

ЦЫБИНА АННА ВАЛЕРЬЕВНА

**УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД
РАЗНЫХ СРОКОВ ХРАНЕНИЯ**

1.6.21 Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель: Глушанкова Ирина Самуиловна
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Назаров Алексей Михайлович
доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кафедра «Охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов», профессор;

Обухова Марина Витальевна
кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», кафедра «Инженерных систем и сооружений», доцент;

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (г. Самара).

Защита состоится «19» декабря 2024 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.12, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 423.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (www.pstu.ru)

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12,
кандидат технических наук, доцент

Е.В. Калинина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Одной из сложно решаемых технологических и экологических проблем урбанизированных территорий является обезвреживание и утилизация осадков городских сточных вод. В России осадки сточных вод (ОСВ) образуются в количестве до 100 млн. тонн в год и представляют собой смесь осадков механической очистки городских сточных вод — осадков первичных отстойников (ОПО) — и избыточного активного ила (ИАИ), образующегося на стадии биологической очистки сточных вод. ОСВ обладают влажностью от 75% до 97%, при этом часть влаги представляет собой коллоидную воду, что затрудняет их обезвоживание. ОСВ содержат большой спектр опасных загрязняющих веществ: ионы тяжёлых металлов (ТМ), патогенную микрофлору, фармацевтически активные соединения.

Известно, что ОСВ обладают энергетическим и ресурсным потенциалом. Теплотворная способность высушенных ОСВ сопоставима с низкокалорийными видами топлива (бурый уголь, щепа, торф), они содержат макронутриенты — фосфор и азот.

В настоящее время основным способом утилизации ОСВ как в мире, так и в России остаётся накопление и захоронение на иловых картах, в илонакопителях и на полигонах твёрдых коммунальных отходов (ТКО). Такой способ не позволяет использовать материальный и энергетический потенциал ОСВ, а также создаёт нагрузку на окружающую среду вследствие задалживания земельных территорий под обустройство иловых карт, эмиссий вредных веществ в почву и водные объекты, газообразных выбросов дурнопахнущих, токсичных соединений и парниковых газов (ПГ). Известны технологии термической деструкции ОСВ, однако отсутствуют экологически, экономически и технологически обоснованные подходы к выбору конкретной технологии. Применение метода компостирования ОСВ, в свою очередь, осложняется эмиссиями дурнопахнущих веществ, длительностью обработки и зависимостью от климатических факторов.

В ходе многолетнего хранения на иловых картах и в илонакопителях ОСВ изменяют свои свойства; сами илонакопители являются объектами накопленного вреда окружающей среде (ОНВОС) и представляют собой источник длительного негативного воздействия на геосферные оболочки. Процессы утилизации ОСВ с учётом длительности хранения недостаточно изучены. В связи с этим актуальной геозкологической и технологической задачей является разработка комплексного подхода к одновременной утилизации вновь образующихся и накопленных ОСВ.

В связи с вышеизложенным и предварительно проведёнными исследованиями были выдвинуты следующие гипотезы, которые легли в основу проведения настоящей работы:

1. Теплотворная способность механически обезвоженных ОСВ свежего выхода достаточна для проведения их сушки и последующего пиролиза в автотермическом режиме.

2. Пиролизат ОСВ эффективно связывает тяжёлые металлы, что позволит использовать его для рекультивации накопленных ОСВ многолетних сроков хранения.

3. Задачи дезодорации, обезвреживания и обеззараживания ОСВ могут быть одновременно решены с использованием композиции реагентов, в состав которой входят хлорсодержащие соединения и гумифицирующие материалы.

Степень разработанности темы исследования. Теоретической основой исследования стали работы российских и зарубежных учёных, посвящённые изучению свойств ОСВ и методов их утилизации и деструкции: Туровский И. С., Евилевич А. З., Валиев В. С., Чертец К. Л., Шайхиев И. Г., Куликов Н. И., Yang W., Moško J., Zheng X., Alipour M., Wang B., Praspaliauskas M. и многие другие.

Цель диссертационной работы: научное обоснование и разработка технологических решений по утилизации осадков городских сточных вод разных сроков хранения, обеспечивающих сокращение негативного воздействия на геосферные оболочки.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Проведён анализ научно-технической информации об условиях образования, составе и свойствах осадков сточных вод муниципальных очистных сооружений разных сроков хранения, о способах утилизации ОСВ. Выполнена оценка геоэкологического воздействия на геосферные оболочки при хранении и утилизации ОСВ. Проанализирована концепция экономики замкнутого цикла в контексте обращения с ОСВ, разработаны критерии анализа способов утилизации ОСВ.

2. Исследованы процессы термической деструкции ОСВ разных сроков хранения методами сжигания и пиролиза, научно обоснован выбор метода термической утилизации, установлены оптимальные технологические параметры. Экспериментально исследованы свойства золы сжигания ОСВ и пиролизата ОСВ.

3. Исследованы процессы реагентной обработки ОСВ свежего выхода для обеспечения их дезодорации, детоксикации и обезвреживания. Экспериментально обоснован состав композиции для реагентной обработки.

4. Экспериментально обоснована возможность и эффективность применения пиролизата для детоксикации накопленных ОСВ.

5. Разработаны технологические решения по утилизации ОСВ разных сроков хранения с получением полезных продуктов, показано снижение негативного воздействия на геосферные оболочки при применении разработанных технологических решений.

Научная новизна:

- Установлено, что ОСВ являются источником длительного загрязнения геосферных оболочек и в процессе хранения значительно изменяют свои свойства: при хранении в илонакопителе свыше 10 лет зольность ОСВ увеличивается на 80,7%, высшая теплота сгорания снижается на 61,9%, содержание валовых форм ТМ снижается, но остаётся выше нормативных уровней, органическая составляющая ОСВ уменьшается в 5,3 раза, что свидетельствует об эмиссиях биогаза, сопровождающих деструкцию ОСВ. В соответствии с принципами экономики замкнутого цикла разработаны критерии выбора способов утилизации ОСВ: 1) энергоэффективность утилизации, 2) ресурсосбережение и/или восстановление питательных веществ из ОСВ, 3) возможность полезного использования конечных продуктов утилизации, 4) минимизация затрат на утилизацию.

- Выявлены особенности термической деструкции ОСВ разных сроков хранения методами пиролиза и сжигания. Доказано, что для утилизации ОСВ свежего выхода наиболее эффективным методом является пиролиз, проводимый в следующих условиях: сушка с использованием тепла пиролизных газов, пиролиз при температуре 400–500 °С в присутствии СаО с получением экологически безопасного пиролизата, содержащего 12–14% пироуглерода.

- Доказана возможность использования пиролизата в качестве адсорбента для извлечения ТМ из ОСВ 10–15-летнего срока хранения; установлена оптимальная доза пиролизата — 7,5 масс.%. В результате использования пиролизата содержание Pb, Ni и Cu в подвижной форме в обработанных ОСВ 10–15-летнего срока хранения снизилось на 2,5%, 59,1% и 40,6% соответственно.

- Выявлены факторы и подобраны реагенты для дезодорации, обезвреживания и детоксикации ОСВ свежего выхода с получением продукта, обладающего свойствами рекультивационного материала. Установлен оптимальный состав композиции: ОСВ : СаО : NaClO : низинный торф = 100 г : 6,33 г : 0,21 г : 47,48 г (по сухому веществу).

Теоретическая значимость работы. Впервые проведена сравнительная оценка физико-химических свойств и химического состава ОСВ разных сроков хранения. Разработаны прототипы замкнутых циклов утилизации и обезвреживания накопленных ОСВ разных сроков хранения с использованием продуктов, полученных при термической утилизации свежих ОСВ.

Практическая значимость работы. Разработаны технологические решения по утилизации ОСВ разных сроков хранения термическими и реагентными методами с использованием продукта термической утилизации для обезвреживания накопленных ОСВ. Определены оптимальные параметры процессов термической и реагентной обработки ОСВ. Проведена геоэкологическая оценка разработанных технологических решений: при утилизации 71696 т/год ОСВ предотвращённый экологический ущерб составит 0,932 млрд.руб./год; объём совокупных эмиссий парниковых газов от объектов накопления и обращения с ОСВ в 2050 г. будет ниже на 741 т/год CO₂-экв. по сравнению с действующим сценарием и в дальнейшем продолжит снижаться; сокращение отчуждаемой земельной территории илонакопителя составит 0,6 га за квартал; площадь восстановленной земельной территории при обработке пиролизатом составит 1,8 га/мес.

Результаты работы используются компанией ООО «Новая городская инфраструктура Прикамья» (г. Пермь) при проектировании технологий обработки образующихся ОСВ и рекультивации объекта размещения осадков сточных вод г. Перми.

Методология и методы исследования. При проведении научного исследования использованы методологические подходы, применяемые при изучении и обосновании способов снижения нагрузки на геосферные оболочки окружающей среды в процессе утилизациишламообразных отходов. При исследовании свойств ОСВ, продуктов термической деструкции ОСВ — золы и пиролизата, продуктов реагентной обработки ОСВ использованы физико-химические и математические методы анализа: гравиметрия, калориметрия, хроматография, атомно-адсорбционная спектрометрия, синхронный термический анализ, ионная хроматография, биотестирование, методы математического планирования эксперимента. Расчёты для эколого-экономического обоснования разработанных технологических решений проводили с использованием метода определения предотвращённого экологического ущерба, экономической оценки платы за размещение отходов, методики Межправительственной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК) для расчёта эмиссий парниковых газов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные факторы негативного воздействия ОСВ разных сроков хранения на геосферные оболочки, главными из которых являются тяжёлые металлы, эмиссии органических веществ, патогенные микроорганизмы, эмиссии дурнопахнущих и парниковых газов. Выявленные тенденции изменения величины воздействия от срока хранения ОСВ, доказывающие необходимость разработки комплексных технологических решений утилизации ОСВ разных сроков хранения. Разработанный комплекс критериев, основанных на принципах экономики замкнутого цикла, для сравнительного анализа способов утилизации ОСВ.

2. Результаты исследований процессов и продуктов термической деструкции ОСВ методами сжигания и пиролиза, показывающие, что наиболее экологически безопасным, ресурсо- и энергосберегающим методом утилизации ОСВ свежего выхода является пиролиз с использованием пиролизата для обезвреживания накопленных ОСВ многолетних сроков хранения.

3. Обоснованный состав композиции для реагентной обработки ОСВ, обеспечивающей дезодорацию, детоксикацию и обезвреживание ОСВ свежего выхода с получением рекультивационного материала. Разработанные технологические решения по утилизации ОСВ разных сроков хранения, обеспечивающие снижение нагрузки на геосферные оболочки от ОСВ и объектов хранения ОСВ с получением полезных продуктов; результаты геоэкологической оценки разработанных технологических решений.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Достоверность исследований подтверждается использованием общепринятых методик экспериментальных исследований и методов анализа, проведением экспериментов с

использованием современного аналитического оборудования, обработкой полученных данных с применением аппарата математического и статистического анализа, сходимостью результатов лабораторных испытаний и расчётов, сходимостью с результатами экспериментов других исследователей.

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на XVI и XVII Международных симпозиумах по обращению с отходами и полигонам ТКО (Санта Маргерита ди Пула, Италия, 2017 г.; 2019 г.), VI Международной конференции по обращению с промышленными и опасными отходами (Ханья, Греция, 2018 г.), Всероссийских научно-практических конференциях с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 2019 г.; 2020 г.), Международной научно-практической конференции «Проблемы устойчивого развития в отраслевом и региональном аспекте» (Тюмень, 2020 г.).

Публикации: По материалам диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, из них 4 работы опубликованы в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание учёной степени, или приравненных к ним (индексируемых в международных базах цитирования Scopus и/или Web of Science).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения, содержит список литературы из 113 источников и приложение. Текст изложен на 133 страницах, включает 26 рисунков и 22 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы поиска комплексного подхода к утилизации ОСВ разных сроков хранения, определён объект исследования, сформулирована цель и задачи исследования.

В первой главе проанализированы условия образования и обращения с ОСВ на муниципальных сооружениях механо-биологической очистки хозяйственно-бытовых стоков, классификация ОСВ, химический состав и физико-химические свойства ОСВ разных сроков хранения. Воздействие вредных субстанций, содержащихся в ОСВ, на геосферные оболочки при размещении ОСВ на иловых картах и в илонакопителях показано в виде схемы.

Выполнен анализ основных способов утилизации ОСВ: компостирование, анаэробное сбраживание, сжигание, пиролиз. По каждому рассмотренному способу проведена оценка геоэкологического воздействия на природно-техногенные системы.

Проведён анализ концепции экономики замкнутого цикла, выявлены её основные принципы, на их основе разработана группа критериев для проведения сравнительного анализа способов утилизации ОСВ.

Анализ научно-технической информации показал, что данные об эффективности применения пиролиза и сжигания ОСВ достаточно противоречивы, отсутствуют обоснования выбора метода термической деструкции с позиции ресурсо- и энергосбережения. Существующие способы утилизации ОСВ предназначены для обработки осадков свежего выхода и не предполагают утилизацию накопленных ОСВ. Объекты хранения ОСВ представляют собой источник длительного негативного воздействия на окружающую среду и могут быть отнесены к объектам накопленного вреда окружающей среде. В процессе многолетнего хранения в илонакопителях ОСВ изменяют свои свойства: снижается влажность, увеличивается зольность и концентрации ТМ. Ключевыми проблемами, которые необходимо решать при утилизации ОСВ, являются эмиссии дурнопахнущих газов и накопление ТМ в конечных продуктах переработки осадков; отдельного решения требует задача рекультивации илонакопителей. Разработка технологических решений по утилизации ОСВ разных сроков хранения является

актуальной задачей, направленной на снижение техногенной нагрузки на окружающую среду в городских экосистемах. Экологически и экономически целесообразным подходом к решению данной задачи является использование энергетического потенциала свежих ОСВ в комбинации с обезвреживанием и последующей утилизацией материального потенциала свежих и накопленных ОСВ.

Во второй главе обоснован выбор методов и методик проведения исследований с указанием использованного аналитического оборудования и параметров проведения лабораторных экспериментов. Для исследования физико-химических свойств, химического и элементного состава ОСВ использовали гравиметрический, ионометрический, хроматографический, титриметрический и калориметрический методы, а также фотоэлектронную калориметрию и капиллярный электрофорез. Для изучения процессов деструкции ОСВ при сжигании и пиролизе использовали метод синхронного термического анализа. Для определения содержания ионов ТМ в ОСВ, золе сжигания ОСВ, пиролизате ОСВ, фильтрате свежих ОСВ после реагентной обработки, 10–15-летних ОСВ после обработки пиролизатом применяли метод атомно-адсорбционной спектроскопии. Для исследования процессов дезодорации ОСВ при реагентной обработке использовали органолептический метод, ионную хроматографию, фотометрический метод. Класс опасности ОСВ после реагентной обработки определяли методом биотестирования. Эмиссии ПГ при утилизации ОСВ рассчитывали по стандартной методике Межправительственной группы экспертов по изменению климата. Анализ полученных результатов проводили с использованием математического и статистического аппарата.

В третьей главе представлены и проанализированы характеристика объекта исследования и результаты исследований процессов и продуктов термической деструкции ОСВ разных сроков хранения. Объектом исследования являлись осадки хозяйственно-бытовых сточных вод биологических очистных сооружений г. Перми разных сроков хранения (свежие; сроком хранения 1–3 года; сроком хранения 10–15 лет). Физико-химические свойства и состав исследуемых ОСВ представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 — Физико-химические свойства, химический состав ОСВ разных сроков хранения

Наименование показателя	Единицы измерения	Значение		
		ОСВ свежего выхода	ОСВ, срок хранения 1–3 года	ОСВ, срок хранения 10–15 лет
Влажность	%	69,27 ± 7,00	69,04 ± 7,00	66,02 ± 6,50
Массовая доля органических веществ	% сух.вещ.	49,88 ± 1,50	46,31 ± 1,40	9,42 ± 0,30
Массовая доля золы	% сух.вещ.	50,12 ± 1,50	53,69 ± 1,60	90,58 ± 2,70
Высшая теплота сгорания сухой пробы при постоянном объеме	Дж/г	15286,00 ± 22,00	14237,00 ± 35,00	5831,00 ± 38,00
рН водной вытяжки	ед. рН	8,00 ± 0,10	7,80 ± 0,10	7,00 ± 0,10
Общий фосфор (P ₂ O ₅)	%	5,50 ± 1,10	5,10 ± 1,00	2,50 ± 0,50
Фосфат-ион PO ₄ ³⁻ *	мг/кг сух.вещ.	40,00 ± 0,40	37,00 ± 0,30	26,70 ± 0,20
Хлорид-ион Cl ⁻ *	мг/кг сух.вещ.	886,25 ± 186,00	354,50 ± 74,30	367,40 ± 56,00
Сульфат-ион SO ₄ ²⁻ *	мг/кг сух.вещ.	343,70 ± 34,30	253,80 ± 25,30	183,40 ± 36,60

(*) в водной вытяжке

Таблица 2 — Элементный состав ОСВ разных сроков хранения

Химический элемент	ОСВ свежего выхода	ОСВ накопленные, срок хранения 1–3 года	ОСВ накопленные, срок хранения 10–15 лет
	Массовая доля элемента, %		
N	2,53	2,41	1,74
C	28,50	27,20	16,66
H	3,71	3,65	2,55
S	2,99	2,90	5,54
Содержание металлов в валовой форме, мг/кг сух.вещ.			
Cd	24 ± 7*	25 ± 7	10 ± 3
Cu	309 ± 93	324 ± 97	223 ± 67
Mn	760 ± 253	1660 ± 553	1750 ± 583
Ni	193 ± 58	208 ± 62	198 ± 59
Pb	42 ± 13	52 ± 16	34 ± 10
Zn	1957 ± 587	2062 ± 619	909 ± 273
Hg	0,063 ± 0,019	0,022 ± 0,006	0,016 ± 0,005

(*) Значения превышают ПДК ТМ в почве

Установлено, что при хранении в илонакопителе свыше 10 лет влажность ОСВ снижается на 4,7%, зольность увеличивается на 80,7%, высшая теплота сгорания снижается на 61,9%. Содержание общего фосфора снижается в 2 раза, но остаётся выше 2% сух. вещ., что достаточно для производства фосфорных удобрений. Концентрации ТМ остаются выше предельно допустимых концентраций (ПДК). Теплотворная способность ОСВ свежего выхода и малых сроков хранения сопоставима с теплотой сгорания традиционных низкокалорийных видов топлива — бурого угля, торфа и древесной щепы; это говорит о целесообразности утилизации ОСВ свежего выхода и малых сроков хранения термическими методами. Результаты исследования свойств накопленных ОСВ показали, что после детоксикации они могут быть использованы в качестве технического грунта.

В работе с помощью метода синхронного термического анализа (СТА) исследовали процессы термической деструкции ОСВ разных сроков хранения в среде воздуха и аргона. СТА позволил определить изменение массы образцов и количества выделяемого / поглощаемого тепла при повышении температуры с 20 °С до 800 °С. Анализу подвергали влажные и высушенные до постоянной массы образцы ОСВ разных сроков хранения. Номенклатура исследованных образцов представлена в таблице 3. Результаты СТА в атмосфере воздуха и аргона представлены в сводной таблице 4.

Таблица 3 — Номенклатура образцов ОСВ, исследованных методом СТА

Описание образца	№ образца	
	Влажные ОСВ	Высушенные ОСВ
ОСВ свежего выхода (механически обезвоженные после декантера)	1.1	1.2
ОСВ накопленные, срок хранения 1–3 года (с иловой карты)	2.1	2.2
ОСВ накопленные, срок хранения 10–15 лет (из илонакопителя)	3.1	3.2

На основании результатов исследования определены оптимальные условия проведения процессов сжигания и пиролиза ОСВ, тепловые потоки при обезвоживании и деструкции ОСВ, количество тепловой энергии, выделяемой при сжигании и пиролизе ОСВ.

Установлено, что при полном сжигании высушенных образцов со сроком хранения 0, 1–3 и 10–15 лет образуется 45,50%, 42,52%, 80,81% золы соответственно, т.е. высокая зольность ОСВ с длительным сроком хранения делает их сжигание нерациональным.

Таблица 4 — Термические характеристики образцов ОСВ в среде воздуха и аргона

№ образца	I эффект			II эффект			III эффект			Общая потеря массы при 800°C $\Delta m_{\text{общ.}}$, %	Суммарный тепловой эффект $\Delta H_{\text{общ.}}$, Дж/г
	Интервал температур, °C; Направление эффекта	Потеря массы Δm_1 , %	Тепловой эффект ΔH_1 , Дж/г	Интервал температур, °C; Направление эффекта	Потеря массы Δm_2 , %	Тепловой эффект ΔH_2 , Дж/г	Интервал температур, °C; Направление эффекта	Потеря массы Δm_3 , %	Тепловой эффект ΔH_3 , Дж/г		
В среде воздуха											
Влажные образцы											
1.1	25 – 165 эндопик	76,56	+1944,00	203 – 509 экзопики	11,77	-2254,00	665 – 725 эндопик	1,12	+15,00	89,45	-295,00
2.1	25 – 175 эндопик	69,41	+1768,00	195 – 630 экзопики	13,86	-2622,00	671 – 750 эндопик	1,79	+27,81	85,07	-826,19
3.1	25 – 150 эндопик	63,89	+1626,00	212 – 620 экзопики	9,32	-1723,00	659 – 730 эндопик	2,09	+26,80	75,29	-70,20
Высушенные образцы											
1.2	25 - 156	3,16		156 – 364 экзопик 364 – 647 экзопик	48,52	-9625,00	647 – 730 эндопик	2,82	+76,32	54,50	-9548,68
2.2	25 - 132	3,01		132 – 365 экзопик 365 – 642 экзопик	50,86	-9824,00	652 – 740 эндопик	3,61	+89,78	57,48	-9734,22
3.2	25 - 219	2,37		219 – 650 экзопик	13,26	-2634,00	650 – 740 эндопик	3,56	+99,31	19,19	-2534,69
В среде аргона											
Влажные образцы											
1.1	25 – 175 эндопик	73,20	+1747,00	198 – 391 экзопик	7,74	-166,40	650 – 740 эндопик	1,60	+24,47	85,98	+1605,07
2.1	25 – 160 эндопик	70,84	+1682,00	192 – 419 экзопик	8,48	-354,70	660 – 740 эндопик	2,10	+39,35	84,72	+1366,65
3.1	25 – 175 эндопик	64,03	+1522,00	197 – 396 экзопик	5,10	-210,30	651 – 755 эндопик	2,39	+47,39	74,29	+1359,09
Высушенные образцы											
1.2	25 – 155	6,09		155 – 390 экзопик	22,65	-1126,00	639 – 800 эндопик	6,67	+156,00	47,23	-970,00
2.2	25 – 152	6,68		152 – 390 экзопик	25,07	-1319,00	644 – 800 эндопик	7,01	+183,90	49,85	-1135,10
3.2	25 - 195	7,22		200 – 500 экзопик	10,80	-489,40	820 эндопик	4,98	+45,00	23,00	-489,40

На основании результатов исследования определены оптимальные условия проведения процессов сжигания и пиролиза ОСВ, тепловые потоки при обезвоживании и деструкции ОСВ, количество тепловой энергии, выделяемой при сжигании и пиролизе ОСВ.

Установлено, что при полном сжигании высушенных образцов со сроком хранения 0, 1–3 и 10–15 лет образуется 45,50%, 42,52%, 80,81% золы соответственно, т.е. высокая зольность ОСВ с длительным сроком хранения делает их сжигание нерациональным.

Анализ результатов СТА в среде аргона показал, что существует возможность проведения пиролиза в автотермическом режиме, при условии утилизации энергонасыщенных пиролизных газов в качестве топлива для сушки обезвоженных ОСВ и частично для нагрева пиролизного реактора. Установлены условия проведения процесса пиролиза: предварительная сушка механически обезвоженных ОСВ в течение 20 мин., пиролиз при температуре 450 °С в течение 2 ч. На лабораторных установках наработаны партии золы и пиролизата. Определён состав пиролизата, показано, что он содержит 12–14% пироуглерода. Для оценки экологической опасности продуктов термической деструкции исследовали содержание в них ТМ валовой и подвижной форм. Результаты исследований представлены в таблице 5.

Таблица 5 — Содержание ТМ в валовой и подвижной формах в золе сжигания и пиролизате ОСВ свежего выхода

ТМ	ТМ в валовой форме, мг/кг сух.вещ.			ТМ в подвижной форме, мг/кг сух.вещ.		
	Содержание в золе сжигания ОСВ	Содержание в пиролизате ОСВ	ПДК / ОДК ТМ в почве (СанПиН 1.2.3685-21)	Содержание в золе сжигания ОСВ	Содержание в пиролизате ОСВ	ПДК ТМ в почве (СанПиН 1.2.3685-21)
Cd	48,0 ± 14,4*	36,0 ± 10,8	/0,5 [*] ; 1,0 ^{**} ; 2,0 ^{***}	6,7 ± 2,3	2,4 ± 0,8	-
Cu	618,0 ± 185,4	468,0 ± 140,4	/33,0 [*] ; 66 ^{**} ; 132 ^{***}	47,0 ± 7,6	2,3 ± 0,4	3,0
Mn	1520,0 ± 456,0	1151,0 ± 345,3	1500/	135,0 ± 24,8	62,0 ± 11,4	60 при pH 4,0; 80 при pH 5,1 – 6,0; 100 при pH 6,0
Ni	386,0 ± 115,8	292,0 ± 87,6	/20,0 [*] ; 40,0 ^{**} ; 80,0 ^{***}	7,0 ± 1,6	2,5 ± 0,6	4,0
Pb	84,0 ± 25,2	63,0 ± 18,9	/32,0 [*] ; 65 ^{**} ; 130 ^{***}	< 1,0	< 1,0	6,0
Hg	0,126 ± 0,038	0,095 ± 0,003	2,1/	< 0,7	< 0,7	-

* песчаные и супесчаные почвы; ** кислые (суглинистые и глинистые) почвы, pH KCl < 5,5; *** близкие к нейтральным или нейтральные (суглинистые и глинистые) почвы, pH KCl > 5,5

Как видно из представленных в таблице 5 данных, в пиролизате содержание ТМ как в валовой, так и в подвижной форме ниже, чем в золе сжигания ОСВ, значительно снижается подвижность Mn, Cu и Ni. Таким образом, пиролизат ОСВ более экологически безопасен по сравнению с золой сжигания ОСВ.

Высокое содержание соединений серы в ОСВ (см. таблицу 2) приводит к выделению сероводорода и меркаптанов при пиролизе ОСВ. Поэтому процесс пиролиза проводили в присутствии оксида кальция, способного связывать соединения серы в труднорастворимый сульфид кальция.

Для сравнительной оценки энергоэффективности процессов сжигания и пиролиза ОСВ использованы результаты СТА (таблица 4), расчётов материального и теплового балансов, технологических расчётов процессов сушки и термической деструкции ОСВ в печах ретортного типа производительностью 4 т/ч по обезвоженному ОСВ с содержанием влаги 70%. Результаты сравнительной оценки представлены на рисунке 1.

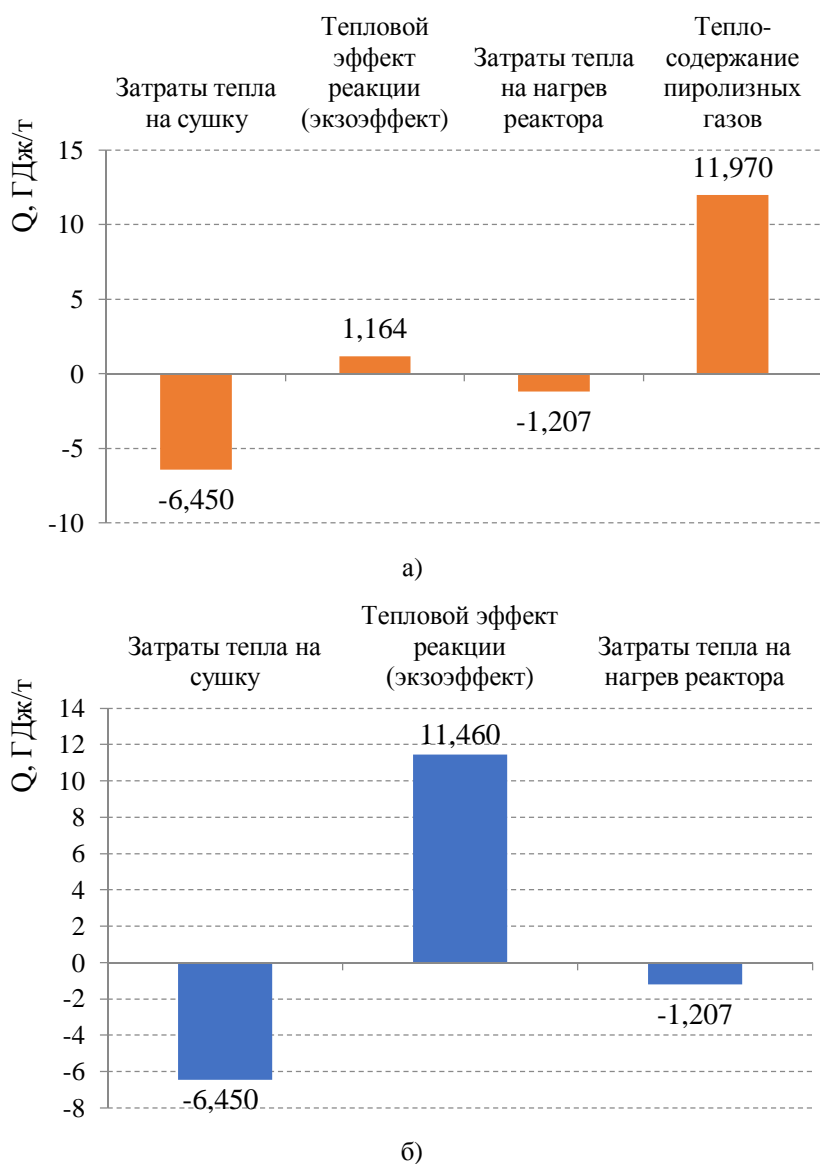


Рисунок 1 — Энергоэффективность процессов а) сушки и пиролиза; б) сушки и сжигания ОСВ

В четвёртой главе представлены результаты исследований по реагентной обработке ОСВ разных сроков хранения.

1. Реагентная обработка ОСВ свежего выхода с получением технического грунта

Использование материального потенциала ОСВ предполагает его применение в качестве рекультивационного материала или почвогрунта, что требует предварительной обработки ОСВ, при которой должны быть решены задачи дезодорации, обезвреживания и детоксикации осадков. Дезодорация ОСВ предполагает снижение эмиссий дурнопахнущих веществ, детоксикация — связывание подвижных форм ТМ в труднорастворимые соединения.

Известно, что для дезодорации ОСВ используют сильные окислители, например, H_2O_2 , $NaNO_3$, MnO_2 и $KMnO_4$. В настоящей работе была исследована возможность применения в качестве дезодорирующего и обеззараживающего реагента *гипохлорита натрия* ($NaClO$).

Анализ научно-технической информации показал, что реагентные методы детоксикации ОСВ основаны на замещении ТМ на ионы щелочных и щёлочно-земельных металлов или на связывании подвижных ионов ТМ в труднорастворимые комплексные соединения. Известно, что ионы ТМ образуют прочные, не усваиваемые растениями комплексные соединения с гуминовыми кислотами, гуматами и карбонатами. В качестве

Представленные на рисунке 1 данные подтверждают, что и пиролиз, и сжигание ОСВ могут быть организованы в автотермическом режиме, т.к. теплосодержания пиролизных газов, как и теплового эффекта реакции сжигания достаточно для сушки и нагрева реактора до заданной температуры.

Проведённые исследования процессов и продуктов термической деструкции ОСВ показали, что для термической обработки ОСВ малых сроков хранения более

энергоэффективным, ресурсосберегающим и экологически безопасным является метод пиролиза с предварительной сушкой ОСВ.

Технология пиролиза предполагает высокие капитальные и эксплуатационные затраты, поэтому в качестве альтернативы для обработки части ОСВ свежего выхода изучен метод реагентной обработки с получением технического грунта.

альтернативных реагентов — источников гуминовых веществ при переработке ОСВ нами выбраны *низинный торф*, *чернозём* и промышленный гуминовый препарат «Гумиком». Для активизации выделения гуминовых веществ из торфа и чернозёма использовали не препятствующую росту растений *негаиёную известь* (СаО).

На I этапе исследований обоснован выбор реагентов для дезодорации, детоксикации и обезвреживания ОСВ. На II этапе исследований приготовлены 9 композиций различного состава и с разным соотношением ОПО и ИАИ. Эффективность дезодорации и обезвреживания оценивали по снижению эмиссий H₂S и NH₃, являющихся приоритетными одорантами, величине рН водной вытяжки и по органолептическому показателю — интенсивности запаха. Составы композиций и результаты эксперимента представлены в таблице 6.

Таблица 6 — Составы композиций на 100 г сух. вещ. ОСВ и изменение индикаторов дезодорации и обезвреживания ОСВ через 1 ч, 3 и 6 суток после обработки

№ компози-ции	Масса добавок, г СаО; NaClO; торф	1 ч				3 сут.				6 сут.			
		NH ₃ , мг/л	H ₂ S, балл. 0–5	Запах, балл. 0–5	рН, 0–14	NH ₃ , мг/л	H ₂ S, балл. 0–5	Запах, балл. 0–5	рН, 0–14	NH ₃ , мг/л	H ₂ S, балл. 0–5	Запах, балл. 0–5	рН, 0–14
1	30,08 ; 0,13 ; 56,40	50*	2	5	10	45	2	5	9	40	3	4	10
2	45,12 ; 0,07 ; 75,20	15	0	2	11	10	0	1	9	10	1	1	10
3	22,56 ; 0,21 ; 75,20	25	4	5	11	25	4	5	10	30	3	5	10
4	7,52 ; 0,36 ; 75,20	10	2	1	8	10	0	1	8	10	0	0	9
5	15,04 ; 0,25 ; 75,20	25	0	4	10	15	0	4	10	10	0	4	10
6	30,08 ; 0,17 ; 56,40	15	3	4	10	15	3	5	11	15	3	5	12
7	6,33 ; 0,13 ; 63,31	10	3	2	8	10	0	1	8	5	0	0	8
8	12,66 ; 0,13 ; 47,48	40	2	5	11	25	2	5	10	10	0	2	9
9	6,33 ; 0,21 ; 47,48	15	0	2	10	10	0	2	9	5	0	0	8

(*) оттенок серого цвета указывает изменение результата от наихудшего (тёмно-серый) к наилучшему (белый)

Установлено, что NaClO способствует дезодорации, СаО и торф — гумификации и детоксикации ОСВ. Показано, что на эффективность дезодорации влияет величина рН (см. композицию №6), что зависит от содержания в композиции СаО и NaClO. На основании проведённых исследований установлены оптимальные составы композиций: №№ 4, 7 и 9; в этих образцах было определено содержание ТМ в подвижной форме. Результаты анализа представлены в таблице 7 и на рисунке 2.

Таблица 7 — Содержание ТМ в подвижной форме в ОСВ после реагентной обработки

№ композиции	ТМ, единица измерения				
	Mn, мг/кг сух.вещ.	Cu, мг/кг сух.вещ.	Ni, мг/кг сух.вещ.	Pb, мг/кг сух.вещ.	Zn, мг/кг сух.вещ.
4	53,00 ± 9,75	0,52 ± 0,08	0,90 ± 0,21	0,54 ± 0,13	65,00 ± 23,27
Референтный ОСВ-1	69,87 ± 12,86*	0,89 ± 0,14	2,97 ± 0,68	0,97 ± 0,24	129,74 ± 46,45
7	52,00 ± 9,57	0,58 ± 0,09	0,90 ± 0,21	0,60 ± 0,15	76,00 ± 27,21
9	23,50 ± 4,32	0,53 ± 0,09	0,55 ± 0,13	0,58 ± 0,14	71,00 ± 32,11
Референтный ОСВ-2	84,21 ± 15,49	0,87 ± 0,14	2,88 ± 0,66	0,93 ± 0,23	119,30 ± 42,71
ПДК ТМ в подвижной форме в почвах (СанПиН 1.2.3685-21)	60'; 80''; 100'''	3,0	4,0	6,0	23,0

ОСВ-1 — ОПО : ИАИ= 60 : 40 сух.вещ.; ОСВ-2 — ОПО : ИАИ = 50 : 50 по сух.вещ.; ' дерново-подзолистая почва, рН 4,0; '' дерново-подзолистая почва, рН 5,1-6,0; ''' дерново-подзолистая почва, рН 6,0

*Значения превышают ПДК

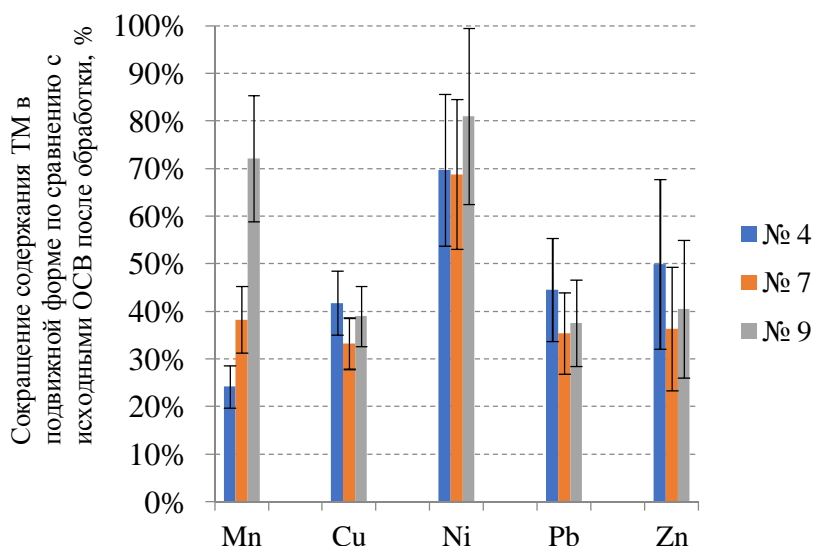


Рисунок 2 — Сокращение содержания подвижных форм ТМ в результате обработки ОСВ композициями №№4, 7, 9, по сравнению с исходными ОСВ, %

Был проведён эксперимент по установлению уровня токсикологической опасности полученных грунтоподобных материалов методом биотестирования. Результаты эксперимента показали, что по влиянию на гидробионты все три композиции (№№4, 7, 9) относятся к классу IV — малоопасные, что **подтверждает возможность их применения в качестве технического грунта.** Композиции №№4, 7, 9 исследованы на содержание патогенной микрофлоры.

Результаты исследований показали, что пробы обработанных осадков **соответствуют нормативным санитарно-гигиеническим требованиям** к качеству почвогрунтов.

Установлено, что композиция с соотношением CaO : NaClO : низинный торф : ОСВ, равным 6,33 г : 0,21 г : 47,48 г : 100 г сух.вещ. соответственно показала наилучшие результаты по совокупности анализируемых индикаторов дезодорации и детоксикации ОСВ, включая эмиссии аммиака и сероводорода, органолептический показатель запаха, рН, содержание подвижных форм тяжёлых металлов в водной вытяжке, биотоксичность и содержание патогенных микроорганизмов.

2. Обоснование использования пиролизата для обезвреживания накопленных ОСВ

Утилизации ОСВ 10–15-летнего срока хранения в качестве техногрунта препятствует высокое содержание в ОСВ ионов ТМ, поэтому требуется детоксикация осадков.

В работе исследовано влияние доз пиролизата в комбинации с гумино-минеральным комплексом «Гумиком» на эффективность детоксикации и извлечения органических примесей из ОСВ (по показателю ХПК). Результаты исследований содержания ТМ в подвижной форме в водных вытяжках образцов ОСВ после обработки представлены на рисунке 3.

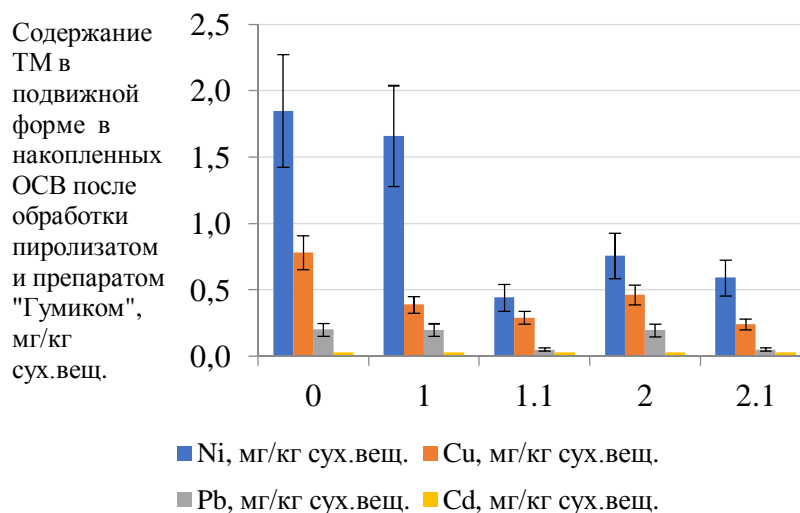


Рисунок 3 — Содержание ТМ в подвижной форме в водных экстрактах образцов 10–15-летних ОСВ после добавления пиролизата ОСВ с/без «Гумиком»: 0 — Контроль (ОСВ); 1 — ОСВ + 5 масс.% пиролизата; 1.1 — ОСВ + 5 масс.% пиролизата + 0,1 масс.% «Гумиком»; 2 — ОСВ + 7,5 масс.% пиролизата; 2.1 — ОСВ + 7,5 масс.% пиролизата + 0,1 масс.% «Гумиком»

Установлено, что пиролизат способен извлекать ионы ТМ из накопленных ОСВ 10–15-летнего срока хранения. Определена оптимальная доза внесения пиролизата: 7,5 масс.% сух.вещ. пиролизата относительно сух.вещ. ОСВ. При использовании пиролизата наблюдалось также снижение ХПК водной вытяжки на 30%, что объясняется его сорбционной активностью по отношению к органическим соединениям. Обосновано, что *после обработки полученный материал может быть использован в качестве технического грунта*.

В пятой главе представлены разработанные технологические решения по утилизации ОСВ разных сроков хранения на примере ОСВ, образующихся на очистных сооружениях г. Перми (рисунок 4).

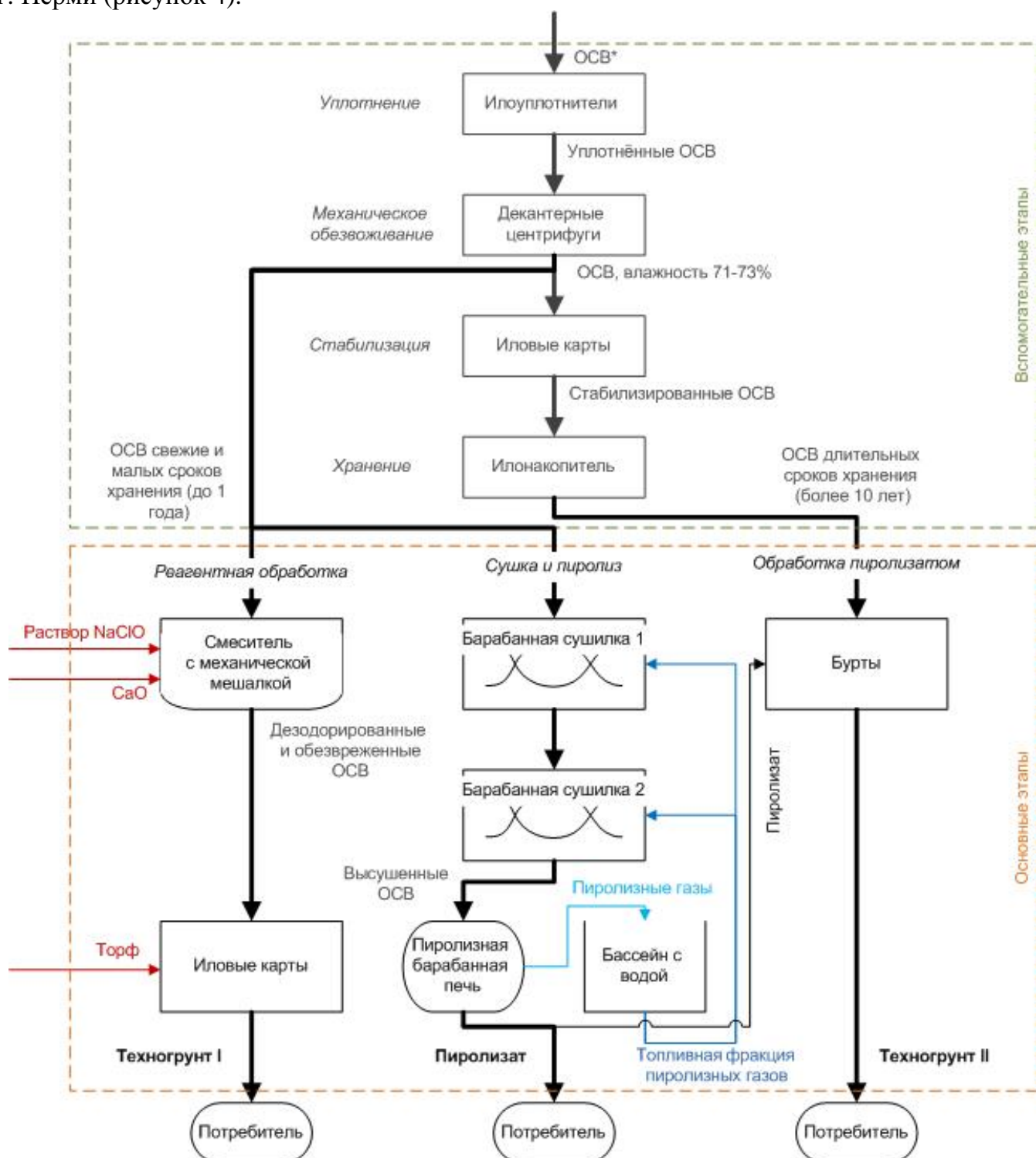


Рисунок 4 — Комплексная технологическая схема обработки свежих и накопленных ОСВ

Разработанная технологическая схема включает три блока:

(1) 50 масс.% ОСВ свежего выхода (4000 кг/ч = 96 т/сут.) подвергается сушке и пиролизу,

(2) 50 масс.% ОСВ свежего выхода подвергают реагентной обработке с получением «Техногрунта I»,

(3) 10 масс.% получаемого пиролизата (71,5 кг/ч = 1,72 т/сут.) используют для обезвреживания накопленных ОСВ (2804 кг/ч = 67,29 т/сут.) с получением «Техногрунта II». Оставшийся пиролизат (15,4 т/сут.) направляют внешним потребителям для рекультивации техногенно нарушенных территорий.

Рассчитаны тепловой и материальный балансы процессов пиролизической утилизации, подобрано основное оборудование производительностью 4 т/ч обезвоженных ОСВ. Разработаны технологические решения по обезвреживанию и детоксикации ОСВ с получением техногрунта. Материальные потоки технологических решений по утилизации ОСВ представлены на рисунке 5.

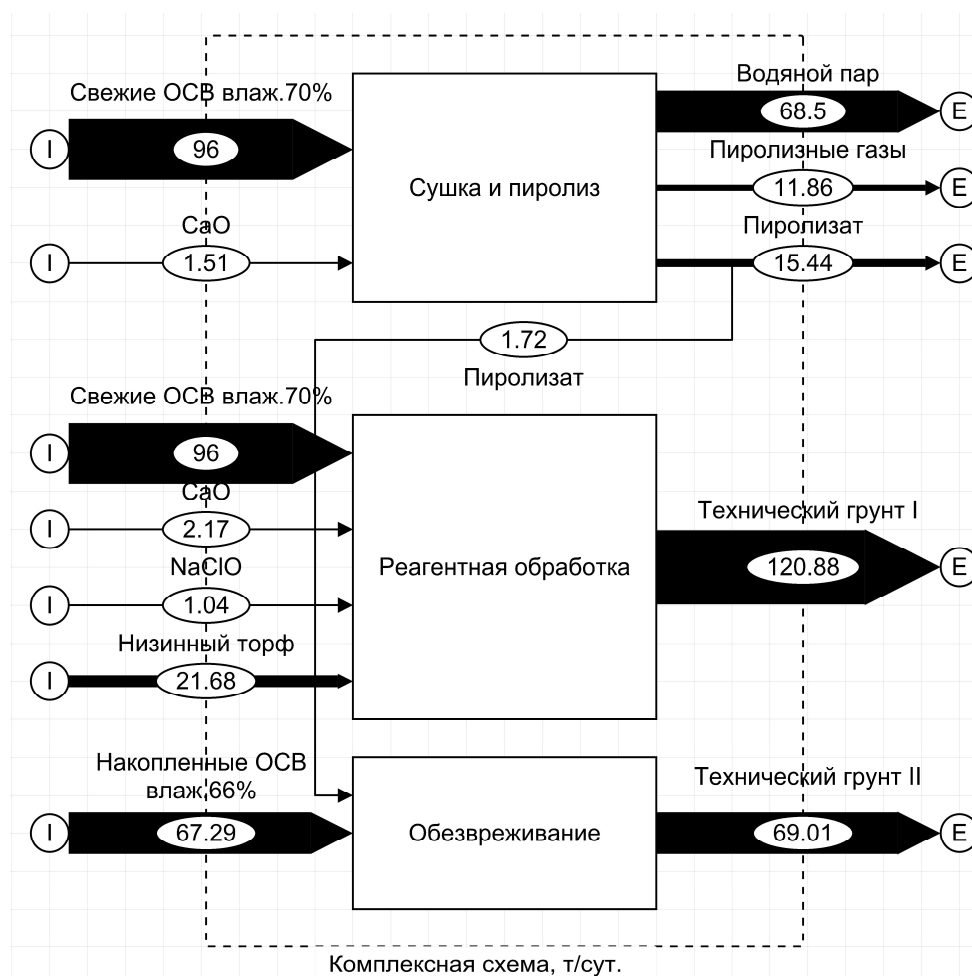


Рисунок 5 — Схема материальных потоков комплексной утилизации ОСВ разных сроков хранения, т/сут.

Для разработанных технологических решений рассчитан предотвращённый экологический ущерб земельным ресурсам, который составил 0,932 млрд.руб./год при утилизации 71696 т/год ОСВ.

Проведена комплексная оценка предотвращённого воздействия на геосферные оболочки:

- Показано, что при утилизации 67,3 т/сут. накопленных ОСВ 10–15-летнего срока хранения сокращение отчуждаемой земельной территории илонакопителя составит 0,6 га

за квартал.

- Оценка выбросов ПГ по методике МГЭИК показала, что внедрение разработанных технологических решений по утилизации накопленных ОСВ в виде техногрунта приведёт к тому, что в 2050 г. объём выбросов ПГ от объектов обращения с ОСВ будет на 741 т/год CO_2 -экв. ниже, чем при действующем сценарии, и в дальнейшем продолжит снижаться, тем самым уменьшая воздействие на глобальное потепление.
- Получаемый пиролизат в объёме 15,4 т/сут. содержит макронутриенты (P и N) и может быть рекомендован для рекультивации земель не сельскохозяйственного назначения. При внесении его на почву в рекомендуемой дозировке за 1 мес. при непрерывной рекультивации площадь восстановленной земельной территории составит 1,8 га.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе проведённого анализа условий образования, состава и свойств ОСВ муниципальных очистных сооружений разных сроков хранения, анализа способов утилизации ОСВ и оценки воздействия на геосферные оболочки при хранении и утилизации ОСВ показано, что при накоплении ОСВ в окружающей среде происходит их медленная хемо- и биодеструкция с изменением свойств и выделением вредных веществ: ТМ, фармацевтически активных соединений, дурнопахнущих и парниковых газов. Показано, что существующие технологии утилизации ОСВ не предназначены для обработки накопленных ОСВ, поэтому разработка комплексных технологических решений по утилизации ОСВ разных сроков хранения является актуальной задачей. На основе выявленных важных аспектов экономики замкнутого цикла (ЭЗЦ), применимых в сфере обращения с ОСВ, разработана группа критериев, согласованная с принципами ЭЗЦ, которая использована в качестве теоретической основы при разработке технологических решений по обращению с осадками разных сроков хранения.

2. Теоретическими, расчётными и экспериментальными методами обоснована целесообразность применения пиролиза для утилизации ОСВ малых сроков хранения с позиций энергоэффективности, ресурсосбережения и экологической безопасности. Доказана экологическая безопасность пиролизата и перспективность его использования для рекультивации нарушенных земель.

3. Экспериментально обоснован состав композиции для эффективной реагентной обработки ОСВ свежего выхода, обеспечивающий их дезодорацию, детоксикацию и обезвреживание, соотношение $\text{CaO} : \text{NaClO} : \text{низинный торф} : \text{ОСВ}$ составляет 6,33 г : 0,21 г : 47,48 г : 100 г сух.вещ. соответственно. Доказано, что в результате реагентной обработки концентрации подвижных форм ТМ снижаются до нормативных уровней; обработанные ОСВ нетоксичны для почв, соответствуют санитарно-гигиеническим требованиям и могут быть рекомендованы для использования в качестве техногрунта.

4. Экспериментально обоснована возможность и эффективность применения пиролизата для детоксикации накопленных ОСВ 10–15-летнего срока хранения. Доказано, что пиролизат способен извлекать из ОСВ ионы ТМ и органические вещества. Рекомендовано использовать пиролизат для обезвреживания накопленных ОСВ с получением техногрунта.

5. Разработаны технологические решения по утилизации ОСВ разных сроков хранения с получением полезных продуктов. Проведена геоэкологическая оценка разработанных решений. Предотвращённый экологический ущерб составит 0,932 млрд.руб./год при утилизации 71696 т/год ОСВ. Сокращение отчуждаемой земельной территории илонакопителя составит 0,6 га за квартал; эмиссии ПГ в 2050 г. будут на 741 т/год CO_2 -экв. ниже, чем при действующем сценарии обращения с ОСВ и продолжат снижаться; площадь восстановленной земельной территории при обработке пиролизатом составит 1,8 га/мес.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях и в изданиях, приравненных к ним:

1. Tsybina, A. Reagent Deodorization and Detoxification of Sewage Sludge with the Production of Reclamation Material / **A. Tsybina**, C. Wünsch, I. Glushankova // *Energies*. – 2024. – №17 (987). – URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/17/5/987> (**Scopus, Web of Science**)

2. Tsybina, A. Development and substantiation of approaches to the management of sewage sludge of different storage periods / **A. Tsybina**, C. Wünsch, I. Glushankova, A. Arduanova. – DOI 10.3390/en16155698 // *Energies*. – 2023. – № 16 (5698) (**Scopus, Web of Science**)

3. Цыбина, А. В. Применение принципов экономики замкнутого цикла для обоснования экономически эффективного, энерго- и ресурсосберегающего способа обращения с осадками городских сточных вод / **А. В. Цыбина** // *Экология и промышленность России*. – 2018. – Т. 22. – №10. – С. 38–43. (**Scopus, ВАК**)

4. Tsybina, A. Analysis of thermal sewage sludge treatment methods in the context of circular economy / **A. Tsybina**, C. Wünsch. – DOI 10.31025/2611-4135/2018.13668 // *Detritus*. 2018. – Vol. 02. – P. 3–15. (**Web of Science**)

Прочие работы по теме диссертации:

5. Килина, А. П. Определение эмиссионного потенциала осадков сточных вод разного срока хранения при анаэробном разложении / А. П. Килина, **А. В. Цыбина**, И. С. Глушанкова // *Химия. Экология. Урбанистика : материалы Всерос. науч.-практ. конф. (с междунар. участием)*, г. Пермь, 2020 г. – Пермь : Изд-во ПНИПУ. – 2020. – С. 114–119.

6. Tsybina, A. Assessment of the potential of reducing environmental impact at different scenarios for sewage sludge treatment / **A. Tsybina**, C. Wünsch // *Sardinia 2019 : Proceedings 17th International Waste Management and Landfill Symposium, Padova, Italy*. – 2019. – Padova: CISA Publ. – URL: <https://cisapublisher.com/product/proceedings-sardinia-2019/>

7. Килина, А. П. Подходы к решению задачи поиска эффективных методов утилизации иловых осадков, позволяющих снизить негативное воздействие на компоненты геосферы / А. П. Килина, **А. В. Цыбина** // *Химия. Экология. Урбанистика : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием*, г. Пермь, 2019 г. – Пермь : Изд-во ПНИПУ. – 2019. – С. 127–131.