

Интернет-журнал «Отходы и ресурсы» <https://resources.today>
Russian Journal of Resources, Conservation and Recycling

2023, Том 10, № 2 / 2023, Vol. 10, Iss. 2 <https://resources.today/issue-2-2023.html>

URL статьи: <https://resources.today/PDF/01NZOR223.pdf>

DOI: 10.15862/01NZOR223 (<https://doi.org/10.15862/01NZOR223>)

Ссылка для цитирования этой статьи:

Дмитриев, Ю. А. Активные элементы на основе композиционного материала с добавками биогенных веществ для систем биологической очистки морской воды / Ю. А. Дмитриев // Отходы и ресурсы. — 2023. — Т. 10. — № 2. — URL: <https://resources.today/PDF/01NZOR223.pdf> DOI: 10.15862/01NZOR223

For citation:

Dmitriyev Yu.A. Active elements based on composite material with additives of biogenic substances for biological treatment systems of seawater. *Russian Journal of Resources, Conservation and Recycling*. 2023; 10(2): 01NZOR223. Available at: <https://resources.today/PDF/01NZOR223.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.) DOI: 10.15862/01NZOR223

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

Активные элементы на основе композиционного материала с добавками биогенных веществ для систем биологической очистки морской воды

Аннотация. Возрастающее антропогенное загрязнение акватории Черного моря является одной из актуальных экологических проблем. Предлагаемые в настоящее время способы биологической очистки морской воды с помощью прикрепленных гидробионтов (основную часть которых составляют различные виды водорослей), культивируемых на поверхности искусственных рифов, имеют ряд ограничений, связанных с трудоемкостью технического обслуживания таких рифов и непостоянством концентрации биогенных веществ, необходимых для обеспечения жизнедеятельности гидробионтов.

Целями исследования были разработка композиционного материала, содержащего добавки биогенных веществ пролонгированного действия, и компактных активных элементов на его основе, из которых могут быть сформированы системы биологической очистки морской воды в отдельных акваториях, характеризующихся повышенным поступлением антропогенных загрязнений (маринах, бухтах, портах).

Результаты выполненных экспериментов показали, что синтезированный высокопористый композиционный материал на основе экологически чистого термопластичного полимера (полиэтилена) и добавок ряда биогенных веществ неорганического происхождения, внедренных в его структуру, может рассматриваться в качестве перспективного искусственного носителя, который обеспечивает создание оптимальных условий для культивирования морских микроводорослей. Благодаря высокой концентрации микроводорослей в биопленке, которая формируется на его пористой поверхности, данный носитель способен эффективно очищать морскую воду от ионов аммония при четырехкратном превышении их предельно-допустимой концентрации (далее — ПДК): степень очистки в 1,5–2 раза превышала аналогичный показатель процесса самоочищения

морской воды; при этом процесс самоочищения за время опыта не обеспечил снижение концентрации ионов аммония до величины ПДК.

Разработанный автором композиционный материал может быть рекомендован в качестве основы для производства активных элементов блочного типа, имеющих форму куба размерами 0,5x0,5x0,5 м и относительно небольшую массу (около 35 кг). Системы биологической очистки морской воды могут быть организованы путем установки необходимого количества таких элементов на выделенных участках акватории; техническое обслуживание таких систем (очистка, замена элементов) не должно быть проблематичным благодаря компактности и небольшой массе элементов.

Ключевые слова: системы биологической очистки морской воды; искусственные рифы; водоросли; композиционный материал; биогенные вещества; предельно-допустимая концентрация; активные элементы

Введение (актуальность проблемы)

Одной из современных экологических проблем является возрастающее загрязнение Черного моря [1], в том числе, в районе побережья Краснодарского края. В Краснодарском крае ситуация усугубляется быстрым ростом численности населения, увеличением площади застраиваемых площадей, а также чрезмерной нагрузкой территории со стороны туристов — овертуризмом [2; 3], который, как известно [4], является одной из причин ухудшения состояния морской воды вследствие увеличения сбросов хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод.

Хозяйственно-бытовые сточные воды, сбрасываемые в морскую акваторию, далеко не всегда имеют достаточную степень очистки по разным причинам, среди которых: неэффективная работа очистных сооружений, наличие значительного неканализованного жилого сектора и т. д. В курортных районах Черноморского побережья, где промышленное производство сведено к минимуму, именно хозяйственно-бытовые сточные воды, содержащие значительное количество загрязняющих веществ органического происхождения, являются основной причиной загрязнения морской воды.

Наиболее эффективными методами очистки хозяйственно-бытовых сточных вод считаются биологические методы, основанные на трансформации загрязняющих веществ в безопасные для окружающей среды вещества посредством жизнедеятельности различных микроорганизмов. Загрязняющие вещества, значительную часть которых составляют биоразлагаемые органические соединения, в данном случае служат питательной средой для микроорганизмов, обеспечивающей их питание и рост.¹

Микроорганизмы, используемые в сооружениях биологической очистки сточных вод и биологических прудах, составляют так называемый «активный ил» — биоценоз скоплений бактерий и простейших организмов, среди которых могут присутствовать микроводоросли² [5; 6].

¹ Биологические методы очистки сточных вод // Сайт компании «НПО Агростройсервис». — URL: https://acs-nnov.ru/biologicheskie_metody_ochistki_stochnyh_vod.html (дата обращения: 19.03.2023); Биологическая очистка сточных вод: основные методы и их особенности // Сайт проекта «Recycle.net. Все о переработке вторсырья и утилизации отходов». — URL: <https://rcycle.net/stochnye-vody/ochistka/biologicheskaya-osnovnye-metody-i-ih-osobennosti> (дата обращения: 15.04.2023).

² Патент № 2555519, Российская Федерация, МПК C12N 1/12 (2006.01), C12R 1/89 (2006.01). Штамм микроводоросли *Chlorella vulgaris*, предназначенный для очистки сточных вод сельскохозяйственных и спиртовых производств: № 2013137672/10: заявл. 12.08.2013; опубл. 10.07.2015 / Лобакова Е.С., Соловченко А.Е. [и др.]; заявитель МГУ. — 11 с.

Водоросли способны одновременно выполнять две функции в процессе очистки сточных вод: во-первых, поглощать и перерабатывать загрязняющие вещества подобно бактериям и простейшим, и во-вторых, обогащать водную среду выделяющимся в процессе фотосинтеза кислородом (например, известно [7], что фотосинтетическая аэрация водоемов часто превосходит атмосферную или соизмерима с ней).

Хозяйственно-бытовые сточные воды разной степени очистки, попадающие в морскую акваторию как в виде организованных сбросов, так и вместе с ливневыми, речными и ручьевыми водами, приносят в нее типичные для данного типа сточных вод загрязняющие вещества, что позволяет рассматривать биологическую очистку (в том числе, с помощью водорослей) как наиболее перспективный способ борьбы с загрязнением морской воды в курортных районах Черноморского побережья Краснодарского края.

Далее рассмотрены существующие на данный момент времени и разрабатываемые методы биологической очистки морской воды при помощи водорослей. Данное направление является сравнительно новым в мировой аквакультуре, и посвященные ему исследования достаточно фрагментарны. Однако, данные, полученные разными авторами, свидетельствуют о достаточно высокой эффективности водорослей в плане очистки морской воды от загрязняющих веществ.

Например, установлено, что многоклеточные водоросли рода *Caulerpa* способны ежедневно поглощать до 4,9 мг аммонийного азота, 665 мг нитратного азота и 1,66 мг фосфатов на 1 кг своей массы. Включение биоценоза таких водорослей (в виде альгофилтра) в систему водоподготовки морского аквариума позволило существенно сократить эксплуатационные расходы за счет повышения эффективности очистки оборотной воды [8].

Водоросли *Cystoseira barbata*, широко распространенные в бассейне Черного моря, способны поглощать из водной среды и аккумулировать в себе значительные количества тяжелых металлов (кадмия, свинца, марганца, никеля, меди) [9].

Предложено использование плавучих водорослевых плантаций для очистки прибрежных морских вод от пленочных и диспергированных в поверхностном слое воды нефтепродуктов.³

Добавка микроводорослей *Chlorella vulgaris* повышает эффективность действия биопрепаратов, применяемых для очистки воды от нефтепродуктов, за счет обеспечения микробных культур, входящих в состав таких препаратов, дополнительным количеством кислорода [10].

Перспективность использования водорослей для очистки прибрежных морских вод Черноморского побережья (в особенности — в его южной части) обусловлена наличием в данном регионе уникального фактора, необходимого для обеспечения их жизнедеятельности — интенсивного естественного освещения на протяжении большей части года. Благодаря данному фактору, а также достаточно теплему климату, в прибрежных фитоценозах южной субтропической части Черноморского побережья наблюдается изобилие видов водорослей (установлены около 120 видов только водорослей — макрофитов, разнообразие которых постоянно увеличивается в течение последних нескольких десятилетий [11]).

³ Патент № 2375315, Российская Федерация, МПК C02F 3/34 (2006.01), C12N 1/26 (2006.01). Способ очистки морских прибрежных вод от пленочных и диспергированных в поверхностном слое воды нефтепродуктов: № 2007106573/13: заявл. 21.02.2007: опубл. 10.12.2009 / Воскобойников Г.М., Коробков В.А., Макаров М.В.; заявитель ООО «Сирена».

Использование в системах очистки морской воды некоторых из этих видов водорослей (отличающихся наиболее высокими показателями поглощения загрязняющих веществ) может способствовать решению части существующих на побережье экологических проблем. Культивирование нужных видов водорослей возможно осуществлять в прибрежной полосе моря в местах наиболее интенсивного поступления поверхностных вод, загрязненных хозяйственно-бытовыми стоками (например, в районах впадения рек), а также в местах наибольшего концентрирования загрязняющих веществ (например, в частично замкнутых, защищенных бунами и волнорезами акваториях, в том числе, портовых).

Для организации биоценозов водорослей могут быть использованы, например, системы искусственных рифов, размещаемых в прибрежной зоне моря на относительно небольшой глубине. Например, на специальных полигонах в северо-восточном районе Черного моря на глубине от 2,5 до 10 м были сооружены искусственные рифы площадью от 5 до 20 квадратных метров из блоков природного пористого неорганического материала — минерала ракушечника. Наблюдения показали, что в начале процесса естественного формирования биоценоза на поверхности рифа появляются колонии бактерий и одноклеточных водорослей, через 4 месяца образуются ростки бурой водоросли *Cystoseira barbata*, а еще через 8 месяцев формируется многоярусный фитоценоз, включающий в себя многие виды макро и микроводорослей. Было установлено, что полученная экосистема способна осуществлять эффективную очистку морской воды на протяжении всего года, и в особенности — во время вегетационного периода, совпадающего с максимумом антропогенной нагрузки, когда в морскую воду поступает значительное количество загрязняющих веществ [12]. Последнее обстоятельство свидетельствует о важности наличия достаточного количества биогенных элементов (поступающих вместе с внешними загрязнениями) для обеспечения жизнедеятельности фитоценоза.

Морские искусственные рифы могут быть сооружены из различных материалов. Помимо природных материалов могут применяться железобетонные конструкции⁴, минерал доломит [13], керамические композиции⁵, системы из использованных пластиковых бутылок⁶, сети из синтетических полимерных материалов [14]. Ранее использовались отработанные автомобильные шины [15], от применения которых в настоящее время отказались по причине их неэкологичности.⁷

Каждый из материалов, предлагаемых для сооружения искусственных рифов, имеет свои достоинства и недостатки. Например, железобетонные рифы под воздействием морской воды разрушаются, а рифы из отработанных автомобильных шин, несмотря на свою экономичность, при постепенном разрушении выделяют в морскую воду загрязняющие вещества (ионы цинка и меди, нефтепродукты и т. д.) [16].

⁴ Патент № 2377770 Российская Федерация, МПК А01К 61/00 (2006.01). Искусственный риф: № 2008121659/12: заявл. 28.05.2008; опубл.: 10.01.2010 / Шевченко В.Н., Саенко Е.М.; заявитель Азовский НИИРХ. — 8 с.; Патент № 2314386 Российская Федерация, МПК Е02В 3/06 (2006.01). Искусственный риф: № 2006119369/03: заявл. 05.06.2006; опубл.: 10.01.2008 / Грицыхин В.А.; заявитель ООО «Шельф 06». — 11 с.

⁵ 3D printing technology to aid coral growth in Maldives // Сайт интернет-ресурса «Maldives Independent». — URL: <https://maldivesindependent.com/environment/3d-printing-technology-to-aid-coral-growth-in-maldives-140073> (дата обращения: 14.04.2023).

⁶ Патент № 2446682 Российская Федерация, МПК А01К 61/00 (2006.01). Искусственная рифовая банка для разведения водных организмов: № 2010124008/13: заявл. 11.06.2010; опубл.: 10.04.2012 / Самарин С.А.; заявитель Самарин С.А. — 8 с.

⁷ Искусственный риф // Сайт свободной энциклопедии «Википедия». — URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Artificial_reef; <https://www.sportdiver.com/scuba-diving-rubber-tire-artificial-reefs-france-florida> (дата обращения: 15.04.2023).

Керамика и минералы могут считаться наиболее безопасными материалами для морской среды, однако, предлагаемые технологии изготовления искусственных рифов из этих материалов (методы 3D-печати) требуют достаточно высоких материальных затрат. Кроме того, при эксплуатации искусственных рифов, созданных из таких материалов, могут возникать проблемы, связанные с обрастанием их поверхности гидробионтами. Очевидно, что удаление и утилизация избыточной биомассы с поверхности рифов, находящихся под поверхностью воды, является достаточно сложной задачей, а подъем на поверхность таких рифов, имеющих большую массу, экономически нецелесообразен или связан с необходимостью их разделения на составные части (например, в работе [12] рифы были сооружены из отдельных блоков ракушечника, скрепленных сетью).

Альтернативными носителями для организации биоценозов водорослей могут служить устройства, подобные блочным биоагрузкам, применяемым в сооружениях очистки сточных вод. Блочная биологическая нагрузка представляет собой каркас, в котором закреплены активные элементы с высокой удельной поверхностью, например, полотна из синтетического волокна⁸, небольшие сетчатые трубки и пластинки из полиэтилена или полипропилена⁹. Блочная нагрузка, при использовании ее для культивирования водорослей, может быть достаточно легко извлечена из водоема, когда, например, будет необходимо удалить из нее избыточную биомассу. Однако, удаление нарастающей биомассы с поверхности плотно упакованных полимерных волокон, сетчатых трубок и пластинок (особенно крупных водорослей, способных прочно закрепляться на любых поверхностях и образовывать заросли) представляется трудновыполнимой задачей. Поэтому использование традиционной блочной загрузки для культивирования морских водорослей нецелесообразно.

Таким образом, традиционные искусственные рифы и применяемая в системах биологической очистки сточных вод блочная биоагрузка не являются оптимальными носителями для организации систем биологической очистки морской воды на основе водорослей. Необходим поиск новых вариантов, одним из которых может стать комбинированный подход, заключающийся в сочетании особенностей искусственных рифов (относительно ровной поверхности) и блочной биоагрузки (относительно небольшой массы, мобильности и высокой удельной поверхности). Кроме того, в случае морской воды может возникать проблема недостатка питательных веществ для водорослей, растущих на поверхности носителя и ответственных за биологическую очистку. Концентрация растворенных в морской воде питательных веществ не постоянна, она, как правило, значительно меньше по сравнению с хозяйственно-бытовыми сточными водами и может изменяться в широких пределах в зависимости от многих факторов, в том числе, от сезонности. Недостаток таких веществ может приводить к снижению эффективности очистки (как отмечено авторами [12], наибольшая эффективность очистки морской воды водорослями искусственного рифа соответствовала максимуму антропогенной нагрузки, когда в морскую воду поступало наибольшее количество биогенных веществ) и, возможно, к отмиранию части активной биомассы. Предлагаемые искусственные рифы и блочная биоагрузка для очистки сточных вод не могут обеспечить приток питательных веществ в случае их недостатка.

⁸ Биоагрузка для очистных сооружений «Шлейф-1» // Сайт компании «Завод фильтров «Седан». — URL: <https://sedanfilter.ru/products/biozagruzka-ochisnih-soorujenij> (дата обращения: 15.04.2023).

⁹ Блочная нагрузка BIO-BЛОК // Сайт торговой компании «Решетиллов и Ко». — URL: <https://reshetilov.ru/product/bio-filter> (дата обращения: 15.04.2023).

Биоагрузка ББЗ // Сайт компании «НПО «Агростройсервис». — URL: <https://acs-nnov.ru/kupit-bloki-biologicheskoi-zagruzki.html> (дата обращения: 15.04.2023).

Решением данной проблемы может стать введение в носители для культивирования водорослей дополнительных источников минеральных биогенных веществ, из которых будет осуществляться контролируемое высвобождение элементов, необходимых для жизнедеятельности водорослей, на протяжении всего времени эксплуатации системы.

Методы решения проблемы

В качестве основы для разработки активных элементов — носителей биомассы водорослей может быть рассмотрена традиционная блочная биоагрузка, выгодно отличающаяся удобством в эксплуатации. Для адаптации такой биоагрузки для культивирования морских водорослей ее активные элементы (волоконна, трубки и пластинки) должны быть заменены на такой носитель, который содержит источник биогенных веществ пролонгированного действия, обладает высокой удельной поверхностью, является пригодным для достаточно легкого удаления нарастающей биомассы. Наиболее подходящим вариантом для обеспечения такого сочетания свойств является придание пористости материалу (подобно плавающей биоагрузке «BioChip» [17]) и введение в его состав малорастворимых в воде форм неорганических биогенных веществ, поверхность частиц которых защищена полупроницаемым покрытием.

В традиционной биоагрузке высокая удельная поверхность достигается за счет высокой плотности упаковки отдельных небольших деталей. Если вместо таких деталей использовать монолитный элемент, например, крупную пластину, поверхность которой покрыта большим количеством открытых пор, то задача создания высокой удельной поверхности решается за счет пористости, а задача облегчения очистки решается за счет того, что поверхность носителя представляет собой плоскость. Частицы биогенных веществ с защищенной поверхностью могут быть введены в структуру материала в процессе его изготовления.

Группа пластинчатых элементов может быть установлена в стандартном разборном каркасе, образуя блочный активный элемент, пригодный для культивирования водорослей (рис. 1). Отдельные элементы устанавливаются параллельно друг другу на расстоянии, достаточном для обеспечения легкости очистки и предотвращения сплошного зарастания водорослями.

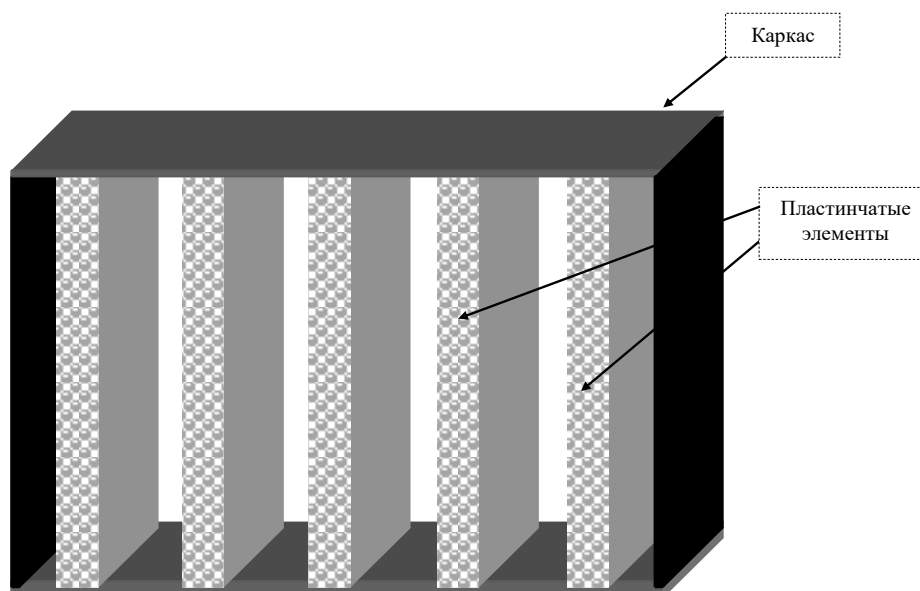


Рисунок 1. Активный элемент блочного типа для иммобилизации водорослей (схема автора)

Пластинчатые элементы могут быть изготовлены из композиционного материала с открытой пористостью, содержащего органический (термопластичный полимер) и неорганический (биогенные и другие неорганические вещества) компоненты, методами экструзии или горячего прессования исходной высокодисперсной смеси.

В качестве органического компонента, играющего роль пористого связующего, целесообразно использовать термопластичные экологически безопасные полимеры, которые применяются в производстве блочной биоагрузки для очистки сточных вод (например, полиэтилен или полипропилен). Неорганическим компонентом служит смесь подобранных в определенных соотношениях нерастворимых или ограниченно растворимых в воде неорганических биогенных веществ, поверхность частиц которых имеет специальное защитное покрытие, не разрушающееся в процессе синтеза. Водоросли, закрепляющиеся на поверхности элементов, по мере роста смогут через систему пор получать дополнительное количество биогенных веществ, которые под действием морской воды будут постепенно в небольших количествах высвобождаться из структуры материала в виде растворимых солей.

Высвобождение биогенных веществ из структуры материала может быть неравномерным на разных стадиях эксплуатации. Вначале оно будет ограничиваться наличием исходного защитного покрытия на поверхности частиц и той величиной общей поверхности пор, которая возникает на стадии синтеза. На данном этапе количество водорослей на поверхности носителя будет относительно небольшим и, можно предполагать, что им будет достаточно того количества питательных веществ, которые растворены в очищаемой морской воде, а также в малых количествах поступают из структуры самого материала.

На более поздних стадиях защитное покрытие частиц будет частично разрушаться в результате гидролиза, все большее количество малорастворимых веществ будет превращаться в растворимые и высвобождаться из структуры материала. В итоге будет расти общая поверхность пор, открывая доступ к новым порциям биогенных веществ, связанных в структуре. В процессе длительной эксплуатации на поверхности элемента может нарасти значительная биомасса водорослей, для питания которой необходимы большие количества питательных веществ, и приток таких веществ из структуры материала может стать основным источником поддержания жизнедеятельности водорослей в критические периоды (например, при эпизодическом резком снижении поступления антропогенных загрязнений). Помимо стабилизирующего влияния на жизнедеятельность, увеличение пористости материала в процессе эксплуатации может дать дополнительный положительный эффект: больший объем пор будет способствовать удержанию большей биомассы водорослей, в том числе, макроводорослей, нуждающихся в надежном прикреплении к субстрату [18]).

Неорганические биогенные вещества, содержащие основные элементы, необходимые для обеспечения жизнедеятельности растений — азот, фосфор и калий, применяются для подкормки микроорганизмов активного ила в системах биологической очистки сточных вод в случаях недостатка питательных веществ в таких водах; в ряде случаев в процессе очистки в сточную воду добавляют хорошо растворимые в воде соли, например фосфаты аммония и калия¹⁰. Очевидно, что применять подобный подход в системах очистки морской воды недопустимо, поскольку нельзя допустить попадания избытка таких дополнительных подкормок в морскую акваторию.

¹⁰ Гудилина И. Микроэлементы в стоках для жизнедеятельности активного ила // Сайт компании «Номитек». — URL: <https://nomitech.ru/articles-and-blog/mikroelementy-v-stokakh-dlya-zhiznedeyatelnosti-aktivnogo-ila> (дата обращения: 15.04.2023).

Харькина О.В., Харьков С.В. Проблемы эксплуатации сооружений очистки сточных вод и их решения: вспухание и пенообразование активного ила // Справочник эколога. — 2015. — № 2. — URL: https://www.profiz.ru/eco/2_2015/stoch_ochistka (дата обращения: 15.04.2023).

Именно поэтому неорганический компонент композиционного материала для элементов — носителей биомассы водорослей должен содержать исключительно малорастворимые биогенные вещества, которые, к тому же, будут находиться в частично связанном состоянии благодаря наличию защитного покрытия на поверхности их частиц и вследствие процессов плавления полимера и обволакивания им части этой поверхности на стадии синтеза.

В качестве малорастворимых биогенных веществ могут быть использованы доступные и недорогие материалы, например, минеральные удобрения, применяемые или планируемые к применению в сельском хозяйстве: суперфосфат, содержащий биогенный элемент фосфор в виде дигидроортофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; струвит — перспективное удобрение, получаемое как побочный продукт процессов очистки сточных вод¹¹ [19] и содержащее два основных биогенных элемента — азот и фосфор, а также дополнительный биогенный элемент магний в виде ортофосфата аммония-магния NH_4MgPO_4 .

Кроме того, для обеспечения присутствия в композиционном материале третьего из основных биогенных элементов — калия, могут быть применены и хорошо растворимые в воде калийные удобрения (например, дигидроортофосфат калия KH_2PO_4), которые перед введением в композицию в обязательном порядке должны быть переведены в малорастворимые формы путем создания защитного покрытия на поверхности их частиц.

Применение покрытий из легкоплавких полимерных веществ для модификации поверхности частиц гранулированных удобрений, вносимых в замкнутые водные экосистемы для активизации роста фитопланктоновых водорослей, известно¹²; такие покрытия позволяют добиваться пролонгированного высвобождения питательных веществ из частиц удобрений на протяжении всего времени жизни экосистемы (аналогичные способы капсулирования частиц удобрений и пестицидов применяются и в сельском хозяйстве¹³ [20]). Для целей настоящей работы применение защитных покрытий из легкоплавких веществ неприемлемо, поскольку они будут разрушаться при температурах синтеза композиционного материала, которые превышают температуру плавления полиэтилена. Поэтому был разработан авторский способ модификации поверхности частиц биогенных веществ, который позволил получать защитные покрытия, состоящие из малорастворимых в воде тугоплавких солей неорганических кислот биогенных металлов.

Для подтверждения целесообразности использования предлагаемого композиционного материала в системах биологической очистки морской воды был выполнен эксперимент, включающий:

1. Синтез лабораторного образца пластинчатого элемента.
2. Экспонирование образца в модельной среде, имитирующей условия естественной морской акватории.

¹¹ Использование струвита как удобрения открывает новые возможности // Сайт интернет-ресурса «Агроновости». — URL: <https://xn--80aevxfbbnpl.xn--p1ai/ispolzovanie-stryvita-kak-ydobreniia-otkryvaet-novye-vozmojnosti/> (дата обращения: 14.04.2023).

¹² Патент № 97112915 Российская Федерация, МПК А01К 61/00(1995.01). Композиции и их применение в аквакультуре: № 97112915/13: заявл. 1997.08.04: опубл.: 1999.06.20 / Ларсон С., Кастнер Р.; заявитель «Омс Инвестментс, Инк.» // Сайт интернет-ресурса «Яндекс. Патенты». — URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU97112915A_19990620 (дата обращения: 14.04.2023).

¹³ Фарберович О. Гербицид, загруженный в матрицу полимера, обеспечит охрану здоровья растений // Сайт электронного периодического издания «Научная Россия». — URL: <https://scientificrussia.ru/articles/gerbitsid-zagruzhennyj-v-matritsu-polimera-obespechit-ohranu-zdorovya-rastenij> (дата обращения: 14.04.2023).

3. Оценку эффективности очистки морской воды иммобилизованными микроводорослями, которые в процессе экспонирования сформировались в виде биопленки на поверхности образца.

Для синтеза был использован порошок (размер частиц: 0,1–0,2 мм) экологически чистого полимера — полиэтилена низкой плотности (по ГОСТ 16337-2022), не содержащего посторонних добавок, и смесь порошков следующих веществ и материалов, полученных, в том числе, синтетическим путем из исходных химических реагентов:

1. Ортофосфата аммония-магния NH_4MgPO_4 .
2. Силиката кальция CaSiO_3 .
3. Силиката магния MgSiO_3 .
4. Смешанного компонента, состоящего из прошедших поверхностную модификацию частиц водорастворимых солей калия и ряда других биогенных элементов.
5. Неорганического порообразователя — карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Общее количество минеральных добавок в композиционном материале составляло около 10 % масс.; их соотношение было подобрано с учетом сведений о балансе биогенных элементов, который устанавливается в системах биологической очистки хозяйственно-бытовых сточных вод.

Добавки силикатов кальция и магния вводились в композиционный материал с целью возможно большего приближения свойств его поверхности к свойствам естественных каменистых поверхностей, на которых растут прикрепляющиеся морские водоросли (основой большинства природных минералов, как известно, являются силикаты различного состава).

После смешения всех компонентов осуществлялось их диспергирование в лабораторной мельнице с последующим спеканием в металлической форме при температуре около 200°C. В итоге был получен лабораторный образец в виде пластины эллиптической формы размерами 10 см (большая ось эллипса) на 6 см (малая ось) и толщиной 1 см (рис. 2). Плотность образца, определенная по ГОСТ Р 57713-2017 «Композиты полимерные. Методы определения плотности и относительной плотности по вытесненному объему жидкости», составила 0,55 г/см³.

По фотографиям, представленным на рисунках 3 и 4, видно, что не только поверхность, но и весь объем полученного образца имеют развитую систему открытых пор, благодаря чему возможно ожидать достаточно высокого водопоглощения. Действительно, массовая доля воды, поглощаемой образцом, определенная по ГОСТ 4650-2014 (ISO 62:2008) «Пластмассы. Методы определения водопоглощения», составила 29 %.

Высокая пористость и способность к поглощению значительного количества воды позволяют предположить, что в процесс дополнительного снабжения растущих водорослей питательными веществами будут включены не только биогенные вещества, сосредоточенные на поверхности пластинчатого элемента, но и все остальные вещества, распределенные по его объему, которые в результате медленного гидролиза и перехода в растворимые формы смогут через систему пор перемещаться в сторону поверхности.

Экспонирование полученного образца в модельной среде осуществлялось в лабораторных условиях на протяжении одного года. Для имитации естественных условий морской акватории образец был помещен в емкость из прозрачного стекла, заполненную 1,5 дм³ прибрежной морской воды, которая помимо свободно плавающих колоний микроводорослей содержала некоторое количество фрагментов различных многоклеточных водорослей.



Рисунок 2. Лабораторный образец пластинчатого элемента, подготовленный к экспонированию (фото автора)



Рисунок 3. Фрагмент поверхности лабораторного образца (фото автора)



Рисунок 4. Поперечный срез лабораторного образца при десятикратном увеличении (фото автора)

Данные фрагменты оказались в пробе воды, взятой для экспонирования, потому что отбор пробы осуществлялся во время сильного шторма (с целью захватывания возможно большего числа различных компонентов, которые могут присутствовать в морской воде). На протяжении всего времени экспонирования обеспечивались искусственное освещение достаточной интенсивности и принудительная аэрация.

Полученные результаты

Через год экспонирования на поверхности лабораторного образца сформировалась развитая биопленка иммобилизированных микроводорослей, а также появились небольшие ростки многоклеточной водоросли (рис. 5).

Следовало ожидать, что сконцентрированные в биопленке микроводоросли должны показать определенную эффективность по удалению загрязняющих веществ из морской воды. Оценка эффективности очистки была выполнена на примере одного из основных загрязняющих веществ, присутствующих в составе хозяйственно-бытовых сточных вод — ионам аммония NH_4^+ , предельно-допустимая концентрация (далее — ПДК) которого в морской воде согласно нормативным документам¹⁴ составляет 0,5 мг/дм³.

¹⁴ 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 Норматив». — URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=364518> (дата обращения: 14.04.2023).



Рисунок 5. Лабораторный образец в емкости с морской водой через год экспонирования (фото автора)

Использовались два образца — опытный и контрольный. Опытный образец представлял собой емкость, содержащую 1,5 дм³ морской воды, в которую был погружен образец испытуемого пластинчатого элемента с иммобилизированной на его поверхности биопленкой микроводорослей. Контрольным образцом служила емкость, содержащая только 1,5 дм³ морской воды, идентичной по составу воде, использованной в опытном образце. Оба образца находились в одинаковых условиях (освещенность, аэрация, температура). Эксперимент заключался во внесении в опытный и контрольный образцы одинаковых добавок ионов аммония в виде хлорида аммония NH₄Cl, взятых с четырехкратным избытком по сравнению с предельно-допустимой концентрацией данного вещества (в каждую емкость было внесено такое количество хлорида аммония, чтобы исходная концентрация ионов аммония в ней составила $C_{исх} = 0,5 \cdot 4 = 2 \text{ мг/дм}^3$) с последующим наблюдением процесса снижения концентрации NH₄⁺. Сразу после внесения добавок начинался процесс трансформации ионов аммония за счет поглощения и утилизации прикрепленными и свободно плавающими микроводорослями, а также вследствие окисления кислородом воздуха и других процессов.

Таблица 1

Экспериментальные данные по снижению концентраций ионов аммония в опытном и контрольном образцах

Время от начала эксперимента, мин.	Концентрация ионов аммония в опытном образце, содержащем иммобилизированные и свободно плавающие водоросли, $C_{опытн}$, мг/дм ³	Концентрация ионов аммония в контрольном образце, содержащем только свободно плавающие водоросли, $C_{контр}$, мг/дм ³	Соотношение степеней очистки опытного и контрольного образцов, $\frac{C_{исх} - C_{опытн}}{C_{исх} - C_{контр}}$
0 (внесение добавок)	2,00 ($C_{исх}$)	2,00 ($C_{исх}$)	—
30	1,50	2,00	—
60	1,00	1,50	2,00
90	1,00	1,50	2,00
150	0,75	1,00	1,25
240	0,50 (ПДК)	1,00	1,50
315	0,25	1,00	1,75
420	0,25	0,75	1,40

Составлено автором

Снижение концентрации ионов аммония оценивалось через определенные промежутки времени 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». Полученные результаты представлены в таблице 1, из которой видно, что опытный образец с пластинчатым элементом обеспечивает в 1,5–2 раза более высокую степень очистки от ионов аммония по сравнению с контрольным образцом, что свидетельствует о его значительной эффективности. Кроме того, опытный образец позволяет снизить концентрацию ионов аммония до уровня ПДК за 240 минут (4 часа) эксперимента, в то время как контрольный образец даже по прошествии 7 часов не показал аналогичный результат.

Обсуждение результатов, выводы

Наблюдаемый положительный эффект очистки морской воды микроводорослями, иммобилизованными на поверхности образца пластинчатого элемента, позволяет рассматривать синтезированный композиционный материал в качестве перспективного носителя для культивирования морских микроводорослей, способного обеспечить оптимальные условия их роста и развития.

Эффективность данного материала, как представляется, обусловлена сочетанием его двух характеристик: высокой удельной поверхности (обеспечиваемой развитой системой открытых пор) и наличием в структуре запаса биогенных веществ пролонгированного действия. Благодаря такому сочетанию разработанный материал принципиально отличается от других возможных носителей для культивирования морских водорослей — традиционных искусственных рифов и блочной биоагрузки очистных сооружений, которые не могут служить источниками дополнительных питательных веществ и имеют ряд других ограничений, о которых было сказано выше.

Поэтому разработанный пористый композиционный материал с добавками биогенных веществ может быть рекомендован для рассмотрения его в качестве основы для производства пластинчатых элементов — составных частей активных элементов блочного типа (рис. 1), из которых будут формироваться системы биологической очистки морской воды.

Предполагается, что блочные активные элементы будут иметь кубическую форму, удобную для транспортировки и установки, а также относительно небольшие размеры, аналогичные размерам стандартной блочной биоагрузки для сооружений очистки сточных вод (например, 0,5x0,5x0,5 м подобно биоагрузке кубической формы «ББЗ 5.5.5»⁹).

Система биологической очистки морской воды может быть достаточно легко организована путем размещения любого требуемого количества таких блочных элементов на определенном участке морской акватории, например, в частично изолированных акваториях — маринах, бухтах, портовых акваториях, где возможно поступление значительных количеств загрязняющих веществ. Количество элементов может быть подобрано в зависимости от объема акватории и количества поступающих загрязняющих веществ.

Благодаря небольшой массе одного активного элемента (около 35 кг) будут исключены технические проблемы, связанные с трудоемкостью подъема элементов на поверхность для очистки от избыточной биомассы водорослей или замены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коляда Н.И. Международно-правовая борьба с загрязнением Черного моря / Н.И. Коляда, Н.А. Чернядьева // Океанский менеджмент. — 2020. — № 4(9). — С. 37–41. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44490501> (дата обращения: 24.03.2023).
2. Оборин М.С. Проблемы развития курортов краснодарского края в условиях геополитической нестабильности / М.С. Оборин, А.А. Сарян. — DOI 10.24412/1995-042X-2022-2-144-159 // Сервис в России и за рубежом. — 2022. — Т 16, № 2(99). — С. 144–159. — URL: <https://ruservices.rgutspubl.org/index.php/1/article/view/29> (дата обращения: 19.03.2023).
3. Ветитнев А.М. Риск овертуризма в Сочинской туристской дестинации в постковидный период / А.М. Ветитнев, Д.В. Чигарев, Н.В. Бобина // Региональная экономика и управление: электронный научный журнал. — № 2(66). — URL: <https://eee-region.ru/article/6621> (дата обращения: 15.04.2023).
4. Санин А.Ю. К вопросу о противодействии овертуризму на прибрежных рекреационных территориях Российской Федерации / А.Ю. Санин, Т.О. Паранина // Современные проблемы сервиса и туризма. — 2019. — Т 13, № 4. — С. 98–111. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41589181> (дата обращения: 19.03.2023).
5. Богданов Н.И. Биологическая реабилитация водоёмов / Н.И. Богданов; Российская акад. с.-х. наук, Пензенский научно-исслед. ин-т сельского хоз-ва [и др.]. — 3-е изд., доп. и перераб. — Пенза: РИО ПГСХА, 2008. — 151 с. — URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01004583583> (дата обращения: 15.04.2023).
6. Макарова Е.И. Прикладные аспекты применения микроводорослей — обитателей водных экосистем / Е.И. Макарова, И.П. Отурина, А.И. Сидякин // Экосистемы. — 2009. — № 1(20). — С. 120–133. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/prikladnye-aspekty-primeneniya-mikrovodorosley-obitateley-vodnyh-ekosistem> (дата обращения: 24.03.2023).
7. Митина Н.Н. Некоторые вопросы управления качеством природных вод в условиях перехода к устойчивому развитию / Н.Н. Митина, Л.А. Телитченко // Вода: химия и экология. — 2011. — № 7(37). — С. 2–10. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16750790> (дата обращения: 14.04.2023).
8. 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: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27261851> (дата обращения: 24.03.2023).
9. 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: <https://elibrary.ru/uzbgge> (дата обращения: 26.03.2023).
10. Шубаков А.А. Использование микроводорослей для биоремедиации водных сред / А.А. Шубаков, И.Э. Шарапова, Е.А. Михайлова // Технические науки — от теории к практике. — 2012. — № 14. — С. 119–126. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-mikrovodorosley-dlya-bioremediatsii-vodnyh-sred> (дата обращения: 26.03.2023).

11. Лисовская О.А. Разнообразие водорослей прибрежного макрофитобентоса южной части российского побережья Черного моря / О.А. Лисовская, В.Н. Никитина // Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер. 3. Биология. — 2010. — № 1. — С. 36–43. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15251121> (дата обращения: 26.03.2023).
12. 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: https://www.researchgate.net/publication/301715671_Bioremediation_of_marine_coastal_ecosystems_Using_artificial_reefs (дата обращения: 26.03.2023).
13. 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: https://www.researchgate.net/publication/321917750_The_3D-printed_artificial_reefs_a_modern_tool_to_restore_habitats_in_marine_protected_areas_as_The_Larvotto-Monaco_context (дата обращения: 26.03.2023).
14. Муравьёва И.П. Химический состав микроперифитона системы гидробиологической очистки морской воды / И.П. Муравьёва, Т.О. Миронова // Экология моря. — 2008. — Вып. 76. — С. 86–89. — URL: <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/4824> (дата обращения: 14.04.2023).
15. 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: https://yugniro.github.io/files/YugNIRO_Proceedings_1998-Vol.44.pdf (дата обращения: 15.04.2023).
16. 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: <https://elibrary.ru/item.asp?id=30526681> (дата обращения: 26.03.2023).
17. Куан Ч. Применение загрузочного материала BioChip в реакторе периодического действия / Чан Ха Куан, Е.С. Гогина / DOI 10.22227/1997-0935.2020.4.592-604 // Вестник МГСУ. — 2020. — Т 15, № 4. URL: https://www.researchgate.net/publication/341208002_The_applicability_of_bio-carrier_BioChip_in_Sequencing_Batch_Reactors (дата обращения: 21.04.2023).
18. Чава А.И. Обрастание конструкций в море и борьба с ним / А.И. Чава, В.О. Мокиевский // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». — 2018. — № 4(36). — С. 149–155. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37057120> (дата обращения: 01.04.2023).
19. Яковлева А.А. Способы получения струвита из сточных вод / А.А. Яковлева, Н.И. Якушева, О.А. Федотова. — DOI 10.15593/2224-9400/2019.4.06 // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. — 2019. — № 4. — С. 62–72. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41746095> (дата обращения: 01.04.2023).
20. Егоров Н.П. Разработка и проведение экспериментальной оценки эффективности применения в растениеводстве новых видов удобрений, полученных с использованием нанотехнологий / Н.П. Егоров, О.Д. Шафронов, Д.Н. Егоров, Е.В. Сулейманов // Вестник Нижегородского университета имени Н.И. Лобачевского. — 2008. — № 6. — С. 94–99. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11741032> (дата обращения: 01.04.2023).

Dmitriyev Yuriy Anatol'evich

Sochi State University, Sochi, Russia

E-mail: adres11111111@yandex.ru

RSCI: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?id=1079401

Active elements based on composite material with additives of biogenic substances for biological treatment systems of seawater

Abstract. The increasing anthropogenic pollution of the Black Sea is one of the urgent environmental problems. The currently proposed seawater biological treatment systems using attached hydrobionts (the main part of which are various types of algae) cultivated on the surface of artificial reefs have a number of limitations related to the complexity of maintenance of such reefs and the variability of the concentration of nutrients necessary to ensure the vital activity of hydrobionts.

The objectives of the study were to develop a composite material containing additives of biogenic substances of prolonged action and compact active elements based on it, from which seawater biological treatment systems can be formed in certain water areas characterized by increased intake of anthropogenic pollutants (marinas, bays, ports).

The results of the experiments have shown that the synthesized highly porous composite material based on an environmentally friendly thermoplastic polymer (polyethylene) and additives of a number of biogenic substances of inorganic origin embedded in its structure can be considered as a promising artificial carrier that provides optimal conditions for the cultivation of marine microalgae. Due to the high concentration of microalgae in the biofilm, which is formed on its porous surface, this carrier is able to effectively purify seawater from ammonium ions at four times their maximum permissible concentration (hereinafter referred to as MPC): the degree of purification was 1.5–2 times higher than the same indicator of the seawater self-purification process; at the same time, the self-purification process during the experiment it did not provide a decrease in the concentration of ammonium ions to the MPC.

The developed composite material can be recommended as a basis for the production of block-type active elements having the shape of a cube with dimensions of 0.5x0.5x0.5 m and a relatively small mass (about 35 kg). Seawater biological treatment systems can be organized by installing the required number of such elements in selected areas of the water area; maintenance of such systems (cleaning, replacement of elements) should not be problematic due to the compactness and small weight of the elements.

Keywords: seawater biological treatment systems; artificial reefs; algae; composite material; biogenic substances; maximum permissible concentration; active elements