так и от пространственно-временных параметров, связанных с особенностями данной акватории — ее объема V и времени T, которое по техническим условиям допустимо затратить на очистку:

$$N = V M^3 / (T cyt.*9 M^3/cyt.)$$
 (8)

Например, при двукратном превышении ПДК ионов аммония в небольшой акватории с морской водой объемом около  $750\,\mathrm{m}^3$  (средний объем плавательного бассейна) и необходимости произвести быструю очистку в течении 2,5 суток необходимо наличие  $N=750/(2,5*16)\sim19$  активных элементов, то есть системы из 20-ти элементов, изображенной на рисунке 1. В том случае, если допустимо произвести очистку в течение 5 дней, будет достаточно 9-ти активных элементов.

При двукратном превышении ПДК ионов аммония в частично изолированной бунами и волнорезами акватории небольшого пляжа или бухты объемом около  $7500 \text{ м}^3$  и допустимого времени очистки 15 суток, необходимо наличие системы биологической очистки, состоящей из N = 7500/(15\*16) = 31 активного элемента.

Таким образом, разработанная система способна обеспечивать эффективную биологическую очистку морской воды частично изолированных морских акваторий от ионов аммония и в случае подтверждения ее эффективности в отношении других основных показателей загрязнения морской воды (нитратов, нитритов, фосфатов, нефтепродуктов, тяжелых металлов, синтетических поверхностно-активных веществ и т. д.) может быть рекомендована для практического использования.

Наиболее вероятно ожидать достаточно высокой эффективности по таким показателям, как нитраты, нитриты и фосфаты, так как все они относятся к биогенным веществам, являющимся питательной средой для водорослей. Что касается очистки от нефтепродуктов — одного из наиболее стойких и токсичных загрязнителей, то в этом случае также можно ожидать заметной эффективности активных элементов. Во-первых, известны виды микроводорослей, которые способны (например, в комбинации с микробными культурами [6]) обеспечивать удаление из воды растворенных нефтепродуктов. Во-вторых, основным компонентом разработанных активных элементов является высокопористый полимер класса полиолефинов

— полиэтилен, а полиолефины (полиэтилен, полипропилен и другие) благодаря своим гидрофобным свойствам широко используются в качестве основы для производства различных сорбентов с высокой удельной поверхностью (нетканых полотен, твердых пен и т. д.), применяемых в системах очистки воды от нефтяных загрязнений [7]. То есть, существует возможность того, что разработанные активные элементы будут извлекать из морской воды нефтепродукты двумя разными способами — биологической утилизацией в пленке микроводорослей и сорбцией на поверхности и в объеме полимерной составляющей композита.

Стоимость системы биологической очистки морской воды на основе разработанных активных элементов из композиционного материала, содержащего добавки биогенных веществ, может быть приблизительно оценена на основе количества необходимых для ее формирования активных элементов и стоимости сырья, необходимого для производства одного элемента. Ориентировочная стоимость полиэтиленовой крошки на сегодняшний день составляет около 60 руб. за 1 килограмм<sup>3</sup>, а стоимость фосфатсодержащих минеральных удобрений — примерно 50 руб. за килограмм<sup>4</sup>. Один активный элемент имеет массу около 35 кг, из которых 90 % (31,5 кг) приходятся на полиэтилен и около 10 % (3,5 кг) — на минеральные компоненты. В таком случае стоимость сырья, необходимого для изготовления одного активного элемента, составит примерно 2 000 руб. Соответственно, для формирования системы биологической очистки из 20 активных элементов, представленной на рисунке 1, потребуются финансовые затраты в размере около 40 000 руб., а также дополнительные затраты на производство, транспортировку и установку активных элементов; на изолирование системы биологической очистки от основной акватории и на установку фильтров механической очистки.

Разработанная система отличается от других предлагаемых в настоящее время способов биологической очистки морской воды (например, от искусственных рифов для культивирования водорослей [8–11]) относительно невысокой стоимостью, несложностью ее организации и технического обслуживания: отдельные активные элементы имеют небольшую массу и устанавливаются на небольшой глубине; при необходимости они могут быть легко подняты на поверхность (например, для очистки от избыточной биомассы, ремонта или замены). Избыточная масса микроводорослей, удаляемая с поверхности пластин активных элементов, может направляться на переработку для использования, например, в качестве сельскохозяйственных удобрений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Морщинина Н.В. Эколого-токсикологическое состояние северо-восточной части Черного моря (обзор) / Н.В. Морщинина, М.В. Медянкина, Г.С. Зеленихина, С.А. Соколова // Токсикологический вестник. — 2013. — № 2(119). — С. 42–46. — URL: <a href="http://old.toxreview.ru/magazine/?c4a=20130200">http://old.toxreview.ru/magazine/?c4a=20130200</a> (дата обращения: 26.04.2023).

**Страница 12 из 15** 

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Полиэтиленовая крошка ПНД, ПВД для пакетов // Сайт промышленного портала «Мургот.ru». — URL: <a href="https://myprom.ru/board/polietilenovaya-kroshka-pnd-pvd-dlya-paketov-64051.html">https://myprom.ru/board/polietilenovaya-kroshka-pnd-pvd-dlya-paketov-64051.html</a> (дата обращения: 15.04.2023).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Суперфосфат гранулированный. Сайт промышленного портала «Promportal.su». [Электронный ресурс]. URL: <a href="https://promhim96.ru/goods/1374736/superfosfat-granulirovanniy">https://promhim96.ru/goods/1374736/superfosfat-granulirovanniy</a> (дата обращения: 15.04.2023).

- 2. Беляева О.И. О загрязнении ливневых стоков, поступающих в прибрежную зону Черного моря (обзор) / О.И. Беляева // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Сер. География. 2012. T 25(64). № 2. С. 20–27. URL: <a href="https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24397961">https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24397961</a> (дата обращения: 26.04.2023).
- 3. Система Черного моря. Москва: Научный мир, 2018. 808 с. DOI 10.29006/978-5-91522-473-4.2018. URL: <a href="https://ocean.ru/index.php/arkhiv-dokumentatsii/category/49-monografiya-sistema-chernogo-morya-moskva-2018">https://ocean.ru/index.php/arkhiv-dokumentatsii/category/49-monografiya-sistema-chernogo-morya-moskva-2018</a> (дата обращения: 26.04.2023).
- 4. Жигин А.В. Очистка морской воды водорослями при содержании рыб в циркуляционной установке / А.В. Жигин, Д.В. Дементьев // Природообустройство. 2016. № 4. С. 110–117. URL: <a href="https://elibrary.ru/item.asp?id=27261851">https://elibrary.ru/item.asp?id=27261851</a> (дата обращения: 24.03.2023).
- 5. Панькова Е.С. Аккумуляционные способности бурой водоросли цистозира барбата (Cystoseira barbata) к накоплению тяжелых металлов / Е.С. Панькова, Е.И. Голубева. DOI 10.24411/1728-323X-2018-13022 // Проблемы региональной экологии. 2018. № 3. С. 22–27. URL: <a href="https://elibrary.ru/uzbgge">https://elibrary.ru/uzbgge</a> (дата обращения: 26.03.2023).
- 6. Шубаков А.А. Использование микроводорослей для биоремедиации водных сред / А.А. Шубаков, И.Э. Шарапова, Е.А. Михайлова // Технические науки от теории к практике: сб. ст. по матер. XIV междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск: СибАК, 2012. С. 119–126. URL: <a href="https://sibac.info/conf/tech/xiv/29353">https://sibac.info/conf/tech/xiv/29353</a> (дата обращения: 26.04.2023).
- 7. Байбурдов Т.А. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов: обзор англоязычной литературы за 2000-2017 гг. (часть 1) / Т.А. Байбурдов, С.Л. Шмаков. DOI 10.18500/1816-9775-2018-18-1-36-44 // Известия Саратовского ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. № 1. С. 36–44. URL: <a href="https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35000036">https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35000036</a> (дата обращения: 09.04.2023).
- 8. Капков В.И. Биоремедиация морских прибрежных экосистем: использование искусственных рифов / В.И. Капков, Е.В. Шошина, О.А. Беленикина // Вестник МГТУ. 2016. Т 19, № 1/2. С. 286–295. URL: <a href="https://www.researchgate.net/publication/301715671\_Bioremediation\_of\_marine\_coastal\_ecosystems\_using\_artificial\_reefs">https://www.researchgate.net/publication/301715671\_Bioremediation\_of\_marine\_coastal\_ecosystems\_using\_artificial\_reefs</a> (дата обращения: 26.03.2023).
- 9. Francour P. The 3D-printed artificial reefs, a modern tool to restore habitats in marine protected areas. The Larvotto-Monaco context / P. Francour, E. Riera // International Marine Protected Areas Congress, Chile. 2017. URL: <a href="https://www.researchgate.net/publication/321917750\_The\_3D-printed artificial reefs">https://www.researchgate.net/publication/321917750\_The\_3D-printed artificial reefs</a> a modern tool to restore habitats in marine protected are as \_The Larvotto-Monaco\_context (дата обращения: 26.03.2023).
- 10. Мирошников В.С. Особенности формирования биоценозов на искусственных рифах в Азовском море / В.С. Мирошников, Э.Г. Яновский, Л.В. Изергин // Основные результаты комплексных исследований ЮгНИРО в Азово-Черноморском бассейне и Мировом океане / Керчь: Изд-во ЮгНИРО, 1998. С. 126–130. URL: <a href="https://yugniro.github.io/files/YugNIRO">https://yugniro.github.io/files/YugNIRO</a> Proceedings 1998-Vol.44.pdf (дата обращения: 15.04.2023).

11. Букина Ю.А. Анализ эффективности установки искусственных рифов в морях Российской Федерации / Ю.А. Букина // Наука и современность / Новосибирск: ООО "Центр развития научного сотрудничества", 2017. — С. 221–225. — URL: <a href="https://elibrary.ru/item.asp?id=30526681">https://elibrary.ru/item.asp?id=30526681</a> (дата обращения: 26.03.2023).

# **Dmitriyev Yuriy Anatol'evich**

Sochi State University, Sochi, Russia E-mail: adres11111111@yandex.ru

RSCI: <a href="https://www.elibrary.ru/author-profile.asp?id=1079401">https://www.elibrary.ru/author-profile.asp?id=1079401</a>

# Seawater biological treatment system based on active elements from a composite material containing additives of biogenic substances

**Abstract.** The development of seawater purification methods is an urgent task, since the volume of discharges (including household wastewater) into the seas and oceans is steadily growing due to the development of industrial production and the increasing degree of urbanization of coasts.

Currently, various options are offered for biological treatment of sea water using algae cultivated on the surface of artificial reefs. However, the difficulties associated with the organization and maintenance of such systems, as well as their dependence on changes in the composition of sea water, do not contribute to practical implementation.

The author presents a system of biological water purification for certain marine areas most prone to anthropogenic pollution — partially closed bays, marinas, port areas, beach areas. The system is a set of compact active elements with a high specific surface area installed in a shallow water area, which are carriers of microalgae that absorb and utilize dissolved pollutants. Active elements are assembled from separate square-shaped plates, which are fixed in a cubic frame at a certain distance from each other, sufficient to ensure the flow of water and prevent continuous overgrowth of algae. The plates are made of a porous composite material based on environmentally friendly polymers (polyethylene or polypropylene) and additives of low-soluble inorganic biogenic substances of prolonged action.

The results of laboratory studies show that the porosity of the material in combination with additional sources of biogenic substances provides optimal conditions for the development of microalgae immobilized on the plates of active elements. Due to the concentration of a significant amount of microalgae in growing biofilms, the biological treatment system is able to effectively purify seawater even in cases where the concentration of the pollutant is several times higher than the standard value.

The positive results of the study, as well as economic and technical advantages (relatively low cost, ease of transportation, installation and maintenance) allow us to conclude that it is possible to practically implement the developed seawater biological treatment systems after studying their effectiveness with respect to the widest range of pollutants entering marine water areas from anthropogenic sources.

**Keywords:** seawater biological treatment systems; marine areas; household wastewater; microalgae; composite material; biogenic substances; active elements; immobilization; ammonium ions; maximum permissible concentration